

**" EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN
COMPOSITES CARBÓN ACTIVADO-METAL USANDO MÉTODOS
ELECTROQUÍMICOS "**



MARTHA GUIOMAYRA HOYOS GARCÍA

Ingeniera Metalúrgica

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA
BUCARAMANGA
2007**

**" EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN
COMPOSITES CARBÓN ACTIVADO-METAL USANDO MÉTODOS
ELECTROQUÍMICOS "**

MARTHA GUIOMAYRA HOYOS GARCÍA
Ingeniera Metalúrgica

Trabajo de investigación para optar por el título de
Magister en Ingeniería

Director
IVAN URIBE PEREZ
Ingeniero Metalúrgico, M.Sc.

Codirector
HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN
Ingeniero Metalúrgico, M.Sc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA
BUCARAMANGA
2007**

A Dios, por ser mi amigo inseparable e incondicional, que me brinda con su amor la fortaleza para seguir adelante.

A mis padres, Gladys y Aldemar por su inmenso apoyo y colaboración y a quien les debo todo lo que soy.

A mi esposo Willy, por su inmensa comprensión, colaboración y apoyo. Por hacer de un sueño una hermosa realidad.

A mi hija Karen Daniela, por ser la chispita de amor que Dios me dio y por ser la razón que mi impulsa a llegar más lejos.

A todos mis amigos y compañeros, especialmente a Estela y Andrea, por brindarme su apoyo pero especialmente por darme su cariño.

Gracias de corazón...

MARTHA GUIOMAYRA

AGRADECIMIENTOS

La autora expresa sus sinceros agradecimientos a las siguientes personas y entidades que colaboraron en la realización de esta investigación:

Al Ingeniero Iván Uribe Pérez, director del proyecto, por su colaboración y conocimientos aportados y especialmente por su apoyo en los momentos difíciles.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC), al profesor Custodio Vásquez y al profesor Darío Peña, por su apoyo brindado en la realización de las pruebas experimentales y su gran ayuda.

A Hugo Estupiñan por su ayuda y colaboración.

A los técnicos Ambrosio y Javier de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por su invalorable colaboración a lo largo de la investigación.

Al profesor Arnaldo Alonso por su respaldo.

A Electromanufacturas S.A. por la donación de parte de la materia prima utilizada para la presente investigación.

A todos aquellos que de alguna manera u otra pusieron su granito de arena para la culminación de esta etapa.

CONTENIDO

OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN

1	EL HIDROGENO COMO FUENTE DE ENERGIA	3
1.1	ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO	5
1.1.1	Almacenamiento de hidrógeno en forma gaseosa	6
1.1.2	Almacenamiento de hidrógeno en forma líquida	9
1.1.3	Almacenamiento en forma sólida	11
1.2	HIDRÓGENO EN ESTRUCTURAS DE CARBÓN	12
1.2.1	Nanotubos	12
1.2.2	Nanofibras de Grafito	14
1.2.3	Fullerenos	15
1.2.4	Carbón Activado	16
1.3	MODELOS DE ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN MATERIALES SÓLIDOS	19
1.3.1	La Fisisorción	22
1.3.2	Efecto del Catalizador Metálico en el Carbón Activado sobre el Almacenamiento de Hidrógeno	25
2	ESTADO DEL ARTE DE LA INVESTIGACIÓN	27
2.1	ANÁLISIS CIENCIOMÉTRICO DE ARTÍCULOS CIENTÍFICOS	38
2.1.1	Síntesis de investigadores según el número de publicaciones	39
2.1.2	Síntesis de países en donde se realiza este tipo de investigación	40
2.1.3	Síntesis de las publicaciones realizadas entre los años 2000 y 2007 en cuanto a la investigación del almacenamiento de hidrógeno mediante técnicas electroquímicas según el número de publicaciones	41

3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	43
3.1	FABRICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO	44
3.1.1	Selección de la Materia Prima	44
3.1.2	Activación del Carbón Antracítico	44
3.1.2.1	Tratamiento de Activación Química	46
3.1.3	Composición de las muestras	47
3.1.4	Molienda Mecánica	48
3.1.5	Prensado de los Polvos	52
3.1.6	Activación Física	53
3.1.7	Determinación del Grado de Porosidad	56
3.2	FABRICACIÓN DEL ELECTRODO DE REFERENCIA	60
3.2.1	Calibración del electrodo de referencia	63
3.3	MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUIMICA	64
3.4	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	65
3.4.1	Pulsos Galvanostáticos	66
3.4.2	Voltametría Cíclica	69
3.4.3	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	73
3.5	DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN	76
4	ANALISIS DE RESULTADOS	79
4.1	OBTENCION DEL COMPOSITE	79
4.2	EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	81
4.2.1	Pulsos Galvanostáticos	81
4.2.2	Voltametría Cíclica	84
4.2.3	Vida al Ciclado	87
4.2.4	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	88
4.3	DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN	91
5	CONCLUSIONES	93
6	RECOMENDACIONES	95
	BIBLIOGRAFIA	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Tanques para el almacenamiento en forma gaseosa	7
Figura 2.	Almacenamiento en forma líquida	9
Figura 3.	Diferentes estructuras de los nanotubos	13
Figura 4.	Estructura del grafito	14
Figura 5.	Fullereno C ₆₀	15
Figura 6.	Porosidades de un carbón activado	16
Figura 7.	Tipos de Isotermas de adsorción	23
Figura 8.	Clasificación de los poros según su medida	24
Figura 9.	Representación gráfica del número de publicaciones por país de origen	41
Figura 10.	Cantidad de publicaciones realizadas por años (2000-2007)	42
Figura 11.	Diagrama del desarrollo experimental.	43
Figura 12.	Molino Attritor	49
Figura 13.	(a) Distribución de los medios molidores y los brazos impulsores del eje central. (b) Esquema del movimiento de los medios molidores dentro del molino Attritor	50
Figura 14.	Micrografías después de 20 horas de molienda: a) carbón activado, b) carbón-5% Ni-5% Cu, c) carbón-7% Ni-3% Cu, y c) carbón-3% Ni-7% Cu	51
Figura 15.	Sistema Matriz – Punzón	53
Figura 16.	Electrodos de trabajo obtenidos después de la compactación	53
Figura 17.	Horno Horizontal utilizado para la activación física	54
Figura 18.	Variación de la temperatura con la distancia	55

Figura 19. Micrografía después de 20 horas de molienda, activación química, compactación y activación física del la muestra de carbón - 7% Ni - 3% Cu	56
Figura 20. Isoterma de adsorción / desorción de la muestra de carbón - 5% Cu – 5 % Ni	58
Figura 21. Isoterma de adsorción / desorción de la muestra de carbón - 7% Cu – 3 % Ni	59
Figura 22. Isoterma de adsorción / desorción de la muestra de carbón - 3% Cu – 7 % Ni	59
Figura 23. Electrodo de referencia Hg / HgO	63
Figura 24. Calibración del Electrodo de Referencia	64
Figura 25. Celda empleada para pruebas electroquímicas	65
Figura 26. Equipo Gamry y celda construida para las pruebas electroquímicas	66
Figura 27. Pulsos galvanostáticos de carga realizados al electrodo de trabajo de carbón – 7% Ni – 3% Cu a diferentes corrientes	67
Figura 28. Pulsos Galvanostáticos de carga/descarga corrido a una corriente de carga de -5 mA aplicada durante 5 horas, una hora de relajación y una corriente de descarga de 5 mA durante 3 horas	68
Figura 29. Señal de excitación en VC	69
Figura 30. Voltagrama para el electrodo de 100% carbón activado	71
Figura 31. Voltagrama para el electrodo de 90% carbón – 5% Cu – 5% Ni activado	72
Figura 32. Voltagrama para el electrodo de 90% carbón – 7% Cu – 3% Ni activado	72
Figura 33. Voltagrama para el electrodo de 90% carbón – 7% Ni – 3% Cu activado	73
Figura 34. EIS del electrodo de carbón activado después de 20 ciclos de voltametría cíclica	74
Figura 35. EIS del electrodo de carbón – 5% Cu – 5% Ni después de 20 ciclos de voltametría cíclica	75
Figura 36. EIS del electrodo de carbón – 7% Cu – 3% Ni después de 20 ciclos de voltametría cíclica	75
Figura 37. EIS del electrodo de carbón – 3% Cu – 7% Ni después de 20 ciclos de voltametría cíclica	76

Figura 38. Micrografías después de 20 horas de molienda de la muestra de carbón-7% Ni-3% Cu: a) 1.000 aumentos y b) 10.000 aumentos	79
Figura 39. Porcentaje en peso y capacidad de almacenamiento de las cuatro muestras investigadas	83
Figura 40. Evolución de la corriente con el aumento de los ciclos	85
Figura 41. Vida al ciclado de las muestras	87
Figura 42. Diagramas de Nyquist para las cuatro muestras estudiadas	90
Figura 43. Circuito equivalente del electrodo	91

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Poder calorífico y densidad del Hidrógeno y algunos combustibles	4
Tabla 2.	Resumen de investigaciones de almacenamiento de hidrogeno mediante técnicas electroquímicas.	37
Tabla 3.	Investigadores según el número de publicaciones	40
Tabla 4.	Análisis próximo del carbón antracítico	45
Tabla 5.	Análisis Elemental	52
Tabla 6.	Resultados obtenidos de las pruebas de adsorción/desorción realizadas en el equipo NOVA 1200	57
Tabla 7.	Potenciales Estándar del Electrodo de Referencia Hg/HgO	62
Tabla 8.	Capacidades de almacenamiento obtenidas para los cuatro electrodos de trabajo estudiados	69
Tabla 9.	Coeficientes de difusión calculados a partir de la Impedancia	91

RESUMEN

TITULO: “EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN COMPOSITES CARBÓN ACTIVADO-METAL USANDO MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS”.*

AUTORA: HOYOS G., Martha Guiomayra**

PALABRAS CLAVES: Adsorción de hidrógeno, carbón antracítico, activación, molienda mecánica, electroquímica.

DESCRIPCIÓN: En la presente investigación se empleó un carbón antracítico proveniente de Santander - Colombia, con el fin de obtener un composite carbón activado – metal, que pudiera mejorar la capacidad de adsorción de hidrógeno. El proceso seguido consistió en someter al carbón antracítico con adición de diferentes cantidades de Ni y Cu a un proceso de activación química con ácido fluorhídrico, clorhídrico y nítrico. Seguidamente, se realizó una molienda de alta energía en atmosfera de hexano. El material producido fue expuesto a activación física con CO₂, con el fin de modificar la superficie morfológicamente, logrando obtener un composite con un mayor área superficial y específica, y con un mayor grado de porosidad, lo que lo hace más adecuado para almacenar posiblemente por fisisorción el hidrógeno proveniente de la solución altamente alcalina del electrolito. Se evaluó el efecto de la adición de Ni y Cu, sobre la capacidad de adsorción del compuesto de carbón por medio de técnicas electroquímicas de carga y descarga galvanostática, voltametría cíclica e impedancia electroquímica, alcanzando una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 1.5 wt% para las muestras con un mayor contenido de Ni y una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 1,1 wt% en las muestras con un mayor contenido de Cu. Por último se determinó el coeficiente de difusión a partir del la impedancia de Warburg.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: Ing. Iván Uribe Pérez. Codirector: Hugo Estupiñan.

SUMMARY

TITLE: EVALUATION OF THE CAPACITY OF HYDROGEN ADSORPTION IN COMPOSITES ACTIVATED COAL -METAL USING ELECTROCHEMICAL METHODS^{***}

AUTHOR: HOYOS G., Martha Guiomayra^{****}

KEY WORDS: Adsorption of hydrogen, anthracitic coal, activation, mechanical milling, electrochemistry.

DESCRIPCIÓN: In the present investigation an anthracitic coal from Santander – Colombia was used, in order to obtaining a composite metal-activated coal, which could improve the capacity of hydrogen adsorption. The followed process consisted of submitting to the anthracitic coal with addition of different quantities of Nickel and Copper to a process of chemical activation with acid hydrofluoric, hydrochloric and nitric. Next, a high-energy milling was carried out in hexane atmosphere. The material produced was exposed to physical activation with CO₂, in order to modifying the surface morphologically, managing to obtain a composite with a greater specific and superficial area, and with a greater degree of porosity, which makes it more suitable for storing possibly store by physisorption of hydrogen originating of the highly alkaline solution of the electrolyte. There was evaluated the effect of the addition of Ni and Cu, on the capacity of adsorption of the coal compound by means of electrochemical techniques of galvanostatic load and unloading, cyclical voltametry and electrochemical impedance, reaching a hydrogen storage capacity of 1,5 wt% for the samples with a greater content of Ni and a hydrogen storage capacity of 1.1 wt% in the samples with a greater content of Cu. Finally the coefficient of diffusion from the Warburg impedance was determined.

Work of Investigation

Faculty of Physicalchemical Engineerings. Metallurgical engineering and Science of Materials. Director: Ing. Iván Uribe Pérez. Codirector: Hugo Estupiñán.

INTRODUCCIÓN

Debido al interés suscitado en las últimas décadas por el impacto medioambiental y por la disminución de las fuentes energéticas, en los últimos años se han propuesto varias fuentes para obtenerla, como es el caso del hidrógeno y de la energía fotoeléctrica, entre otras. Teniendo en cuenta lo anterior, el hidrógeno puede llegar a convertirse en uno de los mejores portadores de energía que, en función del tipo de demanda energética y del lugar de suministro final de la energía, puede ofrecer una menor emisión de contaminantes (CO_2 , CH_4 , N_2O , SO_x entre otros), además de poder producirse a partir de diferentes recursos renovables, haciendo uso de recursos autóctonos o, en cualquier caso, recursos que se presentan en la naturaleza con una distribución mundial más equilibrada disminuyendo así el grado de dependencia de los combustibles fósiles y contribuyendo a distensionar el desequilibrio geopolítico-energético.

Por otra parte, la tecnología del almacenamiento de hidrógeno es uno de los grandes desafíos de la Ciencia de Materiales hoy en día ^[1,2], representando un reto aún por resolver debido a que por su baja densidad energética por volumen, son necesarias enormes cantidades de hidrógeno para alimentar procesos con alta demanda energética.

¹ A. COLINO, J. PÉREZ, Historia, Energía, Hidrógeno. Discurso y contestación. Real Academia de Ingeniería. España. (2004)

² S. DUNN. International Journal of Hydrogen Energy, 27. (2002) pp. 253-264.

Teniendo en cuenta el reto anterior y la tendencia de los últimos años de algunos investigadores por desarrollar materiales carbonáceos, nanoestructurados de alta área superficial, en el presente proyecto se desarrolló un composite a partir de carbón antracítico, polvos de Cu y Ni para evaluar la adsorción de hidrógeno mediante la utilización de técnicas electroquímicas, las cuales constituyeron una herramienta muy útil para la valoración del material durante los procesos de carga y descarga.

Para poder evaluar la influencia del Cu y del Ni en la adsorción de hidrógeno fue necesario establecer tres muestras: una con igual contenido de Cu y Ni, otra con mayor contenido de Cu y la última con mayor contenido de Ni, con lo cual se encontró que el Ni debido a su efecto catalizador tiene una mayor contribución en el almacenamiento de hidrógeno.

La evaluación electroquímica se realizó utilizando las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica, pulsos galvanostáticos y espectroscopía de impedancia electroquímica mediante las cuales fue posible determinar el porcentaje de almacenamiento en peso de hidrógeno, además del coeficiente de difusión.

Por último, este proyecto posee un alto grado de innovación, especialmente a nivel nacional, puesto que en la actualidad no existen estudios que utilicen la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), para la evaluación de la adsorción de hidrógeno, además que el carbón a partir del cual se desarrolló el composite, es un material propio de la nuestra región.

1. EL HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA

El progreso de la humanidad ha estado siempre ligado al dominio de las fuentes de energía, es así, como el enorme crecimiento económico y demográfico que se inició en el siglo XIX se fundamenta en la utilización masiva de los combustibles fósiles tales como el carbón, el petróleo y el gas natural.

Los más de 6.000 millones de seres humanos y 1.000 millones de vehículos de motor consumimos unos 10.000 millones de toneladas equivalentes de petróleo (TEP) de productos energéticos cada año que en su mayoría proceden de los combustibles fósiles. Como consecuencia, en 20 años, el consumo de energía se habrá duplicado y nuestras reservas presentarán síntomas de agotamiento ^[1].

La otra cara del problema es la grave perturbación del clima y de los ciclos naturales de los seres vivos causada por la quema masiva de estos combustibles, lanzando a la atmósfera unos 23.000 millones de toneladas/año de CO₂, cuyo tiempo medio de permanencia en la atmósfera es de aproximadamente 100 años; obteniendo como consecuencia efectos tales como el de invernadero y el calentamiento global, lo cual ha llevado al aumento de los desastres naturales y a sin número de variaciones climáticas. Todo esto, motivó a varios países a firmar el protocolo de Kioto en el que nos comprometemos a que nuestras emisiones en el 2010 no superen en más de un 15% a las de 1990 ^[1].

Para un futuro sostenible se hace necesario sustituir los combustibles fósiles actuales por otros totalmente reciclables y desarrollar tecnologías energéticamente más eficientes

y más limpias. Para esto, el mejor candidato por su alta capacidad energética (tabla 1) y por su limpieza es el hidrógeno, el cual puede obtenerse a partir de una gran variedad de procesos, dentro de los cuales tenemos:

Tabla 1. Poder calorífico y densidad del Hidrógeno y algunos combustibles.

PROPIEDAD	H ₂	METANO	PROPANO	GASOLINA
Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)	120	50	46.3	44.5
Densidad (kg/Nm ³)	0.0899	0.72	1.87	0.73 (kg/l)
Poder Calorífico Inferior (MJ/m ³)	10.79	35.9	86.58	31.67 (MJ/l)

(A. González)

- ❑ Procesos electrolíticos de separación del agua. La ineficiencia de la conversión de calor a electricidad limita el rendimiento global de la producción electrolítica de hidrógeno, si se utilizan combustibles fósiles en la producción eléctrica. Sin embargo, el sistema resulta atractivo en el caso de generación de electricidad mediante energías renovables de difícil regulación, como es el caso de la energía solar o de la energía eólica.
- ❑ Termólisis o separación directa del agua a elevadas temperaturas, entre 700 y 800°C. El proceso tiene el inconveniente de que para evitar la recombinación rápida del oxígeno y el hidrógeno es necesario añadir grandes cantidades de otros compuestos.

- ❑ Procesos de fotólisis, en los que se utiliza la energía de la luz para descomponer el agua en presencia de un fotocatalizador reciclable. Aunque teóricamente atractivo, se necesita aún demostrar la viabilidad económica del proceso.
- ❑ La fotosíntesis en una celda de combustible, simulando parcialmente la forma en que funcionan los organismos vegetales. Este proceso obviamente necesita aún mucha investigación de todo tipo. En este sentido, se ha estudiado recientemente la producción fotobiológica de hidrógeno molecular (H_2) por algas verdes mediante la acción enzimática de hidrogenasas de hierro y la inserción de genes codificantes.

Por otra parte, los procesos electroquímicos serán los que permitan transformar la energía química en eléctrica mediante las pilas de combustible con eficiencias próximas al 100%. Por eso se habla de una "Era del Hidrógeno" que no es sino un nuevo concepto en el que la energía es suministrada por fuentes renovables con el hidrógeno como vector energético limpio y eficiente.

1.1. ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Para conseguir que se generalice el uso del hidrógeno como vector energético, se debe lograr su transporte y almacenamiento de forma económica. Esto supone un considerable cambio con respecto al transporte y almacenamiento de los combustibles fósiles convencionales, debido a la baja densidad energética de este gas. En la actualidad existen distintas formas de almacenar hidrógeno, tanto para aplicaciones estacionarias como para el sector del transporte (en forma gaseosa, líquida, combinado químicamente o adsorbido en sólidos porosos), dependiendo la elección de diferentes factores como el proceso final en el que se vaya a emplear, la densidad energética requerida, la cantidad a almacenar, la duración del almacenamiento, la existencia de

otras posibles formas de energía disponibles, los costos y necesidades de mantenimiento de la instalación, los costos de operación, entre otros [2].

En el caso del empleo de hidrógeno como combustible para el transporte, uno de los principales problemas a resolver es la falta de los medios adecuados para su almacenamiento dentro de un vehículo de manera que cumpla con los requisitos de seguridad, costos y las características de suministro requeridas. Con respecto a lo anterior, el Departamento de Energía de Estados Unidos ha establecido como objetivo, conseguir un material con una capacidad de almacenamiento de hidrógeno con una eficiencia en peso del 6%, o expresado en densidad, 60 kg/m³ ya que un vehículo con una pila de combustible de hidrógeno necesitaría más de 3 kg de hidrógeno para una autonomía de unos 500 km.^[3]

1.1.1. Almacenamiento de hidrógeno en forma gaseosa. Dado que los sistemas y métodos de producción generan hidrógeno gaseoso parece ventajoso almacenar y transportar el hidrógeno en dicho estado; pero, la baja densidad del hidrógeno gaseoso es una desventaja, ya que requiere para su almacenamiento grandes volúmenes y altas presiones (un kilogramo de hidrógeno a temperatura ambiente y a presión atmosférica ocupa un volumen de 11 m³), haciéndolo no competitivo y además costoso, debido a los recipientes de alta presión necesarios para almacenarlo y a que el hidrógeno gaseoso comprimido es voluminoso y/o pesado y el costo por unidad de energía es alto.

³ H. CHENG, Q. YANG, Y C. LIU. Carbon, 39, (2001) pp. 1447-1454.

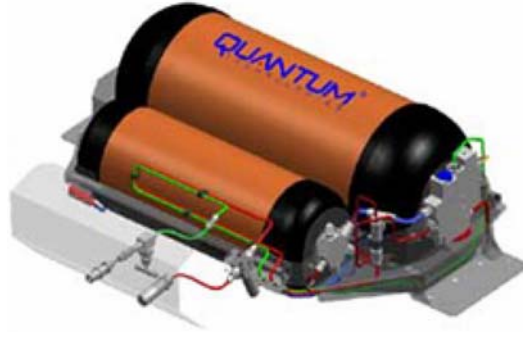


Figura 1. Tanques para el almacenamiento en forma gaseosa.
(J. Cabrera)

Debido a que el comportamiento del hidrógeno es similar al de un gas ideal a temperatura ambiente y a bajas temperaturas, se satisface la ley de los gases ideales:

$$PV = nRT \quad (1)$$

donde n son las moles de hidrógeno y R es la constante del gas.

La cantidad de energía almacenada en forma de hidrógeno puede ser tomada para cambiar la entalpía cuando el hidrógeno es consumido, es decir, cuando este reacciona con el oxígeno del agua. La reacción de entalpía del agua es -285.8 kJ/mol , y a partir de esta, el total de energía almacenada es

$$E = -n\Delta H \quad (2)$$

Combinando las ecuaciones (1) y (2) se obtiene que la densidad de energía volumétrica ideal w_{vol} del almacenamiento de hidrógeno esta dada por:

$$w_{vol} = \frac{E}{V} = \frac{-\Delta H P}{RT} \quad (3)$$

Desde la ecuación (3) se puede ver que a un volumen y temperatura dados, la densidad de la energía del almacenamiento incrementa cuando se aumenta la presión del recipiente de almacenamiento. El único problema de esto es que la presión esta limitada por las normas y condiciones de seguridad.

La densidad de energía gravimétrica del almacenamiento de hidrógeno w_{gra} depende en gran medida del material del recipiente, debido a que los materiales livianos no resisten altas presiones y la densidad de energía gravimétrica teórica del hidrógeno calculada a partir de la masa molar de la molécula de hidrógeno (2.016 g/mol) es de 39.4 kWh/kg.

A partir de la ecuación (3) se puede decir que la densidad ideal de energía volumétrica a temperatura ambiente de un recipiente resistente a alta presión sería de 651.4 kWh/m³, lo cual para sistemas reales no es aplicable [4]. Ahora, si tenemos en cuenta que la densidad de energía gravimétrica depende en gran medida del material del contenedor, para un recipiente de acero, la densidad sería de 0.45 kWh/kg [4], lo cual es equivalente al 1.1 wt% de hidrógeno almacenado; porcentaje que podría alcanzar el 2.6 wt%, si se elige un buen material y se logra un optimo diseño del contenedor.

Por otra parte, el creciente interés en el uso del hidrógeno como vector energético ha dado lugar a numerosos estudios acerca de la viabilidad del transporte de hidrógeno mediante tuberías, por lo cual se ha comparado con las tuberías de gas natural existentes, coincidiendo en que la estructura de los sistemas de hidrógeno es similar a la del gas natural con algunos cambios en ciertos parámetros como el diámetro, el nivel de presión y las distancias entre las estaciones de compresión debido a las propiedades físico-químicas del hidrógeno gaseoso.

⁴ NESTE CORPORATE R&D, New Hydrogen Technologies, Project Report: Evaluation of Technologies. Finland. (1992)

1.1.2. Almacenamiento de hidrógeno en forma líquida. El hidrógeno en forma líquida ha sido utilizado desde hace muchos años como combustible en la tecnología espacial ^[5] debido a su bajo punto de ebullición de aproximadamente 20.25 K. Tiene la ventaja de que permite almacenar energía con alta densidad y que el peso del contenedor es más bajo para igual cantidad de energía almacenada que en los otros métodos, pero se requieren recipientes criogénicos para mantener las bajas temperaturas trayendo consigo problemas de seguridad además del hecho de que en la licuefacción se consume una alta fracción de energía almacenada como hidrógeno líquido. Por otra parte, el costo de una unidad de licuefacción es comparativamente elevado.

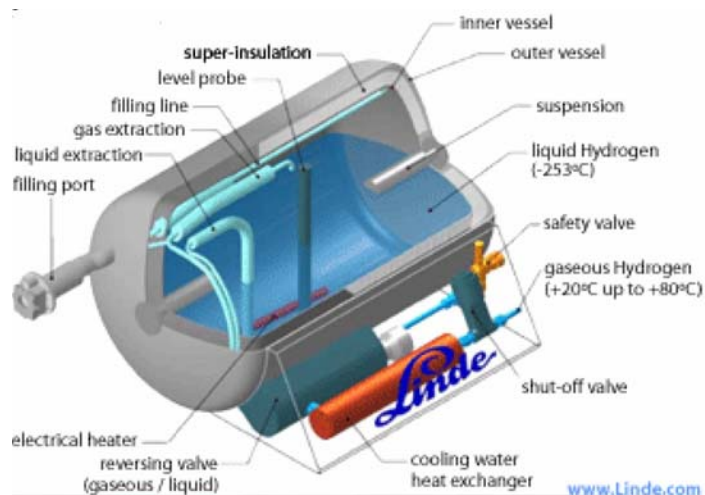


Figura 2. Almacenamiento en forma líquida.

(J. Cabrera)

En cuanto a mecánica cuántica, el hidrógeno tiene dos tipos diferentes de moléculas: orto-hidrógeno, con spines nucleares paralelos y para-hidrógeno, con spines nucleares antiparalelos; esto es debido a un inusual comportamiento del calor específico del hidrógeno a bajas temperaturas. Entonces, el trabajo necesario para la licuefacción del

⁵ S. SHERIF, T. VEZIRÖGLU, N. ZEYTINOGLU. Liquid Hydrogen: Potential, Problems and a Proposed Research Program, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 22, No. 7, (1997) pp. 683-688.

hidrógeno puede ser calculada desde datos experimentales ^{[6][7]}, utilizando la ecuación de la entalpía:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (4)$$

la cual, se puede generalizar de la siguiente manera:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_b} C_{P,H_2} dT + L_{H_2} + \int_{c_1}^{c_2} C_{o \rightarrow p} dc \quad (5)$$

Donde T_b es la temperatura de ebullición, L el calor de condensación, c la concentración del orto-hidrógeno, y $C_{o \rightarrow p}$ el calor experimental de la conversión del orto- al para-hidrógeno. A partir de datos experimentales este puede ser calculado como 3.92 kWh/kg ^[7].

La energía real necesaria para la licuefacción del hidrógeno es aproximadamente 11 kWh/kg^[8], que es alrededor del 28% de la energía del hidrógeno, lo que constituye uno de los grandes problemas concernientes al uso del hidrógeno líquido.

La densidad de energía gravimétrica del hidrógeno líquido es 25.9 wt% (13.8 kWh/kg) mientras que la densidad de energía volumétrica es alrededor de 2760 kWh/m³ ^[9].

Por otra parte, otro inconveniente que tiene este tipo de almacenamiento es la pérdida de energía debida a la evaporación del hidrógeno, la cual es causada por la conductividad térmica. Esta pérdida por evaporación varía desde un 0.06% por día en

⁶ W. PESCHKA. Liquid hydrogen Technology: Present State and Future Fuel Application. In: Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions (1998) pp. 517-528

⁷ W. PESCHKA. Liquid Hydrogen Fuel of the Future, Springer-Verlag, NY, USA. (1992)

⁸ U.S DEPARTMENT OF ENERGY (DOE), Energy Efficiency and Renewable Energy Network, Consumer Energy Information. Hydrogen Fuel. (www.eren.doe.gov/consumerinfo/rebriefs/a109.html).

⁹ H. EWE, H. SELBACH. The Storage of Hydrogen. In: A Solar hydrogen Energy System, Ed. Justi, Plenum Press, UK (1987)

contenedores grandes hasta un 3% por día en envases pequeños y puede reducirse a través de diferentes tipos de aislamiento.

1.1.3. Almacenamiento en forma sólida. El almacenamiento de hidrógeno en forma sólida puede realizarse principalmente en dos tipos de materiales:

- *Hidruros metálicos (Combinación química).* Numerosos metales de transición, y sus aleaciones, pueden ser utilizados para almacenar hidrógeno en forma de hidruros metálicos. Estos hidruros se forman por la reacción con el hidrógeno, siendo éste absorbido en la estructura metálica, y pudiendo ser desorbido gracias a pequeñas variaciones de presión; además de la dificultad que supone el intentar reducir la temperatura y presión de desorción de los hidruros con mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno, esta alternativa presenta un serio problema relacionado con el elevado peso del sistema de almacenamiento como consecuencia de los bajos niveles de retención de hidrógeno que se consiguen (<2% a temperaturas inferiores a 423 K) [10].
- *Adsorción en sólidos porosos (nanoestructuras de carbono).* Recientemente, se ha planteado la posibilidad de llevar a cabo el almacenamiento de hidrógeno mediante adsorción en sólidos porosos como fibras, nanotubos y carbones activos, lo que representaría una forma más segura y sencilla de manejar el hidrógeno, reduciéndose drásticamente la presión y el peso necesario para su almacenamiento.

¹⁰ J. BOTAS Y COL. La economía del hidrógeno – una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. (2005) pp. 1-10

1.2. HIDRÓGENO EN ESTRUCTURAS DE CARBON

Últimamente, los materiales de carbón han ido atrayendo la atención de numerosos científicos debido a su potencial de aplicaciones en el desarrollo de tanques de hidrógeno para vehículos, capacitores de doble capa, materiales compuestos, equipos electrónicos, etc.

En publicaciones consultadas de años anteriores, por ejemplo la de Rodríguez y col. ^[11], se reportó un almacenamiento de hidrógeno en estructuras de carbón del 67 wt%, lo cual, desafortunadamente, no pudo ser confirmado por otros equipos de investigación. Sin embargo, esta publicación sirvió para estimular la investigación y el desarrollo del almacenamiento de hidrógeno en nanomateriales de carbón.

Todos los materiales de carbón están compuestos de átomos de carbón, sin embargo, dependiendo de su organización, los materiales de carbón pueden ser muy diferentes unos de otros, dando lugar a una gran variedad. Dentro de este tipo de materiales se pueden citar:

1.2.1. Nanotubos. Son láminas de grafito enrolladas en un perfecto cilindro con un diámetro en escala de los nanómetros. La orientación de un tubo con respecto a la red de láminas de grafito puede cambiar y algunas de sus variaciones son presentadas en la fig. 3. La estructura de un nanotubo es descrita con un vector charal definido como:

$$\vec{C} = n\vec{a} + m\vec{b} = (n, m) \quad (6)$$

Donde n, m son enteros y $\vec{a}$ y $\vec{b}$ vectores unitarios.

¹¹ N. RODRIGUEZ, A. CHAMBERS, C. PARK, R. BAKER. Hydrogen Storage in graphite nanofibers. J. of Physical Chemistry, B 102. (1998) pp. 4253 - 4256

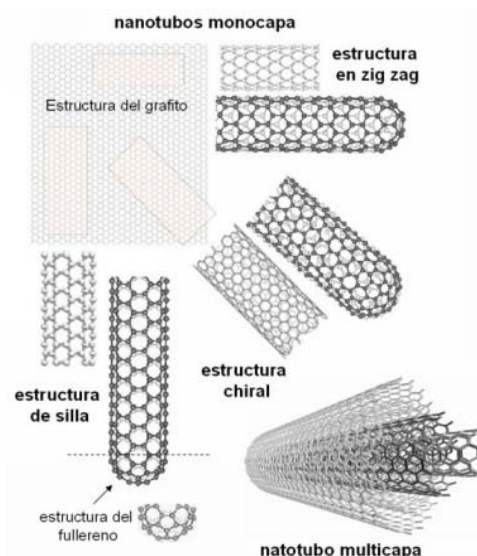


Figura 3. Diferentes estructuras de los nanotubos
(R. Strobel y col.)

Los nanotubos tienen muchas propiedades interesantes, por ejemplo, sus módulos de elasticidad son cinco veces el valor de los aceros y poseen propiedades electrónicas especiales: algunos funcionan como conductores metálicos y otros como semiconductores [12].

El hidrógeno puede ser almacenado en los nanotubos por quimisorción o fisisorción. Los métodos de atrapamiento del hidrógeno no son conocidos con precisión [13,14] pero la densidad funcional calculada ha mostrado algunos indicios de estos mecanismos[14-15]. Los cálculos indican que el hidrógeno puede ser adsorbido en la pared exterior del tubo por enlaces H-C con una cobertura H/C de 1, o dentro del tubo con enlaces H-H.

¹² C. SCHÖNENBERGER, L. FORRÓ. Multiwall Carbon Nanotubes, Physics World, Vol. 13, (2000)

¹³ S. LEE, Y. LEE. Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes. Applied Physics Letters, Vol. 76, No. 20, (2000) pp. 2877-2899

¹⁴ D. BAE, J. BOK, Y. CHOI, Y. G. CHOI Y, T. FRAUENHEIM, N.KIM, S. LEE, Y. LEE, K. NAHM, K. PARK, Y. PARK, S. YU. Hydrogen Adsorption and Storage in Carbon Nanotubes, Synthetic Metals, Vol. 113, (2000) pp. 209-216.

¹⁵ S. AN, T. FRAUENHEIM, W. KIM, S. LEE, Y. LEE, Y. PARK, G. SEIFERT. Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes, Synthetic Metals, Vol. 121, (2001) pp. 1189-1190

Existen también nanotubos de pared múltiple, los cuales poseen dos o más monocapas unidas por atracciones de Van Der Waal. Estos nanotubos pueden adsorber hidrógeno entre las paredes simples, causando un incremento en el radio del tubo y reduciendo su estabilidad [15].

Recientes investigaciones han reportado porcentajes de adsorción del 7 wt% a 0.67 bar y 600 K, adsorbiendo y desorbiendo con una buena estabilidad cíclica. Otros resultados a temperatura ambiente mostraron una adsorción del 3.3 wt%.

1.2.2. Nanofibras de Grafito. Las nanofibras de grafito son láminas de grafito ordenadas en paralelo (estructura planar), perpendicular (estructura tubular), o a una orientación angular (estructura acicular) con respecto al eje de la fibra [16].

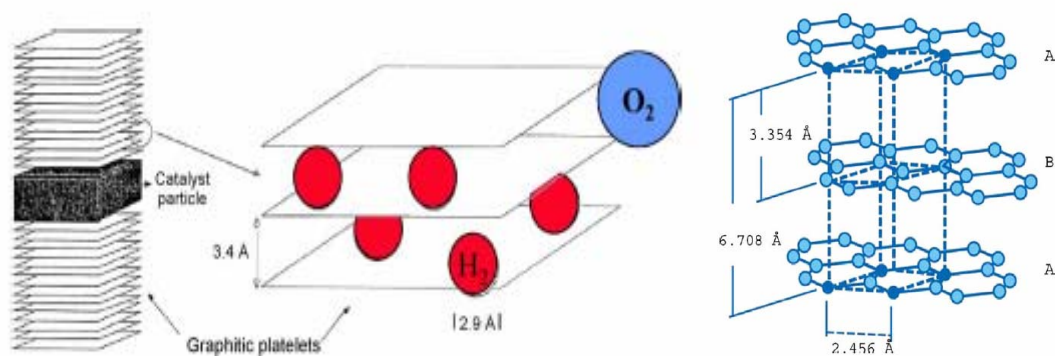


Figura 4. Estructura del grafito.
(R. Strobel y col.)

El factor crítico que afecta la adsorción de hidrógeno en nanofibras es el requerimiento de alta área superficial por lo que el hidrógeno es adsorbido en medio de las láminas de grafito. Rodríguez y col. [11, 17] reportaron que algunas nanofibras pueden adsorber alrededor de 40 – 65 wt% de hidrógeno. Sin embargo, estos resultados han sido

¹⁶ A. DILLON, M. HEBEN. Hydrogen Storage Using Carbon Adsorbents: Past, Present and Future, Applied Physics A, Vol. 72, (2001) pp. 133-142

¹⁷ R. BAKER, N. RODRIGUEZ, R. HIDALGO, C. PARK, C. TAN. Hydrogen Storage in graphite nanofibers. Proceedings of the 1998 U.S. DOE Hydrogen Program Review, USA (1998).

criticados y no han podido ser reproducidos [18, 19].

Investigaciones han mostrado sólo alrededor de un 0.7 – 1.5 wt% de hidrógeno adsorbido en nanofibras bajo temperatura ambiente y 100 bar [18, 20]. Otros investigadores muestran porcentajes de adsorción del 1.0 – 1.5 wt% en nanofibras de carbón grafitico y no grafitico [17, 21].

1.2.3. Fullerenos. Son una forma alotrópica de carbono en la cual los átomos de carbono presentan una hibridación intermedia entre la sp^2 y la sp^3 . Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas. El fullereno más común es el C_{60} (de 60 átomos de carbono) y es similar a un balón de fútbol, aunque también se han descrito otros fullerenos: C_{76} ,... C_{100} , etc.

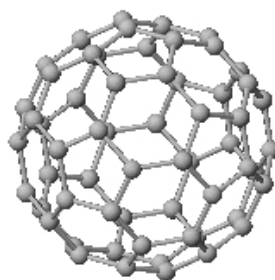


Figura 5. Fullereno C_{60}

(*J. Blackman*)

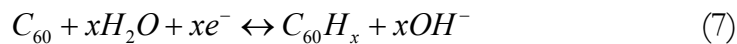
¹⁸ V. SIMONYAN, J. KART JONSON. Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers. J. of Alloys and Compounds. (2002) pp. 659 – 665.

¹⁹ M. HIRSCHER, M. BECHER, M. HALUSKA, A. QUINTEL, V. SKAKALOVA, Y.-M. CHOI, U. WEGLIKOWSKA, S. ROTH, I STEPANEK, P. BERNIER, A. LEONHARDT, J. FINK. Hydrogen storage in carbon nanostructures. J. of Alloys and Compounds. (2002) pp. 654 – 658.

²⁰ T. BOSE, R. CHANINE, E. POIRIER. Hydrogen adsorption in carbon nanostructures, Int. J. Hydrogen Energy, 26. (2001) pp. 831 – 835.

²¹ B. GUPTA, O. SRIVASTAVA. Further studies on microstructural characterization and hydrogenation behavior of graphitic nanofibers. Int. J. Hydrogen Energy, 26. (2001) pp. 857 – 862.

Los fullerenos se pueden hidrogenar a través de la reacción [22]:



De acuerdo a los cálculos teóricos los mas estables de estos son $C_{60}H_{24}$, $C_{60}H_{36}$ y $C_{60}H_{48}$ [24].

1.2.4. Carbón Activado. El carbón activado es un término general que denomina a toda una gama de productos derivados de materiales carbonosos con un área superficial excepcionalmente alta (generalmente medida por adsorción de nitrógeno), y con una gran cantidad de microporos (poros menores que 2 nanómetros).

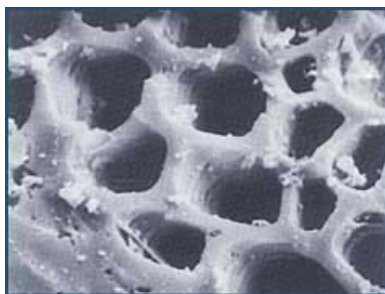


Figura 6. Porosidades de un carbón activado.
(K. Shindo y col.)

El proceso de activación es realizado con el fin de mejorar y aumentar el área superficial y generalmente se realiza por medio de los siguientes procesos:

- ✦ Activación física: Normalmente se lleva a cabo en dos etapas, la carbonización del precursor y la gasificación controlada del carbonizado. En la carbonización se eliminan elementos como el hidrógeno y el oxígeno del precursor, para dar lugar a un esqueleto carbonoso con una estructura porosa rudimentaria. Durante la

²² H. YOUN, H. RYU, T. CHO, W. CHOI. Purity enhancement and electrochemical hydrogen storage property of carbon nanofibers grown at low temperature. (2002) pp. 937 – 940.

gasificación el carbonizado se expone a una atmósfera oxidante (vapor de agua, dióxido de carbono, o una mezcla de ambos) que elimina los productos volátiles, aumentando el volumen de poros y la superficie específica. La carbonización y la activación se realizan en distintos tipos de hornos, principalmente rotatorios contruidos en acero y materiales refractarios para soportar las elevadas temperaturas de activación (ceranas a 1000°C).

- ✦ Activación química: En este caso el precursor, normalmente un material ligno-celulósico como madera, se impregna con un agente químico, que puede ser ácido fosfórico, ácido fluorhídrico o ácido clorhídrico con el fin de oxidar la superficie del carbón. El carbón resultante se lava profundamente para eliminar los restos del agente.

Con estos métodos es posible conseguir carbones activados con elevadas áreas superficiales. Cualquiera que sea el método de preparación utilizado, es muy importante desarrollar la habilidad de obtener carbones activados diferentes de un mismo precursor, introduciendo los cambios adecuados en cada una de las etapas de preparación.

El carbón activado se utiliza en la extracción de metales, purificación del agua, procedimientos médicos, tratamiento de aguas residuales, en máscaras de gas, en filtros de purificación y en controladores de emisiones de automóviles, entre otros muchos usos.

En el 2006, Estupiñán y col. ^[23], obtuvieron carbón activado a partir de una antracita

²³ H. ESTUPIÑÁN, C. VÁSQUEZ, J. PULIDO. Obtención de un material carbonáceo activado de antracita para posibles aplicaciones en hidrometalúrgia. Revista Universidad de Antioquia, Edición Especial de Materiales. (2006)

proveniente del Páramo del Almorzadero (municipio de Cerrito Santander), el cual es un carbón duro que tiene el mayor contenido de carbón fijo y el menor contenido de materia volátil de los cuatro tipos existentes de carbón. Contiene aproximadamente un 87,1 % de carbón, un 9,3 % de cenizas y un 3,6 % de material volátil. Es utilizado principalmente como combustible y aunque es inflamable, libera una gran cantidad de energía al quemarse, desprendiendo poco humo y hollín. Por lo tanto, estas características lo hace un buen precursor para usarse como carbón activado – soporte para almacenamiento de hidrógeno. Por otra parte, en la actualidad se han reportado investigaciones que involucran al carbón activado como almacenador de hidrógeno, con un 5.2 wt% de hidrógeno adsorbido dentro del carbón a temperaturas criogénicas y presiones de 45 – 60 bar ^[20, 21]. A temperatura ambiente y 60 bar sólo se ha logrado una adsorción de 0.5 wt% ^[20, 21].

Todo esto ha llevado a que en los últimos años el carbón activado sea utilizado por diferentes investigadores como Züttel ^[24], Kiyobayashi^[25], Takagi ^[26], Welham ^[27] y Dillon ^[16], entre otros, que han encontrado en el carbón una buena alternativa para el almacenamiento de hidrógeno. Teniendo en cuenta lo anterior, además de su alta área superficial y propiedades adecuadas para la adsorción de hidrógeno, pero especialmente, que es un carbón que se produce en nuestra región, en la presente investigación se empleará un carbón antracítico activado proveniente del Páramo del Almorzadero.

²⁴ ANDREAS ZÜTTEL, D. CHARTOUNI AND LOUIS SCHLAPBACH. Hydrogen – carbon Studies: Metal Hydrides and Carbon for Hydrogen Storage. (1999) pp. 108 – 113.

²⁵ T. KIYOBAYASHI, H. TAKESHITA, H. TANAKA, N. TAKEICHI, A. ZUTTEL, L. SCHLAPBACH, N. KURIYAMA. Hydrogen adsorption in carbonaceous materials- How to determine the storage capacity accurately. J. of Alloys and Compounds. (2002) pp. 666 – 669.

²⁶ H. TAKAGI, H. HATORI, Y. YAMADA. Adsorptive hydrogen storage in carbon and porous materials. Materials Science and Engineering. B 108. (2004) pp. 143 – 147.

²⁷ N. WELHAM, N. SETOUDEH. Highly adsorbent carbon formed by ball milling. Carbon 43. (2005) pp. 892 – 894.

1.3. MODELOS DE ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN MATERIALES SÓLIDOS

Entre los procesos de adsorción normalmente se distinguen dos tipos de adsorción: Fisisorción, donde el adsorbato es atraído débilmente a la superficie por fuerzas de Van der Waals, y Quimisorción, en la cual se forma un enlace químico entre el adsorbato y la superficie.

En 1918, Langmuir presenta la teoría más básica de adsorción en la cual describe la naturaleza de la adsorción de la monocapa en una superficie ideal [28], la cual es una superficie en la que las variaciones de energía son periódicas y las magnitudes de esas variaciones son mayores a la energía térmica de una molécula ($k_B T$), donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura [28, 29]. Las consideraciones básicas del modelo de Langmuir son:

-  La superficie es homogénea: la energía de adsorción es la misma en todos los sitios.
-  La adsorción es localizada
-  Sólo una molécula o átomo puede ser adsorbido en cada sitio.

La teoría de Langmuir esta basada en principios cinéticos, queriendo decir que la velocidad de adsorción es equivalente a la velocidad de desorción, el cual asume que la velocidad de adsorción, r_{ad} , y la velocidad de desorción, r_d , están dadas por:

$$r_{ad} = k_{ad} P_A [S] \quad (8)$$

$$r_d = k_d [A_{ad}] \quad (9)$$

²⁸ I. LANGMUIR, J. AM. Chem. Soc. 40, 1361. 1918

²⁹ D. D. DO. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics (Imperial Collage Press) London. 1998

donde P_A es la presión parcial de A sobre la superficie, $[S]$ es el número de sitios vacíos (número/cm²), $[A_{ad}]$ es la concentración superficial de A en moléculas/cm² y k_{ad} y k_d son constantes.

En el equilibrio la velocidad de adsorción es igual a la de desorción y por lo tanto r_{ad} es igual a r_d :

$$\frac{[A_{ad}]}{P_A[S]} = \frac{k_{ad}}{k_d} = K_{eq}^A \quad (10)$$

Además, en el equilibrio la entalpía, entropía y energía libre de adsorción están definidas a través de [29, 30]:

$$\frac{[A_{ad}]}{P_A[S]} = K_{eq}^A = e^{-\Delta G_{ad}/RT} = e^{\Delta S_{ad}/R} e^{-\Delta H_{ad}/RT} \quad (11)$$

En orden a expresar la cantidad de gas que se absorbe en una superficie sólida como función de la presión parcial del gas, la ecuación (10) ha sido combinada de la siguiente manera:

$$[S] = [S_o] - [A_{ad}] \quad (12)$$

con $[S_o]$ equivalente a S_o/a , dado que $[S_o]$ es la cantidad total de sitios expresados en número/cm². Combinando la ecuación (11) y (12) [31]:

$$\frac{A_{ad}}{P_A K_{eq}^A} + [A_{ad}] = [S_o] \quad (13)$$

Definiendo θ_A como la fracción de sitios de la superficie cubiertos con la especie a [30]:

$$\theta_A = \frac{[A_{ad}]}{[S_o]} \quad (14)$$

y reagrupando, obtenemos la isoterma de adsorción de Langmuir para una adsorción no disociativa:

$$\theta_A = \frac{K_{eq}^A P_A}{1 + K_{eq}^A P_A} \quad (15)$$

³⁰ R. I. MASEL. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. New York. 1996

A bajas presiones la cobertura variará linealmente con la presión, pero al aumentar la presión, la cobertura podría saturarse, lo cual no necesariamente corresponde a la cobertura de la monocapa. La ocupación de un sitio de adsorción podría bloquear la adsorción de los sitios que se encuentran alrededor de él. La ecuación (12) asume que sólo una especie toma parte en el proceso de adsorción; si más de dos gases compiten por el mismo sitio de adsorción, esta ecuación no sería válida.

Por otra parte, es difícil encontrar superficies ideales y se debe tomar en cuenta la naturaleza heterogénea de las superficies reales y por lo tanto su gran variación en la energía de adsorción, lo cual significa que la probabilidad de condensación es diferente en cada sitio [30]. Por ejemplo, la adsorción es más favorable en defectos y bordes de granos [29], teniendo en cuenta esto, el modelo desarrollado por Langmuir[28] falla para explicar los detalles del complejo comportamiento de adsorción en superficies reales, es así como se han venido desarrollando nuevos modelos basados en el de Langmuir, apareciendo en 1948 el modelo de Sips [31], con el cual es posible calcular la energía de adsorción y la función de distribución de la superficie cuando las isothermas de adsorción se conocen, además Sips asumió que la adsorción es localizada y las interacciones están ausentes. Sin embargo, él reordenó la llamada isoterma de Freundlich, teniendo en cuenta que a elevadas presiones, la superficie adsorbente empieza a saturarse y θ asintóticamente tiende a tomar el valor de la unidad, conociéndose como la isoterma de Sips [31]:

$$\theta_A = \frac{(K_{eq}^A P_A)^n}{1 + (K_{eq}^A P_A)^n} \quad (16)$$

En esta isoterma los datos experimentales son usualmente tomados como la cantidad de gas adsorbido en función de la presión aplicada, pero a menudo es conveniente expresar la isoterma en términos de la cantidad de gas adsorbido en moles por unidad

³¹ R. Sips. J. Chem. Phys. 16. 490. 1948

de volumen, C_μ . Expresando la ecuación (16) en términos de C_μ tenemos:

$$C_\mu = C_{\mu s} \frac{(K_{eq}^A P_A)^{1/n}}{1 + (K_{eq}^A P_A)^{1/n}} \quad (17)$$

Donde C_μ es la máxima concentración absorbida, correspondiente a la cobertura total de la monocapa.

1.3.1. La Fisisorción. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJmol⁻¹. Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a una temperatura constante se puede reunir en una isoterma de adsorción.

Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce una histéresis. Estas isotermas, nos informan directamente el volumen adsorbido a una presión determinada, lo que nos permite calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro, su distribución, etc.

Se pueden distinguir cinco tipos de isotermas, que corresponden a cinco clases de sólidos diferentes (fig. 7):

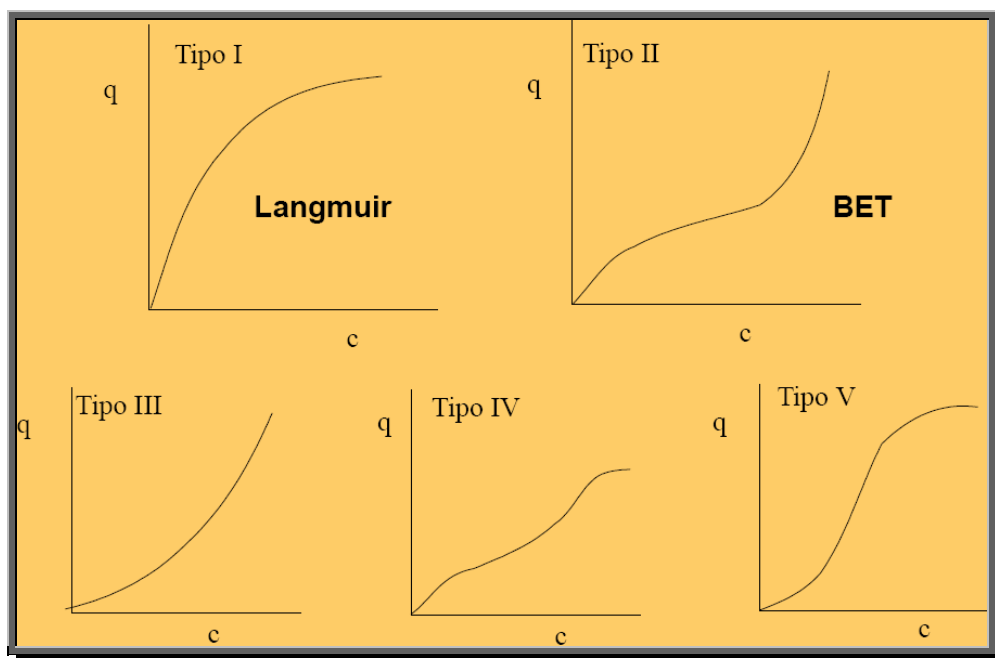


Figura 7. Diversos tipos de Isotermas de adsorción
(*www.transpadsgases/sianali.pdf*)

- 
La isoterma tipo I: también conocida como isoterma de Langmuir. Es cóncava a la accisa P/P_o y se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y son exhibidas por sólidos microporosos que tienen una superficie externa relativamente pequeña.
- 
La isoterma tipo II: son las isotermas obtenidas en sólidos no porosos o macroporosos tales como negros de carbón, que tienen una superficie externa relativamente pequeña y cuya sección central lineal indica la presión relativa a la cual el cubrimiento de la monocapa es completo.
- 
La isoterma tipo III: son convexas a la abscisa P/P_o sobre todo el rango y ocurren cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Ejemplo: adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.

■ **La isoterma tipo IV:** es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

■ **La isoterma tipo V:** al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico y en la presencia de mesoporos.

La clasificación se basa en las diferentes interacciones que pueda tener el sólido con el adsorbato y por tanto está relacionada con la porosidad del mismo.

La clasificación IUPAC de los poros según su medida, tomando como referencia la boca de poro es:

- ✧ microporo: inferiores a 20 Å
- ✧ mesoporo: de 20 a 500 Å
- ✧ macroporo: mayores de 500 Å

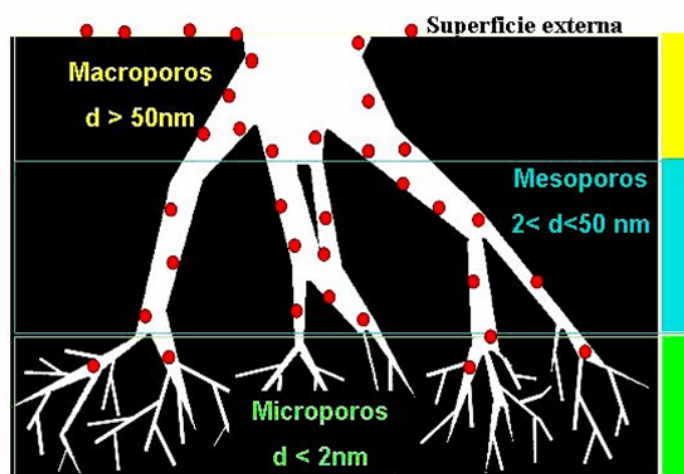


Figura 8. Clasificación de los poros según su medida

(J. Franks)

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

1.3.2. Efecto del Catalizador Metálico en el Carbón Activado sobre el Almacenamiento de Hidrógeno

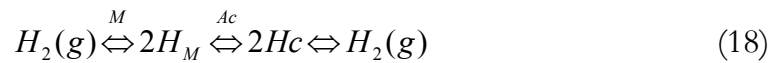
En el 2005, Zielinski y col. ^[32], en su trabajo “Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon” estudiaron el almacenamiento de hidrógeno a temperatura ambiente y altas presiones sobre níquel impregnado en un carbón activado amorfo. Ellos estudiaron el catalizador por medio del método BET, XRD, área superficial y desorción a temperatura programada y demostraron que el catalizador puede almacenar cantidades significativas de hidrógeno a temperatura ambiente y elevadas presiones (0.53 % a 30 bar con 0.1% de carbón activado) y propusieron un mecanismo de carga de hidrógeno.

Los metales usados como catalizadores para la preparación de materiales carbonáceos

³² M. ZIELINSKI, R. WOJCIESZAK, S. MONTEVERDI, M. MERCY, M. BETTAHAR. Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon. Catalysis communications. (2005). pp. 777 – 783.

para el almacenamiento de hidrógeno pueden jugar un papel importante en la carga de hidrógeno. El efecto real del metal, tal como el níquel, sobre el nivel de almacenamiento de hidrógeno no ha recibido mucha atención, aunque recientemente han aparecido reportes sobre algunas mezclas de metal-carbón.

El carbón activado es conocido por ser una materia de carbón sintético nanoestructurado y algunos metales como el níquel son ampliamente usados en la industria. Se han encontrado que existen diferentes factores que determinan el nivel de almacenamiento: la naturaleza del metal precursor, la naturaleza del metal presente y el mecanismo de unión entre el metal y el soporte de carbón. Se ha estudiado que la mezcla mecánica del catalizador y el carbón incrementa el almacenamiento de hidrógeno y se ha propuesto un posible mecanismo de almacenamiento y desorción de hidrógeno:



Donde, M y Ac denotan los sitios de metal y carbón respectivamente y H_M y H_c denotan los átomos de hidrógeno adsorbidos sobre un sitio metálico o de carbón respectivamente.

Es probable que en el almacenamiento de hidrógeno juegue un papel importante el efecto superficial estructural inducido por la mezcla entre el metal y el carbón, al mismo tiempo, la modificación en las propiedades electrónicas del carbón.

2. ESTADO DEL ARTE DE LA INVESTIGACIÓN

El hidrógeno es un combustible ideal: es abundante, renovable y de combustión limpia. En plena búsqueda de un mejor medio ambiente y de preservar al máximo los recursos naturales, la comunidad científica y las empresas involucradas en altos consumos energéticos han impulsado la investigación sobre este gas al considerarlo uno de los más viables para sustituir a los combustibles convencionales. Sin embargo, desde hace varios años su producción no plantea un problema pero su almacenamiento en las cantidades requeridas según su utilización sí. Es por esto que uno de los temas principales de las investigaciones actuales lo constituye el almacenamiento de hidrógeno.

El avance de estas investigaciones ha llevado al reciente descubrimiento del almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbón y nanofibras de grafito por medio de dos técnicas: la técnica a presión y la técnica electroquímica.

La técnica a Presión consiste en un sistema de alta presión que comprende manómetros de precisión, válvulas, tuberías, tanque de almacenamiento y un reactor para cargar las nanofibras. Se utiliza un procedimiento sencillo que consiste básicamente en hacer un vacío en el reactor para desgasificar el material de carbón, seguidamente, se abre el tanque de hidrógeno y se hace pasar el hidrógeno al reactor. Se permite que la presión se estabilice y se deja escapar el hidrógeno, determinando un volumen por desplazamiento de agua. Teniendo en cuenta el volumen total del sistema, la presión del sistema con y sin nanofibras y el volumen que ocupan, se calcula el peso de hidrógeno adsorbido.

Por otra parte, la técnica electroquímica consiste en someter un electrodo que contiene el material de carbón, a una corriente constante en una solución electrolítica básica, generalmente hidróxido de potasio (KOH), durante un tiempo determinado. La capacidad de almacenamiento se determina a partir del tiempo de descarga o tiempo de desorción del hidrógeno, el peso del material de carbón en el electrodo y la corriente aplicada.

Aunque existen estas dos técnicas para determinar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, la mayoría de investigaciones reportan sus estudios utilizando la técnica a presión; pero, en la presente investigación se empleará la técnica electroquímica y por tal motivo se presentan algunos avances en la investigación alrededor de esta técnica. Además se muestran algunas referencias de investigaciones de almacenamiento de hidrógeno en nanotubos, debido a que estos fueron el punto de partida para que los investigadores volcaran su atención hacia los materiales de carbón.

Así mismo, para observar los avances en el almacenamiento de hidrógeno, su credibilidad y reproducibilidad, R. Strobel y col [3], dividieron en 3 grupos las capacidades de almacenamientos reportadas en la literatura:

1. Almacenamiento de Hidrógeno mayor al 14 wt%, para el cual los reportes se piensa que pueden ser incorrectos.
2. Almacenamiento de Hidrógeno del 3 - 14 wt%, para el cual los reportes se piensa que no pueden ser del todo incorrectos, pues los cálculos teóricos permiten estos valores, pero hasta la fecha no existen verificaciones reproducibles.
3. Almacenamiento de Hidrógeno del 0 - 3 wt%, son consistentes con expectativas basadas en descubrimientos experimentales para carbones de alta área superficial.

De acuerdo a lo anteriormente citado, a continuación se presentan cronológicamente algunos de los avances investigativos realizados hasta la fecha.

En 1999

- Züttel y col. [25]. Analizaron un conjunto de muestras en media celda electroquímica a temperatura ambiente (298 K), en las que la densidad gravimétrica del hidrógeno fue calculada a partir de la medida de la capacidad de descarga usando la masa real de la muestra (sin hacer la corrección de la pureza de la muestra). Las densidades de almacenamiento encontradas fueron del 0.04 wt% hasta el 2.0 wt% con reproductividades menores al 1% de error. Estimaron que 1mg de un metal (por ejemplo Ni o Co) tiende a una capacidad de descarga de 0.5 mAh; en otras palabras, las impurezas metálicas podrían aumentar las medidas de capacidad. Por lo tanto, la capacidad de descarga electroquímica es una medida del límite superior de la cantidad de desorción del hidrógeno a temperatura ambiente.

En el 2000

- Rajalakshmi y col. [33]. Fabricaron electrodos de SWNT, los cuales mostraron una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 2.9 wt%, a una corriente de carga y descarga de 10 mA. El potencial de carga y descarga fue alrededor de -0.8 y -0.6 V versus SCE, respectivamente. Las curvas de equilibrio fueron medidas a una corriente de descarga constante de 10 mA. Observaron que a partir del octavo ciclo los electrodos tenían aproximadamente la misma capacidad electroquímica. También se encontró que la máxima capacidad de absorción ocurre después de 20 ciclos de carga y descarga, permaneciendo constante durante casi 50 ciclos. Por

³³ N. RAJALAKSHMI, K. DHATHATHREYAN, A. GOVINDARAJ, B. SATISHKUMAR. Electrochemical investigation of single – walled carbon nanotubes for hydrogen storage. *Electrochemical: Acta* 45. (2000) pp. 4511 – 4545.

último, en las muestras investigadas por Nützenadel ^[34], se encontró una capacidad electroquímica de almacenamiento de hidrógeno del 0.39 wt%, mientras Rejalakshmi con un contenido del 80% de SWNTs alcanzó una capacidad de almacenamiento del 2.9 wt% la cual es ocho veces mayor que la Nützenadel.

En el 2001

- Kibria y col. ^[35]. En su investigación midieron capacidades de almacenamiento de hidrógeno por medio de la técnica electroquímica en nanotubos de carbón sin dopar y dopados con metales alcalinos (Li, Na y K), por los métodos de deposición química de vapor (CVD), arco descarga (AD) y ablación láser (LA); encontrando que las capacidades de almacenamiento de los nanotubos dopados con litio, crecidos por CVD y AD, fueron seis veces mayores a las de los nanotubos sin dopar (0.6 wt%). Para los nanotubos dopados con litio y crecidos por LA, la capacidad de almacenamiento fue de 2.4 wt%. En los dopajes con electrodos de Na y K crecidos por CVD, no se encontró una mejora notable de la capacidad de almacenamiento comparable con la del litio.

En el 2002

- Jurewicz, y col. ^[36]. Investigaron el almacenamiento reversible de hidrógeno en carbón activado microporoso por electrodescomposición del agua en solución electrolítica KOH 6M, ó H₂SO₄ 1M. Lo más indicativo de la inserción de hidrógeno en el carbón fue una significativa disminución (700 – 1000 mV) del

³⁴ NÜTZENADEL, Ch et al. Electrochemical storage of hydrogen in nanotube materials: electrochemical and solid state, setter 2. (1999) pp. 30 – 32.

³⁵ F. KIBRIA AND M. MRIDHA. Electrochemical hydrogen storage behaviors of CVD, AD and LA grown carbon nanotubes in KOH medium. International J. of Hydrogen Energy. 26. (2001) pp. 823 – 829.

³⁶ K. JUREWICZ, E. FRACKOWIAK, F. BÉGUIN. Electrochemical storage of hydrogen in activated carbons. Fuel Processing Technology. (2002) pp. 415 – 421.

potencial de equilibrio del electrodo después del proceso de carga. En la descarga estimaron que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno ocurrió durante la oxidación del hidrógeno. La capacidad de adsorción de 2 wt% alcanzada en medio alcalino es 4 veces mayor a los valores obtenidos para el mismo material bajo condiciones de presión. Esto fue atribuido a la formación electrolítica del hidrógeno que penetró fácilmente en la porosidad del carbón nanoestructurado. En medio ácido las capacidades de adsorción no excedieron el 1 wt%.

En el 2003

- Shindo y col. ^[10]. Examinaron las propiedades de adsorción/desorción de Hidrogeno en un carbón activado, el cual fue molido mecánicamente en una atmósfera de hidrogeno a temperatura ambiente, encontrando que la concentración de hidrógeno en un carbón activado hidrogenado, incrementa con el aumento del tiempo de molienda hasta 10 horas, luego de las cuales, sólo se observa un pequeño aumento en su concentración. Por último, por medio de la espectrometría de desorción térmica (TDS), se observó un primer pico a 500°C en el cual, el hidrógeno en el carbón activado posiblemente exista como moléculas de hidrógeno debido a los poros destruidos por la molienda mecánica y un segundo pico a 800°C en el cual el hidrogeno puede existir como átomos de hidrógeno.
- Bolívar ^[37]. En su investigación de maestría realizada en la Universidad Industrial de Santander (UIS), mediante técnicas electroquímicas, reportó una capacidad de almacenamiento de hidrógeno en nanofibras de carbón de 759 mAh/g, equivalente a 2.7 wt% para 1% de nanofibras (NF) sustentadas en níquel. Los electrodos utilizados fueron de cobre, PTFE (politetrafluoretileno) y níquel. Las nanofibras de

³⁷ RAFAEL BOLIVAR. Determinación de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en nanofibras de carbón crecidas a partir de hidrocarburos gaseosos. Proyecto de Investigación de Maestría, Universidad Industrial de Santander –UIS- (2003) pp. 101 – 103.

carbón fueron sometidas a tratamientos térmicos con CO₂ y O₂, y a tratamiento químico con HNO₃. Los tratamientos térmicos produjeron la disminución de las propiedades adsorbentes mientras que el tratamiento químico las potencializó. Obtuvo capacidades de almacenamiento variables debido al uso de diferentes matrices, porcentajes de nanofibras, corrientes y tiempos de carga.

En el 2004

- Shindo y col. ^[38]. Investigaron la fisisorción de hidrógeno de carbón activado por molienda mecánica. Usando espectroscopia de desorción térmica (TDS) y el método PCT (presión-composición-temperatura). El TDS mostró que el carbón activado (CA) molido durante 10 horas, empezó a desorber moléculas de hidrógeno a 100°C indicando que estas moléculas son de fácil desorción. Por último se concluyó que las moléculas de hidrógeno atrapadas en el carbón activado molido es fijado por adsorción y probablemente por una interacción diferente a la fisisorción como consecuencia de los poros destruidos por molienda mecánica.
- Ichikawa y col. ^[39]. Investigaron la absorción/desorción de hidrógeno y las características estructurales del grafito mecánicamente molido bajo atmósfera de hidrógeno a presiones de 6 MPa para clarificar los efectos del hidrógeno a presión y catalizadores durante la molienda. Los resultados mostraron la presencia de carburo de hierro (Fe₃C), el cual juega un papel importante como catalizador para la liberación de hidrógeno desde el grafito. Además realizaron TDS en el que se aprecian dos picos, de los cuales el primero que se presenta a bajas temperaturas se asignó a la desorción de átomos de hidrógeno atrapados en algunos defectos entre los planos de grafito y el segundo pico a elevadas temperaturas es debido a átomos

³⁸ K. SHINDO, T. KONDO, M. ARAKAWA, Y. SAKURAI. Hydrogen adsorption / desorption properties of mechanically milled activated carbon. J. of Alloys and Compounds. (2003) pp. 267 – 271.

³⁹ T. ICHIKAWA, D. CHEN, S. ISOBE, E. GOMIBUCHI, H. FUJII. Hydrogen storage properties on mechanically milled graphite. Materials Science & Engineering B. (2004) pp. 138 -142.

atrapados en los bordes de los planos. Por otra parte, se encontró que la concentración de la quimisorción decrece con el incremento de la presión de hidrógeno durante la molienda. De otra manera, la fisisorción de la concentración de hidrógeno en el grafito molido bajo altas presiones de hidrógeno alcanza hasta alrededor de un 0.5 wt %; esta fisisorción podría originarse en la estructura típica de lamella, en la cual existen nanoestructuras de grafito bajo altas presiones de hidrógeno.

- Takagi y col. [26]. Trabajaron la adsorción por medio de isothermas de adsorción y desorción de hidrógeno en varios tipos de materiales carbonáceos nanoestructurados de alta pureza. Demostraron que la cantidad de hidrógeno adsorbido por peso depende del volumen del microporo.

En el 2005

- Shang Li y col. [40]. Analizaron las curvas de descarga de cuatro muestras (Cobre, Nanotubos de Carbón – Cobre, Carbón activado, Carbón Activado – Cobre), encontrando que la mayor capacidad de descarga (510 mAh/g) después de 384 ciclos era la del Carbón Activado–Cobre, lo que implica que la activación de este electrodo es difícil y demorada. Además, se realizaron pruebas de voltametría cíclica, por medio de las cuales se determinó que la adsorción y desorción de Hidrógeno ocurría en la superficie del carbón activado y los sitios activos iban aumentando al incrementar el número de ciclos. Del mismo modo apreciaron que la fuerza cohesiva entre el carbón activado y el hidrógeno es muy débil, por lo que el hidrógeno escapa fácilmente del carbón activado cuando el proceso de carga se

⁴⁰ SHANG LI, WENYU PAN, ZONGQIANG MAO. A comparative study of the electrochemical hydrogen storage properties of activated carbon and well-aligned carbon nanotubes mixed with copper. *International J. of Hydrogen Energy*. (2005) pp. 643 – 648.

detiene, determinando que el mecanismo de almacenamiento electroquímico de Hidrógeno en el electrodo de Carbón activado–Cobre puede ser de adsorción física.

- Welham y col. ^[27]. Demostraron que el grafito molido en presencia de una sustancia más dura da lugar a un aumento substancial de la capacidad de adsorción. Comparado con el grafito molido sin ninguna adición, la muestra molida con alúmina tenía una capacidad 3.7 veces mayor. Este efecto demuestra el aumento de la capacidad de adsorción de los carbones para el uso en el almacenamiento de hidrógeno.
- Terres y col. ^[41]. Demostraron que los carbones nanoporosos esféricos exhiben arreglos periódicos de canales y gran área superficial capaces de almacenar eficientemente H₂ hasta un 2.7 wt% a 77 K, planteando que los materiales de carbón con alta área superficial son los mejores candidatos para una mayor capacidad de almacenamiento basados en las interacciones físicas con H₂.

En el 2006

- Béguin y col. ^[42]. Usaron carbones nanoporosos como electrodo negativo en medio acuoso (KOH) para almacenar hidrógeno por electrodescomposición de agua a presión atmosférica. Estudiaron el estado de almacenamiento electroquímico del hidrógeno en carbones nanoporosos y más específicamente el tipo de interacción hidrógeno-carbón, mediante pruebas galvanostáticas y voltametría cíclica a varias temperaturas, ambas con TPD (desorción a temperaturas programadas) después de la carga galvanostática. El TPD indicó la presencia de hidrógeno y enlaces

⁴¹ E. TERRES, B. PANELLA, T. HAYASHI, Y. KIM, M. ENDO, J. DOMÍNGUEZ, M. HIRSCHER, H. Y M. TERRONES. Chemical Physics Letters. (2005) pp. 363 - 366.

⁴² F. BÉGUIN, M. FRIEBE, K. JUREWICZ, C. VIX-GUTERL, J. DENTZER, E. FRACKOWIAK. State of hydrogen electrochemically stored using nanoporous carbons as negative electrode materials in an aqueous medium. Carbon. (2006) pp. 1 – 7.

químicos. La energía de activación obtenida para la desorción de hidrógeno fue 110 kJ/mol, lo que confirma el débil carácter químico de los enlaces hidrógeno-carbón. Finalmente demostraron que la capacidad de reversibilidad puede ser incrementada por el aumento de la temperatura hasta 60°C durante la reducción electroquímica del agua.

- Simicic y col. ^[43]. Prepararon 4 tipos de aleaciones de Mg₂Ni (Mg₂Ni, Mg₂Ni_{0.75}Cu_{0.25}, Mg₂Ni_{0.6}Cu_{0.4} y Mg₂Ni_{0.75}V_{0.25}), moliendo durante 5 h en un molino planetario de bolas. Este procedimiento para sistemas ternarios condujo a la síntesis directa de aleaciones nanocristalinas A₂B (tamaños de 6 – 10 nm), para luego ser calentadas a 450°C durante 48 h. La parcial sustitución de Cu y V por Ni, incremento la absorción y desorción de hidrógeno a 200°C y mejoró la capacidad de almacenamiento electroquímica y el ciclo de vida a temperatura ambiente.
- X. B. Yu y col. ^[44]. Una aleación de Ti–30V–15Mn–15Cr modificada con nanopartículas de carbón fue sometida a molienda mecánica, evaluando su capacidad de descarga mediante técnicas electroquímicas como voltametría cíclica y pulsos galvanostáticos, alcanzando un 3.5 wt% a una corriente de descarga de 45 mA/g a 353 K en el ciclo inicial, lo cual es debido a la catálisis de las nanopartículas de carbón con la aleación de Ti–30V–15Mn–15Cr libera hidrógeno más fácilmente.
- H. Z. Yan y col. ^[45]. En este trabajo investigaron la influencia de los parámetros de molienda mecánica como modo, velocidad y tiempo de molienda, y las propiedades electroquímicas de las aleaciones de MgNi preparadas por molienda mecánica.

⁴³ M. SIMICIC, MZDUJIC, R. DIMITRIJEVIC, LJ. BUJANOVIC, N. POPOVIC. Journal of Power Sources. (2006) pp. 730 – 734.

⁴⁴ X. B. Yu, T. Dou, Z. Wu¹, B. J. Xia y J. Shen. Electrochemical hydrogen storage in Ti–V-based alloys surface-modified with carbon nanoparticles. Nanotechnology 17 (2006) 268–271 Rep. China.

⁴⁵ H. Z. YAN, F. Q. KONG, W. XIONG, B. Q. LI, J. LIB, M. ZHUA. The influence of ball milling process on formation and electrochemical properties of amorphous MgNi hydrogen storage alloys. Materials Science and Engineering A (2006) 711–716

Obteniéndose una parcial amorfización a través de un producto intermedio (c-) Mg_2Ni con una molienda continua a una determinada velocidad. Para la amorfización completa se necesitó de una molienda intermitente y cierto tiempo, de manera que la fase amorfa fuera fuertemente afectada por la velocidad de molienda. La máxima capacidad electroquímica (1.58 wt%) se encontró para la aleación de MgNi con la estructura casi totalmente amorfa.

En el 2007

- Juan Hu y col. ^[46]. Desarrollaron un nanocomposite de carbón activado y cobre (Cu-AC). Estos nanocomposites fueron preparados mezclando 0.1 g de carbón activado con 20 mL de una solución de etanol que incluía $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y reduciendo los iones de Cu^{2+} con un flujo del 5% H_2 a 350°C durante 6 h. Los diámetros indicados por TEM de las partículas de cobre fueron alrededor de 30 – 60 nm y las capacidades de almacenamiento electroquímico de hidrógeno determinaron una capacidad máxima de descarga de 319.5 mAh/g, la cual corresponde al 1.22 wt% de hidrogeno depositado. Además esta capacidad de hidrogeno depositado es estable debido a que decrece menos del 5% después de 20 ciclos.
- Hsieh y col. ^[47]. Prepararon electrodos de nanotubos de carbón (CNT) con Ni (30-50 nm), los cuales fueron oxidados con acido nítrico. Realizaron medidas de voltametría cíclica en un electrolito 6 M KOH que mostró que la cantidad de adsorción y desorción de hidrogeno aumenta linealmente en función de la carga de

⁴⁶ JUAN HU, QIUMING GAO, YIHUA WU, SHUQING SONG. A novel kind of copper-active carbon nanocomposites with their high hydrogen storage capacities at room temperatura. International Journal of Hydrogen Energy. 2007

⁴⁷ CHIEN-TE HSIEH, YUN-WEN CHOU, JIA-YI LIN. Fabrication and electrochemical activity of Ni-attached carbon nanotube electrodes for hydrogen storage in alkali electrolyte. International Journal of Hydrogen Energy. 2007

Ni, debido a que las partículas de Ni actúan como un sitio de reducción para el almacenamiento de hidrogeno, llevando un mayor pico de corriente específica. El valor estimando de la capacitancia electroquímica para este electrodo fue de 217 F/g.

A continuación se presenta un resumen de algunos investigadores destacados en almacenamiento de hidrógeno en materiales de carbón mediante molienda mecánica y técnicas electroquímicas:

Tabla. 2. Resumen de investigaciones de almacenamiento de hidrogeno mediante técnicas electroquímicas.

REFERENCIA	MATERIAL	CONDICIONES EXPERIMENTALES	H (wt%)	AÑO
Nutzenadel y col.	Polvos de SWNT-Pd (1: 4)	6 M KOH, T = 298 K, 1 atm, $I_{desc}=2.5 - 5 \text{ A g}$	0.39	1999
Qin y col.	MWNT / Ni (1: 10)	6 M KOH, T = 298 K, 1 atm, $I_{desc}=200\text{-}1000 \text{ mA g}$	0.7	2000
Lee y col.	Polvo de CNT/Ni (4: 5)	6 M KOH, T = 298 K, 1 atm, $I_{desc}=0.4 \text{ mA}$	0.34	2000
Rajalakshmi y col.	SWNT / Cu (1: 3)	30 % KOH, T = 298 K, 1 atm, $I_{desc}=10\text{-}100 \text{ mA}$	2.9	2000
Gao col.	Partículas CNT / Ni – P + polvo de Ni (1: 3)	6 N KOH, T = 298 K, 1 atm, $I_{desc}=1000 \text{ mA}$	1.1	2001
Jurewicz y col.	Carbón activado (1200 – 1500 m ² g ⁻¹)	6 M KOH, T = 298 K, 1 atm, $I_{desc}=100 \text{ mA}$	1.5	2001
Kibria, Mridha	NT dopados con Li, Na y K, y sin dopar	6 N KOH, T amb, 1 atm, $I_{desc}=1000 \text{ mA}$	0.1 - 2.4	2001
Youn y col.	CNF/Ni tratado con HNO ₃	6 M KOH, T = 298 K, 1 atm, $I_{desc}=100 \text{ mA}$	0.27	2002
Dai y col.	Polvo de SWNT / Ni (1: 3)	6 M KOH, T = 298 K, 1 atm, $I_{desc}=400 \text{ mA}$	1.2	2002
Jurewicz, Frackowiak, Beguin	Carbón Activado	6 M KOH, T = 298 K, 1 atm, $I_{desc}=100 \text{ mA}$	2.0	2002
Dai y col.	SWNT prensadas en espuma de Ni	6 M KOH, T = 298 K, 1 atm, $I_{desc}=25 \text{ mA}$	1.84	2002
Yan y col.	Partículas CNF / Ni - P (< 76)	6 M KOH, T = 298 K, 1 atm, $I_{desc}=1000 \text{ mA}$	0.30	2003

REFERENCIA	MATERIAL	CONDICIONES EXPERIMENTALES	H (wt%)	AÑO
Skowronski y col.	MWNT (Electroquím.)	18 M H ₂ SO ₄ , 20°C, 1 atm, voltametría cíclica	1.61	2003
Liu y col.	Partículas MWNT / Cu	6 M KOH, T = 298 K, 1 atm, I _{desc} =1500A	6.1	2003
Bolivar	Nanofibras de Carbono	6 M KOH, T amb, 1 atm, I _{desc} = 100 mAg	2.7	2003
Ichikawa, Chen, Isobe, Gomibuchi, Fujii	Grafito	Molienda atm=6 MPa-H,	0.5	2004
Chen y col.	Polvo CNT / Ni (1: 20) polvo CNF / Ni (1: 20)	6 N KOH, T = 298 K, 1 atm, I _{desc} =800 mA	1.0, 0.25	2004
Lombardi y col.	MWNT en HNO ₃	6 M KOH y 0.3 M H ₂ SO ₄ , CV y I _{desc} =20 mA	0.83	2004
Shang Li y col.	NT – Cu	6 M KOH, I _{desc} =50 mA, 1 atm, T amb	1.95	2005
Yu y col.	Carbón-Ti-V	6 M KOH, I _{desc} =45 mA, t _{desc} =17 h, 1 atm, T amb	4	2006
Vix-Guterl y col.	Carbones porosos	6 M KOH, I _{desc} =500 mA, 1 atm, T amb	1.48	2005
Yan y col.	Aleacion Mg-Ni	6 M KOH, I _{desc} =100 mA, 1 atm, T amb	1.58	2006
Hui Fen y col.	MWNT	6 M KOH, t _{car} =6h, I _{desc} =5 mA, E=1.5V	1.76	2007
Juan Hu y col.	Nanocomposite Carbón activado - Cu	6 M KOH, I _{car} = 300mA t _{car} = 6h, I _{desc} =50mA a 0.6V por cada ciclo	1.22	2007
Hsieh y col.	NT – Ni	6 M KOH, rango de potencial de -1.2 a -0.2V, 50mV/s.	Capacitancia 217 F/g	2007

(De la autora)

Seguidamente se presenta un análisis cuantitativo con el fin de complementar el estado del arte de la investigación, tomando como herramienta principal la base de datos de la universidad.

2.1. ANÁLISIS CIENCIOMÉTRICO DE ARTÍCULOS CIENTÍFICOS

La Cienciometría es la encargada de designar aquellos trabajos dedicados al análisis cuantitativo de la actividad científica y técnica (Callon y otros, 1993). Esta disciplina se ha dedicado exclusivamente al análisis de los documentos redactados por los investigadores y los técnicos (artículos técnicos y patentes), teniendo por objeto el estudio de los aspectos cuantitativos de la creación, difusión y utilización de la información científica y técnica y por objetivo la comprensión de los mecanismos de la investigación como actividad social" (Brookes, 1987)^[48].

En la Cienciometría parte de la premisa de que los resultados de las investigaciones (tanto básicas como aplicadas) se plasman en forma escrita a través de artículos de revistas, memorias de patentes, actas de congresos y otras comunicaciones públicas en el ámbito de la ciencia y la tecnología. El progreso científico y técnico queda registrado en escritos. El análisis de esta documentación escrita permitirá, pues, descubrir sus características y su evolución.

A continuación se muestra un análisis cuantitativo de la actividad científica y técnica realizado a partir de bases de datos como Science Citation Index (SCI), Compendex, Science Direct, Scopus, Wilson Web, Web of Science; Internet, herramientas informáticas y patentes.

Este análisis fue realizado durante el periodo de ejecución del proyecto, pero la fecha de tabulación de los datos fue el 8 de enero de 2007 mientras que los años de publicación de los artículos tomados en cuenta se encuentran comprendidos entre el año 2000 y 2007, contando con un total de 825 publicaciones referentes a almacenamiento de hidrógeno mediante técnicas electroquímicas.

⁴⁸ P. Escorsa y col. De la vigilancia tecnológica a la inteligencia competitiva. Prentice Hall. Capítulo 4. (2001)

2.1.1. Síntesis de investigadores según el número de publicaciones. Este estudio se inició buscando los autores que poseen el mayor número de artículos publicados, encontrando un total de 1504 autores de los cuales a continuación se muestran los principales 25 (ver la tabla 3).

Tabla 3. Investigadores según el número de publicaciones

AUTOR	NUM. PUBLICACIONES	% DE 825
LEI, YQ	89	10.7879%
WANG, QD	80	9.6970%
PAN, HG	67	8.1212%
CHEN, LX	48	5.8182%
GAO, MX	46	5.5758%
LIU, YF	43	5.2121%
WANG, XL	36	4.3636%
LI, R	33	4.0000%
ZHU, YF	32	3.8788%
CHEN, CP	30	3.6364%
YUAN, HT	30	3.6364%
ZHANG, YH	30	3.6364%
DONG, XP	25	3.0303%
ZHAO, MS	24	2.9091%
WANG, GQ	23	2.7879%
GAO, XP	21	2.5455%
GUO, SH	21	2.5455%
LU, GL	21	2.5455%
ZHANG, Y	19	2.3030%
PERCHERON- GUEGAN, A	18	2.1818%
WANG, YJ	17	2.0606%
CHAI, YJ	16	1.9394%
WU, F	16	1.9394%
LIU, YN	15	1.8182%
ZHANG, XB	15	1.8182%

(De la autora)

2.1.2. Síntesis de países en donde se realiza este tipo de investigación. En las 825 publicaciones consultadas, se halló la participación de 41 países, de los cuales la República China cuenta con el 56% de las publicaciones, encontrando también la contribución de países suramericanos como es el caso e Brasil con 12 publicaciones (1.45%) y Argentina con 6 publicaciones (equivalentes al 0.42%), lo cual fue representado gráficamente en un diagrama de barras horizontal (ver fig. 9):

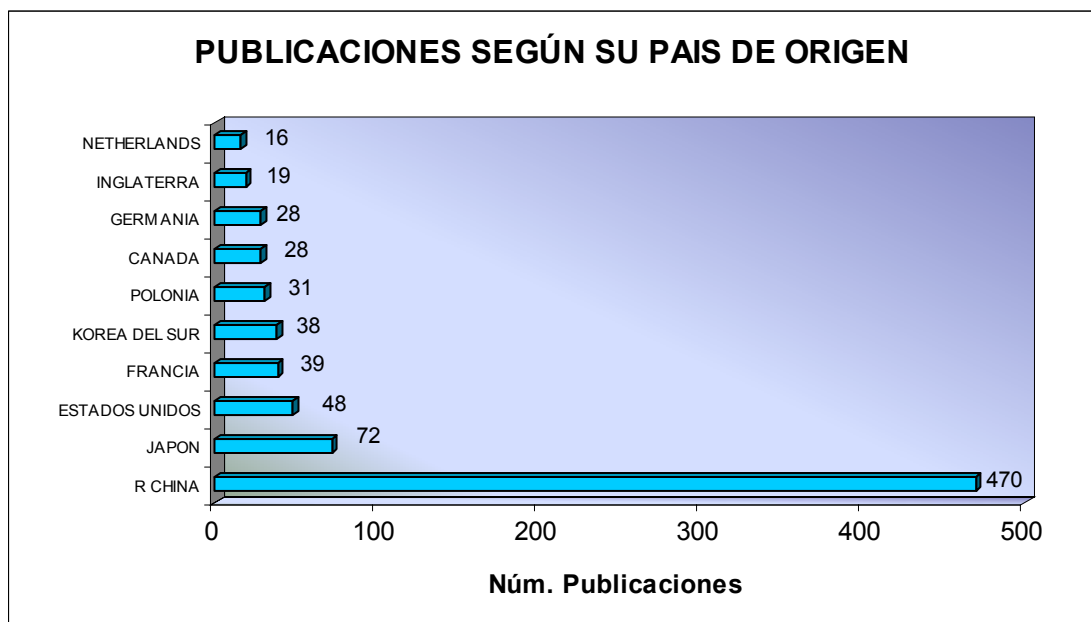


Figura 9. Representación gráfica del número de publicaciones por país de origen.
(De la autora)

2.1.3. Síntesis de las publicaciones realizadas entre los años 2000 y 2007 en cuanto a la investigación del almacenamiento de hidrógeno mediante técnicas electroquímicas según el número de publicaciones. Para este ítem, se clasificaron las publicaciones según su año de divulgación para así poder apreciar el año en el cual se ha realizado el mayor número de investigaciones. De lo anterior, se llegó a la conclusión de que el 2006 fue el año más productivo en cuanto a publicaciones, lo que indica que el tema del almacenamiento de hidrógeno es un tema que ha venido

cobrando importancia a través de los años (fig. 10), aunque cabe resaltar que a pesar de que sólo han transcurrido 8 días del año 2007 ya son apreciables las publicaciones, pero su comparación con los demás años no sería representativa.

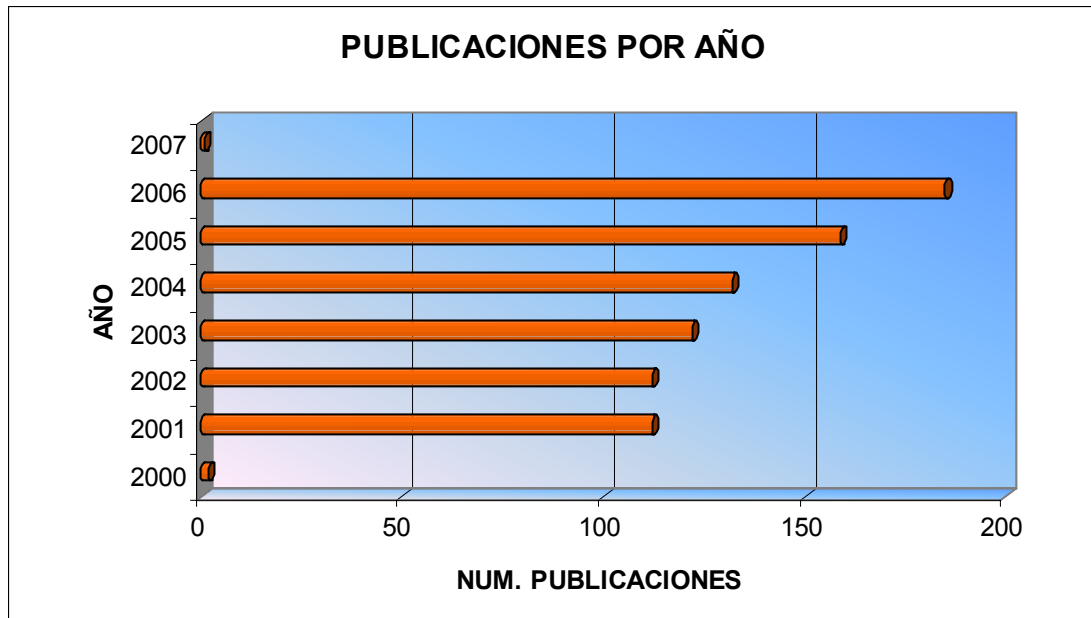


Figura 10. Cantidad de publicaciones realizadas por años (2000-2007).
(De la autora)

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Esta fase del proyecto se realizó teniendo en cuenta varias etapas que van desde la fabricación del electrodo de trabajo hasta la aplicación de técnicas electroquímicas para la determinación de las variables cinéticas. En la figura 11, se muestra el diagrama de flujo utilizado para el desarrollo experimental del proyecto:

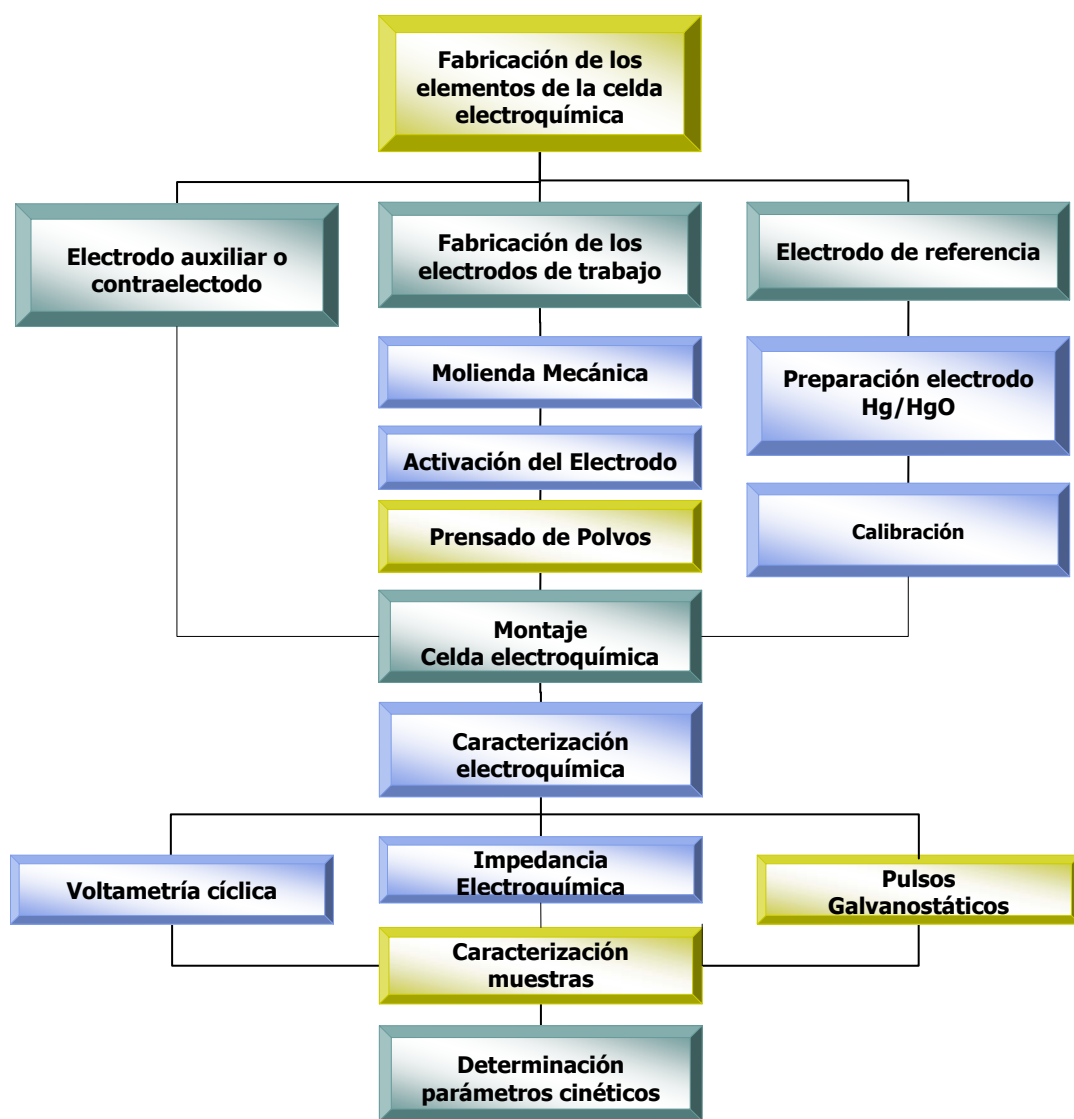


Fig. 11. Diagrama del desarrollo experimental. (De la autora)

Debido a que la evaluación del almacenamiento de hidrogeno se realizó empleando técnicas electroquímicas, fue necesario contar con los correspondientes electrodos de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo o electrodo auxiliar y un electrolito, se vio la necesidad de fabricar el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia utilizando la siguiente metodología experimental.

3.1. FABRICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO

3.1.1. Selección de la Materia Prima

Teniendo en cuenta que las últimas investigaciones sobre almacenamiento de hidrógeno apuntan hacia los materiales carbonáceos de alta área superficial [10, 26, 27, 48, 50], en la presente investigación se partió de un carbón antracítico para luego activarlo y aumentar su área superficial. El carbón utilizado es proveniente del Páramo del Almorzadero, del municipio de Cerrito Santander, el cual fue reducido hasta una granulometría entre 200 y 500 μm en una trituradora de mandíbulas.

Para el análisis de este carbón antracítico se tomó como base el análisis próximo establecido en las normas ASTM para la evaluación de carbones, analizando el contenido de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo, cuyos resultados son mostrados en la tabla 4 y corroboran que efectivamente el carbón de este estudio es una antracita.

3.1.2. Activación del Carbón Antracítico

La activación es básicamente el desarrollo de poros en un material, y para ello se han desarrollado varios métodos de activación según el tipo de carbón y su aplicación; entre

estos métodos se encuentra la activación física con gas (Ejm. CO₂ y el vapor de agua) ó activación termocatalítica, cuya finalidad es aumentar la porosidad y a su vez el área superficial o superficie específica del carbón, por medio de procesos catalíticos sobre la superficie de este a una temperatura lo suficientemente alta para eliminar la mayor parte de los constituyentes volátiles y parte de los átomos de carbono ^[49].

Tabla 4. Análisis próximo del carbón antracítico.

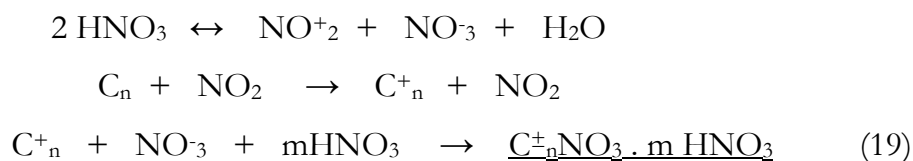
ANALISIS DEL CARBON	PORCENTAJE (%)	NORMAS
Humedad	1,41	ASTM D3301-02
Cenizas	5,97	ASTM D3174-00 – ISO 1171
Materia volátil	4.15	ASTM D3175-01 – ISO 562
Carbono fijo	89,46	ASTM D5373-93
Poder calorífico BTU/lb	15.550,03	ASTM D5865-02 – ISO 1928

(De la autora)

A pesar de que el método de activación con CO₂, es el más empleado para la activación de carbones antracíticos, algunos autores han demostrado que la oxidación de la antracita antes de la activación física es una etapa muy importante para obtener un buen material adsorbente. Esta oxidación se puede realizar con ácidos para promover una modificación química que incremente la reactividad de la superficie externa del carbón y para permitir la facilidad de acceso a su superficie interna, logrando impartir hidrofilidad a la superficie del carbón y una gran capacidad selectiva de intercambiar iones. Además, esta etapa promueve la formación de grupos carboxílicos en la superficie del carbón, produciendo una superficie catiónica que presenta afinidad

⁴⁹ ODENAS, LOZANO, CAZORLA, LINARES; Preparation of activated carbons from Spanish anthracite; Carbon 39, 2001, 751–759

aniónica. En otras palabras, la oxidación del carbón con ácidos modifica sus propiedades de textura, fijando grupos oxigenados que contienen fundamentalmente enlaces dobles C=O y enlaces simples C-O. Lyubchik y col.^[50] experimentaron el pre-tratamiento con ácido nítrico de la antracita y encontraron que se presentan las siguientes reacciones:



Bajo ciertas condiciones, el grafito de la antracita se transforma en el producto indicado en la reacción 19 y luego con la adición de un flujo de CO₂ a temperaturas mayores de 950 °C y largos tiempos de activación ^[51], se consigue la activación del física del carbón al mismo tiempo que la emanación de CO, la cual fue anulada mediante la inclusión de una lechada de NaOH.

Los materiales carbonizados en esta activación contienen láminas muy pequeñas semejantes al grafito, llamados planos basales. Cada lámina está compuesta por átomos de carbono de cadenas aromáticas y grupos funcionales. Debido a muchos factores, los planos en el material carbonizado muestran diferente reactividad hacia la reacción de gasificación y algunas láminas son removidas o exfoliadas y otras no, formando así una estructura porosa ^[51].

3.1.2.1. Tratamiento de Activación Química. Debido a que el tratamiento de activación química involucra el manejo de ácidos como el ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico, el proceso de activación química fue realizado sólo al carbón

⁵⁰ LYUBCHIK, R. BENOIT, F. BEGUIN; Influence of chemical modification of anthracite on the porosity; Carbon 40 2002, 1287–1294

⁵¹ MAROTO, ZHONG, ZHANG. CO₂ capture by activated and impregnated anthracites. Fuel Processing Technology. 2005.

antracítico antes de la molienda, para así evitar que los metales agregados en forma de polvo sufrieran alguna modificación, asegurando así el contenido de estos en el composite obtenido.

La activación química consistió en un tratamiento con ácido fluorhídrico al 53% en una proporción de 2 mL g⁻¹ de antracita durante 24 horas a 25°C, posteriormente se trató con ácido clorhídrico al 37% en una proporción de 3 mL g⁻¹ de antracita durante 12 horas a 25°C con el propósito de desmineralizar el carbón. A continuación el carbón fue tratado con ácido nítrico analítico en una proporción de 10 mL g⁻¹ de antracita durante 1,5 horas a 105°C con el fin de oxidar la superficie del carbón. Luego el carbón fue lavado y secado en una mufla a 120°C durante 12 horas.

3.1.3. Composición de las muestras

En los últimos años se han venido realizando investigaciones sobre el efecto catalizador de algunos metales como Cu, Mg, Fe, Ti, Ni entre otros^[52, 53, 54, 55], pero en la bibliografía consultada durante el desarrollo de la investigación no se encontró ninguna mezcla entre el Cu y el Ni pero si otras donde sólo uno de ellos estaba mezclado con otros metales obteniendo buenas características para el almacenamiento de hidrógeno, por tal motivo se decidió tomar estos dos metales para analizar su efecto mediante la variación de la cantidad de cada uno de ellos en las muestras.

⁵² H. YE, H. ZHANG, J. CHENG, T. HUANG. Effect of Ni content on the structure, thermodynamic and electrochemical properties of the non-stoichiometric hydrogen storage alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 308. 2000. pp. 163–171

⁵³ M. SONG, I KWON, S. KWONA, C. PARK, H. PARK, J. BAE. Preparation of hydrogen-storage alloy Mg–10 wt% Fe₂O₃ under various milling conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 31. 2006. pp. 43 – 47.

⁵⁴ J. BYSTRZYCKI, T. CZUJKO, R.A. VARIN. Processing by controlled mechanical milling of nanocomposite powders Mg + X (X = Co, Cr, Mo, V, Y, Zr) and their hydrogenation properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 404–406. 2005. pp. 507–510.

⁵⁵ Y. LI, X. ZHANG, X. TAO, J. XU, W. HUANG, J. LUO. Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst. *Carbon*. 43- 2. 2005. pp. 295–301.

Para la conformación de electrodos se contó con el carbón antracítico previamente activado químicamente, y con polvos de Ni de 75 μm del 99.9% de pureza y polvos de Cobre de 75 μm con una pureza del 99.9%, suministrados por la empresa Electromanufacturas S.A., definiéndose cuatro muestras para la experimentación con variación de los contenidos de polvos de Cu y Ni, de la siguiente manera:

MUESTRA 1:	100% Carbón Antracítico
MUESTRA 2:	90% Carbón Antracítico – 5% Ni - 5% Cu
MUESTRA 3:	90% Carbón Antracítico – 3% Cu - 7% Ni
MUESTRA 4:	90% Carbón Antracítico – 7% Ni - 3% Cu

3.1.4. Molienda Mecánica

La aleación mecánica (AM) o molienda mecánica (MM), es un proceso innovador, en el cual las partículas metálicas son aplastadas, soldadas en frío, fracturadas y otra vez soldadas ^[56], dando lugar a nuevas microestructuras con mejores propiedades ^[57].

La MM es un proceso complejo y de ahí que involucra un número de variables para su optimización y para alcanzar el producto deseado. Algunos de los parámetros más importantes que tienen efecto en la constitución final de los polvos son:

Tipo de Molino

Contenedor

Velocidad de molienda

Tiempo de molienda

⁵⁶ C. SURYANARAYANA. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science. 46. 2001. <http://elsevier.Com/locate/pmatsci.htm>

⁵⁷ A. AMERIO, J. LONGA, E. RODRÍGUEZ, F. ARENAS, M. GARCÍA, L. HERNÁNDEZ. Obtención mediante aleación mecánica de la aleación nanocristalina Ti 48Al 2Nb. Revista de la Facultad de Ingeniería de la U.C.V., Vol. 18, N°3, pp.23 - 31, 2003

Tipo, tamaño y distribución de tamaños de los medios de molienda

Relación peso de bola / polvos

Atmósfera de molienda

El tipo de molino utilizado en este proyecto fue un Attritor, el cual es un molino de bolas con capacidad de desarrollar altas energías y consiste en un recipiente o tambor vertical con un eje central en su interior que contiene una serie de impulsores que se encuentran en ángulos rectos y opuestos unos con otros. Al ser llenado de pequeñas bolas de acero (medios moledores) y puesto en funcionamiento el motor eléctrico mueve los impulsores con su eje (fig. 12), agitando las bolas de acero y causando continuos impactos entre ellas, entre las bolas y las paredes del recipiente y entre el eje impulsor y las bolas, llevando a la reducción de tamaño de los polvos. A medida que se aumenta la velocidad de rotación, se aumenta la velocidad de molienda y la fuerza centrífuga que actúa sobre los medios moledores excede la fuerza de gravedad (fig. 13 (b)).

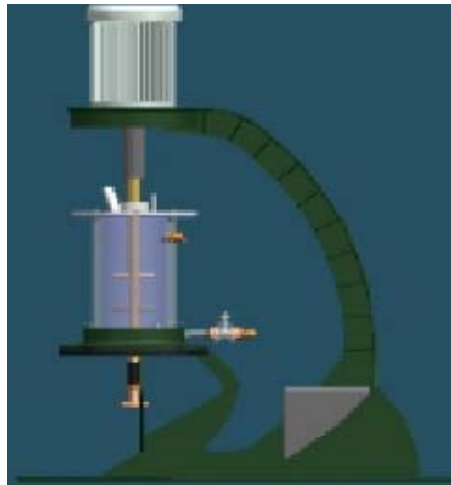


Figura 12. Molino Attritor.
(*www.balaz@saske.sk*)

Los polvos a ser molidos se depositan en un tanque estático junto con los elementos de molienda. Esta mezcla es luego agitada por un eje con brazos, rotando a velocidades cercanas a 250 rpm (fig. 13(a)); esto causa que los medios moledores produzcan efectos cizallantes y fuerzas de impacto sobre el material. Los molinos Attritor de laboratorio, trabajan a velocidades 10 veces mayores que los molinos de bolas convencionales.

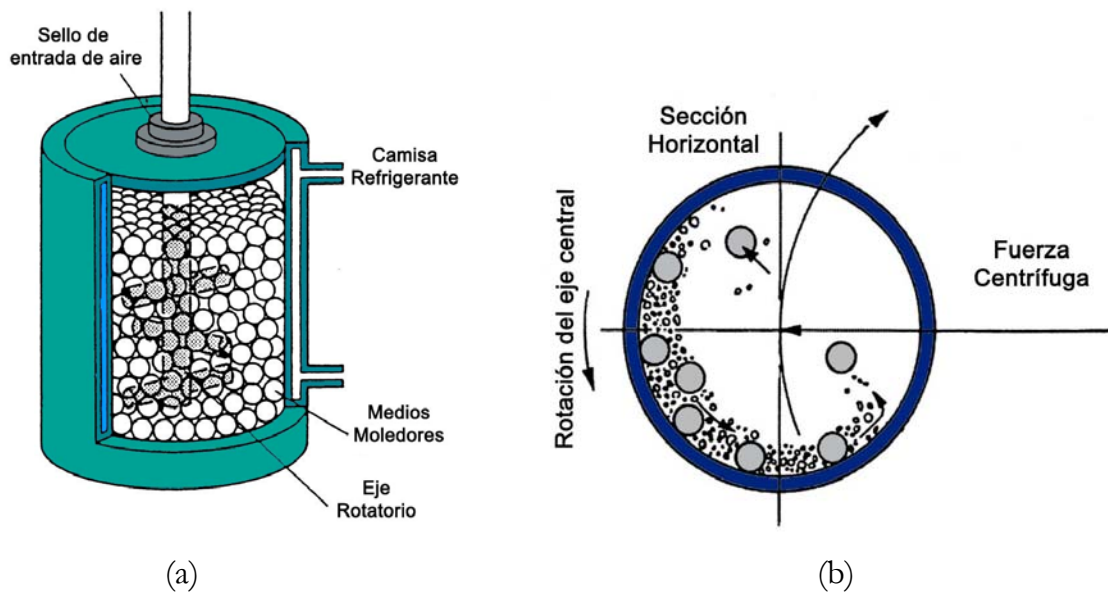


Figura 13. (a) Distribución de los medios moledores y los brazos impulsores del eje central. (b) Esquema del movimiento de los medios moledores dentro del molino Attritor.
(C. Suryanarayana)

Para el caso de nuestra investigación, se pesaron en una balanza electrónica que posee un margen de error de 0.1 mg, muestras de aproximadamente 200 gramos de cada muestra de material previamente mezclado (carbón antracítico – polvo de Ni – polvo de Cu). Este precursor fue sometido a molienda mecánica a temperatura ambiente durante 20 horas (realizando una parada pasadas 10 horas para observar la homogenización del material), en atmósfera de hexano para reducir la contaminación de los polvos y a una velocidad de rotación de 10 Hz, lo que equivale a 276.67 rpm.

Se trabajó con una relación en peso de los medios moledores:muestra de 40:17, es decir un peso de medios moledores de 485.13 g y 206.18 g de muestra; por otra parte, también se utilizaron dos diámetros diferentes de medios de molienda: 1/4" y 3/16" en una relación en peso de 70:30. Estas bolas de molienda fueron de acero inoxidable.

Posteriormente, las muestras obtenidas por medio de la molienda de alta energía fueron observadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), apreciándose tamaños inferiores a 10 μm (fig. 14).

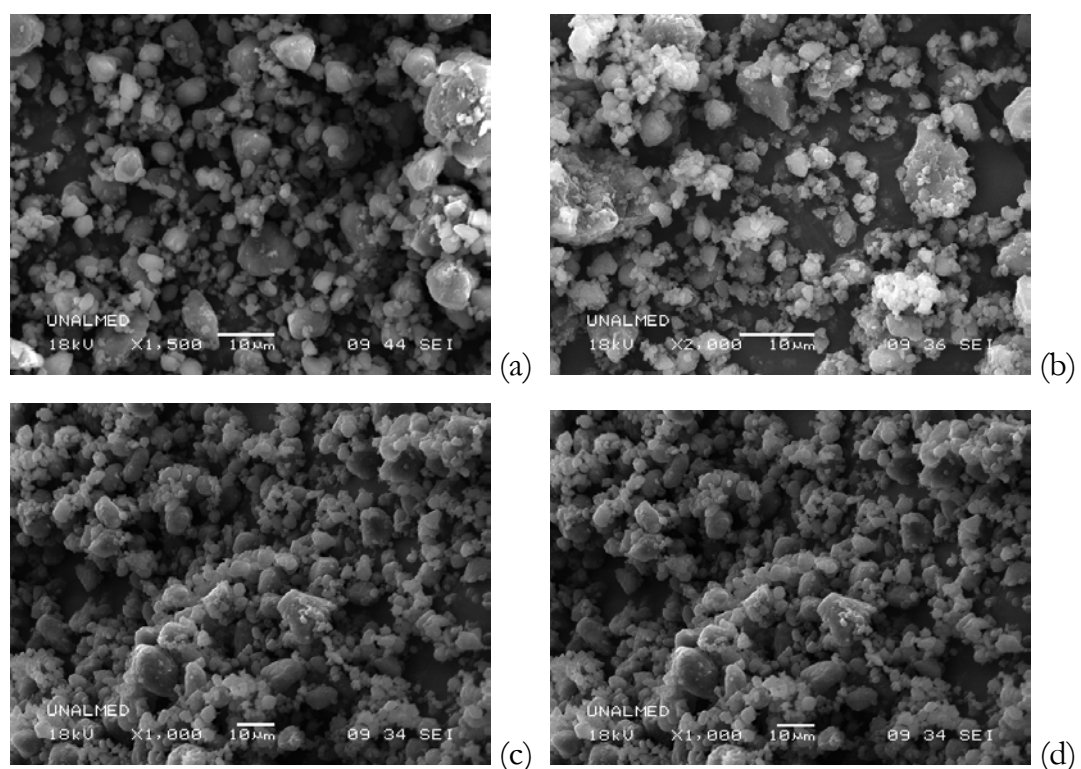


Figura 14. Micrografías después de 20 horas de molienda: a) carbón activado, b) carbón-5% Ni-5% Cu, c) carbón-7% Ni-3% Cu, y d) carbón-3% Ni-7% Cu
(De la autora)

A continuación se presenta en la tabla 5 el análisis elemental realizado por medio de espectrometría de energía dispersa (EDS).

Tabla 5. Análisis Elemental

	Elemento	% Peso
Carbón - 5%Ni - 5%Cu	C	71.19
	O	18.34
	Fe	1.07
	Ni	4.71
	Cu	4.69
Carbón - 7%Ni - 3%Cu	C	78.66
	O	10.50
	Fe	1.39
	Ni	6.60
	Cu	2.85
Carbón - 3%Ni - 7%Cu	C	64.69
	O	21.47
	S	0.70
	Fe	3.96
	Ni	2.67
	Cu	6.51
Carbón Activado		
	C	78.20
	O	21.13
	Fe	0.67

(De la autora)

3.1.5. Prensado de los Polvos

Posteriormente, para la construcción del electrodo de trabajo fue necesario compactar la muestra en una prensa hidráulica, para lo cual se diseñó un sistema de compresión (matriz – punzón) ver fig. 15. Este sistema fue elaborado a partir de un acero D2 y D6 que se trató térmicamente con el propósito de obtener una resistencia a la tracción mínima de 71 kg/mm².



Figura 15. Sistema Matriz – Punzón. *(De la autora)*

Inicialmente se realizaron varias pruebas de compactación variando la cantidad de material (3, 3.5, 3.8, 4.0 y 4.2 gramos) y el tonelaje de compactación (2, 2.5, 3, 3.5, 4 ton), logrando las mejores condiciones de superficie, aspecto físico, estabilidad y resistencia durante su manipulación para electrodos prensados con 3.5 ton y entre 3.8 – 4.0 gramos de material, obteniendo un electrodo con un área de 1.13 cm^2 (ver fig. 16).



Figura 16. Electrodos de trabajo obtenidos después de la compactación. *(De la autora)*

3.1.6. Activación Física

Una vez las muestras salían del proceso de molienda, se realizaba el proceso de activación física para luego proceder a compactar las muestras; pero al momento de compactar se llegaban a aplicar cargas de hasta 16 ton y no se conseguía la compactación de la muestra mientras que el sistema matriz-punzón sufría averías, razón por la cual se decidió primero realizar la compactación para luego activar las probetas,

teniendo un especial cuidado y control con la temperatura y el tiempo del proceso para que las probetas no sufrieran ningún daño (desmoronamiento), además realizar la activación física después de la compactación ayudó a impedir que se llegaran a taponar los poros superficiales.

Para la activación física de la antracita, se adoptó la técnica llamada, *pirólisis rápida* o pirólisis catalítica con CO₂. Se utilizó un horno de zonas con un compartimiento para muestras tubular de acero inoxidable y resistente a altas temperaturas (fig. 17), empleándose en su interior un revestimiento refractario.



Figura 17. Horno Horizontal utilizado para la activación física. *(De la autora)*

Calibración del horno: Antes de iniciar el proceso de activación física fue necesario realizar una calibración del horno, haciéndolo llegar a una temperatura dada, en nuestro caso de 600 °C, y registrando la variación de la temperatura a lo largo del horno; encontrando una gran variación de temperatura: 20.4 °C/cm en la zona de mayor variación y 0.8 °C/cm en la zona de menor variación (fig. 18). Fue así como se optó por trabajar en la zona comprendida entre los 20 y 30 cm del extremo, pues era la que aseguraba la menor variación posible de temperatura (máximo 1 °C).

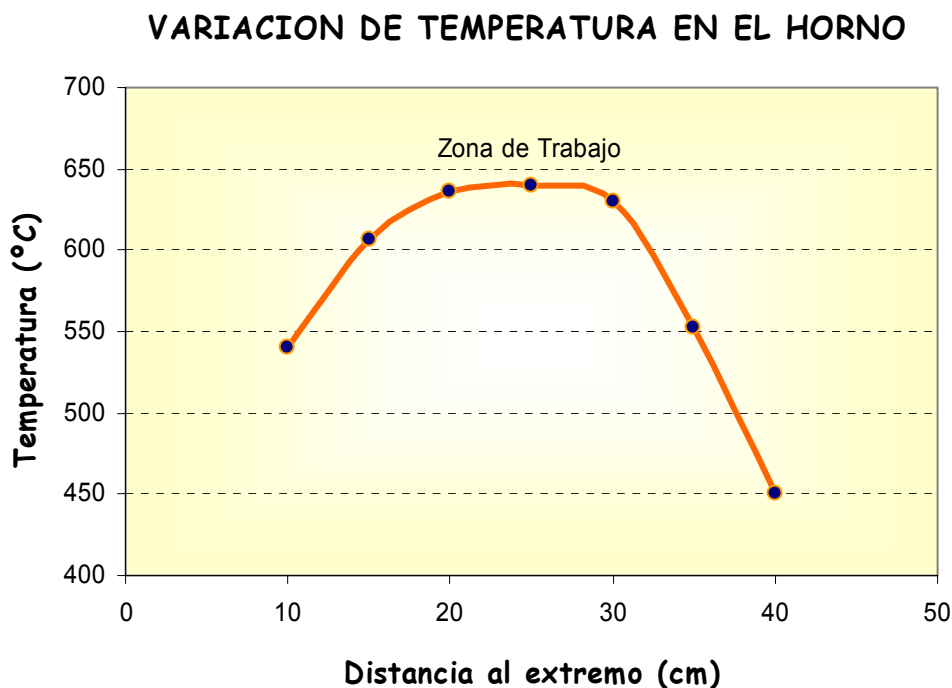


Figura 18. Variación de la temperatura con la distancia. *(De la autora)*

Los polvos ya aleados, fueron introducidos en este horno en recipientes refractarios aumentando la temperatura a una razón de $10^{\circ}/\text{min.}$, hasta alcanzar los 900°C , momento en el cual se adicionó un flujo de CO_2 manteniéndolo constante a $150 \text{ mL}/\text{min}$ durante 2 horas a esta temperatura. Además se utilizó Nitrógeno gaseoso antes y después de la aplicación de CO_2 a un flujo de $150 \text{ mL}/\text{min}$. De otra manera, fue necesario preparar una lechada de NaOH para neutralizar la emisión de CO del horno.

Para concluir la parte de la elaboración del electrodo de trabajo se realizó una microscopía electrónica de barrido (SEM), para observar las características adquiridas (fig. 19).

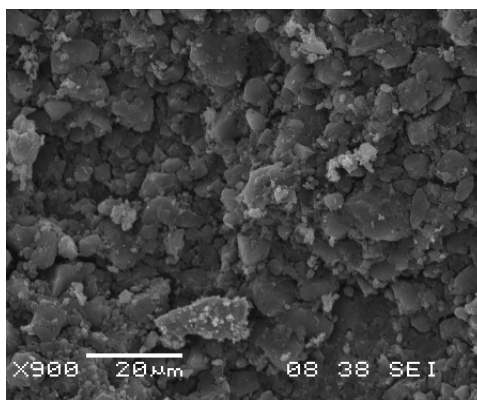


Figura 19. Micrografía después de 20 horas de molienda, activación química, compactación y activación física del la muestra de carbón - 7% Ni - 3% Cu.
(De la autora)

3.1.7. Determinación del Grado de Porosidad

Para evaluar el área superficial, el área superficial específica y el tamaño promedio de poro, se utilizó el equipo analizador de adsorción/desorción de gases NOVA 1200 versión 4.01 que se encuentra en el laboratorio de catálisis de la sede de Guatiguará de la UIS, el cual mediante la absorción de Nitrógeno líquido a 77 K, involucra 7 métodos diferentes como BET (multi-point and single point), STSA, BHJ (distribución de poros) y volumen total de poro, entre otros, para poder llevar a cabo esta determinación. Uno de estos métodos es el de Brunauer-Emmett-Teller (BET), cuya idea central es que conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. A continuación en la tabla 6, se presentan los datos obtenidos mediante la utilización de este equipo.

Tabla 6. Resultados obtenidos de las pruebas de adsorción/desorción realizadas en el equipo NOVA 1200

	MUESTRA 1 Carbón– 5%Ni–5%Cu	MUESTRA 2 Carbón– 7%Ni–3%Cu	MUESTRA 3 Carbón– 3%Ni–7%Cu	Carbón sin Activar
Area Superficial (m²/g)	107.6415	122.0049	115.1635	1.1213
Area Especifica Superficial (m²/g)	495.9658	564.3152	546.6162	5.1130
Radio Promedio de poro (Å)	11.843	10.019	10.501	2.645
Volumen total de poros (cc/g)	215.524 e-3	282.707 e-3	246.571 e-3	0.676 e-3
Error Relativo	0.055128	0.053253	0.050088	0.6816

(De la autora)

Los resultados presentados en la tabla 6, involucran la utilización de ecuaciones como la de BET:

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (20)$$

en la cual W es el peso del gas adsorbido a una presión relativa P/P₀ y W_m es el peso del adsorbato correspondiente a una monocapa de la superficie cubierta, C es la constante BET que está relacionada con la energía de adsorción en la primera capa y consecuentemente este valor es una indicación de la magnitud de las interacciones adsorbente/adsorbato.

El peso de la monocapa del adsorbato W_m puede ser obtenido a partir de la pendiente *s* y el intercepto *i* de la grafica BET y a partir de las siguientes ecuaciones:

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (21)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (22)$$

El segundo paso es la aplicación del método BET en el cálculo del área superficial. Esto requiere el conocimiento del área molecular de la sección transversal de la molécula del adsorbato A_{cs} , entonces el área total superficial S_t de la muestra puede ser expresada como:

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (23)$$

A continuación en las figuras 20 a 22, se presentan las curvas de adsorción/desorción obtenidas para las tres muestras con adición de catalizadores.

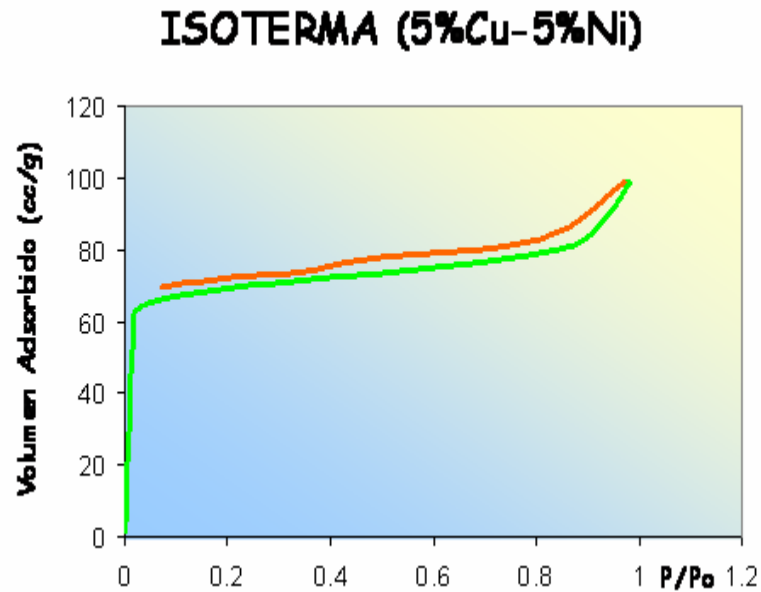


Figura 20. Isotherma de adsorción/desorción de la muestra de carbón-5% Cu-5% Ni
(De la autora)

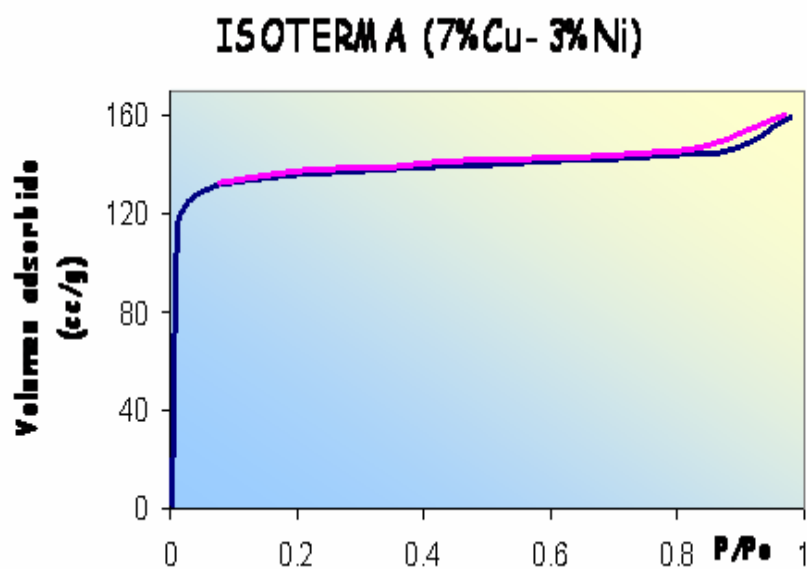


Figura 21. Isotherma de adsorción/desorción de la muestra de carbón-7% Cu-3% Ni
(De la autora)

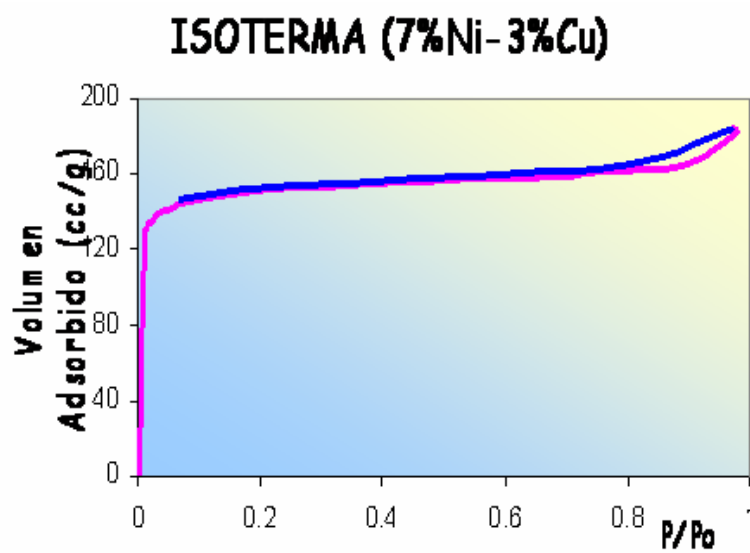


Figura 22. Isotherma de adsorción/desorción de la muestra de carbón-3% Cu -7% Ni
(De la autora)

Las gráficas anteriores se asemejan a las isothermas tipo I o isothermas de Langmuir, las cuales son exhibidas por sólidos microporosos con tamaños de poros inferiores a 2 nm.

3.2. FABRICACION DEL ELECTRODO DE REFERENCIA

Para obtener mediciones analíticas válidas de las técnicas electroquímicas en una celda, el electrodo de referencia deberá poseer un potencial constante y además no sufrir cambios entre experimentos, de manera que cualquier cambio en el potencial del sistema se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado Electrodo de Trabajo [58].

Hace varios años se le atribuyó al electrodo de hidrógeno el valor de cero, de esta manera, el estándar para todo electrodo de referencia es el electrodo de hidrógeno, sin embargo, las dificultades operativas que se presentan en el manejo de este electrodo han dado lugar a la utilización de otros electrodos de referencia (ER), que deben reunir determinadas condiciones.

Un electrodo de referencia ideal debe cumplir con los siguientes requisitos:

- (1) Ser reversible y obedecer a la ecuación de Nernst,
- (2) Presentar un potencial constante en el tiempo,
- (3) Retornar a su potencial original después de haber estado sometido a corrientes pequeñas, y
- (4) Presentar poca histéresis con ciclos de temperatura.

Aunque ningún electrodo de referencia satisface completamente estas características, varios de ellos están relativamente cerca.

En experimentos potenciostáticos, el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia es controlado por un potenciostato y como el potencial se mantiene fijo, cualquier cambio en el potencial aplicado aparece directamente a través

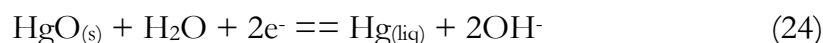
⁵⁸ E. P. SERJEANT. Potentiometry and Potentiometric Titrations. New York: Wiley, (1984)

del electrodo de trabajo y la solución de la interfase; esto se manifiesta cuando el electrodo de referencia (ER) entra en contacto con el electrolito a través del luggin. Esta unión líquida permite un pequeño y constante flujo del ER a la muestra, apareciendo un potencial, el cual se origina por las diferentes movilidades de los aniones y cationes. Si los aniones y cationes del ER tienen distintas movilidades, se difunden a diferentes velocidades a través del luggin; esto produce una separación de carga local y por tanto una diferencia de potencial.

En la práctica los sistemas de referencia más usados en soluciones acuosas son el electrodo de Calomel saturado (SCE), el de Ag/AgCl₂ y el de Hg/HgSO₄.

Para la selección del ER se tiene que tener en cuenta la composición de la solución de llenado, y la del metal del electrodo, ya que las dos son las encargadas de controlar el valor del potencial.

En nuestra investigación, debido a que la solución utilizada como solución de llenado y como electrolito en las pruebas electroquímicas es KOH 6M, la cual es una solución altamente alcalina, el único electrodo de referencia capaz de proporcionar la estabilidad necesaria es el electrodo de mercurio – óxido de mercurio (Hg / HgO)^[59]. Para este ER se utiliza generalmente el potencial de la reacción mercurio / óxido de mercurio en equilibrio, el cual depende fuertemente de la concentración de la solución de llenado (ver tabla 5) y cuyos valores pueden convertirse o compararse respecto al potencial del electrodo estándar de hidrógeno o respecto a cualquier otro electrodo estándar de referencia.



⁵⁹ ALS JAPAN INC. Electrochemical electrodes & accessories. http://www.als.jp/als_electrode/reference_electrode.html

Tabla 7. Potenciales Estándar del Electrodo de Referencia Hg/HgO

ELECTRODO DE REFERENCIA	Potencial a 25°C	
	vs. NHE	vs. SCE
Hg/HgO, NaOH (0.1 <i>F</i>) ⁶⁰	0.165	-0.076
Hg/HgO, NaOH (1 <i>F</i>) ⁹	0.140	-0.101
Hg/HgO, KOH (20%) ⁶¹	0.098	---

Por otra parte, debido a que este electrodo no se puede adquirir fácilmente en el mercado, se vio la necesidad de construirlo. Su fabricación no requiere de precauciones especiales si se cuenta con reactivos puros y consiste básicamente en colocar dentro de un tubo de vidrio con una salida lateral que termina en un capilar, una solución de mercurio bi o tridestilado, sobre el cual se vierte una suspensión de óxido de mercurio rojo o amarillo y se completa con KOH hasta por encima del Luggin del electrodo, ver fig. 23. Además de esto es necesario colocar un alambre de platino que entre en contacto con el mercurio metálico, para proporcionar el contacto eléctrico entre el equipo y el electrodo de referencia y se puede medir el potencial. Esta medida de potencial se hace por la interfase Hg/HgO, de aquí la importancia de la pureza de los reactivos para así evitar que las impurezas se disuelvan en el KOH o se amalgamen y cambien el potencial de referencia.

⁶⁰ L MEITES. Handbook of Analytical Chemistry, ed., McGraw Hill, NY (1963). See Sect 5.

⁶¹ <http://www.koslow.com/meroxide.html>

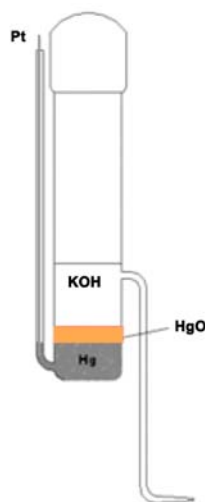


Figura 23. Electrodo de referencia Hg / HgO. *(Modificada a partir C. Hormiga y col.)*

4.2.1. Calibración del electrodo de referencia. Para conocer la confiabilidad del electrodo de referencia, se siguió el método de calibración desarrollado en el trabajo de investigación de Becerra y col. [57], en el cual, para garantizar que los electrodos de Hg/HgO funcionaran adecuadamente como electrodos de referencia, se le realizaron medidas de diferencia de potencial respecto a otro electrodo de referencia estándar, en este caso Plata / Cloruro de Plata (Ag/AgCl) tal como se ilustra en la fig. 24.

Para estas mediciones se construyeron tres electrodos de referencia de Hg/HgO a los cuales se les tomaron las medidas de potencial en un electrolito de KOH 6M y los valores reportados fueron: 154.6 mV, 153.8 mV, 154.3 mV con respecto a un electrodo de Ag/AgCl de KCl. Al comparar los resultados obtenidos con el valor teórico que es de 142 mV vs Ag/AgCl (equivalente a 52 mV vs NHE [42], calculado a partir de la ecuación de Nernst teniendo en cuenta las condiciones de concentración de cada electrodo), se encontró que los resultados tenían valores muy cercanos.

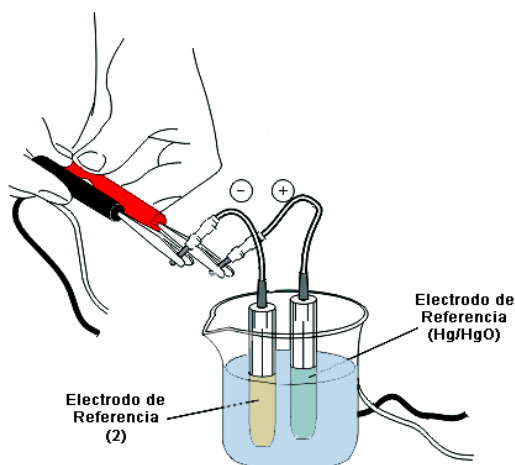


Figura 24. Calibración del Electrodo de Referencia. (www.electrodereferences.htm)

Como medida de confiabilidad se decidió tomar la diferencia de potencial entre los tres ER de Hg/HgO preparados, obteniendo como resultados valores de 0.8 mV, 1.5 mV y 2.0 mV, los cuales son inferiores a 3 mV, lo que nos permitió garantizar la confiabilidad de las medidas tomadas ^[62]. Estas calibraciones se realizaron cada 8 días de trabajo y/o cada 8 pruebas para corroborar la estabilidad de los electrodos.

3.3. MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

Para la realización de las pruebas electroquímica se utilizó una celda horizontal con tres electrodos (Fig. 25):

El electrodo de trabajo, ET: composite Carbón – metal

El electrodo de referencia, ER: Hg / HgO

El contraelectrodo, CE: alambre enrollado de níquel de 1.8 mm de diámetro y una longitud de 16 cm, lo cual aseguraba un área superior a la del electrodo de trabajo. Se

⁶² R. KELLY Y COL. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. Editorial Marcel Dekker. (2003)

utilizó el Ni porque al ser un metal noble, participa en la reacción electroquímica exclusivamente como portador de la transferencia de carga.

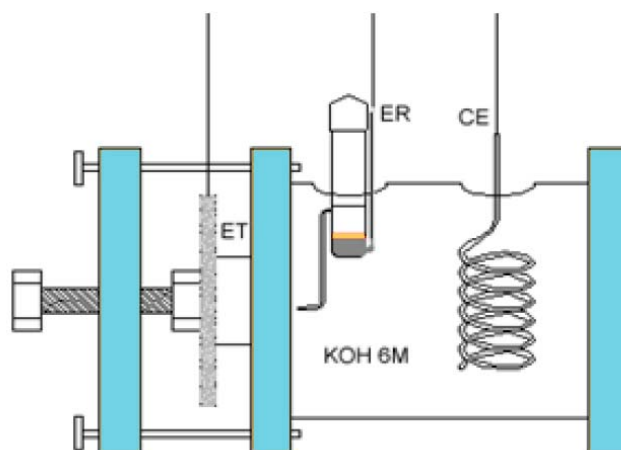


Figura 25. Celda empleada para pruebas electroquímicas.
(Modificada a partir de C. Hormiga y col.)

Además, como electrolito se empleó KOH 6M, el cual suministra una conducción iónica positiva, no corroe fácilmente los electrodos y es el más utilizado en la caracterización de materiales empleados en aplicaciones energética debido a que es el encargado de suplir el hidrógeno a través de la disociación del agua.

3.4. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Con el fin de evaluar el efecto de esta mezcla de catalizador metálico-carbón y su capacidad de adsorción, se emplearon técnicas electroquímicas de voltametría cíclica, carga y descarga galvanostática e impedancias. El arreglo experimental para estos ensayos electroquímicos incluyó una celda horizontal con sus respectivos electrodos de trabajo, de referencia y contraelectrodo, y un equipo potencióstático GAMRY, el cual posee una interfase con un sistema programable que permite un control automático de

las rutinas y eventos, y al mismo tiempo la captura de los datos generados en cada ensayo (Ver fig. 26)

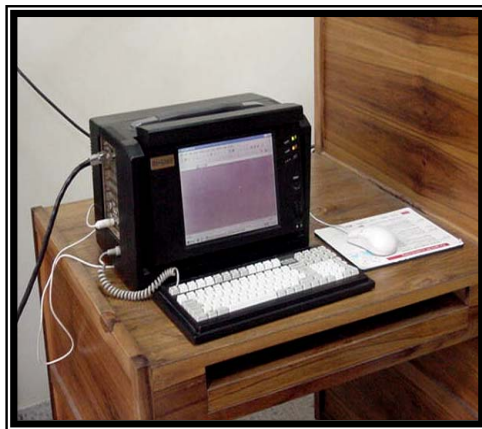


Figura 26. Equipo Gamry y celda construida para las pruebas electroquímicas.
(A. Forero)

3.4.1. Pulsos Galvanostáticos. La técnica galvanostática es aquella en la que se aplica al electrodo una corriente constante positiva (catódica) hasta alcanzar carga completa y luego se invierte aplicando una corriente constante negativa (anódica) para determinar la variación del potencial con el tiempo.

Por medio de esta técnica se lleva a cabo la carga/descarga electroquímica del composite carbón –metal, en donde el electrodo de trabajo es sometido a ciclos sucesivos de absorción/desorción con el objetivo de conocer la capacidad de carga.

Por medio de esta técnica se controla la corriente aplicada entre el electrodo de trabajo y un contraelectrodo, obteniéndose una respuesta de potencial variable dependiente entre el electrodo de trabajo y el de referencia, determinando el potencial en función del tiempo.

Para determinar el tiempo y la corriente de carga, fue necesario realizar un barrido para así poder determinar las mejores condiciones de corriente y tiempo de carga aplicado. Se realizaron pruebas a corrientes de 2.5, 5 y 10 mA en carga y descarga, con tiempos entre 1 y 8 horas (Fig. 27).

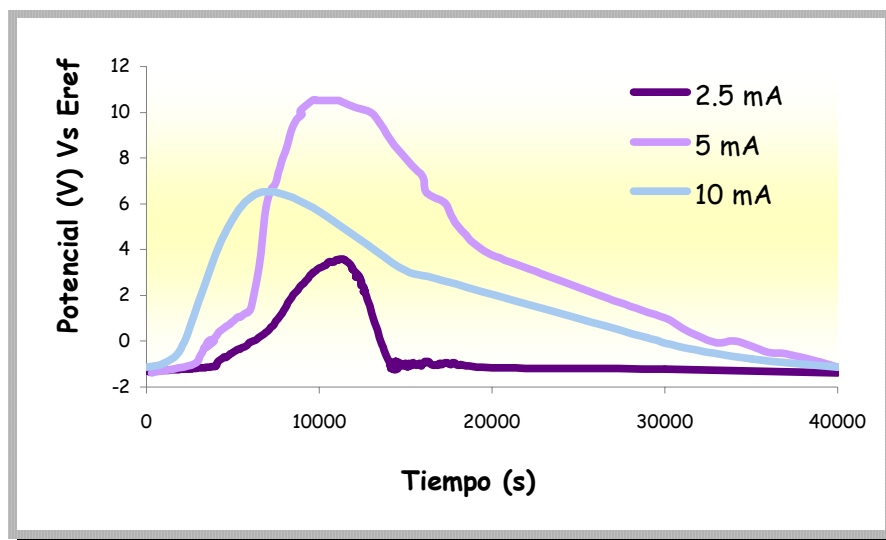


Figura 27. Pulsos galvanostáticos de carga realizados al electrodo de trabajo de carbón – 7% Ni – 3% Cu a diferentes corrientes. *(De la autora)*

Una vez obtenido el tiempo de carga se corrieron las pruebas de pulsos galvanostáticos teniendo en cuenta un tiempo de carga de 5 horas, necesario para que se presente una sobrecarga del material, un tiempo de 1 hora de relajamiento de la muestra y por último un tiempo de descarga de 3,5 horas, para evaluar la capacidad de almacenamiento de cada electrodo de trabajo según lo mostrado en la siguiente figura:

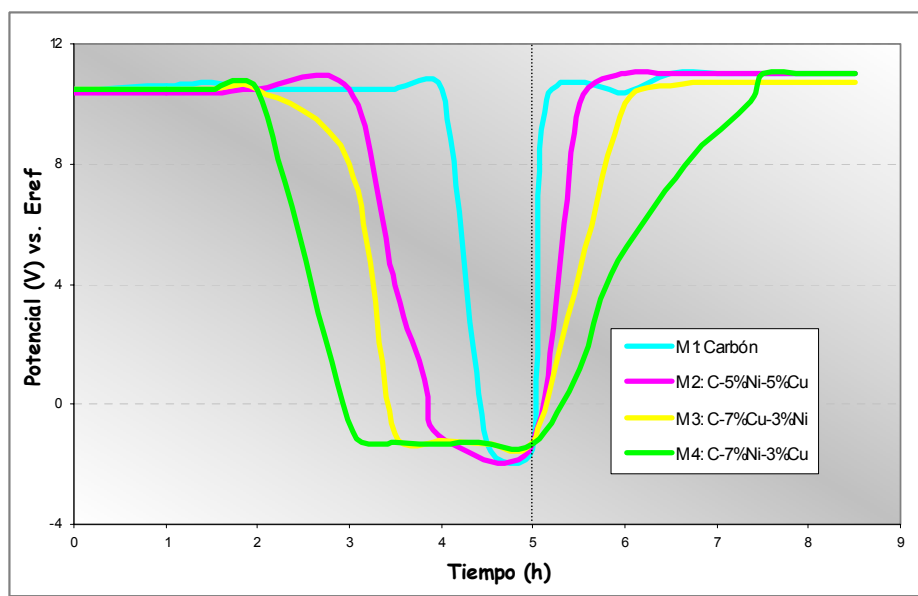


Figura 28. Pulsos Galvanostáticos de carga/descarga corrido a una corriente de carga de -5 mA aplicada durante 5 horas, una hora de relajación y una corriente de descarga de 5 mA durante 3 horas. *(De la autora)*

Para verificar estos resultados se procedió cuantificar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en cada muestra calculando el producto entre la corriente en miliamperios y el tiempo de descarga en horas y dividiendo este resultado por la masa en gramos del material adsorbente ($C_{alm} = \text{mAh/g}$). De igual manera, se calculó su equivalencia en porcentaje en peso de hidrógeno almacenado (wt%), teniendo en cuenta que estas son las unidades más comunes para reportar valores de capacidades de adsorción/desorción y que de acuerdo a la ley de Faraday, 1 wt% de hidrógeno almacenado corresponde a una carga de 270 mAh/g [63].

Análogamente se calculó otro parámetro importante que es la reversibilidad (Q), que en estos procesos es determinada por la relación entre la capacidad de descarga y la capacidad de carga, teniendo en cuenta que para un proceso completamente reversible $Q = 1$, lo que indicaría que la capacidad de carga del electrodo sería la misma en

⁶³ C. VIX-GUTERL, E. FRACKOWIAK, K. JUREWICZ, M. FRIEBE, J. PARMENTIER, F. BEGUIN. Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. Carbon 43. 2005. pp 1293-1302.

descarga para su completa reversibilidad. Teniendo en cuenta y tomando el electrodo con mayor cantidad de níquel tenemos que $Q = 416,67 \text{ mAhg}^{-1} / 694.44 \text{ mAhg}^{-1}$. Los resultados de estos cálculos se pueden apreciar en la siguiente tabla:

Tabla 8. Capacidades de almacenamiento obtenidas para los cuatro electrodos de trabajo estudiados.

20 h de Molienda		M 1	M 2	M 3	M 4
		Carbón Activado	C – 5%Ni – 5% Cu	C – 3%Cu – 7% Ni	C – 7%Ni – 3% Cu
		5 mA	5 mA	5 mA	5 mA
t carga (5 horas)	mAh/g	97,22	180,55	319,44	416,67
	wt %	0,36	0,67	1,18	1,5
	Q	0,3500	0,5199	0,6571	0,7500

(De la autora)

3.4.2. Voltametría Cíclica. En la voltametría cíclica, la variación de potencial en un electrodo estacionario colocado en una solución no agitada está provocada por una señal de forma triangular, tal como se muestra en la figura 29. Al variar el potencial linealmente desde E_o hasta E_f , el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_o , a lo que se le denomina un ciclo, el cual puede ser repetido cuantas veces lo requiera la experiencia [64].

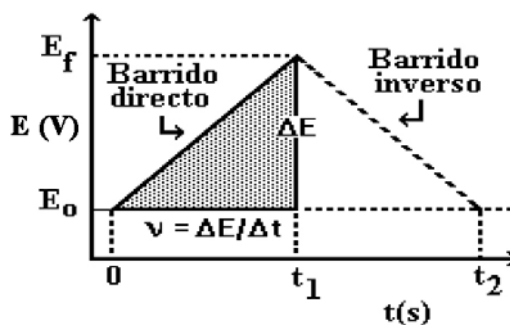


Figura 29. Señal de excitación en VC (<http://webdelprofesor.ula.ve>)

⁶⁴ R. ORTIZ Y Y. MARTINEZ. Prácticas de electroanalítica. Laboratorio de análisis instrumental, Univ. de los Andes. Merida. 2003. pp. 5-26.

Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de cambio y el intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva ^[59].

Cuando se utiliza la voltametría cíclica para estudiar un sistema por primera vez es usual comenzar a llevar a cabo experimentos cualitativos con la finalidad de conocer al mismo, procediendo luego con los semi-cuantitativos y finalmente cuantitativos para poder así obtener los parámetros cinéticos de interés. En un estudio típico cuantitativo se acostumbra obtener voltagramas en un amplio rango de velocidades de barrido (v) e intervalos de potencial.

Comúnmente, en los voltagramas hay una cierta cantidad de picos y por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial podemos observar como estos aparecen y desaparecen. Notando las diferencias que existen entre el primer y los barridos subsecuentes se determina cómo los procesos representados por los picos están relacionados, al mismo tiempo, la velocidad de barrido y amplitud del pico explican el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio ^[59].

Una gran cantidad de investigadores encuentran útil correr la VC múltiple, porque permite observar los cambios químicos con respecto al tiempo, los productos de reacción formados en la superficie del electrodo.

Los parámetros de programación de los eventos para esta técnica según el equipo utilizado (GAMRY) son: potencial inicial, potencial final, velocidad de barrido positiva, número de ciclos o repetición de eventos y corriente.

Inicialmente, se procedió a determinar el potencial de equilibrio del electrodo de trabajo, manteniendo la celda en circuito abierto. Dicho potencial fue de -137 mV vs Hg/HgO, el cual nos sirvió como referencia en la elección de la ventana de potencial a trabajar, para la cual se tomaron los valores de + 200 mV y - 1600 mV.

En el montaje electroquímico de la celda se aplicó como potencial de entrada catódico constante de - 1600 V, a una velocidad de barrido de 5 mV/s seguido por la aplicación de un potencial anódico constante de - 200 V a la misma velocidad de barrido, donde la reacción es revertida al proceso de reducción, obteniéndose así un ciclo completo y una curva de corriente Vs. Potencial (I Vs. E). Los voltagramas obtenidos son mostrados en las fig. 30 – 33.

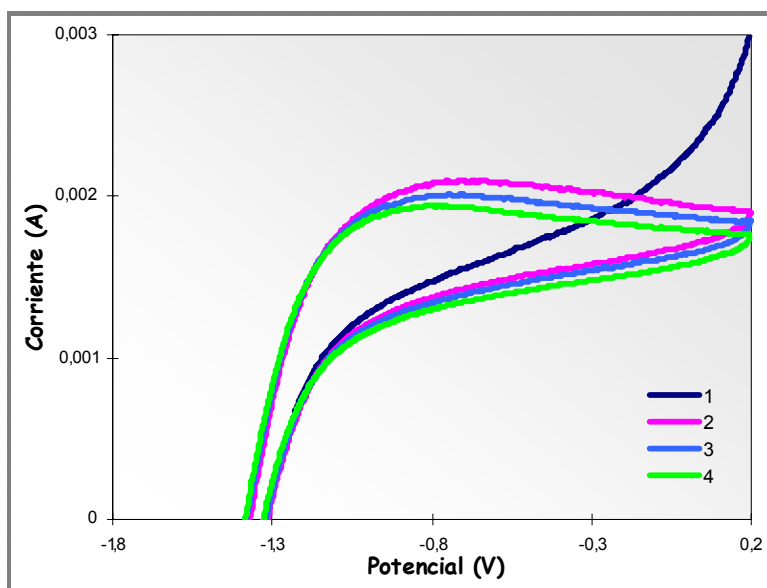


Figura 30. Voltagrama para el electrodo de 100% carbón activado.
(De la autora)

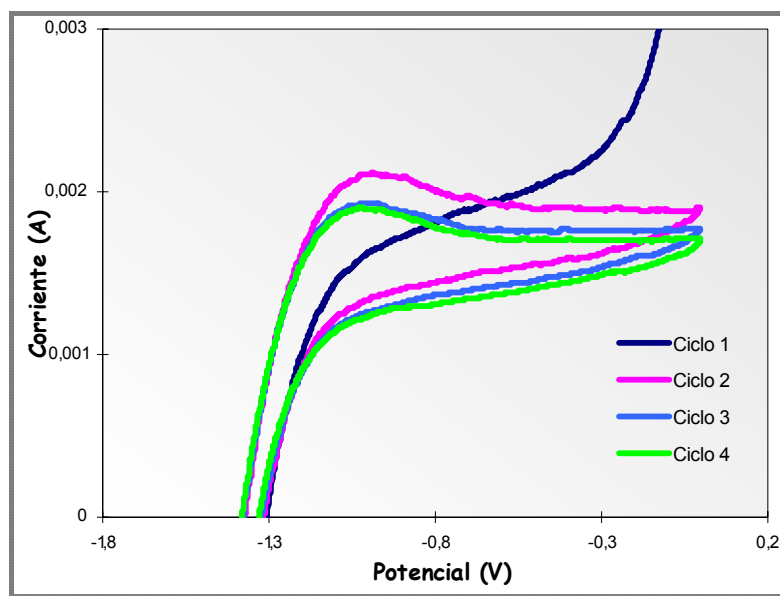


Figura 31. Voltagrama para el electrodo de 90% carbón – 5% Cu – 5% Ni activado.
(De la autora)

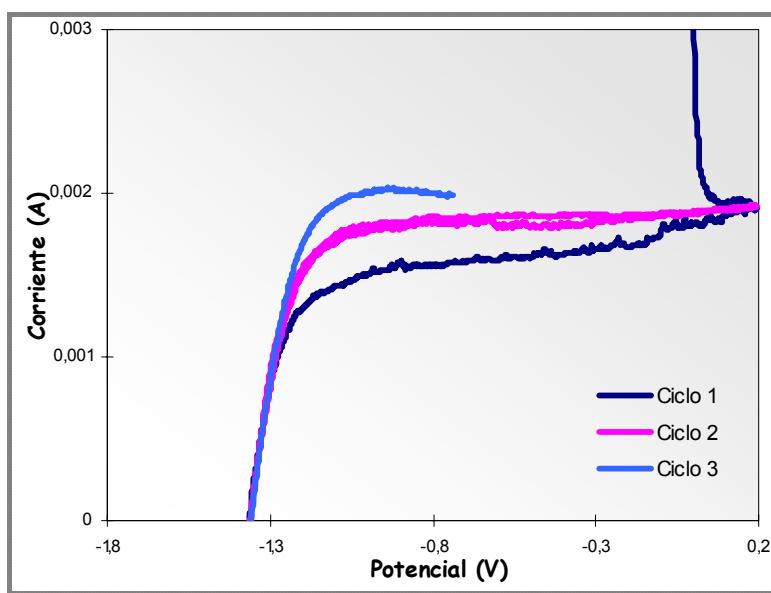


Figura 32. Voltagrama para el electrodo de 90% carbón – 7% Cu – 3% Ni activado.
(De la autora)

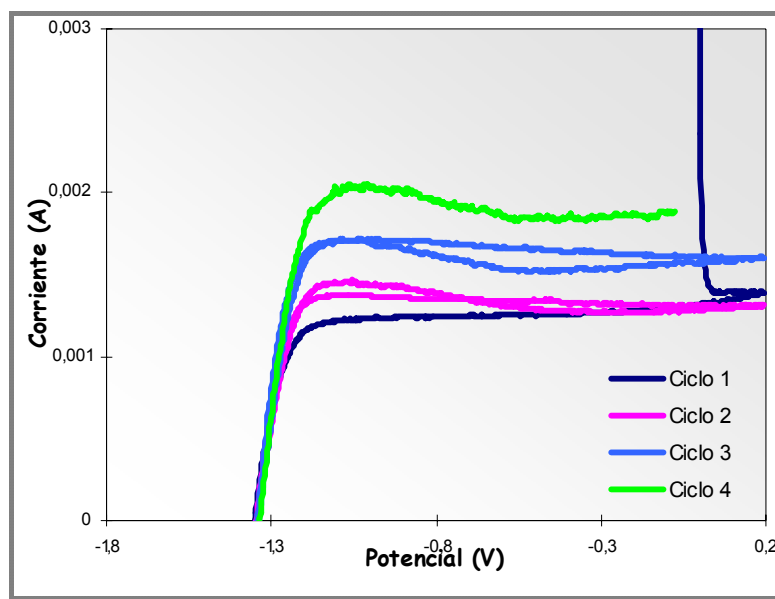


Figura 33. Voltagrama para el electrodo de 90% carbón – 7% Ni – 3% Cu activado.
(De la autora)

4.4.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. La espectroscopia de impedancias, también conocida como EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta. Además es una técnica muy versátil ya que es muy adecuada para el estudio de los materiales de uso habitual porque permite el estudio tanto de la corriente como de la impedancia de transferencia del sistema estudiado. Esta técnica, es un método electroquímico que se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que se aplica a un electrodo de trabajo para determinar la respuesta correspondiente⁶⁵. Igualmente, permite separar la contribución de los distintos fenómenos que tienen lugar en la interfase del electrodo de trabajo/medio (corrosión, procesos de difusión en la superficie del electrodo y adsorción-desorción) en un amplio intervalo de frecuencias.

⁶⁵ J. MENDOZA Y COL. Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión. Instituto Mexicano del Petróleo. pp. 1-30

En el procedimiento experimental comúnmente utilizado se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo de trabajo y se mide su respuesta en corriente (i) a diferentes frecuencias. No obstante, en algunas circunstancias, es posible aplicar una corriente pequeña y medir la respuesta en potencial del sistema; es así como el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

Para nuestro caso, a cada una de los cuatro tipos de muestras previamente cargadas por medio de 20 ciclos de voltametría cíclica, se le realizó este ensayo bajo las siguientes características: Frecuencia Inicial 100000 Hz, frecuencia final 0,01 Hz, 7 puntos por década y 20 mV de AC. Las gráficas de la 34 a la 37 son el resultado de esta técnica.

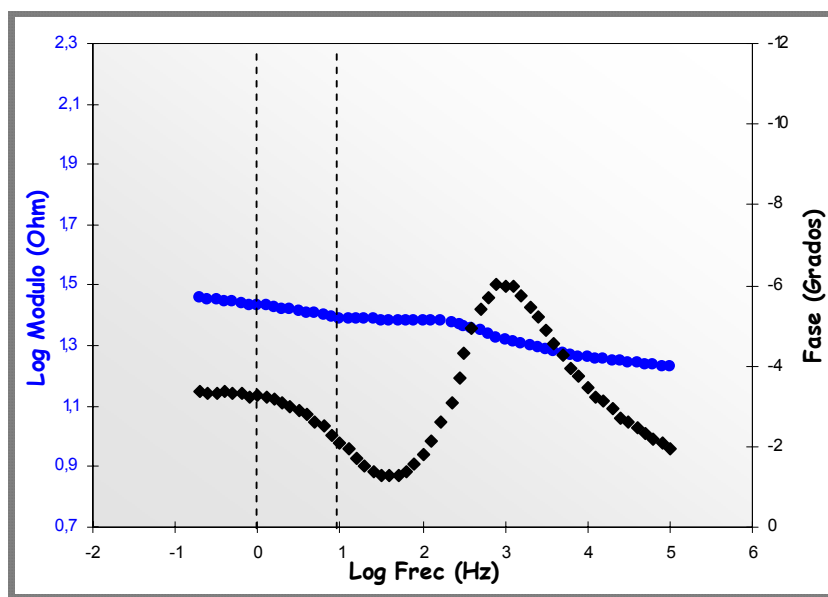


Figura 34. EIS del electrodo de carbón activado después de 20 ciclos de voltametría cíclica. *(De la autora)*

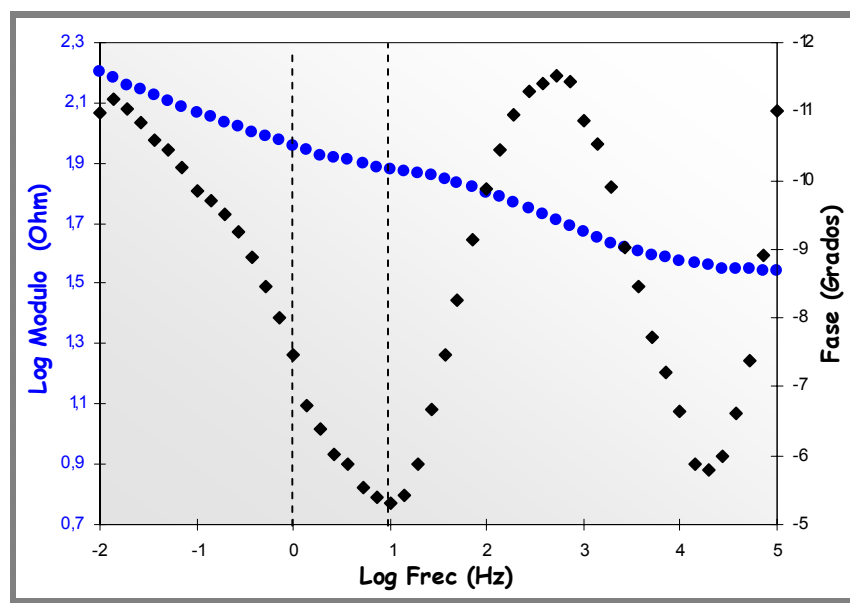


Figura 35. EIS del electrodo de carbón – 5% Cu – 5% Ni después de 20 ciclos de voltametría cíclica. *(De la autora)*

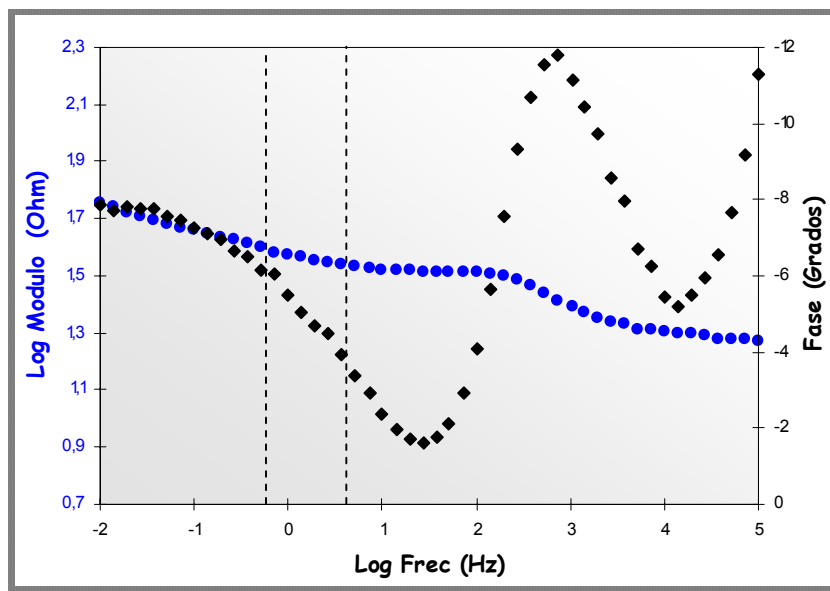


Figura 36. EIS del electrodo de carbón – 7% Cu – 3% Ni después de 20 ciclos de voltametría cíclica. *(De la autora)*

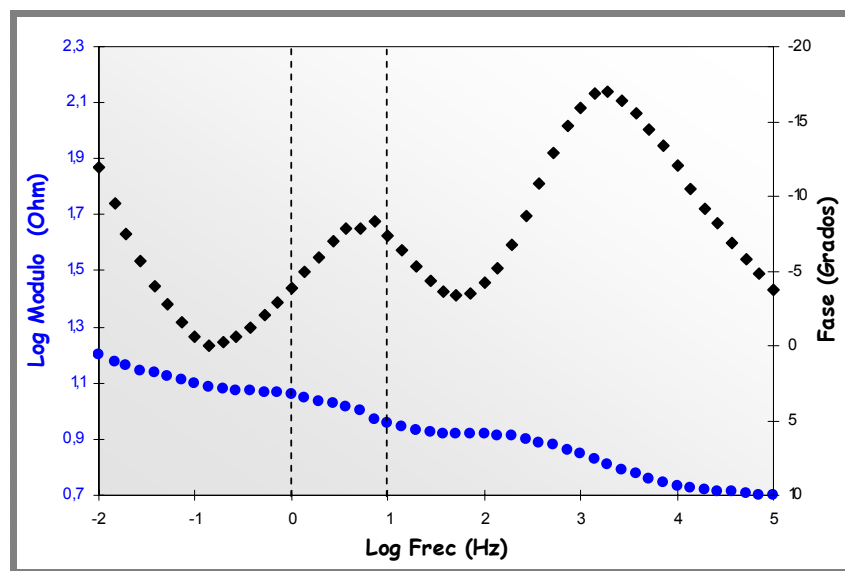
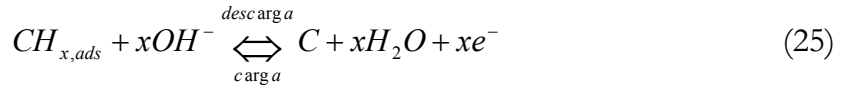


Figura 37. EIS del electrodo de carbón – 3% Cu – 7% Ni después de 20 ciclos de voltametría cíclica. De la autora.

3.5. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

En 1998 Haran y col ^[66], emplearon un método para el cálculo de los coeficientes de difusión de hidrógeno utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, ellos encontraron que el cambio en la concentración de hidrógeno en el material depende del incremento en el coeficiente de difusión y en el incremento del contenido de hidrógeno y propusieron un método para evaluar los coeficientes de difusión como una función del estado de carga de hidrógeno. El modelo considera una partícula cargada de hidrógeno donde ocurre una reacción de electrodo en la superficie de la partícula hidratada:

⁶⁶ B. HARAN, B POPOV, R WHITE. Determination of the hydrogen diffusion coefficient in metal hydrides by impedance spectroscopy. J. of Power Sources. (1998). pp. 56 – 63.



La corriente en la interfase debido a esta reacción depende de la concentración de hidrógeno en la superficie, y esta al mismo tiempo depende del sobrepotencial superficial η_s . Considerando el coeficiente de difusión de hidrogeno en coordenadas esféricas,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (26)$$

Donde, D es el coeficiente de difusión de hidrógeno en el material. Inicialmente, la concentración de hidrogeno en la partícula es la misma a:

$$t = 0, \quad c = c^0 \quad (27)$$

las condiciones de frontera son

$$a \quad r = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (28)$$

$$a \quad r = R, \quad D \frac{\partial c}{\partial r} = -\frac{J'}{F} \quad (29)$$

donde, la primera condición de frontera denota simetría en el centro de la partícula y la segunda es igual al flujo de H en la superficie a la velocidad de reacción J' es la velocidad de corriente local y representa la velocidad de reacción en la interfase partícula/solución. Esto está relacionado a la corriente por unidad de masa del electrodo. Esto nos conduce a plantear este modelo por la impedancia $Z(w)$ en función de la frecuencia:

$$Z(\omega) = \frac{\overline{\partial \eta_s}}{\partial j} + \frac{(1-i)\sigma}{\sqrt{\omega \left[\coth[(1+i)\psi] - \frac{(1-i)}{2\psi} \right]}} \quad (30)$$

donde σ (coeficiente de Warburg) esta dado por

$$\sigma = \frac{(\partial \bar{j} / \partial \bar{c})}{(\partial \bar{j} / \partial \bar{\eta})} \left[\frac{w_{MH}}{a_{MH} V (1 - \varepsilon) F \sqrt{2D}} \right] \quad (31)$$

y

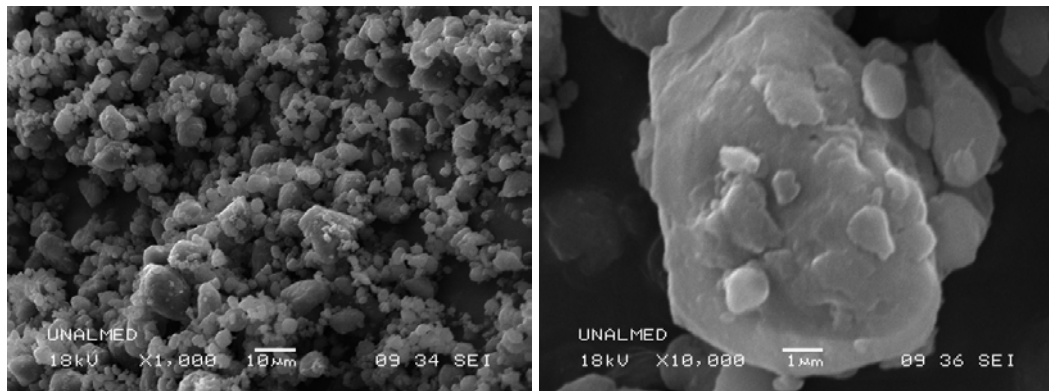
$$\psi = \sqrt{\frac{\omega R^2}{2D}} \quad (32)$$

el primer término en la ecuación (30) corresponde a la impedancia faradaica y el segundo da la impedancia de difusión. Mientras que el parámetro ψ , es calculado a partir de la pendiente de la región de difusión de la impedancia.

4. ANALISIS DE RESULTADOS

4.1. OBTENCION DEL COMPOSITE

Para la evaluación cualitativa del nuevo material obtenido luego de activarlo químicamente y someterlo a molienda mecánica, se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM), la cual reveló una notable reducción en el tamaño de las partículas desde un tamaño inicial de 500 μm hasta tamaños inferiores a 10 μm , apreciándose en la fig. 38 la homogenización alcanzada por las partículas.



(a)

(b)

Figura 38. Micrografías después de 20 horas de molienda de la muestra de carbón-7% Ni-3% Cu: a) 1.000 aumentos y b) 10.000 aumentos (*De la autora*)

Comparando las cuatro muestras obtenidas, no se pudo apreciar ninguna diferencia entre ellas en cuanto a morfología, debido a todas las muestras poseen partículas de formas irregulares, las cuales están formadas por capas sucesivas de carbón que se van

formando debido al constante aplastamiento y fractura al que son sometidas las partículas en polvo.

En el análisis elemental realizado por medio de espectrometría de energía dispersa (EDS) presentado en la tabla 5, se notó que luego de la molienda mecánica, las cantidades de polvo de Cu y Ni agregadas al carbón se mantuvieron con valores muy cercanos a los porcentajes iniciales debido a que durante el proceso de molienda se logró una distribución homogénea de estos polvos metálicos en el carbón.

Otro elemento detectado en todas las muestras mediante este análisis es el hierro, el cual actúa como catalizador en nuestro composite y cuya incorporación se realiza durante la molienda mecánica debido principalmente al desprendimiento del Fe proveniente de las paredes del vaso y de la superficie de las esferas de acero. Investigadores como H. Miao y col.^[67], V. Yu y col.^[68], Shang y col.^[69] entre otros^[70,55], mediante la variación del contenido de Fe, han logrado demostrar que este elemento actúa como un catalizador, contribuyendo al mejoramiento de la cinética, aumentando los sitios activos del material y favoreciendo así la adsorción de hidrógeno. De otra manera, la presencia del oxígeno podría estar asociada a la presencia de algunos óxidos en la superficie del carbón.

La evaluación de los resultados obtenidos por la activación química y física en cuanto al área superficial, el área superficial específica y el tamaño de poro se realizó por medio de ensayos de adsorción / desorción de nitrógeno mostrados en la tabla 6, en la que se

⁶⁷ H. MIAO, M. GAO, Y. LIU, Y. LIN, J. WANG, H. PAN. Microstructure and electrochemical properties of Ti-V-based multiphase hydrogen storage electrode alloys Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{2.7}Mn_{0.5}Cr_{0.8-x}Ni_{1.25}Fe_x($x=0.0-0.8$). Int. Journal of Hydrogen Energy. 2007. pp. 1- 7.

⁶⁸ X. YU, Z. YANG, S. FENG, Z. WU, N. XU. Influence of Fe addition on hydrogen storage characteristics of Ti-V-based alloy. Int J. Hydrogen Energy, 31. 2006. pp. 1176-81.

⁶⁹ C. SHANG Y COL. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH₂ + M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage. Int. J. of Hydrogen Energy. 29. 2004. pp. 73-80.

⁷⁰ M. BOUOUDINA Y COL. Review on hydrogen absorbing materials-structure, microstructure, and thermodynamic properties. Int. J. of Hydrogen Energy. 31. 2006. pp. 177-182.

aprecia que al comparar las muestras con catalizadores, activadas química y físicamente con la muestra de carbón sin activar y sin catalizadores, se evidencia un notable aumento en el área superficial, el área específica superficial, el radio promedio de poro y el volumen total de poros, lo que sugiere que los tratamientos empleados de activación física y química proporcionan una buena herramienta en la activación del composite.

Una vez construido el electrodo de trabajo con el carbón modificado mediante la adición de Cu y Ni y molienda de alta energía, se examinó su microestructura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 14 no se observó ningún cambio apreciable debido a la aglomeración y presión aplicada, para la compactación del electrodo.

En el SEM de la fig. 19, tomado al electrodo compactado y activado se puede decir que el tamaño de las partículas no sufrió modificación respecto a lo observado en las primeras micrografías y que se aprecia una importante porosidad interconectada, debido a la agrupación del conjunto de partículas.

4.2. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

4.2.1. Pulsos Galvanostáticos

Para evaluar la capacidad de almacenamiento de cada electrodo de trabajo se realizaron pruebas de carga/descarga a las cuatro muestras, obteniéndose la gráfica de Tiempo Vs. Potencial vs. E_{ref} (fig. 28), a partir de la cual se puede calcular la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

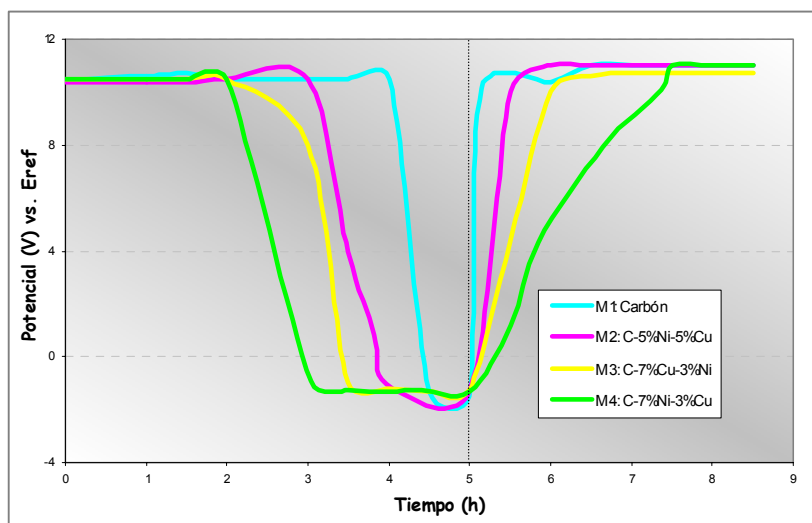


Figura 28. Pulsos Galvanostáticos de carga/descarga corrido a una corriente de carga de -5 mA aplicada durante 5 horas, una hora de relajación y una corriente de descarga de 5 mA durante 3 horas. De la autora.

En la figura anterior se aprecia una línea punteada la cual nos indica que a partir de este tiempo se inicia la descarga del material. Teniendo en cuenta lo anterior, se notó que el tiempo que empleó la muestra 1 (carbón activado) para descargarse y alcanzar el potencial de 10.5 V fue muy corto comparado con el de carga, indicando que el hidrógeno adsorbido estaba siendo desorbido rápidamente. Seguidamente, las muestras 2 y 3 mostraron tiempos de descargas mayores, pero, el electrodo de trabajo perteneciente a la muestra 4 (carbón activado – 7% Ni – 3 % Cu) demostró la velocidad de desorción mas lenta, lo cual es favorable en cuanto a las características deseables de un material adsorbente, en donde son convenientes tiempos de descarga lentos que permitan aprovechar al máximo el hidrógeno almacenado en el material como una fuente de energía.

Paralelamente, Jurewicz y col.^[71], en sus investigaciones han notado que generalmente una mayor extensión de la zona plana durante el periodo de carga en este tipo de

⁷¹ K. JUREWICZ, E. FRACKOWIAK, F. BEGUIN. Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbon materials. Appl Phys A 2004, 78. pp. 981 -987.

graficas galvanostáticas, implica una mayor cantidad de hidrógeno adsorbido. Con lo anterior, observando la figura 28 entre la tercera y quinta hora, se puede apreciar que el electrodo que presentó este comportamiento fue el de mayor contenido de Ni, lo cual está de acuerdo a lo planteado con por este investigador.

Para verificar estos resultados se procedió cuantificar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en cada muestra calculando el producto entre la corriente en miliamperios y el tiempo de descarga en horas y dividiendo este resultado por la masa en gramos del material adsorbente ($C_{alm} = \text{mAh/g}$). De igual manera, se calculó su equivalencia en porcentaje en peso de hidrógeno almacenado ($\text{wt}\%$), teniendo en cuenta que estas son las unidades más comunes para reportar valores de capacidades de adsorción/desorción y que de acuerdo a la ley de Faraday, 1 $\text{wt}\%$ de hidrógeno almacenado corresponde a una carga de 270 mAh/g [62].

Resumiendo los datos presentados en la tabla 8:

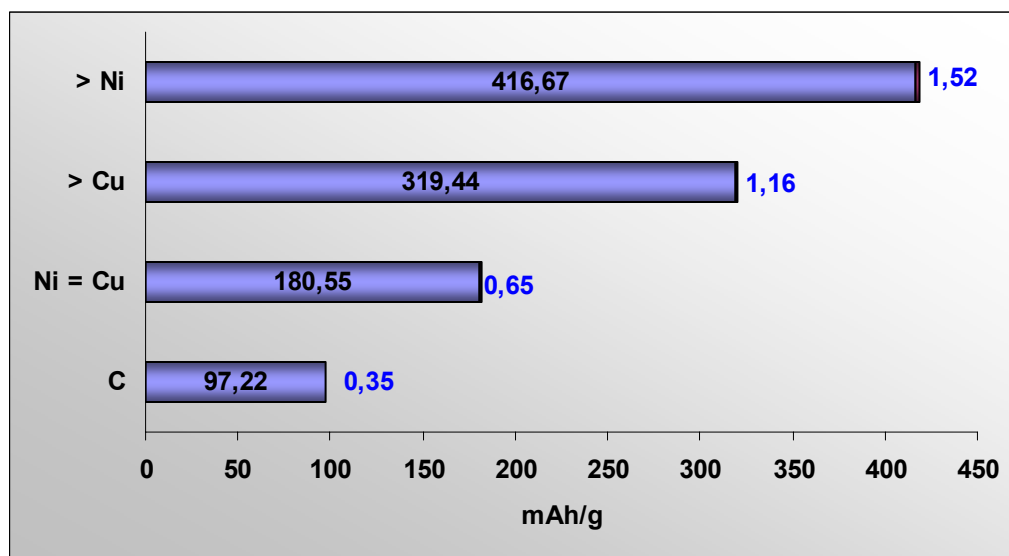


Figura 39. Porcentaje en peso y capacidad de almacenamiento de las cuatro muestras investigadas. *(De la autora).*

Con todo lo anterior se comprobó que tanto con los resultados cualitativos arrojados por la técnica de voltametría cíclica como por la cuantificación de los resultados arrojados por técnica de pulsos galvanostáticos que el electrodo de la muestra 4 (carbón – 7%Ni - 3%Cu) fue el que exhibió la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

4.2.2. Voltametría Cíclica

En el proceso electroquímico para la adsorción de hidrógeno en carbones activados un punto clave es la descomposición del agua proveniente del electrolito altamente alcalino (KOH 6M) que se encuentra en la celda. Por tal motivo, en las voltametrías cíclicas obtenidas cuando el potencial toma valores inferiores a -1 V (que corresponde aproximadamente al potencial de equilibrio para la reducción del agua en el electrolito KOH 6M, $E_{eq} = -0.971$ V vs. Hg/HgO), sólo ocurre la carga de la doble capa y cuando este valor es excedido, el hidrógeno es adsorbido en los poros del carbón.

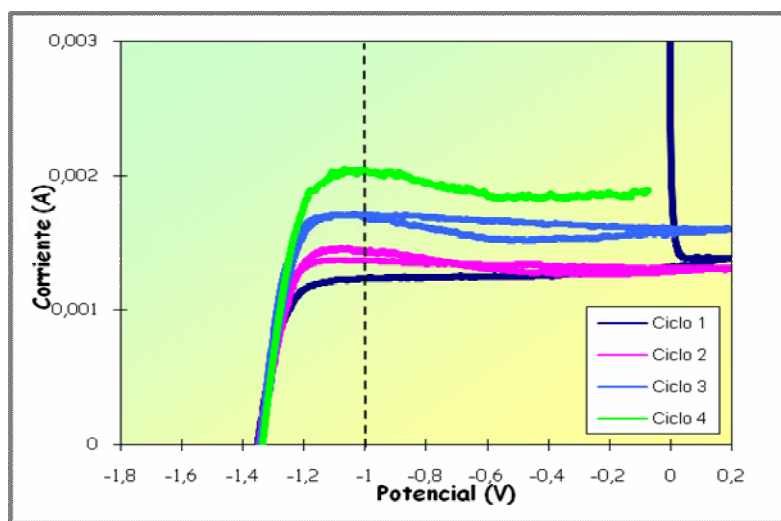


Figura 33. Voltagrama para el electrodo de 90% carbón – 7% Ni – 3% Cu activado
(De la autora).

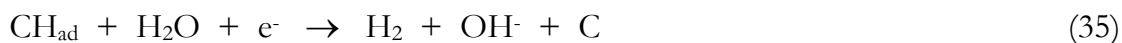
En la solución alcalina, la reducción del agua se presenta de acuerdo a la reacción:



el hidrógeno formado en la reacción (33) puede adsorberse en la superficie del carbón según la reacción :



Además este hidrógeno puede y/o recombinarse para formar moléculas H_2 :



Las reacciones anteriores a menudo son conocidas como reacciones de Volmer (34) y Heyrovsky (35)

De acuerdo a las pruebas realizadas de voltametría cíclica, el comportamiento de reducción del hidrógeno se puede detectar mediante la presencia de un leve pico durante el barrido catódico, el cual se hace evidente en la figura 32 y 33 a un potencial de -0.6 V, siendo más notable en la figura 33, lo cual indica una mayor adsorción de hidrógeno.

En la figura 30 correspondiente al carbón activado sin adición de metal, no se aprecia ningún efecto potenciocinético, debido a que posiblemente el hidrógeno se está adsorbiendo y desorbiendo muy rápidamente, evitando su detección bajo las condiciones determinadas para la prueba. Lo anterior no representa un efecto positivo para la aplicación futura del material, pues se requiere que el tiempo de permanencia del hidrogeno almacenado sea el mayor para que este pueda ser aprovechado en su totalidad. Al mismo tiempo, la figura 31, presenta un comportamiento similar, con la

diferencia de que a un potencial de -1 V aparece un pequeño pico, el cual es debido a la contribución de la reacción de reducción del agua.

Para poder apreciar mejor la tendencias de las voltametrías cíclicas durante 20 ciclos, se realizó la figura 40, en donde se notó que para las muestras con mayor contenido de Cu y de Ni, durante el barrido anódico, los ciclos empiezan a tomar valores de corriente más positivos especialmente desde el quinto ciclo, lo cual evidencia el proceso de electro-oxidación del hidrógeno, mientras que para las muestras con igual contenido de Cu y Ni, y para las que no tienen catalizadores, no se hace apreciable este proceso.

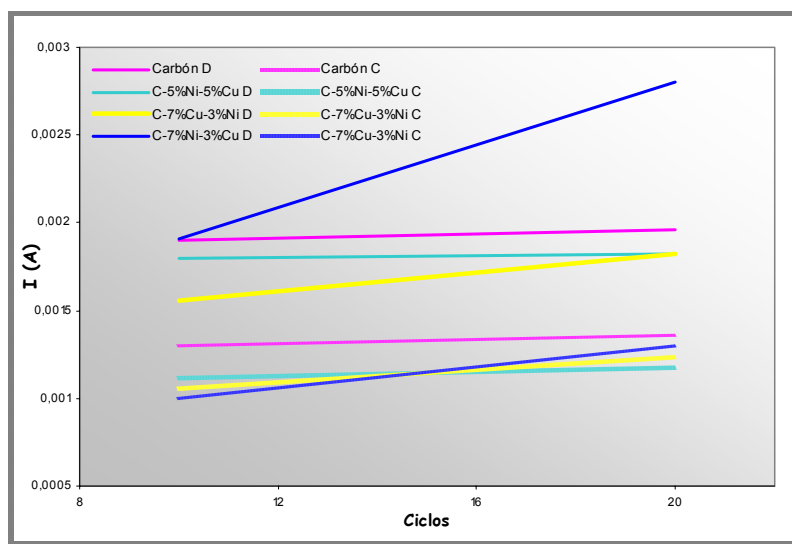


Figura 40. Evolución de la corriente con el aumento de los ciclos. *(De la autora).*

Teniendo en cuenta todo lo anterior, la voltametría realizada a la muestra de carbón – 7 % Ni – 3% Cu, presentó un efecto más marcado de adsorción de hidrógeno el cual se empieza a evidenciar desde el segundo ciclo mediante su desplazamiento a valores de corrientes más positivos y mediante un pequeño pico durante la carga que me representa la reducción de hidrógeno y un segundo pico durante la descarga que me representa la oxidación del hidrógeno adsorbido.

4.2.3. Vida al Ciclado

En este tipo de prueba, el electrodo es sometido a ciclos sucesivos de carga/descarga hasta que se aprecie una disminución significativa del valor de la capacidad de almacenamiento inicial o del valor máximo alcanzado. Debido a que el equipo en el cual se realizó la prueba no soportaba más de un determinado tiempo de trabajo y un determinado número de puntos de trazado, sólo fue posible realizar 20 ciclos.

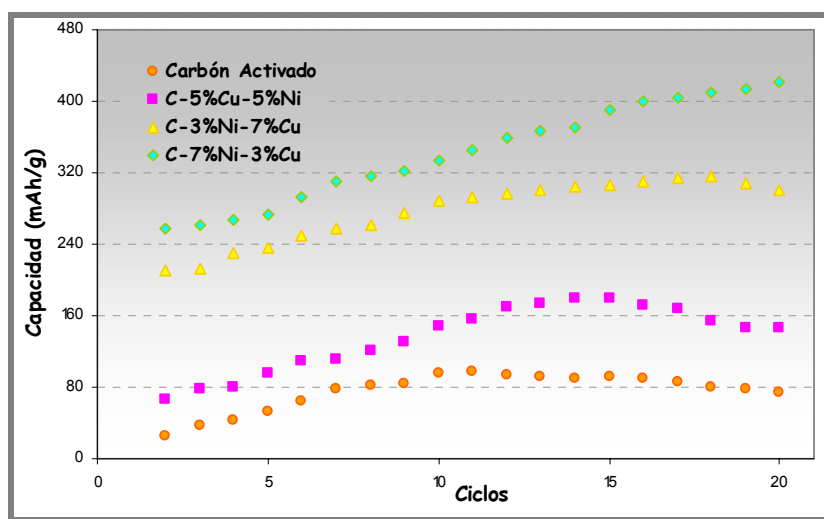


Figura 41. Vida al ciclado de las muestras. *(De la autora).*

En la figura anterior se observa que la muestra de carbón activado presenta las más bajas características cinéticas, evidenciadas por la menor capacidad de almacenamiento y por la disminución de su vida útil a partir del ciclo 11. Para las muestras de Carbón – 5% Cu – 5% Ni y Carbón – 7% Cu – 3% Ni, se aprecia que el descenso en la capacidad de almacenamiento aparece más tardía que en las muestras de carbón activado, mientras que para la muestra de Carbón – 3% Cu – 7% Ni, debido a que los ciclos corridos no fueron los suficientes para apreciar la disminución de sus propiedades de almacenamiento, luego de 20 ciclos.

4.2.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica que recientemente se empezó a utilizar en el estudio del almacenamiento de hidrógeno en materiales carbonáceos, por tal motivo la bibliografía encontrada al respecto es muy poca.

En los diagramas de Bode de las figuras 34 a 37 se presenta la relación entre el ángulo de fase versus la frecuencia, de las cuatro muestras investigadas; para analizarlos se dividió el diagrama en tres zonas, la primera la zona de altas frecuencias comprendida entre el rango de 100 KHz y 10 Hz, la segunda correspondiente a las frecuencias intermedias entre 10 - 0.1 Hz y la última zona es la de bajas frecuencias entre 0.1-0.01 Hz.

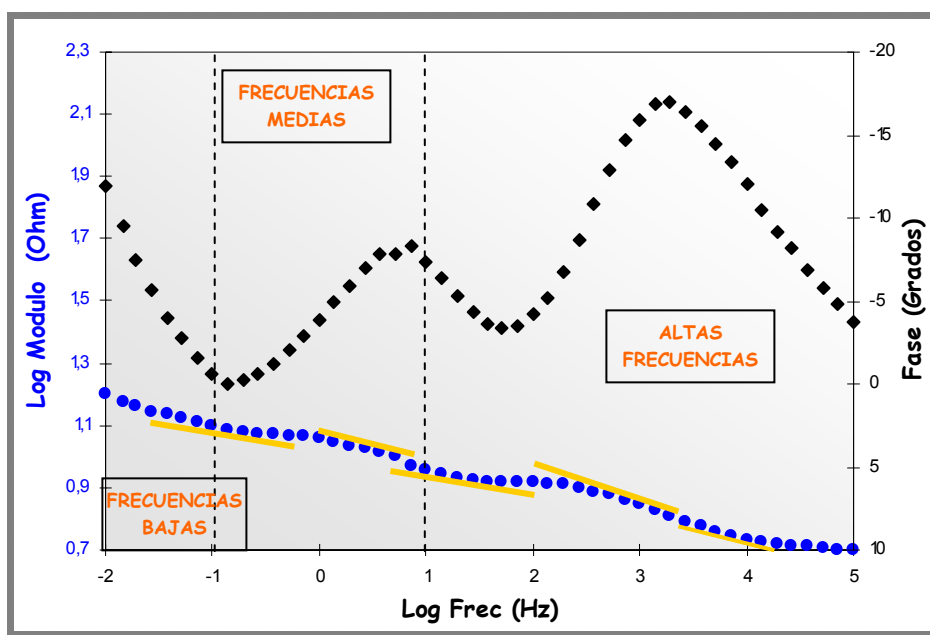


Figura 37. EIS del electrodo de carbón – 3% Cu – 7% Ni después de 20 ciclos de voltametría cíclica. *(De la autora).*

En estos diagramas se pudo apreciar la presencia de una capa porosa en la zona de alta frecuencia y una capa compacta en la zona frecuencias intermedias, mientras que en la zona de bajas frecuencias se apreció un proceso difusivo o inductivo que para su esclarecimiento es necesario complementar el análisis con el diagrama de Nyquist. De otra manera, se apreció que debido a su bajo ángulo de fase (10°), el proceso no es tan capacitivo, indicando que está principalmente asociado con los procesos de transferencia de masa y no de carga.

Por otra parte, el diagrama de Nyquist grafica la parte imaginaria del modulo, Z'' , en función de su parte real, Z' (fig. 42), en los cuatro muestras investigadas, se pudieron apreciar 2 semicírculos a alta e intermedia frecuencia ($100 \text{ KHz} - 10 \text{ Hz}$ y $10 - 0.1 \text{ Hz}$) y una pendiente a bajas frecuencias ($0.1-0.01 \text{ Hz}$). El primer semicírculo que se presenta en la región de altas frecuencias es atribuido a la resistencia del composite y a la relación de capacitancia de la doble capa eléctrica en la superficie del electrodo, mientras que el segundo semicírculo a frecuencias intermedias es atribuido a la adsorción y por último la línea con una inclinación de 45° conocida como la impedancia de Warburg en la zona de frecuencias bajas es causada por la difusión de hidrógeno en el composite, confirmando el proceso difusivo indicado en el diagrama de Bode. También se podría decir que el primer semicírculo podría estar atribuido al proceso de descarga según las investigaciones realizadas por B. Luan y col.^[72].

⁷² B. LUAN, H. ZLMO, H.K. LIU AND S.X. DOE, J. Electrochem.

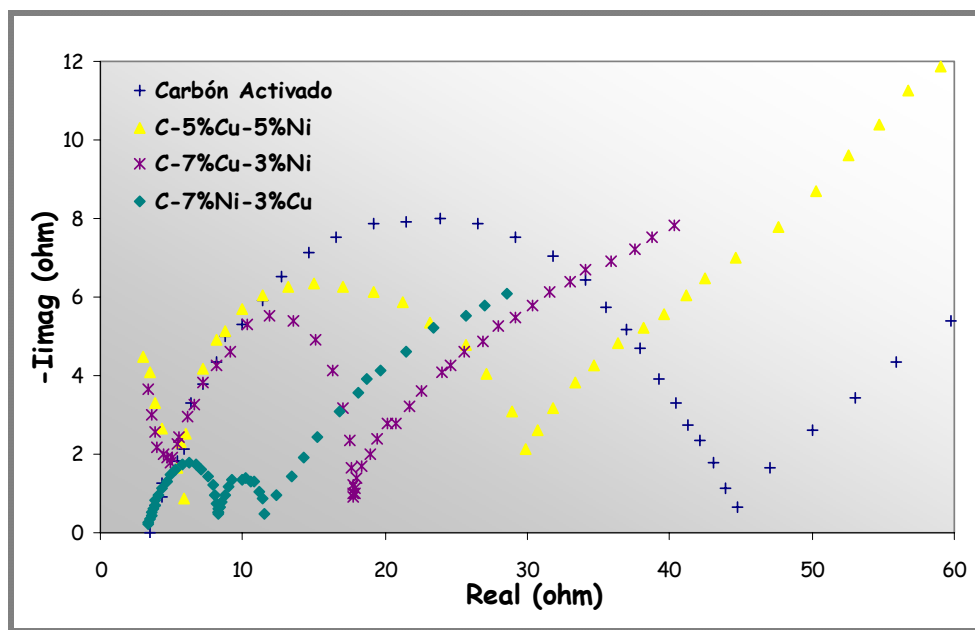


Figura 42. Diagramas de Nyquist para las cuatro muestras estudiadas. *(De la autora).*

De acuerdo a los resultados mostrados en las gráficas obtenidas por medio de esta técnica se puede notar que el composite compuesto de C - 7% Ni – 3% Cu tubo la menor resistencia a la transferencia de masa y por ende la menor impedancia eléctrica aumentando la actividad y conductividad eléctrica, dando como resultado una menor resistencia para el almacenamiento de hidrógeno

El circuito equivalente utilizado para representar el espectro de impedancia es mostrado en la figura 43, donde Q representa la fase del elemento constante, R_s es la resistencia ohmica total del electrolito, R_c es la resistencia entre las partículas del composite y la corriente ó la resistencia al contacto, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga y Z_w es la impedancia de Warburg.

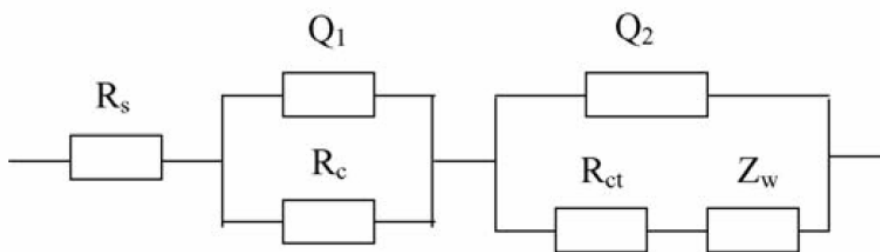


Figura. 43. Circuito equivalente del electrodo. *(De la autora).*

4.3. DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION

El coeficiente de difusión de hidrogeno en el bulk del composite puede ser estimado teniendo en cuenta el desarrollo matemático del modelo de Zheng y col.^[73] y a través de la pendiente de la región lineal de la impedancia presentado en el sección 3.5.

Tabla 9. Coeficientes de Difusión calculado a partir de la Impedancia

	M 1 Carbón Activado	M 2 C – 5%Ni – 5% Cu	M 3 C – 3%Ni – 7% Cu	M 4 C – 7%Ni – 3% Cu
Coeficiente de Difusión (x 10⁻¹¹ cm² /s)	1,17	1,28	1,52	1,75

De lo anterior se puede notar que el mayor coeficiente de difusión fue obtenido para la muestra con un mayor contenido de Ni, lo que implica que en este composite existe un mejoramiento en la cinética de reacción, contribuyendo al mejoramiento de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

⁷³ ZHENG G., POPOV B., WHITE R. Journal Electrochemical Society. 142. 8. 1995. pp. 2695–8.

Para finalizar, después de la realización de las pruebas electroquímicas se pudo apreciar que todas indicaron que la mayor adsorción/desorción de hidrógeno se llevó a cabo en las muestras de los electrodos de trabajo que contenían mayor cantidad de Ni, luego las que contenían mayor cantidad de Cu y por último las de igual proporción de ambos, lo cual demostró el mayor efecto de Ni como catalizador. Además con la comparación de estas tres muestras con respecto al carbón sin adición de catalizadores, se pudo comprobar que el tratamiento realizado a estas tres muestras fue efectivo, logrando incrementar el porcentaje de hidrógeno almacenado.

CONCLUSIONES

-  La capacidad de almacenamiento alcanzada por el carbón activado sin ninguna modificación mostró una capacidad de almacenamiento de 97,22 mAh/g (0,35% wt), lo cual es despreciable comparada a la obtenida mediante la adición de un 7% de Ni y un 3% de Cu que fue de 416,67 mAh/g (1,52% wt), lo que demuestra que esta investigación arrojó resultados positivos mejorando la capacidad de adsorción de hidrógeno en este tipo de material. Por otra parte, este resultado se encuentra entre los valores más altos reportados por investigadores que han trabajado con carbones porosos.
-  La presente tesis constituye una innovación a la investigación en nuestro país ya que se constituye en uno de los primeros trabajos en Colombia en emplear la técnica de Espectrometría de Impedancia Electroquímica para el análisis de la adsorción de hidrógeno en materiales carbonáceos.
-  Por medio de este trabajo y los realizados anteriormente se pretende contribuir y motivar a otros investigadores a dirigir esfuerzos para la instauración de la economía del Hidrógeno en Colombia.
-  El carbón antracítico utilizado como base en la conformación del electrodo de trabajo, presenta muchas ventajas como su bajo costo, baja polución y bajo peso, representando así una buena alternativa para seguir utilizándolo en investigaciones futuras con el fin de mejorar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

-  Se comprobó mediante espectroscopia electrónica de barrido y análisis elemental, que las muestras obtenidas empleando un tiempo de molienda mecánica de 20 horas condujo a una significativa reducción del tamaño de grano (de 500 μm a tamaños inferiores a 10 μm).
-  La combinación de de la molienda mecánica con los tratamientos de activación química y física, arrojó un aumento del área superficial, del área superficial específica y de la porosidad, otorgándole al material más sitios disponibles para que se realice el proceso de adsorción de hidrógeno.
-  La utilización de la técnica de voltametría cíclica aunque no mostró un marcado efecto potenciocinético, permitió detectar el desplazamiento de los ciclos hacia corrientes más positivas lo cual indicó un aumento en la capacidad de adsorción del material.
-  El composite seleccionado de carbón-Cu-Ni, mostró que aumentando la proporción del contenido de Ni, se produjo un aumento de propiedades como la capacidad de adsorción/desorción de Hidrógeno, vida al ciclado y una buena reversibilidad del proceso.

RECOMENDACIONES

Para las próximas investigaciones que se vayan a desarrollar con respecto a este tema se recomienda:

- Analizar la influencia que tendría la variación del contenido de Ni con respecto al de carbón, para así poder determinar cual sería la proporción adecuada de este catalizador, y en lo posible incluir otros catalizadores como el titanio, pues en las últimas investigaciones consultadas ha demostrado tener un buen efecto en cuanto a la adsorción de hidrógeno.
- Por otra parte, sería interesante realizar un estudio más profundo de la activación física para que mediante la variación de los tiempos y las temperaturas de activación, poder evaluar su efecto sobre la porosidad del material.
- Emplear el método volumétrico, empleando las mismas muestras, para encontrar cual es la técnica apropiada para seguir desarrollando estas investigaciones.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. COLINO, J. PÉREZ, Historia, Energía, Hidrógeno. Discurso y contestación. Real Academia de Ingeniería. España. (2004).
- [2] S. DUNN. International Journal of Hydrogen Energy, 27 (2002) pp. 253-264.
- [3] H. CHENG, Q. YANG, Y C. LIU. CARBON. 39 (2001) pp. 1447-1454.
- [4] NESTE CORPORATE R&D. New Hydrogen Technologies, Project Report: Evaluation of Technologies. Finland. 1992
- [5] S. SHERIF, T. VEZIRÖGLU, N. ZEYTINOGLU, Liquid Hydrogen: Potential, Problems and a Proposed Research Program, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 22, No. 7, (1997) pp. 683-688.
- [6] W. PESCHKA. Liquid hydrogen Technology: Present State and Future Fuel Application. In: Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions, (1998) pp. 517-528.
- [7] W. PESCHKA. Liquid Hydrogen Fuel of the Future, Springer-Verlag, NY, USA. (1992)
- [8] U.S DEPARTMENT OF ENERGY (DOE), Energy Efficiency and Renewable Energy Network, Consumer Energy Information: EREC Reference Briefs. Hydrogen Fuel (www.eren.doe.gov/consumerinfo/rebriefs/a109.html).
- [9] H. EWE, H. SELBACH. The Storage of Hydrogen. In: A Solar hydrogen Energy System, Ed. Justi, Plenum Press, UK 1987
- [10] J. BOTAS, J. CALLES, J. DUFOUR, G. SAN MIGUEL. La economía del hidrógeno – una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. (2005) pp. 1-10.

- [11] N. RODRIGUEZ, A. CHAMBERS, C. PARK, R. BAKER. Hydrogen Storage in graphite nanofibers. *J. of Physical Chemistry, B* 102. (1998) pp. 4253 – 4256.
- [12] C. SCHÖNENBERGER, L. FORRÓ. Multiwall Carbon Nanotubes, *Physics World*, Vol. 13, (2000)
- [13] S. LEE, Y. LEE. Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Applied Physics Letters*, Vol. 76, No. 20, (2000) pp. 2877-2899
- [14] D. BAE, J. BOK, Y. CHOI, Y. G. CHOI Y, T. FRAUENHEIM, N.KIM, S. LEE, Y. LEE, K. NAHM, K. PARK, Y. PARK, S. YU. Hydrogen Adsorption and Storage in Carbon Nanotubes, *Synthetic Metals*, Vol. 113, (2000) pp. 209-216.
- [15] S. AN, T. FRAUENHEIM, W. KIM, S. LEE, Y. LEE, Y. PARK, G. SEIFERT. Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes, *Synthetic Metals*, Vol. 121, (2001) pp. 1189-1190
- [16] A. DILLON, M. HEBEN. Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Applied Physics A*, 72. (2001) pp. 133 – 142.
- [17] R. BAKER, N. RODRIGUEZ, R. HIDALGO, C. PARK, C. TAN. Hydrogen Storage in graphite nanofibers. *Proceedings of the 1998 U.S. DOE Hydrogen Program Review*, USA (1998).
- [18] V. SIMONYAN, J. KART JONSON. Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers. *J. of Alloys and Compounds*. (2002) pp. 659 – 665.
- [19] M. HIRSCHER, M. BECHER, M. HALUSKA, A. QUINTEL, V. SKAKALOVA, Y.-M. CHOI, U. WEGLIKOWSKA, S. ROTH, I STEPANEK, P. BERNIER, A. LEONHARDT, J. FINK. Hydrogen storage in carbon nanostructures. *J. of Alloys and Compounds*. (2002) pp. 654 – 658.
- [20] T. BOSE, R. CHANINE, E. POIRIER. Hydrogen adsorption in carbon nanostructures, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26. (2001) pp. 831 – 835.

- [21] B. GUPTA, O. SRIVASTAVA. Further studies on microstructural characterization and hydrogenation behavior of graphitic nanofibers. *Int. J. Hydrogen Energy*, 26. (2001) pp. 857 – 862.
- [22] H. YOUN, H. RYU, T. CHO, W. CHOI. Purity enhancement and electrochemical hydrogen storage property of carbon nanofibers grown at low temperature. (2002) pp. 937 – 940.
- [23] H. ESTUPIÑÁN, C. VÁSQUEZ, J. PULIDO. Obtención de un material carbonáceo activado de antracita para posibles aplicaciones en hidrometalurgia. *Revista Universidad de Antioquia, Edicion Especial de Materiales*. (2006)
- [24] A. ZÜTTEL, D. CHARTOUNI AND LOUIS SCHLAPBACH. Hydrogen – carbon Studies: Metal Hydrides and Carbon for Hydrogen Storage. (1999) pp. 108 – 113.
- [25] T. KIYOBAYASHI, H. TAKESHITA, H. TANAKA, N. TAKEICHI, A. ZUTTEL, L. SCHLAPBACH, N. KURIYAMA. Hydrogen adsorption in carbonaceous materials- How to determine the storage capacity accurately. *J. of Alloys and Compounds*. (2002) pp. 666 – 669.
- [26] H. TAKAGI, H. HATORI, Y. YAMADA. Adsorptive hydrogen storage in carbon and porous materials. *Materials Science and Engineering. B* 108. (2004) pp. 143 – 147.
- [27] N. WELHAM, N. SETOUDEH. Highly adsorbent carbon formed by ball milling. *Carbon* 43. (2005) pp. 892 – 894.
- [28] I. LANGMUIR, *J. AM. Chem. Soc.* 40, 1361. 1918
- [29] D. D. DO. *Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics* (Imperial Collage Press) London. 1998
- [30] R. I. MASEL. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. New York. 1996
- [31] R. SIPS. *J. Chem. Phys.* 16. 490. 1948

- [32] M. ZIELINSKI, R. WOJCIESZAK, S. MONTEVERDI, M. MERCY, M. BETTAHAR. Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon. *Catalysis communications*. (2005). pp. 777 – 783.
- [33] N. RAJALAKSHMI, K. DHATHATHREYAN, A. GOVINDARAJ, B. SATISHKUMAR. Electrochemical investigation of single – walled carbon nanotubes for hydrogen storage. *Electrochemical: Acta* **45**. (2000) pp. 4511 – 4545.
- [34] NÜTZENADEL, Ch et al. Electrochemical storage of hydrogen in nanotube materials: electrochemical and solid state, setter 2. (1999) pp. 30 – 32.
- [35] F. KIBRIA AND M. MRIDHA. Electrochemical hydrogen storage behaviors of CVD, AD and LA grown carbon nanotubes in KOH medium. *International J. of Hydrogen Energy*. **26**. (2001) pp. 823 – 829.
- [36] K. JUREWICZ, E. FRACKOWIAK, F. BÉGUIN. Electrochemical storage of hydrogen in actived carbons. *Fuel Processing Technology*. (2002) pp. 415 – 421.
- [37] RAFAEL BOLIVAR. Determinación de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en nanofibras de carbón crecidas a partir de hidrocarburos gaseosos. Proyecto de Investigación de Maestría, Universidad Industrial de Santander –UIS- (2003) pp. 101 – 103.
- [38] K. SHINDO, T. KONDO, M. ARAKAWA, Y. SAKURAI. Hydrogen adsorption / desorption properties of mechanically milled activated carbon. *J. of Alloys and Compounds*. (2003) pp. 267 – 271.
- [39] T. ICHIKAWA, D. CHEN, S. ISOBE, E. GOMIBUCHI, H. FUJII. Hydrogen storage properties on mechanically milled graphite. *Materials Science & Engineering B*. (2004) pp. 138 -142.
- [40] SHANG LI, WENYU PAN, ZONGQIANG MAO. A comparative study of the electrochemical hydrogen storage properties of activated carbon and well-aligned carbon nanotubes mixed with copper. *International J. of Hydrogen Energy*. (2005) pp. 643 – 648.

- [41] E. TERRES, B. PANELLA, T. HAYASHI, Y. KIM, M. ENDO, J. DOMÍNGUEZ, M. HIRSCHER, H. Y. M. TERRONES. Chemical Physics Letters. (2005) pp. 363 - 366.
- [42] F. BÉGUIN, M. FRIEBE, K. JUREWICZ, C. VIX-GUTERL, J. DENTZER, E. FRACKOWIAK. State of hydrogen electrochemically stored using nanoporous carbons as negative electrode materials in an aqueous medium. Carbon. (2006) pp. 1 – 7.
- [43] M. SIMICIC, MZDUJIC, R. DIMITRIJEVIC, LJ. BUJANOVIC, N. POPOVIC. Journal of Power Sources. (2006) pp. 730 – 734.
- [44] X. B. Yu, T. Dou, Z. Wu¹, B. J. Xia y J. Shen. Electrochemical hydrogen storage in Ti–V-based alloys surface-modified with carbon nanoparticles. Nanotechnology 17 (2006) 268–271 rep. china
- [45] H. Z. Yan, F. Q. Kong, W. Xiong, B. Q. Li, J. Lib, M. Zhua. The influence of ball milling process on formation and electrochemical properties of amorphous MgNi hydrogen storage alloys. Materials Science and Engineering A (2006) 711–716
- [46] JUAN HU, QIUMING GAO, YIHUA WU, SHUQING SONG. A novel kind of copper–active carbon nanocomposites with their high hydrogen storage capacities at room temperatura. International Journal of Hydrogen Energy. 2007
- [47] CHIEN-TE HSIEH, YUN-WEN CHOU, JIA-YI LIN. Fabrication and electrochemical activity of Ni-attached carbon nanotube electrodes for hydrogen storage in alkali electrolyte. International Journal of Hydrogen Energy. 2007
- [48] P. ESCORSA Y RAMON MASPONS. De la vigilancia tecnológica a la inteligencia competitiva. Prentice Hall. Capitulo 4. (2001)
- [49] ODENAS, LOZANO, CAZORLA, LINARES; Preparation of activated carbons from Spanish anthracite; Carbon 39, 2001, 751–759
- [50] LYUBCHIK, R. BENOIT, F. BEGUIN; Influence of chemical modification of anthracite on the porosity; Carbon 40 2002, 1287–1294

- [51] MAROTO, ZHONG, ZHANG. CO₂ capture by activated and impregnated anthracites; Fuel Processing Technology 2005 ARTICLE IN PRESS
- [52] H. YE, H. ZHANG, J. CHENG, T. HUANG. Effect of Ni content on the structure, thermodynamic and electrochemical properties of the non-stoichiometric hydrogen storage alloys. Journal of Alloys and Compounds. 308. 2000. pp. 163–171
- [53] M. SONG, I KWON, S. KWONA, C. PARK, H. PARK, J. BAE. Preparation of hydrogen-storage alloy Mg–10 wt% Fe₂O₃ under various milling conditions. International Journal of Hydrogen Energy. 31. 2006. pp. 43 – 47.
- [54] J. BYSTRZYCKI, T. CZUJKO, R.A. VARIN. Processing by controlled mechanical milling of nanocomposite powders Mg + X (X = Co, Cr, Mo, V, Y, Zr) and their hydrogenation properties. Journal of Alloys and Compounds. 404–406. 2005. pp. 507–510.
- [55] Y. LI, X. ZHANG, X. TAO, J. XU, W. HUANG, J. LUO. Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst. Carbon. 43- 2. 2005. pp. 295–301.
- [56] C. SURYANARAYANA. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science. 46. 2001. pp. 1-184
- [57] A. AMERIO, J. LONGA, E. RODRÍGUEZ, F. ARENAS, M. GARCÍA, L. HERNÁNDEZ. Obtención mediante aleación mecánica de la aleación nanocristalina Ti 48Al 2Nb. Revista de la Facultad de Ingeniería de la U.C.V., Vol. 18, N°3, pp.23 - 31, 2003
- [58] P. SERJEANT. Potentiometry and Potentiometric Titrations. New York: Wiley, (1984)
- [59] ALS JAPAN INC. Electrochemical electrodes & accessories. http://www.als.jp/als_electrode/reference_electrode.html
- [60] L MEITES. Handbook of Analytical Chemistry, , ed., McGraw Hill, NY (1963). See Sect 5.

- [61] <http://www.koslow.com/meroxide.html>
- [62] R. KELLY Y COL. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. Editorial Marcel Dekker. (2003)
- [63] C. VIX-GUTERL, E. FRACKOWIAK, K. JUREWICZ, M. FRIEBE, J. PARMENTIER, F. BEGUIN. Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. Carbon 43. 2005. pp 1293-1302
- [64] R. ORTIZ, Y. MARTINEZ. Prácticas de electroanalítica. Laboratorio de análisis instrumental, Univ. de los Andes. Merida. 2003. pp. 5-26.
- [65] J. MENDOZA Y COL. Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión. Instituto Mexicano del Petróleo. pp. 1-30
- [66] B. HARAN, B POPOV, R WHITE. Determination of the hydrogen diffusion coefficient in metal hydrides by impedance spectroscopy. J. of Power Sources. (1998). pp. 56 – 63.
- [67] H. MIAO, M. GAO, Y. LIU, Y. LIN, J. WANG, H. PAN. Microstructure and electrochemical properties of Ti–V-based multiphase hydrogen storage electrode alloys $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.8-x}\text{Ni}_{1.25}\text{Fe}_x (x=0.0-0.8)$. Int. Journal of Hydrogen Energy. 2007. pp. 1- 7.
- [68] X. YU, Z. YANG, S. FENG, Z. WU, N. XU. Influence of Fe addition on hydrogen storage characteristics of Ti–V-based alloy. Int J. Hydrogen Energy, 31. 2006. pp. 1176–81.
- [69] C. SHANG Y COL. Mechanical alloying and electronic simulations of $(\text{MgH}_2 + \text{M})$ systems ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ and Nb) for hydrogen storage. Int. J. of Hydrogen Energy. 29. 2004. pp. 73-80.
- [70] M. BOUOUDINA Y COL. Review on hydrogen absorbing materials-structure, microstructure, and thermodynamic properties. Int. J. of Hydrogen Energy. 31. 2006. pp. 177-182.

- [71] K. JUREWICZ, E. FRACKOWIAK, F. BEGUIN. Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbon materials. *Appl Phys A* 2004, 78. pp. 981 -987.
- [72] B. LUAN, H. ZLMO, H.K. LIU AND S.X. DOE, J. *Electrochem.*
- [73] ZHENG G., POPOV B., WHITE R. *Journal Electrochemical Society.* 142. 8. 1995. pp. 2695–8.
- [74] S. BECERRA, J. DUARTE, C. HORMIGA. Caracterización electroquímica de electrodos de nanofibras de carbón sustentadas en matriz de níquel, fabricadas por molienda mecánica para su utilización en almacenamiento de hidrógeno. Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander –UIS-. (2004) pp. 48 – 111.
- [75] F. ALMERAYA. Técnicas electroquímicas para el monitoreo de la corrosión. Centro de investigación en materiales avanzados División de deterioro de materiales e Integridad estructural Grupo de corrosión. 2000. pp. 14 – 61.
- [76] S. RUGGERI, C. LENAIN, L. ROUE, G. LIANG, J. HUOT Y R. SCHULZ. Mechanically driven crystallization of amorphous MgNi alloy during prolonged milling: applications in Ni-MH batteries. *J. Alloys and Compounds* 339. 2002. pp. 195-201
- [77] A. SALIMON, A. KORSUNSKY, E. SHELEKHOV, T. SVIRIDOVA, S. KALOSHKIN, V. TCHERDYNTSEV Y V. BALDOKHIN. Crystallochemical aspects of solid state reactions in mechanically alloyed Al-Cu-Fe quasicrystalline powders. *Acta materialia.* 49. 2001. pp. 1821-1833.
- [78] H. MOON, S. RYU, S. KIM, D. WON, W. JANG. Grain growth in the nanocrystalline W-Cu and Cu-Pb composite powders prepared by mechanical alloying. *Metallkd.* 92. 2001. pp. 986-993.
- [79] D. RAND, R. DELL. The hydrogen economy: a threat or an opportunity for lead-acid batteries?. *J. Power Sources.* (2005) pp. 568 – 578.
- [80] J. RITTER, A. EBNER, J. WANG, R. ZIDAN. Implementing a hydrogen economy. *Materialstoday.* (2003) pp. 18 – 23.

- [81] A. ZUTTEL, P. SUDAN, PH. MAURON, T. KIYOBAYASHI, CH. EMMENEGGER, L. SCHLAPBACH. Hydrogen storage in carbon nanostructures. *International J. of Hydrogen Energy*. (2002) pp. 203 – 212.
- [82] FU LIU, XIAOBIN ZHANG, JIPENG CHENG, JIANGPIN TU, FANZHI KONG, WANZHEN HUANG, CHANGPIN CHEN. Preparation of short carbon nanotubes by mechanical ball milling and their hydrogen adsorption behavior. *Carbon*. (2003) pp. 2527 – 2532.
- [83] M. CONTE, P. PROSINI, S. PASSERINI. Overview of enery/hydrogen storage : state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials. *Materials Science and Engineering*. B 108 (2004) pp. 2 – 8.
- [84] M. ZIELINSKI, R. WOJCIESZAK, S. MONTEVERDI, M. MERCY, M. BETTAHAR. Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon. *Catalysis communications*. (2005). pp. 777 – 783.
- [85] SETH DUNA. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *Internacional J. of Hydrogen energy*. (2002) pp. 235 -264.
- [86] G. DUARTE. Fisicoquímica de la interacción hidrógeno – compuesto inermetalico AB₂, para aplicación en baterías secundarias alcalinas. Universidad Industrial de Santander. Colombia. 2002. pp. 51-54
- [87] A. GONZÁLEZ. Hacia la economía del Hidrógeno. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (2004)
- [88] K. SHINDO, T. KONDO, M. ARAKAWA, Y. SAKURAI. Hydrogen physisorption capacities of mechanically milled activated carbon powders in a H₂ atmosphere using a gravimetric method. *J. of Alloys and Compounds*. (2004) pp. 252 – 255.
- [89] E. WOLFGANG. Hydrogen Interaction with Metals.
- [90] B. GUPTA, O. SRIVASTAVA. Further studies on microstructural characterization and hydrogenation behavior of graphitic nanofibers. *Int. J. Hydrogen Energy*, 26. (2001) pp. 857 – 862.

- [91] M. BRZEZINSKA, A. CZERWINSKI, J. KLEPERIS, M. KOPCZYK, J. SKOWRONSKI, G. WOJCIK. Electrochemical behavior of metalhydrides. J. Solid State Electrochem., 5. (2001) pp. 229 – 249.