CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS DE NANOFIBRAS DE CARBONO SUSTENTADAS EN MATRIZ DE NÍQUEL FABRICADAS POR MOLIENDA MECÁNICA PARA SU UTILIZACIÓN EN ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

> SANDRA MILENA BECERRA PINTO JOHANNA PATRICIA DUARTE HERRERA CÉSAR AUGUSTO HORMIGA CASTELLANOS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE CIENCIAS FISICOQUÍMICAS ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES Bucaramanga 2004 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS DE NANOFIBRAS DE CARBONO SUSTENTADAS EN MATRIZ DE NÍQUEL FABRICADOS POR MOLIENDA MECÁNICA PARA SU UTILIZACIÓN EN ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

SANDRA MILENA BECERRA PINTO JOHANNA PATRICIA DUARTE HERRERA CÉSAR AUGUSTO HORMIGA CASTELLANOS

Tesis para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director IVÁN URIBE PÉREZ M. Sc. A. Ing. Metalúrgico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE CIENCIAS FISICOQUÍMICAS ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES Bucaramanga

2004

A Dios, luz divina, ser supremo y creador de todo lo existente, por ser mí guía espiritual en cada proyecto que emprendo.

A mi papá por ser ejemplo de lucha, responsabilidad y honestidad; por ser mi sol y alegrar todos mis días aún cuando parecieran estar oscuros.

A mi mamá por ser además de mi amiga, mi consejera, mi fuerza y mi motivación; por dedicarme todo su tiempo y enseñarme el verdadero sentido de la vida.

mi hermanita por su A *apoyo* V *comprensión;* a quién tengo gran admiración por mujer *ser* una emprendedora y luchadora; además por mantenerme con los pies en la tierra.

A mis amigos y compañeros quienes me han enseñado el valor de las pequeñas cosas, y me han permitido vivir cada instante como si fuese el último.

A todas aquellas personas que se han cruzado en mi camino ya que me han aportado un poquito de lo que soy.

Gracias de corazón....

... Sandra B_{*}

A Dios, por la vida, la fortaleza, la Fe y por permitirme realizar una de las etapas más importantes y anheladas.

A mis padres, José e Isabel, a quienes debo todo lo que soy. Gracias a su esfuerzo y apoyo han hecho posible el logro de mis triunfos.

A mi esposa, porque gracias a su comprensión y apoyo incondicional, he alcanzado las metas que nos hemos propuesto y alcanzaremos las que nos propongamos.

A mi hija Silvia Fernanda, quien es el motor de mi existencia y da sentido a mi vida.

A mis amigos, por las experiencias vividas, de las cuales he aprendido mucho en la vida.

Y a todas las personas que se preocuparon por la obtención de este logro.

César

A Dios por regalarme el don de la vida.

A mis padres por ser el medio para hacerla realidad.

A mis hermanos, primos, amigas y amigos por gozársela conmigo incondicionalmente.

A todos ellos por preocuparse por este proyecto y por estar ahí en los momentos de crisis, animándome para que lo que hoy está escrito en estas páginas sea una total realidad.....Gracias...

Johanna

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresamos nuestros 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.

Al Grupo de Investigación en Corrosión GIC de la Universidad Industrial de Santander y a su director Custodio Vásquez por el apoyo brindado en la realización de las pruebas experimentales.

Al Dr. José Antonio Henao del Departamento de Química, Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander por la realización de los DRX para la caracterización del material utilizado.

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

A Miguel Agudelo de la Escuela de Ingeniería Civil por su asesoría en la construcción de los electrodos de trabajo.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. GENERALIDADES DEL HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA	4
1.1 APLICACIONES DEL HIDROGENO	6
1.2 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO	8
1.2.1 Investigaciones realizadas en almacenamiento de hidrógeno	14
1.3 TEORIA DEL MECANISMO DE ALMACENAMIENTO DE	
HIDRÓGENO	30
1.3.1 Formas de adsorción de hidrógeno	30
1.3.2 Mecanismos de almacenamiento	35
1.3.3 Mecanismo de desorción	42
1.3.4 Mecanismo de almacenamiento MWNT a partir de hidrógeno	
electroquímico	44
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	47
2.1 FABRICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO	48
2.1.1 Selección de la material prima	48
2.1.2 Activación de las nanofibras de carbono	50
2.1.3 Molienda mecánica	50
2.1.4 Prensado de los polvos	55
2.2 ELECTRODO DE REFERENCIA	57
2.2.1 Fabricación del electrodo de referencia	62
2.2.2 Calibración del electrodo de referencia	64
2.3 MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA	66
2.4 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	67
2.4.1 Voltametría cíclica	69

2.4.2 Pulsos galvanostáticos	73
2.5 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	75
3. RESULTADOS	78
3.1 Voltametría cíclica	78
3.2 Técnica galvanostática carga-descarga	84
3.2.1 Ensayos para determinar la estabilidad de los electrodos a utilizar	84
3.2.2 Ensayos para determinar los tiempos de carga	86
3.2.3 Pruebas para determinar el mejor porcentaje de nanofibras de	
carbono	88
3.2.4 Ensayos para analizar la influencia del tiempo de molienda	92
3.2.5 Ensayos para determinar la vida al ciclado	95
3.3 Técnica de difracción de rayos X	96
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	99
4.1 INFLUENCIA DE LA MOLIENDA EN EL BLANCO DE NÍQUEL	99
4.2 INFLUENCIA DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO ATACADAS Y	
SIN ATACAR EN EL ELECTRODO DE NÍQUEL	99
4.3 ESTABILIDAD DE LOS ELECTRODOS 1	100
4.4 TIEMPOS CARGA/DESCARGA	101
4.5 INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE NANOFIBRAS 1	103
4.6 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MOLIENDA 1	04
4.7 DIFRACCION DE RAYOS X	105
5. CONCLUSIONES	109
6. RECOMENDACIONES 1	111
BIBLIOGRAFÍA 1	112
ANEXOS 1	18

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de estructuras características de nanofibras de carbono. (a)	
planar, (b) herring – bone, (c) ribbons	11
Figura 2. Esquema del almacenamiento de Hidrógeno en los planos	
atómicos de carbono	12
Figura 3. Esquema de diferentes fullerenos	13
Figura 4. Clasificación de las nanoestructuras de carbono	14
Figura 5. Nanotubo (5,5) en estado de relajación	31
Figura 6. Hidrógeno adsorbido tipo arco	31
Figura 7. Adsorción de hidrógeno en estructura zig – zag ^[40]	32
Figura 8. Hidrógeno adsorbido al interior del nanotubo. Otra estructura	
estable	33
Figura 9. Estructura (10,10) con un cubrimiento de 2 y un cubrimiento	
de 2.4	34
Figura 10. Trayectoria ocurrida en el mecanismo flip – in de insersión de	
hidrógeno	37
Figura 11. Mecanismo de inserción flip – in continuo en un proceso de	
adsorción tipo arco	39
Figura 12. Mecanismo de inserción flip – in continuo en un proceso de	
adsorción tipo zig –Zag	40
Figura 13. Trayectoria de adsorción kick – in para tipo zig – zag	41
Figura 14. Desorción disociativa de hidrógeno molecular	43
Figura 15. Desorción de hidrógeno por el mecanismo flip – out	44
Figura 16. Adsorción de hidrógeno en MWNT (5,5) @(10,10). a-b limpio, c-d	en
el exterior de la pared del nanotubo interno, e-f en el exterior de los dos	45
Figura 17. Adsorción en MWNT (5,5) $@(10,10)$. a-b en la pared interna del	
nanotubo exterior, c-d en la pared interna de ambos, d-e en la pared interna	

del nanotuk	bo exterior y en la pared externa del nanotubo interior	46
Figura 18.	Diagrama del desarrollo experimental	47
Figura 19.	Nanofibras pyrograf – III	49
Figura 20.	Colisión bola-polvo-bola, de la mezcla de polvos en un	
proceso de	aleado mecánico	52
Figura 21.	(a)Attritor prototipo usado, (b)Distribución de los elementos	
aleantes (b	olas y paletas) en un attritor convencional	54
Figura 22. a	a) Probeta en estado inicial 4g de mezcla, 800MPa; b) Después	
de voltame	tría cíclica; c) Después de pulsos galvanostáticos	56
Figura 23.	Electrodos finales utilizados en la caracterización	
por técnica	s electroquímicas	57
Figura 24.	Componentes de un electrodo de referencia comercial típico	
a) conexión	n eléctrica, b) Metal - sal del metal, c) Solución de llenado,	
d) Cuerpo d	del electrodo de vidrio o polimérico, e) Tapón poroso	59
Figura 25.	Electrodo de referencia Hg/HgO construido	63
Figura 26.	Montaje de la celda para pruebas electroquímicas	66
Figura 27.	Esquema del equipo utilizado para realizar las pruebas	
Electroquín	nicas	68
Figura 28.	Diagrama característico de voltametría cíclica	71
Figura 29.	Voltametría cíclica del blanco de níquel molido y sin moler	79
Figura 30.	Voltametría cíclica de níquel puro y níquel con NF molidos	
por 6horas		81
Figura 31.	Comparación voltametría cíclica. Muestra de Ni con 1%NF	
atacadas y	sin atacar, molidas por 6 horas	82
Figura 32.	Voltametría cíclica para electrodos de níquel con nanofibras	
de carbono	activadas y variaciones de tiempos de molienda	83
Figura 33.	Electrodos después de las pruebas electroquímicas (a) 1mA,	
(b) 5mA (c) 10mA, (d) 50 mA	85
Figura 34.	Capacidades de almacenamiento para diferentes tiempos y	
corrientes c	le carga	87

Figura 35. Pulsos galvanostáticos carga/descarga para 1, 2 y 3% NFA 🖇	88
Figura 36. Capacidad de almacenamiento de níquel con 1, 2 y 3% NFA	90
Figura 37. Reversibilidades para diferentes porcentajes de NFA y tiempos de	¢
carga	91
Figura 38. Pulsos galvanostáticos para 1% NFA, 10 mA carga-descarga y	
variaciones de tiempos de molienda de 6, 12 y 24 horas	92
Figura 39. Capacidades de almacenamiento para 1% NFA, con corriente	
Carga/ descarga de 10mA y variaciones de tiempos de molienda de 6,	
12 y 24 horas	94
Figura 40. Reversibilidad para diferentes tiempos de molienda y variaciones d	de
tiempos de carga	94
Figura 41. Durabilidad al ciclado electrodo de níquel 1% NFA	95
Figura 42. Difractograma del blanco de níquel sin moler	96
Figura 43. Difractograma de NFA sin moler	97
Figura 44. Difractograma de níquel con 1% NFA molidas 6, 12 y 24 horas 🤅	97
Figura 45. Comparación de los picos característicos del níquel por DRX con	
variaciones de tiempos de molienda1	05
Figura 46. Difractograma de NFA y níquel con NFA molido por 6 horas 1	07

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resumen del estado del arte en el almacenamiento de hidrógeno a	1
presión en nanaoestructuras de carbono	23
Tabla 2. Muestras de nanotubos y carbones investigadas en un sistema	
Electroquímico	25
Tabla 3. Resumen de las investigaciones realizadas por el método	
Electroquímico	29
Tabla 4. Potenciales estándar del electrodo de referencia Hg/HgO	61
Tabla 5. Comparación picos de las reacciones presentes en voltametría cícli	ca.
Blanco de níquel molido y sin molienda	80
Tabla 6. Comparación picos de las reacciones presentes en voltametría cícl	ica.
Blanco de níquel sin NF, con NF y con NFA	82
Tabla 7. Resultados obtenidos para electrodos con 6 horas de molienda,	
10 mA con variaciones de tiempos de carga para electrodos de 1, 2 y 3 $\%$	
NFA sustentadas en matriz de níquel	89
Tabla 8. Resultados obtenidos para los electrodos de 1% NFA sustentadas	en
matriz de níquel. Corriente 10 mA, tiempos de carga de 0.5, 1, 1.5 y 3 horas	; y
tiempos de molienda de 6, 12 y 24 horas	93

SÍMBOLOS UTILIZADOS

MWNT	Nanotubos de carbono multipared	

- SWNT Nanotubos de carbono de una sola pared
- NF Nanofibras de carbono
- NFA Nanofibras de carbono atacas químicamente
- Nm Nanómetros
- Å Amnstrong
- MPa Megapascales
- mAh/g Miliamperios hora por gramo
- wt% Porcentaje en peso
- θ Es el cubrimiento, definido como la relación entre el número de átomos de hidrógeno y átomos de carbono
- DRX Difracción de rayos X
- VC Voltametría Cíclica
- ER Electrodo de Referencia
- NHE Electrodo Normal de Hidrógeno
- MM Molienda Mecánica
- SCE Electrodo de Calomel Saturado

RESUMEN

TITULO: CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS DE NANOFIBRAS DE CARBONO SUSTENTADAS EN MATRIZ DE NÍQUEL FABRICADOS POR MOLIENDA MECÁNICA PARA SU UTILIZACIÓN EN ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO^{*}.

AUTORES: BECERRA, Sandra; DUARTE, Johanna y HORMIGA, César^{**}.

PALABRAS CLAVES: Nanofibras de carbono, molienda mecánica, almacenamiento de hidrógeno.

DESCRIPCIÓN: se caracterizaron electrodos de nanofibras de carbono sustentadas en matriz de níquel utilizando técnicas electroquímicas de voltametría cíclica y pulsos galvanostáticos con el fin de determinar los parámetros cinéticos del material utilizado y además caracterización por difracción de rayos X para determinar cualitativamente las fases presentes en las muestras.

Se fabricaron electrodos con 1, 2 y 3% de nanofibras de carbono con y sin tratamiento químico sustentadas en matriz de níquel por la técnica de molienda mecánica en un molino attritor con variaciones de tiempos de molienda de 6,12 y 24 horas, corrientes carga/descarga galvanostática entre 1 y 100 mA y tiempos de carga entre 0.5 y 24 horas. Para estos electrodos se determinaron los parámetros cinéticos: capacidad de almacenamiento, reversibilidad, velocidad de descarga y vida al ciclado utilizando las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica y pulsos galvanostáticos carga – descarga.

Las mejores condiciones en cuanto a los parámetros cinéticos se obtuvieron para los electrodos con 1% de nanofibras de carbono atacadas químicamente con ácido nítrico 5M, con 6 horas de molienda, sometidos a una corriente carga/descarga de 10 mA. Estos electrodos se caracterizaron por difracción de rayos X, técnica con la cual se detectó níquel parcialmente amorfo y carbono totalmente amorfo. La máxima capacidad de almacenamiento encontrada fue 1180.11 mAh/g equivalente a 4.18 wt% de hidrógeno para un tiempo de carga de 1.5 horas, reversibilidad de 0.79 y con una durabilidad al ciclado de 26 ciclos.

Trabajo de Investigación

^{**} Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ing. Iván Uribe Pérez

SUMMARY

TITLE: ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF CARBON NANOFIBERS ELECTRODES SUSTAINED IN NICKEL'S DIE MANUFACTURED BY BALL MILLING FOR THEIR USE IN HYDROGEN STORAGE^{*}.

AUTHORS: BECERRA, Sandra; DUARTE, Johanna y HORMIGA, César^{**}.

KEY WORDS: Carbon nanofibers, ball milling, hydrogen storage.

DESCRIPTION: Carbon nanofibers electrodes sustained in nickel's die were characterized using electrochemical techniques of cyclic voltammetry and galvanostatic pulses with the purpose of determining the kinetic parameters of the used material and also characterization by X–ray diffraction to determinate the present phases qualitatively in the samples.

Electrodes were manufactured with 1, 2 y 3% of carbon nanofibers with and without chemical treatment sustained in nickel's die by ball milling technique in a attritor mill with variations of times of milling by 6, 12 and 24 hours, galvanostatic charge/discharge current between 1 and 100 mA and charge times between 0.5 and 24 hours. For these electrodes were determined storage capacity, reversibility, discharge rate and life to the cycled using the electrochemical techniques of cyclic voltammetry and charge/discharge galvanostatic pulse.

The best conditions for the kinetic parameters were obtained for the electrodes with 1% of carbon nanofibers attacked chemically with nitric acid 5M, with 6 hours of ball milling subjected to a charge/discharge current of 10 mA. These electrodes were characterized by X–ray diffraction, technique with which was detected partially amorphous nickel and completely amorphous carbon. The maximum storage capacity was 1180.11 mAh/g equivalent to 4.18 wt% of hydrogen for charge time of 1.5 hours, reversibility of 0.79 and with durability to the cycled of 26 cycles.

Trabajo de Investigación

^{**} Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ing. Iván Uribe Pérez

INTRODUCCIÓN

La interacción entre el hidrógeno y los materiales es un campo de investigación que continúa en creciente desarrollo en el ámbito mundial. A partir de los resultados obtenidos desde los primeros estudios hasta hoy, se ha originado un amplio campo de investigación relacionado con la posibilidad de almacenar grandes cantidades de hidrógeno para luego ser recuperadas como energía. Esta área de investigación ha tomado aún más importancia debido a la actual crisis energética y a la necesidad de reducir la contaminación ambiental producida por los combustibles fósiles.

Entre los sistemas promisorios de almacenamiento de hidrógeno se encuentran las nanofibras de carbono, carbones activados y estructuras carbonosas donde el hidrógeno es físicamente enlazado. El hidrógeno almacenado puede ser liberado luego bajo la aplicación de una corriente de descarga o fuente de calor dependiendo de la aplicación. Las investigaciones actuales se enfocan en alcanzar su potencial máximo de almacenamiento y cómo llegar a una cinética rápida en la liberación del hidrogeno.

El progreso de esta búsqueda se centra en la comprensión y análisis de las propiedades fisicoquímicas de los materiales que interactúan con el hidrógeno, consideradas la base fundamental del desarrollo tecnológico en este campo de aplicación. Estos materiales están reemplazando gradualmente a los electrodos negativos en las baterías secundarias y se espera reemplacen el sistema actual de generación de energía en los automotores.

1

En países Europeos, Orientales, Estados Unidos e incluso en algunos países Latinoamericanos se han adelantado investigaciones referentes a sistemas de almacenamiento de hidrógeno como alternativa para aplicaciones energéticas. No obstante, a pesar del avance que hasta el momento se tiene en este campo, las nanofibras de carbono, carbones activados y demás estructuras carbonosas siguen siendo materiales complejos y en constante desarrollo, cuyo comportamiento cinético - termodinámico debe ser comprendido para cada aplicación en particular.

Nuestro país no ha entrado aún en esta línea de investigación y no ha despertado el interés por apropiarse de las técnicas empleadas en la caracterización de materiales almacenadores de hidrógeno y/o la búsqueda de nuevos compuestos que permitan el mejoramiento de las propiedades del electrodo, alta capacidad de carga, cinética electroquímica, durabilidad al ciclado, resistencia a la corrosión y baja velocidad de autodescarga; con la finalidad de avanzar en este campo buscando capacidad de respuesta ante la eventualidad de una crisis energética.

El presente tema de investigación nace como una posibilidad de contribución en la búsqueda de alternativas que permitan avanzar en el estudio de los materiales almacenadores de hidrógeno en función de su capacidad de almacenamiento para determinar su aplicación tecnológica.

Inicialmente se incluyen generalidades del hidrógeno como combustible así como de las nanofibras de carbono que es el material estudiado, además una revisión de las investigaciones desarrolladas por varios autores a nivel mundial utilizando nanofibras de carbono y otros materiales carbonosos, un estudio teórico del mecanismo de almacenamiento en nanotubos de carbono y las posibles aplicaciones del material caracterizado.

2

Posteriormente se expone la metodología experimental seguida, incluyendo la fabricación del electrodo de referencia, electrodo de trabajo, montaje de la celda y las técnicas de voltametría cíclica, pulsos galvanostáticos y difracción por rayos X utilizadas para caracterizar las muestras de nanofibras sustentadas en matriz de níquel; finalmente se reportan los resultados obtenidos y el análisis de los mismos.

1. GENERALIDADES DEL HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGIA

El constante crecimiento de la demanda de energía y el interés por la preservación del medio ambiente, están ejerciendo presión para el desarrollo de combustibles limpios, libres de polución derivados de fuentes renovables y equipos más eficientes. Los equipos de combustión interna usados comúnmente en la mayoría de los automóviles producen una serie de contaminantes, incluyendo, materiales particulados, óxidos de nitrógeno, óxidos de sulfuro, hidrocarburos y monóxido de carbono así como grandes cantidades de dióxido de carbono. El hidrógeno es un candidato ideal para ser utilizado como fuente de energía libre de polución. Por lo tanto, este podría dar a largo plazo soluciones al problema creado por la dependencia a los combustibles fósiles en el mundo. Sumado a esto, se estima una disminución en las reservas de petróleo, un gran incremento del precio de los hidrocarburos hacia el 2020 y su total agotamiento hacia el 2060^[1].

El interés en el hidrógeno como combustible ha crecido drásticamente desde 1990^[2], se han hecho muchos avances en el desarrollo de tecnologías de producción y utilización. Sin embargo, la tecnología del almacenamiento de hidrógeno debe ser significativamente avanzada en funcionamiento y de bajo costo si lo que se desea es establecer un sistema de energía basado en el hidrógeno.

Entre los factores que contribuyen a su elección como combustible, se encuentran que es el elemento más abundante encontrado en la naturaleza, puede ser encontrado en el gas natural, metanol, carbón y en el agua; es

¹ NÜTZENADEL, Chistoph. Wasserstoffspeicherung in nanostrkturen, Tesis doctoral: Aus dem Insitut für Physik der universität Freiburg. Schweiz. 1999.

² DILLON, A.C. et al. Carbon nanotube materials for hydrogen storage. Proceedings of the 2000 hydrogen program review: National Renewable Energy Laboratory. 2000

ambientalmente amigable, versátil y tiene muchos usos, incluyendo, vehículos no contaminantes, calentamiento de hogares y oficinas y como combustible en aeronaves. Desafortunadamente, debido a la carencia de un sistema de almacenamiento adecuado y a los problemas en su transporte, su uso como combustible está aún muy limitado.

Se vislumbra entonces la necesidad de sistemas de almacenamiento de hidrógeno más compactos, livianos, eficientes y seguros para hacer realidad el uso del hidrógeno como combustible. El hidrógeno proporciona más energía que la gasolina o el gas natural, 1 Kg de hidrógeno contiene la misma cantidad de energía que 2.1 Kg de gas natural o 2.8 Kg de gasolina. La relación de energía / volumen es cerca de un cuarto la del petróleo y un tercio la del gas natural. Su densidad es 0.0899 g/L en estado gaseoso y 70.99 g/L en estado líquido. El coeficiente de difusión del hidrógeno es 0.61cm³/s, 34 veces más alto que el del metano, tiene una banda de energía de 104 Kcal/mol y propiedades de combustión favorables.

Sumado a estas propiedades, el átomo de hidrógeno es el más atractivo debido a que su electrón (para la neutralidad de carga) se acompaña por sólo un protón, tiene la mejor relación de electrones de valencia hacia los protones y neutrones de toda la tabla periódica y la energía ganada por el electrón es muy alta.

Por otra parte, las características especiales que posee como fuente de energía han despertado el interés en su investigación y desarrollo, buscando implementar una economía del hidrógeno con muchos beneficios indirectos. Con casi 600 millones de vehículos en el mundo en 1992^[3] – el doble del número de 1973 – el conflicto entre requerimientos de energía, generación de potencia e interés ambiental se siente en todo el mundo. Así, además de

³ Ibid., p. 3

proveer alternativas para la energía doméstica, la inversión en la investigación de la energía del hidrógeno resultará en oportunidades para los distintos mercados.

Es por estas razones, que a nivel mundial los países desarrollados están invirtiendo grandes cantidades de dinero en la tecnología del hidrógeno, proyectando estos avances para las próximas décadas de la siguiente manera: progreso en tecnologías, transición al mercado, expansión de mercados e infraestructura y el hidrógeno como una realidad. Todo esto con la finalidad de llegar a tener medios de transporte movidos por hidrógeno combustible, estaciones de abastecimiento del mismo y baterías para sistemas portátiles.

1.1 APLICACIONES DEL HIDRÓGENO

Hay dos métodos para poner un vehículo en funcionamiento utilizando hidrógeno como combustible. En el primero, el hidrógeno es quemado rápidamente con el oxígeno del aire en un equipo de combustión interna. La eficiencia de la transformación de energía química a mecánica a través de energía térmica es ligeramente superior para mezclas de hidrógeno – aire (alrededor de 25%) que para mezclas de gasolina – aire. Cuando una mezcla seca es usada, el gas de la descarga contiene tan sólo vapor de agua; las mezclas más ricas también producen NOx. El segundo método hace parte de una tecnología que está en constante crecimiento, en este método se hace la conversión de energía química en energía eléctrica, el hidrógeno es electroquímicamente quemado con el oxígeno del aire en una celda combustible que produce electricidad y calor. Estos dispositivos tienen muchas características que las hacen favorables como equipos de conversión de energía, en aplicaciones terrestres las principales son la combinación de

relativa alta eficiencia y una muy baja contaminación ambiental (virtualmente no hay gases ácidos o emisiones sólidas).

El hidrógeno está disponible para ser utilizado en vehículos como líquido comprimido, hidruros metálicos o como gas adsorbido en sólidos, también puede ser generado por reacción o descomposición de especies moleculares que contienen hidrógeno. Aunque cada método posee características deseables, no satisface totalmente en eficiencia, tamaño, peso, costo y seguridad para su utilidad en el transporte.

Tanto el almacenamiento como el transporte de hidrógeno demandan un amplio desarrollo. El hidrógeno es generalmente almacenado en cilindros altamente presurizados que requieren medidas de seguridad para evitar derrame o explosión cuando es usado en diversas aplicaciones incluyendo su uso como combustible en vehículos. Este modo de almacenamiento puede ser más aceptable para usos estacionarios. Una alternativa es almacenar hidrógeno en forma líquida pero esto requiere costos y un sistema criogénico que demanda bajas temperaturas, cercanas a 20 K. Otra posibilidad es almacenar hidrógeno en forma de hidruros metálicos^[4]. Esta forma ha sido investigada ampliamente y una variedad de intermetálicos son ahora conocidos, estos pueden almacenar hidrógeno reversible con capacidad de 1.5%wt.

También se utiliza el almacenamiento de hidrógeno en baterías recargables o baterías secundarias alcalinas que son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica; se les conoce así porque pueden usarse repetidamente, su funcionamiento depende directamente de la reversibilidad de las reacciones químicas que se dan entre sus componentes. Estas baterías son la fuente de energía de los dispositivos portátiles interviniendo en el mercado de la electrónica, telefonía celular y similares.

⁴ ANDRESEN, A.F. and MAELAND A.J. Hydride for energy storage. Pergamon: Oxford, 1978.

Una batería recargable se forma básicamente por un ánodo o placa positiva, generalmente Hidróxido de Níquel (II), un cátodo o placa negativa formado por partículas de la aleación almacenadora de hidrógeno con polvos de carbono de alta área superficial, mezcla que es prensada sobre una malla de níquel y que a su vez funciona como colector de corriente de ese polo, cuya función es extraer o transportar la energía de la batería; un electrolito generalmente alcalino en el cual se desarrollan las reacciones químicas.

Una celda combustible, aunque tiene componentes y características similares a las de una batería típica, difiere en varios aspectos. La batería es un dispositivo de almacenamiento de energía, la máxima capacidad de almacenamiento está determinada por la cantidad de reactivo químico almacenado. La batería cesará de producir energía eléctrica cuando los reactantes sean consumidos (descargada). En una batería secundaria, los reactantes son regenerados por recarga, por lo que se requiere una aplicación de energía a la batería desde una fuente externa.

1.2 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Una tendencia hoy en día en el desarrollo de la ciencia es probar nuevos materiales buscando encontrar requerimientos específicos según la aplicación. En producción de energía se busca investigar un material sólido que adsorba y desorba hidrógeno reversiblemente en grandes cantidades, sea fácilmente utilizable, fácil de manipular, no demande alta pureza de hidrógeno y sea económicamente viable. El carbono es un material que cumple con estas características, además es abundante y de bajo costo.

El gran desarrollo de los materiales nanoparticulados ha llamado la atención científica para su utilización como sistema de almacenamiento de hidrógeno.

Las nanofibras de carbono pueden adsorber/desorber hidrógeno al igual que el carbono convencional, el carbono aglomerado que forma fullerenos C_{60} , los nanotubos de carbono y los carbonos activados microporosos.

Actualmente, se consideran diferentes métodos para el almacenamiento de hidrógeno en aplicaciones comerciales; almacenamiento de gas presurizado, hidrógeno líquido, hidruros metálicos e hidrógeno adsorbido en materiales carbonosos. El gas presurizado tiene la desventaja de que presenta alto volumen y baja capacidad lo que limita su uso en la práctica. El hidrógeno líquido es más denso que el gas, requiere de un sistema criogénico para mantener la temperatura (20 K) y la presión, este sistema gasta cerca del 40% de la energía producida por la celda y necesita de un aislamiento térmico eficiente para evitar la evaporación. Los hidruros metálicos son pesados, costosos, liberan calor durante el proceso de absorción de hidrógeno y requieren del uso de cerca de la tercera parte de la energía almacenada durante la liberación del hidrógeno.

Los carbones moleculares presentan una alternativa, estas estructuras son producidas a partir de una variedad de sólidos carbonáceos de distintos orígenes, incluyendo carbones activados y coque. Los carbones activados poseen una amplia distribución de tamaño de poros, donde la fracción de micro y nanoporos es bastante pequeña. Aunque estos materiales son muy efectivos para la adsorción de una variedad de moléculas, se debe considerar que la interacción es sólo de naturaleza física, como consecuencia, la retención de gases sólo es posible a bajas temperaturas. Se ha encontrado que el uso de carbones activados para almacenamiento de hidrógeno es ineficiente a altas temperaturas debido a que el sólido adquiere volumen sin que haya cambio en la capacidad de almacenamiento del material.

Hasta 1991 solo se conocían tres formas alotrópicas del carbono en la naturaleza, estas eran diamante, grafito, y grafito amorfo. En ese año lijima^[5] observó los nanotubos de carbono, formados por placas de grafito enrolladas sobre si mismas las cuales formaban un cilindro con diámetro interno que variaba desde 1 a varios nm y una longitud de 10 a 100 μ m, normalmente cerrados en ambos lados por un hemisferio. Hoy día se conoce que los nanotubos pueden encontrarse de dos formas, de una sola pared de grafito (Single wall nanotubes – SWNT) o multiparedes de grafito formando una estructura concéntrica (multi wall nanotubes – MWNT).

Las nanofibras de grafito son un nuevo material carbonoso desarrollado a partir de la descomposición de ciertos hidrocarburos. Estas nanofibras poseen una longitud que varía entre 5 – 100 μ m y un diámetro en el rango de 5 a 100 nm^[6].

Estudios han revelado que las nanofibras consisten de láminas de grafito que son orientadas en varias direcciones con respecto al eje de las fibras. El arreglo de las láminas de grafito puede ser controlado para una geometría deseada por la escogencia del catalizador y las condiciones de reacción para su fabricación, por lo tanto es posible generar estructuras en las que las láminas están orientadas con respecto a la dirección del eje de las fibras, así esta orientación puede ser perpendicular o paralela al eje de las fibras como un juego de cartas (tipo laminar), en un ángulo con respecto a su eje en forma de tubos facetados (tipo herring-bone) o como estructuras abiertas o cintas designadas ribbons (figura 1).

 ⁵ IIJIMA. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature. Vol. 354. Nov. 1991 p. 56 – 58
⁶ TERRY, R. and BAKER, K. Synthesis, properties and applications of graphite nanofibers. Departamento de química, Universidad de Northeastern. Ene. 1998. http://itri.loyola.edu/nano/us_r_n_d/09_03.htm

Figura 1. Tipos de estructuras características de nanofibras de carbono (a) planar, (b) herring – bone, (c) ribbons



Tomado de: http://itri.loyola.edu/nano/us_r_n_d/09_03.htm

El hidrógeno posee un diámetro de 0.29 nm, valor ligeramente menor al espacio interlaminar de las nanofibras de grafito (0.342 nm), esta distancia limita la entrada de otras moléculas diferentes a las del hidrógeno, por ejemplo las de oxígeno. La adsorción ocurre debido a que por su tamaño, el hidrógeno es hábil para entrar rápidamente en el interior del sólido, Figura 2. También es importante anotar que el sólido consiste de nanoporos de paredes no rígidas que se extienden a través de la nanofibra.

Las nanofibras poseen microporos formados por la separación paralela de los planos grafíticos. Las moléculas de hidrógeno pueden condensarse en estos microporos y formar capas de adsorción múltiples o pueden adsorberse en las paredes de los nanotubos conduciendo a una alta capacidad de almacenamiento. Algunos investigadores predicen que se podrían adsorber

hasta cinco capas de hidrógeno sobre una intercapa de carbono, lo cual resultaría en un incremento sustancial del almacenamiento de hidrógeno^[7].

Figura 2. Esquema del almacenamiento de hidrógeno en los planos atómicos del carbono.



Tomado de: http://itri.loyola.edu/nano/us_r_n_d/09_03.htm

Estudios estructurales de las nanofibras han indicado que siguiendo los experimentos de adsorción de hidrógeno, el sólido sufre una perturbación estructural notable. En muestras de nanofibras de grafito expuestas a procesos de adsorción, seguidas de ciclos de adsorción/desorción se encuentran valores de expansión en la red de 3.4 Å (antes de la adsorción) a 3.47 Å. La estructura vuelve al valor original después de unas pocas horas del proceso de desorción. Estos cambios se atribuyen a que el hidrógeno entra en las láminas de grafito y ocurre una expansión de la red debido a que las moléculas de hidrógeno se acomodan en la estructura.

Otro tipo de nanoestructura en la que el carbono se puede presentar son los fullerenos. Entre los fullerenos (figura 3), el más común es la estructura C_{60} que es una estructura cerrada de forma esférica. Esta estructura al ir

⁷ Ibid., p. 8

incrementando sus átomos de hidrógeno, va deformándose a un cilindro y puede dar origen a un nanotubo de carbono^[8].

Figura 3. Esquemas de diferentes fullerenos



Tomado de: C. Montecada, E. Moran, Una nueva química del carbono: fullerenos y derivados. Anales de la química, 1994 Vol. 90, p143

En la figura 4 se presenta la clasificación de las distintas nanoestructuras de carbono que se han encontrado.

Las nanoestructuras de carbono se pueden producir por tres técnicas distintas. Una de éstas, la de ablación láser, consiste en evaporar un electrodo de carbono mediante pulsos láser, produciendo una condensación posterior de los vapores en forma de nanotubos y partículas amorfas. En otra, denominada arco descarga, se hace arco eléctrico entre dos barras de carbono en atmósfera de argón a baja presión, conduciendo nuevamente a la evaporación del carbono y

⁸ MONTECADA, C. and MORAN, E. Una nueva química del carbono: fullerenos y derivados. Anales de la química. Vol. 90. 1994 p. 143

depositándose en el sustrato en forma de nanotubos, fullerenos, y partículas carbonosas. En este proceso dependiendo de las condiciones de presión y tensión aplicadas puede producirse una cantidad mayor de nanotubos o fullerenos. La última técnica, utiliza la deposición química de carbono sobre partículas metálicas del grupo III (Fe, Co, Ni), que actúan como catalizadoras en el crecimiento de los nanotubos y nanofibras. El carbono se obtiene de la mezcla gaseosa de un hidrocarburo (CH₄, acetileno) e hidrógeno, esta técnica también es empleada para producir fibras de carbono cortas y el proceso puede ser intermitente.



Figura 4. Clasificación de las nanoestructuras de carbono

Tomado de: http://miro.physik.uni-wuerzburg.de/agfricke/textonly/fibers /carbonforms.html

1.2.1 Investigaciones realizadas en almacenamiento de hidrógeno

El reciente descubrimiento del almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono y nanofibras de grafito por medidas a presión y electroquímicas ha

estimulado el interés en el almacenamiento de hidrógeno como una fuente de energía.

Aunque existen dos técnicas para determinar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, la técnica electroquímica y la técnica a alta presión, la mayoría de investigaciones sólo reportan sus estudios utilizando esta última.

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 las nanofibras, 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 el 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 las nanofibras, se calcula el peso de hidrógeno adsorbido

Las presiones que se manejan en esta técnica pueden oscilar de 10 a 12 MPa y puede realizarse a baja temperatura o a temperatura ambiente. La capacidad de almacenamiento es expresada en porcentaje en peso.

Técnica electroquímica: consiste en someter un electrodo que contiene las nanofibras de carbono a una corriente constante en una solución electrolítica básica, generalmente 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 de nanofibras contenidas en el electrodo y la corriente aplicada.

15

Investigaciones realizadas por la técnica a presión

En los últimos años se han logrado importantes avances utilizando esta técnica en la determinación de capacidades de almacenamiento en diversos materiales. A continuación se describen las investigaciones de acuerdo al año en que fueron realizadas.

En 1997

Dillon y col^[9] informaron por primera vez las excelentes propiedades de almacenamiento de hidrógeno de SWNT. Las muestras de SWNT se expusieron a presión de hidrógeno (P = 40 KPa) a 273 K durante 10 minutos y luego se enfriaron a 133 K. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno fue estimada entre 5 y 10 wt%. Sin embargo, la desorción de hidrógeno fue sólo 0.01 wt% de la muestra y el contenido de SWNT en la muestra fue estimado en 0.2 wt%. Además, se supuso que sólo los SWNT en la muestra contribuyen a la adsorción de hidrógeno. Sin embargo, la adsorción de hidrógeno en carbono de alta porosidad es 5.3 wt%, a una temperatura de 77 K y una presión de hidrógeno de 1 MPa. Por consiguiente, no sólo los SWNT adsorben cantidades razonables de hidrógeno a temperaturas bajas, sino también otras formas de carbono.

En 1998

Chambers y col^[10] describieron sus hallazgos en varias nanoestructuras de carbono. Aplicando hidrógeno a 11.35 MPa y temperatura ambiente (298 K), la capacidad de almacenamiento de hidrógeno encontrada para nanotubos de carbono tubular fue de 11.26 wt%, para herring – bone de 67.55 wt% y para grafito 4.52 wt%. Estos valores extraordinarios que son superiores en magnitud a lo conocido dando origen a un sin número de investigaciones en

⁹ DILLON, A.C. et al. Nature 386 1997. p. 377 – 379.

¹⁰ CHAMBERS, A. et al. Journal of Physical Chemistry. B 102, 1998. p. 4253 – 4256.

almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono. Hasta hoy no se han podido reproducir estos resultados.

Rzepka y col^[11] calcularon la cantidad de hidrógeno adsorbido en láminas de grafito y una geometría tubular. La cantidad de hidrógeno adsorbido depende del área superficial de la muestra y el máximo está a 0.6 wt% (T = 300 K, P = 6 MPa). El cálculo se verificó experimentalmente con gran exactitud. A una temperatura de 77 K, la cantidad de hidrógeno adsorbido es más alta que a 300 K.

Stan y Cole^[12] por simulación calcularon el potencial de adsorción y la cantidad de hidrógeno adsorbido en un nanotubo del tipo zig-zag (13,0). El potencial de adsorción fue de 9 kJ/mol para las moléculas de hidrógeno dentro de los nanotubos a 50 K, este potencial es 25 % más alto comparado con el grafito de superficie plana debido a la curvatura de la superficie y por consiguiente hay un aumento en el número de átomos de carbono que interactúan con la molécula de hidrógeno. La relación de hidrógeno adsorbido en una superficie plana disminuye fuertemente con el incremento de la temperatura de 50 a 55 K y de 11 a 77 K.

En 1999

Ye y col^[13] realizaron la adsorción de hidrógeno en muestras puras de SWNT. El área de superficie de las muestras de SWNT fue de 285 m²/g v permanecía inalterada durante el proceso de adsorción y desorción de hidrogeno. La relación de hidrógeno a carbono (H/C) adsorbido obtenida a una temperatura de 80 K y una presión de 0.32 MPa fue H/C = 0.04 para muestras de SWNT y

¹¹ RZEPKA, M. and LAMP, P. M.A. de la Casa – Lillo. Journal of Physical Chemistry B 102, 1998. p. 10849 - 10898.

 ¹² STAN, G. and COLE M. W. Low temperature physics 100 Nos. 1/2. 1998. p. 539 – 544.
¹³ YE, Y. et al. Applied Physics Letters 74, Iss 16. 1999. p. 2307 – 2309.

para el carbono de alta área superficial (1600 m²/g) fue H/C = 0.28. A altas presiones (7 MPa) y a una temperatura de 80 K alcanzó H/C = 1 (8.25 wt%) en la adsorción inicial. En los ciclos subsiguientes la isoterma de adsorción cambió considerablemente a alta presión y la relación hidrógeno carbono fue de H/C = 0.8 a 12 MPa.

Liu y col^[14], aplicaron alta presión (12 MPa) a temperatura ambiente (298 K) y siguieron el cambio de presión con el tiempo. Las muestras llegaron al equilibrio después de aproximadamente 300 minutos y alcanzaron una adsorción máxima de 4.2 wt% (H/C = 0.5). Aproximadamente 20% del hidrógeno adsorbido permaneció en la muestra después de la desorción a temperatura ambiente.

Fan y col^[15] investigaron la adsorción de hidrógeno de nanofibras de carbono crecidas a partir de vapor con un diámetro de 5 a 300 nm. Las fibras adsorbieron 12.38 wt% de hidrógeno a una presión de 12 MPa. El equilibrio de adsorción se logró a 200 – 300 minutos.

Chen y col^[16] obtuvieron una alta adsorción de hidrógeno de 14 wt% a 20 wt% para MWNT dopados con K y Li respectivamente, a una presión de 0.1 MPa. Los MWNT dopados con Potasio adsorben hidrógeno a temperatura ambiente pero son químicamente inestables, los MWNT dopados con litio son químicamente estables pero requieren temperaturas elevadas (473 – 673 K) para el máximo de adsorción y desorción de hidrógeno.

S. Orimo y col^[17] prepararon grafito nanoestructurado por molienda mecánica bajo atmósfera de hidrógeno. Obtuvieron muestras después de diferentes

¹⁴ LIU, C. et al. Science No. 286, 1999, p. 1127 – 1129.

¹⁵ FAN, Y.Y. et al. Carbon 37 Iss 10. 1999. p. 1649 – 1652.

¹⁶ CHEN, P. et al. High H₂ uptake by alkali – doped carbon nanotubos under ambient pressure and moderate temperatures. Science No. 285. 1999. p. 91 - 93.

¹⁷ ORIMO, S. et al. Hydrogen in the mechanically prepared nanostructured graphite. Hiroshima University: Japan. Physics letters No. 75. 1999. p. 3039 – 3095.

tiempos de molienda e información acerca de estructura y concentraciones de hidrógeno. También encontraron que las intercapas del grafito desaparecen con el aumento del tiempo de molienda. La concentración de hidrógeno alcanzó niveles cercanos al 7.4 wt% después de 80 horas de molienda, mostrando que el grafito nanocristalino es apto para almacenar una gran cantidad de hidrógeno; sin embargo el hidrógeno está unido parcialmente por enlaces covalentes al grafito. Dedujeron que las extraordinarias densidades de almacenamiento de los nanotubos publicadas en años anteriores tienen que ser vistas con escepticismo, puesto que estos resultados son en ocasiones inconsistentes y algunos no reproducibles.

Ströbel y col^[18] utilizaron una gran variedad de muestras de carbono usando una microbalanza de alta presión. Encontraron que el área superficial estaba en el rango de 100 a 3300 m²/g. La cantidad adsorbida de hidrógeno (P = 12.5 MPa, T = 296 K) exhibió un área superficial bastante baja de aproximadamente 100 m²/g, sin embargo, el aumento en masa en la adsorción de hidrógeno correspondió a aproximadamente 1.2 wt%.

En el 2000

Williams y Eklund^[19] realizaron una simulación para la fisisorción de hidrógeno en nanofibras de SWNT de diámetro finito y encontraron un incremento de hidrógeno adsorbido de 1.4 wt% al decrecer la temperatura (P = 10 MPa, T = 300 K) a 9.6 wt% (P = 10 MPa, T = 77 K). Para presiones de hidrógeno más bajas el rango de hidrógeno adsorbido fue considerablemente más bajo, es decir 0.2 wt% (P = 1 MPa, T = 300 K) a 5.9 wt% (P = 10 MPa, T = 77 K).

 ¹⁸ STRÖBEL, R. et al. Journal of power sources No. 84. 1999. p. 221 – 224.
¹⁹ WILLIAMS, K.A. and EKLUND, P.C. Chemical physics letters No. 320. 2000. p. 352 – 358.

Zhu y col^[20] estudiaron el efecto del tratamiento de la superficie en capacidades de almacenamiento de materiales que ellos llamaron nanotubos de carbono. Los materiales estudiados no fueron nanotubos de simple pared, pero parecían ser cercanos a las nanofibras de grafito estudiadas por Rodríguez en 1998. Zhu obtuvo adsorción de hidrógeno en el rango de 1 a 5 wt% a temperatura ambiente y a 100 atm dependiendo del pretratamiento realizado. Ellos observaron que colocando el material carbonoso en ácido nítrico al 65% por 72h se produjo un almacenamiento de 1wt% de hidrógeno. El mejor comportamiento resultó tratando el material carbonoso en NaOH. El tamaño de las estructuras de carbono encontrado fue del orden de décimas de nanómetros.

En el 2001

Chahine y Benard^[21] estudiaron nanofibras de carbono, carbono exfoliable y muestras de SWNT cerradas. Se llevaron a cabo experimentos a baja y alta presión (3 MPa y 10 MPa) a temperaturas de 70 y 273 K. El resultado obtenido a 273 K fue de 0.03 wt%. A temperatura ambiente y 35 atm este resultado se incrementó en 0.01 wt%. Para el carbón activado fue de 0.3 wt%. Los resultados a 100 atm durante un tiempo de exposición de 24 horas fue de 0.7 wt% para nanofibras de carbono y 1.4 wt% para carbono exfoliable.

En el 2002

Kalpana Awasthia y col^[22] reportaron la formación de carbono en diferentes nanopartículas obtenidas por molienda mecánica de carbono grafítico. La molienda del grafito se realizó en un molino attritor a temperatura ambiente por

²⁰ ZHU, H. W. et al. Journal Materials Science letter 29. 2000. p. 1237.

²¹ CHANINE, R and BERNARD, P. Assessment of hydrogen storage on different carbons. Metal hydrides and carbon for hydrogen storage. Project No. C - 3. 2001

²² AWASTHIA, Kalpana. et al. Ball – milled carbon and hydrogen storage. International Association for Hydrogen Energy: Published by Elsevier Science Ltda. India, 2002.

tiempos variados: 24, 48 y 100 horas en hexano. Para tiempos de 24 y 100 horas se aglomeró el material. Observaron una formación de nanofibras y nanotubos, las muestras con y sin níquel fueron sometidas a ciclos de hidrogenación en el laboratorio. Las muestras de 2g fueron colocadas en el reactor y presurizadas a 50.3 atm de hidrógeno a temperatura ambiente. Reportaron una capacidad de adsorción de 0.6 wt% y que el carbón molido mecánicamente adsorbe hidrógeno más eficientemente cuando es mezclado con níquel.

Hayao Imamura y col^[23] produjeron nanocompuestos (Mg - G) por molienda mecánica de magnesio y carbón grafito (G) con aditivos orgánicos (benceno, ciclo-hexano y tetrahidrofurano), encontrando nuevos sitios almacenadores de hidrógeno diferentes a los generados por el magnesio y éstos adsorbieron hidrógeno reversiblemente. Las áreas superficiales para Mg – G con benceno reportadas variaron entre 51 a 162 m²/g con poros radiales de 0.8 nm. El grafito puro sin molienda y sujeto a molienda con benceno no adsorbieron hidrógeno según los análisis por calorimetría.

Andreas Züttel and P. Sudan^[24] reportaron que materiales carbonosos, como grafito de alta área superficial, nanotubos de simple y multipared, fisisorben hidrógeno gaseoso hasta un 5.5 wt% a bajas temperaturas (77 K). Las cantidades de hidrógeno adsorbidas fueron principalmente función del área superficial y de la temperatura ambiente. La capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrogeno fue 0.6 wt% (T = 300 K y P = 6 MPa). En su estudio encontraron que grandes densidades de almacenamiento son posibles a temperatura y presión ambiente, sin embargo el hidrógeno luego se enlaza

²³ IMAMURA, Hayao et al. Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium: Journal of alloys and compounds. P. 579 – 583. 2002

²⁴ ZUTTEL, A et al. Hydrogen storage in carbon nanostructures. Internacional Journal of Hydrogen Energy No. 27. 2002. p. 203 – 212.
covalentemente al carbono y puede ser desorbido sólo a altas temperaturas (350K).

Vahan y col^[25] en su artículo reportaron varios de los recientes resultados de adsorción de hidrógeno en SWNT y nanofibras de grafito, entre los que se encuentra el trabajo realizado por Chambers y Rodríguez quienes lograron alta adsorción de hidrógeno en nanofibras de grafito. En estas estructuras de pequeñas áreas seccionadas del orden de 50 nm², fueron reportados valores de adsorción de hidrógeno de 60 wt% a 300K y 100 atm de presión. Experimentos hechos por diversos autores en nanofibras de grafito no han podido confirmar estos valores tan altos de adsorción. Sin embargo Fan reportó adsorciones de 10 - 13 wt%. Estudios en simulación de adsorción de hidrógeno en nanofibras de grafito y grafito poroso no han permitido calcular las capacidades de almacenamiento de hidrógeno reportadas por Rodríguez o igual para los valores más modestos reportados por Fan.

En la tabla 1 se presenta un resumen cronológico de las investigaciones que se tiene referencia: el tipo de material utilizado, la capacidad de almacenamiento determinada, la presión, temperatura, autores y el año de la investigación.

²⁵ VAHAN, V; SIMONYAN, J and JOHNSON, kart. Hydrogen storage in carbon nanotubos and graphitic nanofibras. Journal of alloys and Compounds. 2002. p. 659 – 665.

Tabla 1.	Resumen	del	estado	del	arte	en	el	almacenamiento	de	hidrógeno	а
presión en nanoestructuras de carbono											

Material	%H wt	T [k]	P [psi]	Investigador	Año
SWNT baja pureza	5 –10	273	5.8	Dillon, Jones, Kiang	1997
Diferentes estructuras de Carbones	11.3 67.5	298	1645	Baker, Chamber, Rodríguez	1998
SWNT	0.6	300	870	Rzepka, Lamp	1998
SWNT alta pureza	8.25	80	1041	Ye, Ahn, Witman	1999
SWNTs 50% wt pureza	4.2	300	1740	Liu, Fan, Cong	1999
Nanofibras de carbono	12.38	298	1740	Fan, Liao, Liu	1999
MWNT dopados con Li y K	14 -20	473-673	14.5	Chen, Wu, Lin	1999
Diferentes estructuras de Carbones	7.4	298	145	Orimo,Majer	1999
Diferentes estructuras de Carbones	0.4	296	1740	Strobel, Jorissen	1999
SWNT	6.5	298	7.25	Dillon, Jones, Alleman	2000
Material Carbonoso	1 – 5	298	1450.4	Zhu, Chen, Mao	2000
SWNT	0.2 1.4 5.7 – 9.6	300 300 77	145.04 1450.4 1450.4	Williams, Eklund	2000
Diferentes estructuras de Carbones	0.03 – 1.4	70 273	435 -1450	Chahine, Benard	2001
Diferentes estructuras de Carbones	0.6 5.5	273 77	145	Zuttel, Sudan	2002
Grafito	0.6	298	739.7	Kalpana Awasthia	2002
SWNT y nanofibras de Carbono	60	300	1450.4	Rodríguez, Chambers y Baker	2002

Investigaciones realizadas por la técnica electroquímica

A continuación se presentan cronológicamente los avances electroquímicos logrados en los últimos años.

En 1999

Nützenadel y col^[26] reportaron que una muestra comercial de tejido carbonoso producido por descarga de arco y conteniendo algunos nanotubos, almacenó electroquímicamente cantidades relativamente grandes (110 mAh/g) de hidrógeno, correspondiendo a una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 0.39 wt%. La reacción fue reversible, indicando que los nanotubos podían usarse para producir electrodos para baterías recargables. También investigaron las propiedades de adsorción de hidrógeno en nanotubos a temperatura ambiente (298 K) en un sistema electroquímico y encontraron una capacidad de desorción máxima (descarga electroquímica) de 0.41 wt% en una muestra de SWNT. Después Nützenadel midió en una descarga de baja corriente electroquímica más del 2 wt% masa en muestras puras de SWNT.

Andreas Züttel and Louis Schlapbach^[27] reportaron un resumen del conjunto de muestras analizadas en una media celda electroquímica a temperatura ambiente (298K). Ver tabla 2.

La densidad gravimétrica del hidrógeno fue calculada a partir de la medida de la capacidad de descarga usando la masa real de la muestra, es decir 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 reproducibilidades menores al 1% de error. Sin embargo, la medida de la capacidad es la suma de

²⁶ NÜTZENADEL, Ch et al. Electrochemical storage of hydrogen in nanotube materials: Electrochemical and solid state, letter 2. Freiburg, Switzerland. 1999. p. 30 – 32.

²⁷ ZÜTTEL, Andreas; CHARTOUNI, D and SCHLACPBACH, Louis. Hydrogen – Carbon Studies: Metal Hydrides and Carbon for Hydrogen Storage 2001. University of Fribourg: Physics Department Perolles, Switzerland. p. 108 – 113.

las capacidades de todas las especies reducibles en el electrodo durante la descarga. Como una estimación, 1 mg 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 hidrógeno desorbido a temperatura ambiente. Varias incongruencias del mismo fabricante muestran significativas diferencias en las capacidades desorbidas.

Tabla 2: Muestras de nanotubos y carbones investigadas en un sistema electroquímico.

FABRICANTE	SWNT	Catalizador	% wt H	C mAh/g
Corporación MER	Poco %	25% Ni, Fe	0.37	98
Carbolex	0.85	Ni	0.65	175
Carbolex	0.5 – 0.7	Ni	0.71	191
Ching – Hwz Kiang. UCLA	0.5	25% Ni, Fe	2	552
Dynamic Enterprises Ltda. (DEL)	0.5	25% Ni, Fe	0.9	245
Patrick Bernier, Univ. Montpelier	0.7	Ni, Y	2	550
Patrick Bernier, Univ. Montpelier	0.7	Ni, Y	0.1	26
Rice University (Tubes@Rice)	0.95	Ni, Co < 1%	0.31	84
Hoeschst	0	?	0.04	12
Timcal AG	Grafito	-	0.13	36
Timcal AG	Grafito	-	0.25	66
FK, Univ. Of Fribourg	MWNT	Fe	0.13	34

Tomado de ZÜTTEL, Andreas; CHARTOUNI, D and SCHLACPBACH, Louis. Hydrogen – Carbon Studies: Metal Hydrides and Carbon for Hydrogen Storage 2001.

En el 2000

Rajalakshmi y col^[28] obtuvieron capacidades de carga electroquímica de 87 mAh/g, comparable con el valor de 110 mAh/g reportado por Nützenadel^[29] para una muestra comercial. Los electrodos hechos de SWNT purificados, sin embargo mostraron gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno electroquímica de alrededor de 800 mAh/g 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 en el modo normal a una corriente de descarga constante de 10 mA. Desde el octavo ciclo en adelante los electrodos empezaron a dar casi la misma capacidad electroquímica. La pequeña diferencia en peso de los electrodos se reflejó en el tiempo de carga. Los electrodos fueron cargados y descargados también a diferentes tasas de corrientes de 10 a 100 mA. La variación en la capacidad de carga fue sólo 50 mAh/g en el rango estudiado. También encontraron que la máxima capacidad de adsorción ocurre después de 20 ciclos de carga y descarga, permaneciendo la capacidad constante durante casi 50 ciclos. Las muestras investigadas por Nützenadel contenían sólo un pequeño porcentaje de nanotubos, mostrando una capacidad electroquímica de 0.39 wt%, pero la muestra investigada por Rajalakshmi contenía 80% de SWNTs dando ocho veces más alta la capacidad (2.9 wt%).

En el 2001

Fazle Kibria y col^[30] midieron las capacidades de almacenamiento de hidrógeno por medio de la técnica electroquímica en nanotubos de carbono sin dopar y dopados con metales alcalinos (Li, Na y K), crecidos por los métodos de

²⁸ RAJALAKSHIMI, N et al. Electrochemical investigation of single – walled carbon nanotubes for hydrogen storage. Electrochimica: Acta No. 45. 2000. p. 4511 – 4545.

²⁹ NÜTZENADEL, Op. Cit., p. 21

³⁰ KIBRIA, Fazle et al. Electrochemical hydrogen storage behaviors of CVD, AD and LA grown carbon nanotubes in KOH médium. International Journal of Hydrogen Energy No. 26. 2001. p. 823 – 829.

Deposición Química de Vapor (CVD), Arco descarga (AD) y Ablasión Láser (LA). Las capacidades de almacenamiento se calcularon de las capacidades de descarga. Los nanotubos dopados mostraron capacidades superiores a los no dopados y aunque las capacidades de almacenamiento de hidrógeno de los nanotubos dopados con litio, crecidos por CVD y AD fueron seis veces más altas que los nanotubos sin dopar; éste fue sólo de 0.6 wt%. Para los nanotubos dopados con litio, pero crecidos por LA, la capacidad de almacenamiento alcanzada fue 2.4 wt%. En los casos de dopaje de electrodos con Na y K crecidos por CVD, el metal dopante no mostró mejoramiento notable de la capacidad en contraste con el dopado con litio. Pero estas muestras crecidas por el método AD mostraron capacidades de carga/descarga bastante similares a las observadas para los electrodos dopados con litio.

En el 2002

Hyoung Seuk Youn y col^[31] realizaron investigaciones sobre nanofibras de carbono (NF) preparadas en Ni metálico a 500 °C por CVD usando acetileno como fuente de carbono. Los cambios morfológicos tanto para preparación y tratamiento en ácido nítrico de las NF fueron investigados por medio de SEM y TEM. Se logró un aumento en la capacidad con la eliminación del metal catalizador o purificación de las NF en ácido nítrico caliente.

K. Jurewicz, y col^[32] investigaron sobre almacenamiento reversible de hidrógeno en carbón activado microporoso por electrodescomposición del agua en solución electrolítica KOH 6M, ó H_2SO_4 1M. Lo más indicativo de la inserción de hidrógeno en el carbono fue una significativa disminución (700 – 1000 mV) del potencial de equilibrio del electrodo después del proceso de carga. En la

³¹ YOUN, Hyoung Seuk et al. Purity enhancement and electrochemical hydrogen storage property of carbon nanofibers grown at low temperature. International Journal of Hydrogen Energy No. 27. 2002. p. 937 – 940.

³² JUREWICZ, K; FRACKOWIAK, E. and BÉGUIN, F. Electrochemical storage of hydrogen in activated carbons: Fuel processing technology. 2001. p. 415 – 421.

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 carbono nanoestructurado. En el medio ácido las capacidades de adsorción no excedieron el 1 wt%.

En el 2003

R. Bolivar^[33] en su tesis de maestría realizada en la Universidad Industrial de Santander reportó una capacidad de almacenamiento de hidrógeno en nanofibras de carbono mediante técnicas electroquímicas, utilizando electrodos sustentados en cobre, PTFE (politetrafluoretileno) y níquel. Las nanofibras de carbono fueron sometidas a tratamientos térmicos con CO₂ y O₂ y a tratamiento químico con HNO₃. Los tratamientos térmicos disminuyeron sus propiedades adsorbentes mientras que el tratamiento químico las potencializó. Obtuvo capacidades de almacenamiento variables debido al uso de diferentes matrices, porcentajes de nanofibras, corrientes de carga y tiempos de carga. Encontró una máxima capacidad de almacenamiento de 759 mAh/g, equivalente a 2.7 wt% para 1% NF sustentadas en níquel.

En la tabla 3 se presenta un resumen cronológico de las investigaciones realizadas por el método electroquímico para materiales carbonosos, nanofibras y nanotubos respectivamente.

³³ BOLIVAR, Rafael. Determinación de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en nanofibras de carbono crecidas a partir de hidrocarburos gaseosos. Universidad Industrial de Santander- UIS: Bucaramanga, Colombia. Enero 2003. p. 101- 103.

Tabla 3. Resumen de las investigaciones realizadas por el método electroquímico.

Material	% wt H	Condiciones experimentales	Investigadores	Año
SWNT/Pd en polvo (1:4)	0.39 0.41	6 M KOH, T amb, 1 atm, I _{descarga} = 2500-5000 mA/g	Nützenadel, Züttel, Chartouni, Schlapbach	1999*
MWNT/Ni (1:10)	0.7	6 M KOH, T amb, 1 atm, I _{descarga} = 200-1000 mA/g	X. Qin, y col	2000*
CNT/Ni polvos (4:5)	0.34	6 M KOH, T amb, 1 atm, I _{descarga} = 0.4 mA	S. M. Lee y col	2000*
SWNT/Cu (1:3)	2.9	30% KOH, T amb, 1 atm, I _{descarga} = 10-100 mA	Rajalakshmi, Dhathathreyan	2000*
Carbón Activado (1200 -1500 m²/g)	1.5	6 M KOH, T amb, 1 atm, I _{descarga} = 100 mA/g	K. Jurewicz, y col	2001*
CNT/partículas Ni – P + polvos de Ni (1:3)	1.1	6 N KOH, T amb, 1 atm, I _{descarga} = 1000 mA/g	X. P. Gao, y col	2001*
NT Dopados con Li, Na y K y sin dopar	0.1 – 2.4	6 N KOH, T amb, 1 atm, I _{descarga} = 1000 mA/g	Fazle Kibria	2001
SWNT/Ni polvos (1:3)	1.2	6 M KOH, T amb, 1 atm, I _{descarga} = 400 mA/g	G. P. Dai, y col	2002*
CNF tratadas con HNO3 / Ni polvos (1:9)	0.27	6 M KOH, T amb, 1 atm, I _{descarga} = 100 mA/g	H. S. Youn, y col	2002*
SWNT presionados en espuma de Ni	1.84	6 M KOH, T amb., 1 atm , I _{descarga} = 25 mA/g	G-P. Dai y col	2002*
Carbón Activado	2	6 M KOH, T amb., 1 atm , I _{descarga} = 25 mA/g	Jurewicz, Frackowiak, Béguin	2002
MWNT/Cu partículas (electrólisis)	6.1	6 M KOH, T amb., 1 atm , I _{descarga} = 1500 mA/g	J. Liu, y col	2003*
MWNT (oxidados electroquímicamente)	1.61	18 M H2SO4, 20 oC, 1 atm, cyclic voltammetry	J. M. Skowronski, y col	2003*
CNF/partículas Ni-P (< 76 wgt.%)	0.30	6 M KOH, T amb, 1 atm, I _{descarga} = 1000 mA/g	X. Yan, y col	2003*
Nanofibras de Carbono	2.7	6 M KOH, T amb, 1 atm, I _{descarga} = 100 mA/g	Bolivar	2003
CNT/Ni polvos (1:20) CNF/Ni polvos (1:20)	1.0 0.25	6 N KOH, T amb, 1 atm, I _{descarga} = 800 mA/g	X. Chen, y col	2004*
Oxidación Electroquímica MWNT en HNO3	0.3	6 M KOH y 0.3 M H ₂ SO ₄ ,CV I _{descarga} = 20 mA/g	I. Lombardi, y col	2004*

* Tomado de Electrochemical Hydrogen Storage and Capture. Stephen M. Lipka. Center for Applied Energy Research. University of Kentucky. Experimental Program to Stimulate Competitive Research. Argonne National Laborator. Conference June 14 – 16 de 2004.

1.3 TEORÍA DEL MECANISMO DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

En el mecanismo de almacenamiento* estudiado por Seung Mi Lee y col^[34-40] se plantearon trayectorias energéticamente razonables para un proceso electroquímico reversible de hidrógeno en los nanotubos de carbono utilizando métodos matemáticos para realizar los cálculos necesarios, teniendo en cuenta ecuaciones mecánicas de movimiento, cambios locales de densidades de corriente, e interacciones de energías de repulsión y atracción.

1.3.1 Formas de adsorción de hidrógeno

Adsorción tipo Arco

Usaron para el modelamiento un nanotubo de supercelda (5,5) tipo armchair, que tiene condiciones de frontera periódicas a lo largo del eje del nanotubo y calcularon el diámetro del nanotubo después de la relajación completa, obteniendo un valor de 6.88 Å (Figura 5), similar a la estructura C₆₀ y con una longitud de enlace C-C de 1.44Å.

Las especies en el electrolito son iones de hidrógeno durante el proceso electroquímico de adsorción de hidrógeno. Estos iones son adsorbidos exotérmicamente en los sitios sobresalientes de los átomos de carbono sobre la pared del tubo, formando un tipo denominado arco (ver figura 6)

^{*} Revisión Bibliográfica realizada por BOLIVAR, Rafael [46] en su tesis de maestría. UIS.

³⁴ LEE, Seung Mi et al. Hydrogen storage in single – wall and multi – walled carbon nanotubes. Met. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 593. 2000. p. 187 – 192.

³⁵ LEE, Seung Mi et al. A hydrogen storage mechanism in single – walled carbon nanotubes. J. Am. Chem. Soc. No. 123. 2001. p. 5059 – 5063.

³⁶ LEE, Seung Mi et al. Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes. Synthetic Metals No. 113. 2000. p. 209 – 216.

Figura 5. Nanotubo (5,5) en estado de relajación



Tomada de: Seung Mi Lee, Thomas Fraunheim, Marcus Elstner, yong Gyoo hwang; Hydrogen storage in single-wall and multi-walled carbon nanotubes. Met. Res. Soc. Symp Proc. 2000. Vol 593; p 187-192.



Figura 6. Hidrógeno adsorbido en forma tipo arco

Tomada de: Seung Mi Lee, Young Hee Lee, Thomas Fraunheim, y otros. Novel mechanism of hydrogen storage in carbon nanotubes. Journal of the Korean physical society, Vol. 38 No. 6 2000. p 686-691.

³⁷ LEE, Seung Mi et al. Hydrogen storage in single – walled carbon nanotubes: Applied physics letters. Vol 76, No. 20. 2000. p. 2877 – 2879.

³⁸ LEE, Seung Mi et al. Novel mechanism of hydrogen storage in carbon nanotubes. Journal of the Korean physical society. Vol. 38. No. 6. 2000. p. 686 – 691.

³⁹ LEE, Seung Mi et al. The effect of gas adsorption on the field emision mechanism of carbon nanotubes. Journal American Chemical Society No. 124. 2002. p. 9909 – 9911.

En esta simulación estimaron una capacidad de 7.7 % wt de hidrógeno en este tipo de adsorción, suponiendo un cubrimiento de 1 ($\theta = 1^{[1]}$). Ese tipo de adsorción generó una expansión del diámetro de nanotubo hasta 7.78 Å. La longitud del enlace C – H fue de 1.12 Å, valor similar al de la molécula de CH₄ (1.1 Å). La energía de enlace C – H calculada fue de –2.65 eV

Otras formas de adsorción

Existen otras geometrías estables durante la adsorción. Si los átomos de hidrógeno son unidos alternativamente en el exterior y en el interior del nanotubo como lo muestra la figura 7, se denomina tipo zig-zag.

Figura 7. Adsorción de hidrógeno en estructura zig-zag



Tomada de: Seung Mi Lee, Young Hee Lee, Thomas Fraunheim, y otros. Novel mechanism of hydrogen storage in carbon nanotubes. Journal of the Korean physical society, Vol. 38 No. 6 2000. p 686-691.

Esta geometría es más estable que el tipo arco porque tiene una energía de enlace de 0.56 eV. La estructura se estabiliza, resultando en una menor

^{*} θ es el cubrimiento, definido como la relación entre el numero de átomos de hidrógeno y átomos de carbono

⁴⁰ LEE, Seung Mi et al. Hydrogen storage in carbon nanotubes. Syenthetic Metals No. 21. 2001. p. 1189 – 1190.

expansión del diámetro a un valor de 7.13 Å. La otra estructura estable es la mostrada en la Figura 8, donde el hidrógeno molecular es almacenado en el espacio vacío dentro del nanotubo.

Figura 8. Hidrógeno adsorbido al interior del nanotubo. Otra estructura estable.



💿 Hidrógeno 🛛 🍈 Carbono

Tomada de: Seung Mi Lee, Young Hee Lee, Thomas Fraunheim, y otros. Novel mechanism of hydrogen storage in carbon nanotubes. Journal of the Korean physical society, Vol. 38 No. 6 2000. p 686-691.

La energía de enlace de las moléculas de hidrógeno fue –4.57 eV, enlace con carácter covalente, pero más débil que el de las moléculas gaseosas de hidrógeno en un valor de 1.96 eV. La debilidad del enlace del hidrógeno molecular dentro del tubo se debe a las energías repulsivas entre las moléculas de hidrógeno y la pared del tubo, y entre ellas mismas.

La distancia entre las moléculas de hidrógeno con un cubrimiento θ = 1 es de 1.4 Å, mientras que entre la pared del tubo y las moléculas de hidrógeno es de 2 Å. Con este nivel de cubrimiento, el diámetro del nanotubo se expande 8%.

En simulaciones de dinámica molecular a temperatura ambiente determinaron que no existe fraccionamiento de la pared del tubo, asegurando la estabilidad del nanotubo y encontraron que la capacidad máxima de almacenamiento está determinada por las fuerzas repulsivas debidas a los estados antiunión. Con un cubrimiento mayor ($\theta > 1$), es decir adicionando más hidrógeno, podría incrementar la fuerza repulsiva y finalmente quebrar el tubo. Estas consideraciones fundamentan que la capacidad de almacenamiento es directamente proporcional al diámetro de los nanotubos, es decir, para nanotubos con grandes diámetros la capacidad de almacenamiento debe ser alta.

Concluyeron entonces que las energías repulsivas determinan la máxima capacidad de almacenamiento dentro del nanotubo y la estabilidad de éste. La figura 9 muestra la estructura optimizada con un cubrimiento de θ = 2.



Figura 9. Estructura (10,10) con un cubrimiento de 2 y un cubrimiento de 2.4

Tomada de: Seung Mi Lee and Young Hee Lee. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes. Applied physics letters, Vol 76, No 20, 2000. p. 2877-2879

A pesar del gran cubrimiento de hidrógeno comparado con SWNT (5,5), la longitud del enlace C – C es más pequeña mientras que la del enlace H – H es más grande, confiriendo una fuerza repulsiva mucho menor.

Como lo muestra la figura 9, independientemente de un aumento en el cubrimiento a θ = 2.4 el nanotubo es aún estable. Escogiendo el modelo que muestra más bajas fuerzas repulsivas, θ = 2 para un SWNT (10,10), generalizaron que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno podría ser \geq 14.3 wt%. Según lo calculado los nanotubos (10,10) pueden tener una extraordinaria capacidad de carga de 4500 mAh/g, el cual es mucho mayor a 100 – 400 mAh/g, valores reportados para los hidruros metálicos, sugiriendo una aplicación potencial como electrodos para baterías secundarias en automotores o celdas de combustible.

1.3.2 MECANISMOS DE ALMACENAMIENTO

Aunque el modelo de tipo zig-zag (Figura 7) o el que contiene moléculas de hidrógeno dentro del capilar (Figura 8) son energéticamente más estables que el tipo arco, no es claro cómo los átomos de hidrógeno son insertados capilarmente en los nanotubos. Pensaron que ocurre un simple fenómeno de capilaridad en el que los átomos de hidrógeno son insertados a través de los hemisferios abiertos del nanotubo. Dado que la relación longitud/diámetro de los nanotubos es usualmente 10⁴ a 10⁶, es muy improbable que el hidrógeno dentro del capilar sea acomodado exclusivamente por fenómenos de capilaridad desde el lado abierto. Con este resultado sugirieron que existe un nuevo mecanismo de almacenamiento de hidrógeno dentro de los nanotubos.

Para sustentar lo anterior, presentaron varios mecanismos de inserción del hidrógeno dentro de la pared del tubo, calculando para cada uno la trayectoria de reacción, la barrera de activación y la forma como el hidrógeno penetra a través de la pared. Para este estudio ellos consideraron también la estabilidad de los nanotubos, ya que no deben fragmentarse durante los procesos de

almacenamiento de hidrógeno. En general, una trayectoria inapropiada resultaría en una gran barrera de activación y la desintegración del nanotubo.

Mecanismo flip-in de inserción del hidrógeno

Este mecanismo flip-in consiste en una adsorción del hidrógeno en las paredes del tubo. Evaluaron diferentes trayectorias en este tipo de mecanismo. Una de ellas consistió en la rotación del átomo de hidrógeno alrededor del anillo hexagonal. Esta rotación induce distorsiones, formando un enlace CH_2 en los sitios adyacentes al carbono y rompiendo la unión C – C. La energía de activación calculada para esta trayectoria fue de más de 3 eV. Debido a la alta barrera de activación encontrada y la posible desintegración del nanotubo, la trayectoria con rotación del hidrógeno no era factible. La posible trayectoria que ocurre fue explicada utilizando la figura 10.

Paso I-1. Un átomo de hidrógeno localizado cerca de la parte superior del nanotubo (considerando una adsorción tipo arco), produce una fuerza repulsiva sobre los átomos de carbono y mueve uno de ellos hacia el interior del nanotubo. El movimiento del átomo de hidrógeno hacia la pared del tubo hace que su componente radial se reacondicione mientras se relajan todos los átomos de carbono del tubo.

Paso I-2. Para este paso la barrera de activación calculada fue de 1.51 eV, valor razonablemente pequeño. Ocurre una expansión del enlace C-C de 1.53 a 1.63 Å en el átomo de carbono que está unido al de hidrógeno. Esta expansión es la principal causa del consumo de energía.

Paso I-3. El enlace C – C se rompe y se produce un enlace C – H con una barrera de activación de 0.72 eV.

Figura 10. Trayectoria ocurrida en el mecanismo flip-in de inserción de hidrógeno.



Tomado de: Seung M. L., y col. A Hydrogen Storage Mechanism in Single-Walled Carbon Nanotubes. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5059-5063

Paso I-4. El átomo de hidrógeno es lanzado dentro del capilar pero sigue unido al átomo de carbono. El enlace C – C se recobra exotérmicamente, conduciendo a la estabilidad del nanotubo. La barrera de activación calculada para este paso es de -0.61 eV.

Paso I-5. Hay una relajación completa de los átomos de hidrógeno, que minimizan finalmente las tensiones energéticas entre los átomos de carbono.

Para el caso de un cubrimiento $\theta \le 1$, consideraron importante resaltar que el mecanismo flip-in muestra fuertes tensiones. Por ejemplo, un nanotubo sin una completa hidrogenación causa una gran barrera de activación, mayor a 3.5 eV y rompe la pared del tubo. La debilidad del enlace C – C (1.53 Å) debido a la hidrogenación (aun formando uniones covalentes fuertes) juega un papel importante en la disminución de la barrera de activación.

Esto sugiere que el mecanismo de inserción flip-in tiene lugar únicamente después de que los sitios de la parte superior de la pared exterior de los

nanotubos (el hemisferio abierto) están completamente saturados por átomos de hidrógeno.

Mecanismo flip-in consecutivo

Otro átomo de hidrógeno en la vecindad de la pared exterior del nanotubo puede insertarse por el mismo mecanismo flip-in (Paso II-1). En este caso, la trayectoria de inserción del hidrógeno es más probable que en la anterior ya que la barrera de activación es de 0.74 eV, (Paso II-2), permitiendo mecanismos continuos flip-in que siguen esta trayectoria. La reducción en la barrera de activación se debe a que el átomo de hidrógeno en el interior del tubo (el que está presente desde el inicio) reduce la tensión energética requerida para que otro átomo de hidrógeno ubicado en la parte externa se mueva hacia el átomo de carbono.

Por la formación de un puente de hidrógeno se repite el mecanismo flip-in, rompiéndose nuevamente el enlace C – C y reduciendo similarmente la tensión energética. El átomo de hidrógeno forma entonces una unión fuerte con el átomo de carbono al interior del nanotubo (paso II-3).

Finalmente, el átomo de hidrógeno se localiza en el interior del nanotubo y reduce adicionalmente el diámetro local de éste, como se muestra en el paso II-4. Continuando esta trayectoria se reduce el diámetro del nanotubo y existe una formación eventual de moléculas de hidrógeno (paso II-5).

El máximo cubrimiento de hidrógeno puede alcanzarse cuando los nanotubos forman un tipo arco con hidrógeno molecular en el interior del capilar.

Figura 11. Mecanismo de inserción flip-in continuo en un proceso de adsorción tipo arco



Tomado de: Seung Mi Lee, Young Hee Lee, Thomas Fraunheim, y otros. Novel mechanism of hydrogen storage in carbon nanotubes. Journal of the Korean physical society, Vol. 38 No. 6 2000. p 686-691

Mecanismo flip-in consecutivo con formación de estructura zig-zag

También consideraron un mecanismo continuo flip-in partiendo desde el tipo armchair hasta llegar a un tipo zig-zag (figura 12). La barrera mayor ocurre en el paso III-2 con un valor de 0.93 eV, cuando un átomo de hidrógeno en la pared exterior es empujado hacia el átomo de carbono.

Es igualmente probable que ocurra cualquiera de los dos procesos flip-in (tipo arco y tipo zig-zag), ya que la barrera y ganancia de energía de ambos son similares. Repeticiones de la trayectoria II (flip-in continuo tipo arco) y formación de moléculas de hidrógeno al interior del capilar acumulan eventualmente gran cantidad de hidrógeno.

Figura 12. Mecanismo de inserción flip-in continuo en un proceso de adsorción tipo zig – zag



Tomado de: Seung Mi Lee, Young Hee Lee, Thomas Fraunheim, y otros. Novel mechanism of hydrogen storage in carbon nanotubes. Journal of the Korean physical society, Vol. 38 No. 6 2000. p 686-691

Trayectoria de adsorción kick-in para tipo zig-zag

Puede formarse por un proceso continuo flip-in a partir de una adsorción tipo arco (paso III-5) una estructura tipo zig-zag con un cubrimiento de θ = 1, pero a partir de una estructura zig-zag el mecanismo de almacenamiento en el capilar con θ > 1 no es claro. Este puede ser explicado por un mecanismo kick-in como se muestra en la trayectoria IV de la figura 13.

Paso IV-1. Un átomo de hidrógeno se dirige hacia el átomo de carbono que tiene (i) un espacio vacío en la pared exterior y (ii) una unión con el hidrógeno en la pared interior del nanotubo.

Paso IV-2. El movimiento del átomo de hidrógeno hacia la pared del nanotubo culmina en una unión débil C - H de longitud 1.49 y 1.17 Å. La barrera de activación calculada para este paso fue de 1.97 eV.

Figura 13. Trayectoria de adsorción kick-in para tipo zig-zag.



Tomado de: Seung Mi Lee, Thomas Fraunheim, y Col. Novel mechanism of hydrogen storage in CNT. J. Korean Phys. Society, Vol. 38 No. 6. 2000.

Paso IV-3. Un acercamiento posterior del átomo de hidrógeno hacia el de carbono reduce la longitud del enlace C – H a 1 Å, a su vez, se libera el átomo de hidrógeno adsorbido en el interior de las paredes del nanotubo (kick-in) y queda libre dentro del espacio vacío.

Paso IV-4. Después de la liberación se produce una relajación completa del átomo de carbono conduciendo a una redistribución y llevando a una formación local tipo arco.

Esta formación local puede llegar a cambiar la estructura del nanotubo desde la zig-zag a la armchair por la redistribución de los átomos de carbono debido a las fuerzas de atracción y repulsión generadas por el hidrógeno molecular y adsorbido.

Paso IV-5. Repitiendo el proceso kick-in eventualmente se formarán moléculas de hidrógeno en el capilar que conducen a una gran capacidad de almacenamiento, similar a la obtenida en procesos continuos flip-in.

Después de un proceso continuo kick-in la pared del tubo recobra la estructura de adsorción tipo arco y se repiten los procesos enunciados anteriormente, almacenando más hidrógeno en el capilar hasta su saturación.

1.3.3 Mecanismos de desorción

Durante los procesos reversibles de desorción de hidrógeno, la barrera de activación debe ser menor a 2 eV y la pared del tubo no debe desintegrarse. A partir de los cálculos realizados por Seung Mi Lee y col, en este mecanismo pueden distinguirse dos procesos (i) una adsorción disociativa de la molécula de hidrógeno en la superficie de la pared interior del tubo (paso I-1 a I-4) y (ii) un proceso de flip-out en la pared del tubo. Inicialmente, el hidrógeno no está adsorbido en la pared interior del tubo, sino que está en el capilar de forma molecular (H₂). En el exterior del tubo, por otra parte, existen átomos de hidrógeno (H) adsorbidos.

(i) Desorción disociativa del hidrógeno molecular

Paso I-1. Cuando la descarga electroquímica empieza, pueden resorberse fácilmente algunos de los átomos de hidrógeno adsorbidos en el exterior de la pared del tubo. Esto causa un reordenamiento de los átomos de carbono originando un enlace doble C - C de longitud 1.38 Å. Ver figura 14.

Paso I-2 y I-3. El hidrógeno molecular es atraído y adsorbido sobre las uniones expuestas en el interior del tubo. Como el hidrógeno molecular se aproxima al enlace doble de átomos de carbono, la longitud del enlace H – H se incrementa, hasta que se produce una disociación de la molécula.

Mientras la molécula de hidrógeno se reacomoda se produce una relajación completa. La barrera de activación calculada para el paso (I-3) fue de 1.61 eV.

Figura 14. Desorción disociativa de hidrógeno molecular



Tomado de: Seung Mi Lee and Young Hee Lee. Hydrogen storage in SWNT. Applied physics letters, Vol 76, No 20, 2000. p. 2877-2879

Paso I-4. El enlace H – H se rompe y se forman exotérmicamente dos enlaces C - H. Los enlaces dobles C - C se transforman en enlaces sencillos, similar a la hidrogenación de la molécula de etileno.

Paso I-5. Para el segundo proceso de extracción de hidrógeno, consideraron un mecanismo slip-out, que es opuesto al mecanismo flip-in. El primer paso del mecanismo flip-out se puede observar en el paso I-5 de la figura 14.

(ii) Desorción de hidrógeno por el mecanismo Flip-out

En este mecanismo los investigadores excluyeron los resultados del proceso de desorción disociativa del paso I-5 (figura 14) debido a que presentó una energía más alta que la configuración inicial para este mecanismo, su diferencia fue del orden de 4 eV. Ver figura 15.

Paso II-1 y II-2. En el proceso de descarga los átomos de hidrógeno en la superficie externa del tubo son desorbidos, al mismo tiempo el hidrógeno molecular en el interior del tubo es adsorbido sobre esos mismos sitios.

Paso II-3 y II-4. El átomo de hidrógeno rompe el enlace C – C y forma un enlace C – H y la posición del átomo de hidrógeno se reacomoda. La barrera de activación para el paso II-3 es de 1.96 eV.

Figura 15. Desorción de hidrógeno por el mecanismo flip-out.



Tomado de: Seung Mi Lee and Young Hee Lee. Hydrogen storage in SWNT. Applied physics letters, Vol 76, No 20, 2000. p. 2877-2879

Paso II-5. El átomo de hidrógeno es expulsado hacia el exterior, generando un enlace de forma exotérmica con un átomo de carbono en la pared externa del tubo. El enlace C – C vuelve a producirse y se presenta una reacomodación de los átomos. La barrera de activación baja dramáticamente debido a que la fuerte tensión local inducida por el hidrógeno en la pared interna del tubo ya no está presente.

1.3.4 Mecanismo de almacenamiento en MWNT a partir de hidrógeno electroquímico

Para explicar este mecanismo realizaron simulaciones para nanotubos con doble pared de estructura armchair $(5,5)@(10,10)^*$ con una distancia intertubo de 3.4 Å, como se muestra en la figura 16-a.

^{* @} es la notación utilizada para señalar "dentro de", (5,5)@(10,10) seria un MWNT de doble pared con un tubo interno tipo (5,5) y uno externo tipo (10,10)

El diámetro del nanotubo se expande a un valor de 7.56 Å y aumenta la longitud del enlace C – C a 1.51 Å debido a la adsorción de los átomos de hidrógeno en la pared exterior del nanotubo interno. Estos valores son ligeramente más pequeños que los calculados para los SWNT (7.78 y 1.54 Å). La diferencia se debe a la presencia de fuerzas repulsivas de las paredes del nanotubo externo como se muestra en la figura 16-b. La energía de enlace C – H para este caso es -2.56 eV, un poco más débil que -2.65 eV calculada para el SWNT. Adicionalmente una saturación en la pared del nanotubo externo a 7.8 y 16 Å, respectivamente (Figura 16-c,d). La energía de enlace C – H es ligeramente reducida a 2.21 eV.

Figura 16. Adsorción de hidrógeno en MWNT (5,5)@(10,10). a-b Limpio; c-d en el exterior de la pared del nanotubo interno, e-f, en el exterior de los dos.



Tomado de: Seung Mi Lee, Ki Soo Park, Thomas Fraunheim y otros. Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes. Synthetic Metals 113, 2000. p 209-216.

Para los MWNT, concluyeron que las paredes exteriores son los sitios más activos de adsorción con energías de enlace relativamente fuertes, como se muestra en la figura 16 e - f. La capacidad de almacenamiento en este caso

sería de 7.7% wt equivalente a 2200 mAh/g. Esta capacidad es mucho más pequeña que la calculada para los SWNT.

Por otra parte consideraron también la adsorción en la pared interna del nanotubo exterior. En este caso puede existir formación de moléculas de hidrógeno alineadas paralelamente al eje del tubo. Algunos átomos de hidrógeno son adsorbidos al interior de la pared externa (figura 17 a – b). Las energías repulsivas son tan fuertes que el diámetro del nanotubo interno llega a reducirse a 6.82 Å y la longitud de los enlaces C – C del nanotubo externo incrementan a 1.82 Å. Otra forma de adsorción, por ejemplo, podría ser la inserción de moléculas de hidrógeno dentro del espacio vacío del nanotubo interno to entre el espacio entre los dos nanotubos (figura 17 c – f). Sin embargo, estas configuraciones conducirían a una desintegración de las paredes del nanotubo.

Figura 17. Adsorción de hidrógeno en MWNT (5,5)@(10,10). a-b en la pared interna del nanotubo exterior; c-d en la pared interna de ambos, d-e, en la pared interna del nanotubo exterior y en la pared externa del nanotubo interior.



Tomado de: Seung Mi Lee, Ki Soo Park, Thomas Fraunheim y otros. Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes. Synthetic Metals 113, 2000. p 209-216.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental seguida en esta investigación fue la siguiente:

Figura 18. Diagrama del desarrollo experimental



En la mayoría de técnicas electroquímicas se utiliza una celda constituida por tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo o electrodo auxiliar y un electrolito. Para el desarrollo de esta investigación, se vio la necesidad de fabricar el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia utilizando la siguiente metodología experimental.

2.1 FABRICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO

Uno de los objetivos de esta investigación era fabricar por aleado mecánico el electrodo de trabajo, determinando así la influencia de este proceso en las características electroquímicas evaluadas. Para cumplir con este objetivo se realizó el siguiente procedimiento.

2.1.1 Selección de la materia prima

Con la finalidad de aplicar las técnicas electroquímicas en la caracterización de materiales almacenadores de hidrógeno, se trabajó con electrodos que contienen nanofibras de carbono ya que se ha encontrado que éstos poseen características adecuadas para aplicaciones energéticas.

Se ha encontrado que la matriz de níquel es la que mejor se comporta como sustento para nanofibras de carbono, su uso como catalizador permite obtener capacidades de almacenamiento superiores a otras matrices utilizadas como el cobre y el PTFE^[41], además de tener mayor estabilidad a la manipulación; se utilizaron electrodos de 1, 2 y 3% de nanofibras de carbono sustentado con matriz de níquel ya que en estas proporciones se han obtenido resultados favorables en cuanto a la resistencia mecánica durante las pruebas electroquímicas y menor degradación.

⁴¹ LIPKA, Stephen M. Electrochemical hydrogen storage and capture: Center for applied energy research and University of Kentucky. Conference June – 2004.

Las nanofibras de carbono utilizadas para el desarrollo de esta investigación tienen las siguientes características según el fabricante:

Figura 19. Nanofibras Pyrograf-III



Tomado de: http://www.apsci.com/ppi-pyro3.html

- Nanofibras de carbono Pyrograf III PR-24 grado PS.
- Obtenidas por medio de deposición y crecimiento a partir de hidrocarburos gaseosos.
- Sometidas a tratamiento químico para remoción de los hidrocarburos aromáticos de pirolisis (PAH), relación de mg PAH/g Fibras < 1
- Estructura grafítica tipo herring bone.
- Porcentaje de carbono > 98%
- Metal catalizador: hierro
- Contenido de hierro menor a 14000 ppm
- Área superficial entre 50 –60 mm²/g
- Diámetro de 60 a 150 nm
- Longitud 30 100 μm
- Densidad de 1.9 g/cm³
- Contenido de humedad < 5%
- Trazas de azufre

Como matriz o sustento de las nanofibras se utilizaron polvos de níquel Tipo 123 suministrados por INCO Ltda, 99.1% pureza, con un tamaño de partícula promedio de 3 a 7 micras, producidos por el método carbonilo.

2.1.2 Activación de las nanofibras de Carbono

La activación de las nanofibras se realizó mediante un tratamiento químico con HNO₃, concentración 5M. Las fibras en estado inicial fueron introducidas en la solución mencionada por un periodo de 24 horas, tiempo en el que el proceso de disolución tiene lugar haciendo que los hemisferios que cierran las nanofibras se "abran", produciendo una estructura tubular hueca que proporciona sitios activos en los extremos; luego fueron lavadas con agua destilada y posteriormente introducidas en el horno a 100 °C durante 12 horas hasta eliminar totalmente la humedad.

Después del tratamiento químico de las nanofibras fue necesario realizar una molienda para eliminar su presentación de espuma pegajosa, aglomeración y llevarlas a un tamaño de partícula adecuado para realizar la molienda de alta energía. Esta molienda se realizó en un molino de cuchillas hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 500 micras que es aproximadamente 10³ veces mayor que el diámetro de las nanofibras. Este proceso sólo influye en el tamaño de partícula sin inducir ningún daño a éstas, ya que sencillamente está cortando o desmenuzando la espuma formada por la aglomeración de nanofibras de carbono.

2.1.3 Molienda Mecánica

El proceso de molienda mecánica fue desarrollado en los años 60's buscando producir una dispersión de óxidos en superaleaciones base hierro y níquel con el fin de aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas. La molienda mecánica es un proceso que involucra la deformación, fractura y soldadura continua de partículas al estar sujetas a una molienda constante. Es una técnica novedosa con la que se obtienen materiales avanzados con propiedades inusuales debido a las condiciones a que son sometidos los polvos de elementos metálicos, no metálicos o compuestos, en las cuales ocurre una combinación atómica hasta obtener una mezcla verdadera de los componentes.

Mecanismo de molienda: Durante la molienda mecánica las partículas de polvo. son aplastadas, soldadas en frío, fracturadas, y otra vez soldadas^[42]. Siempre que dos bolas de acero colisionan, una cantidad de polvo es atrapada entre ellas. Típicamente, alrededor de 1000 partículas con un peso agregado de cerca de 0,2 mg son atrapadas durante cada colisión (figura 20). La fuerza de los impactos deforman plásticamente las partículas de los polvos, endureciendo y fracturándolas. Las nuevas superficies creadas permiten a las partículas soldarse juntas y esto lleva a un aumento en el tamaño de la partícula. Así en las etapas tempranas de la molienda, las partículas son suaves (si se están usando combinaciones de materiales dúctil-dúctil ó dúctil-frágil), su tendencia es alta a soldarse juntas y formar grandes partículas. En un amplio rango de partículas se desarrollan tamaños incluso hasta 3 veces más grandes que las partículas iniciales. Las partículas compuestas en esta etapa tienen una estructura definida consistente de varias combinaciones de los constituyentes iniciales.

Con una deformación continua, las partículas se hacen más duras y se fracturan por un mecanismo de falla por fatiga y/o por la fragmentación de hojuelas ó laminillas frágiles. En esta etapa, la tendencia a la fractura predomina sobre las soldaduras frías. Debido a los impactos continuos de las bolas de molienda, la estructura de las partículas es firmemente refinada, pero

⁴² SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Department of metallurgical an materials engineering, Colorado School of mines, Golden. Progress in Materials Science No. 46. 2001. http://elsevier.com/locate/pmatsci.htm

el tamaño de las partículas es el mismo. Consecuentemente, el espacio inter-capas decrece y el número de capas en una partícula aumenta.

Como sea, se debe recordar que la eficiencia de reducción de tamaño de la partícula es muy baja, cerca del 0.1% en un molino convencional. La eficiencia puede ser algo más alta en un proceso con un molino de bolas de alta energía, pero ésta es aún menor al 1%. La energía restante se pierde en forma de calor, pero una pequeña cantidad también es utilizada en la deformación elástica y plástica de las partículas de los polvos.

Figura 20. Colisión bola-polvo-bola de la mezcla de polvos en un proceso de molienda mecánica



Imagen tomada de Mechanical Alloying and Milling. C.Suryanarayana.Vol 5.

Después de una molienda por un período de tiempo, se logra un equilibrio de estado estable cuando se logra un balance entre la velocidad de soldadura, la cual tiende a aumentar el tamaño promedio de las partículas y la velocidad de fractura, que tiende a disminuir el tamaño de las partículas compuestas. Las partículas más pequeñas son capaces de deformarse sin fracturarse y tienden a soldarse en pedazos más grandes con una tendencia global a manejar los tamaños pequeños y grandes, juntos, hacia un tamaño intermedio. En esta

que fueron mezclados, y las partículas alcanzan la dureza de saturación debido a la acumulación de energía de las tensiones.

De lo anterior es claro que durante la molienda mecánica (MM), se induce una fuerte deformación a las partículas. Ésta se manifiesta por la presencia de una variedad de defectos cristalinos tales como dislocaciones, vacancias, agrupación de fallas, y un incremento de las fronteras de grano.

La facilidad con la cual los materiales de estructura nanométrica pueden ser sinterizados es una de las razones por las cuales la MM ha sido extensamente empleada para producir materiales nanocristalinos. Como se ha mencionado, es posible dirigir la molienda mecánica a tres diferentes combinaciones de materiales: 1) Dúctil – Dúctil, 2) dúctil – frágil, 3) frágil – frágil.

La MM se caracteriza generalmente por obtener una mezcla microestructuralmente homogénea y alcanzar tamaños de grano del orden de nanómetros, los cuales repercuten en las propiedades mecánicas del producto.

Los principales factores que influyen en la molienda mecánica: tipo de molienda (molino horizontal de bolas, molino atricionador, etc.), intensidad (de alta o baja energía), atmósfera (gas inerte, reductor, oxidante), pureza de los polvos, tiempo y temperatura de molienda, capacidad del equipo, propiedades de los polvos, cantidad de polvo a moler (relación másica bolas/polvo).

En los últimos años, el proceso de molienda mecánica ha sido el método más utilizado para producir mezclas homogéneas o compuestos de polvos metálicos con una fina microestructura. El proceso ha sido empleado para obtener aleaciones con solubilidades extendidas, materiales amorfos, estructuras nanocristalinas y compuestos inorgánicos

53

El molino utilizado en este proyecto fue un *ATTRITOR* (molino de bolas con capacidad de desarrollar altas energías) consiste de un recipiente o tambor vertical con una serie de impulsores que se encuentran en ángulos rectos y opuestos unos de otros, y además energizan la carga de bolas, causando una reducción en el tamaño de los polvos debido al impacto entre bolas, entre las bolas y las paredes del recipiente, entre las bolas y el eje agitador y sus impulsores. La reducción del tamaño se debe a la colisión entre partículas y al deslizamiento entre bolas. Un motor eléctrico mueve los impulsores con su eje, los cuales a su vez agitan las bolas de acero dentro del recipiente (figura 21a).

Una ventaja de este tipo de molino es la sencillez de su operación. 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 (figura 21 b). Esto causa que los medios produzcan efectos cizallantes y fuerzas de impacto sobre el material. Los Attritores de laboratorio trabajan a velocidades 10 veces mayores que los molinos de bola convencionales.

Figura 21. (a) Attritor prototipo usado. (b) Distribución de los elementos aleantes (bolas y paletas) en un Attritror convencional.





La molienda se realizó a 10 Hz equivalente a 276,67 rpm, a temperatura ambiente, y presión atmosférica.

Se pesaron muestras de aproximadamente 30 gramos de material mezclado previamente (polvos de níquel y nanofibras), utilizando una balanza electrónica con un margen de error de 0.1 mg. Se utilizó una relación en peso de los medios de molienda 70:30, así: balines de acero al carbono 1/4": balines de acero al carbono 3/16".

Se trabajó con una relación en peso de medios de molienda: material de trabajo de 40:1, es decir un peso de medios moledores de 1200 gramos. Se realizaron variaciones de tiempos de molienda de 6, 12 y 24 horas, y de porcentaje de nanofibras de 1, 2 y 3% valores para los cuales habían sido reportadas las mejores capacidades de almacenamiento para este tipo de nanofibras de carbono.

La cantidad final de polvos mezclados y molidos era aproximadamente el 97% de la cantidad inicial; las pérdidas de material fueron debidas a que el tamaño de partícula del material molido era tan pequeño que se quedaba adherido a las paredes del contenedor del molino, al eje y a los cuerpos moledores.

2.1.4 Prensado de los polvos

Los electrodos de trabajo además de ser conductores deben cumplir con dos condiciones de estabilidad: (I) estabilidad mecánica durante la manipulación una vez finalizada la compresión y antes de realizar las pruebas electroquímicas y (II) estabilidad electroquímica después de varios ciclos de adsorción – desorción, esta última condición es muy importante debido a que en este tipo de electrodos en el proceso de adsorción de hidrógeno las nanofibras se expanden, incrementando el volumen y por lo tanto pueden deshacer el electrodo durante el proceso de carga.

55

Después de realizada la molienda mecánica, para obtener los electrodos de trabajo, se realizó la compactación de la mezcla molida en una prensa hidráulica. Inicialmente se intentó realizar el prensado con una matriz rectangular con un área de 2,4 cm². Se hicieron pruebas preliminares con 1, 2, 3, 4, 5 y 6 gramos de material variando la presión entre 500 y 1200 MPa; logrando las mejores condiciones de superficie, aspecto físico, estabilidad y resistencia durante su manipulación para electrodos prensados con 800 MPa y mínimo 4 gramos de material.

Se realizaron ensayos exploratorios para observar el comportamiento y estabilidad durante las pruebas electroquímicas, logrando determinar que es más conveniente tener pastillas con el menor número de gramos de mezcla posible para evitar tiempos de carga excesivamente largos. Además la solución se concentraba en los ángulos de la probeta ocasionando la degradación en los extremos de la misma al realizar las voltametrías cíclicas. Al realizar los pulsos galvanostáticos la superficie circular que estaba directamente en contacto con la solución en la celda horizontal se deterioraba durante la prueba, impidiendo evaluar la capacidad real de almacenamiento. Ver figura 22.

Figura 22: (a) Probeta en estado Inicial 4g de mezcla, 800 MPa. (b) Después de voltametría cíclica. (c) después de pulsos galvanostáticos.



Para solucionar los problemas presentados en los electrodos prensados con la matriz rectangular, fue necesario diseñar un nuevo sistema de compresión: matriz y pistón con sección transversal circular para que se acoplara adecuadamente a la celda horizontal utilizada. Para hacer la matriz y el pistón se utilizó un acero 4340, a los cuales se les hizo un tratamiento térmico para obtener la resistencia requerida. El pistón tiene un diámetro de 1.4 cm.

Se siguió la misma metodología de variación de gramos de mezcla y presiones realizadas con la matriz rectangular hasta lograr finalmente electrodos de 1 gramo de material, con un área de 1.54 cm², aplicando 500 MPa en compresión (ver figura 23). Estas pastillas cumplieron con las dos condiciones de estabilidad enunciadas; además con el diseño circular del sistema de compresión se eliminó el problema de la degradación al realizar las pruebas electroquímicas y se logró una disminución apreciable en los tiempos de carga.

Figura 23. Electrodos finales utilizados en la caracterización por técnicas electroquímicas



2.2 ELECTRODO DE REFERENCIA

Los procesos que tienen lugar en la interfase metal – solución de cualquier material en contacto con un electrolito agresivo, no se pueden medir de una manera absoluta, sólo relativa. Muchos años atrás la reacción del hidrógeno fue seleccionada como la reacción a la cual fue atribuido el valor de cero. Así
el estándar para todo electrodo de referencia es el electrodo de hidrógeno, sin embargo, las dificultades operativas que se presentan en el manejo de un electrodo de hidrógeno han dado lugar a la utilización de otros electrodos de referencia (ER), que lógicamente deben reunir determinadas condiciones.

El electrodo de hidrógeno está constituido por una lámina de platino-platinado u otro metal catalítico pero con la superficie libre de corrosión, sobre la cual se hace burbujear hidrógeno gaseoso a una atmósfera de presión, sumergida en una solución ácida (pH =0), este valor es cero en una solución 1M debido a que está en equilibrio la reacción del ión de interés (H⁺) con el otro reactante (H₂), cuya actividad de iones es la unidad a 25°C de acuerdo con la reacción de equilibrio. Esto es generalmente llamado electrodo estándar de hidrógeno (SHE) o electrodo normal de hidrógeno (NHE).

El ER perfecto es uno para el cual el valor del potencial dependa solamente de la concentración de una especie, que esté en equilibrio termodinámico, no contamine la solución de interés, sea económico, fácil de adquirir y no requiera mantenimiento.

Electrodos de referencia mucho más prácticos han sido desarrollados y están comercialmente disponibles; además de ser manejables y de construcción sencilla, la condición fundamental es que el potencial de equilibrio de la reacción de óxido – reducción (redox) que tenga lugar en ellos, permanezca constante respecto al electrodo de hidrógeno. En estas condiciones, en cualquier momento se puede referir un potencial al del electrodo de hidrógeno o viceversa.

La mayoría de los ER tienen los componentes mostrados en la figura 24. Este arreglo con frecuencia conduce a una condición de equilibrio, un vidrio o cuerpo polimérico que separa el interior o solución de llenado de la solución de trabajo (electrolito); la comunicación iónica con el electrolito es controlada con frecuencia a través de un tapón poroso; la interfase del electrodo mismo generalmente está compuesta de un metal cubierto con una sal del mismo metal^[43].

Figura 24. Componentes de un Electrodo de referencia comercial típico. (a) conexión eléctrica, (b) metal – sal del metal, (c) solución de llenado, (d) cuerpo del electrodo de vidrio o polimérico, (e) tapón poroso.



La selección del tipo de ER está determinada en gran parte por la composición de la solución de llenado, puede tener dos efectos marcados en las medidas electroquímicas: junto con el metal del electrodo son los encargados de controlar el valor del potencial, además por ser altamente concentrada es fuente

⁴³ KELLY, Robert G., SCULLY, John R., SHOESMITH, David W. and BUCHHEIT, Rudolph G. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. New York. Editorial Marcel Dekker. 2003

de contaminación iónica de la solución de trabajo por lo que debe ser tratada cuidadosamente. La velocidad a la cual la solución de llenado contamina el electrolito (y viceversa) depende fuertemente de la velocidad de goteo del tapón, si éste evita todo movimiento de especies iónicas entonces el ER podría no funcionar como un circuito eléctrico completo, el cual es requerido para permitir que un potencial sea medido.

Existe una gran variedad de electrodos de referencia, tres de los más comúnmente usados en soluciones acuosas son el electrodo calomel saturado (SCE), el electrodo Ag/AgCl₂ y el Hg/HgSO₄. Para suelos, concretos y otros sistemas parcialmente acuosos se debe seleccionar el electrodo adecuado.

Para toma de medidas electroquímicas en soluciones electrolíticas altamente alcalinas es recomendado utilizar el electrodo de referencia mercurio / óxido de mercurio $(Hg/HgO)^{[44]}$ por su estabilidad con el tiempo, larga vida y reproducibilidad en <u>+</u> 0.1 mV.

Generalmente se usa el potencial de la reacción mercurio / óxido de mercurio (Hg/HgO) en equilibrio, que depende fuertemente de la concentración de la solución de llenado (ver tabla 4); estos valores pueden convertirse o compararse respecto al potencial del electrodo estándar de hidrógeno o respecto a cualquier otro electrodo estándar de referencia. No se encuentra un potencial definido para este tipo de electrodos en soluciones altamente alcalinas; además se reportan potenciales muy diferentes para una misma concentración, como se muestra específicamente en la tabla 4.

⁴⁴ ALS Japan Inc. Electrochemical electrodes & Accessories. http://www.als.jp/als_electrode/reference_electrode.html

Electrodo do referencia	Potencial a 25°C	
	vs. NHE	vs. SCE
Hg/HgO, NaOH (0.1 <i>F</i>) *	0.165	-0.076
Hg/HgO, NaOH (1 <i>F ó 1M</i>)* **	0.140	-0.101
Hg/HgO, KOH (20%) *	0.098	
	0.165	-0.076
	0.926	0.685

Tabla 4. Potenciales Estándar del Electrodo de Referencia Hg/HgO

* Mercury Oxide Reference: Electrode Ideal for Battery Development. Koslow Scientific Company. http://www.koslow.com/meroxide.html

**Tomado de Estándar potentials of referente electrodes.

http://www.chem.ch.huji.ac.il~eugeniik/index.htm

Cabe resaltar que en la bibliografía encontrada, algunos valores no coinciden para la reacción del electrodo de Hg/HgO, y que hay algunas contradicciones con respecto al potencial de dicho electrodo de referencia. Por ejemplo, en la reacción (1) el potencial es 0.098 V vs NHE, valor incongruente con el reportado en la ecuación (2) y además el valor de -0.972 V vs NHE^{[45,46].}

(1) $2e^{-} + HgO(s) + H_2O = Hg(liq) + 2OH^{-}$ $E^{\circ} = 0.098 \text{ V vs NHE}^{[47,48]}$

(2) HgO + H₂O + 2e⁻ = Hg + 2OH E = 0.926 V vs. NHE $(25^{\circ}C)^{[49]}$

⁴⁶ BOLIVAR, Op. cit., p. 25.

⁴⁷ Research Solutions & Resources. Updated 2004 http://www.consultrsr.com/resources/ref/hgopotl.htm

 ⁴⁸ BARD, A. J. and FAULKNER, L.R. Electrochemical methods fundamentals and applications.
Second Edition. 2001

Para determinar el valor correcto de potencial para la reacción del electrodo de referencia mercurio / óxido de mercurio, se realizó la construcción y calibración del electrodo como sigue.

2.2.1 Fabricación del Electrodo de Referencia

Al construir un electrodo de referencia los reactantes deben entrar en contacto con el electrolito. Para medir el potencial redox. Para que el sistema funcione se tienen que cumplir algunas condiciones: el par redox, pero no el conductor, debe estar expuesto al electrolito y los reactantes deben ser estables en el electrolito. Como el mercurio es un líquido y el óxido de mercurio un polvo, la gran tensión superficial del mercurio garantiza un buen contacto superficial. El conductor se sumerge en el mercurio para garantizar el contacto eléctrico.

Cuando el electrodo se sumerge en el electrolito, éste sube por la punta del tubo luggin hasta la capa límite del par redox, de esta manera entra en contacto electroquímico. El electrolito necesita cierto tiempo para penetrar, por esta razón cuando los electrodos de referencia no están en uso, se deben mantener sumergidos en un vaso con electrolito de reserva de igual composición química para que se puedan poner en servicio inmediatamente.

Cuando se trabaja con caracterización electroquímica, en la mayoría de los casos, este electrodo de referencia (Hg/HgO) debe ser preparado por el investigador. Su fabricación no requiere precauciones especiales si los químicos son razonablemente puros, para evitar que las impurezas se disuelvan en el KOH o se amalgamen y cambien el potencial de referencia.

⁴⁹ A review of techniques for electrochemical análisis. Princeton applied research.

⁵⁰ http://www.consultrsr.com/resources/ref/hgopotl.htm., Op.cit., p 57

⁵¹ BARD, Op. cit., p. 56

⁵² http://www.als.jp/als_electrode/reference_electrode.html Op. cit., p. 56

La preparación del electrodo de Mercurio / Oxido de Mercurio (Hg/HgO) consiste básicamente en tomar un tubo de vidrio con una salida lateral que termina en capilar y al otro extremo una terminación o tubo luggin; en el tubo de vidrio se vierte 1.5 ml de mercurio metálico bi o tridestilado (valor estimado experimentalmente durante el desarrollo de esta investigación), sobre el cual se adiciona óxido de mercurio rojo o amarillo (0.5 g) y se completa con solución de KOH 6M a un nivel por encima del luggin del electrodo; en el extremo superior el electrodo debe tener una terminación cerrada (figura 25).





Es importante tener cuidado que el mercurio esté en la salida lateral sólo en contacto con el alambre de platino, que es el encargado de hacer el contacto eléctrico entre el electrodo de referencia y el equipo; en el interior del tubo principal el mercurio debe estar formando una interfase bien definida con el óxido de mercurio, que a su vez forma una segunda interfase con la solución de KOH.

2.2.2 Calibración del Electrodo de Referencia

Debido a que no se conoce un procedimiento estándar de calibración del electrodo fabricado; se siguió el método utilizado en anteriores proyectos realizados^[53,54] con este mismo electrodo que consiste en verificar la confiabilidad del mismo mediante una prueba electroquímica de medida de potencial con respecto al potencial de generación de hidrógeno y de oxígeno a bajas corrientes.

En este caso se hace el montaje de una celda electroquímica con un electrodo de trabajo y contraelectrodo de platino, en una solución altamente alcalina con un electrodo de referencia de Hg/HgO, el área del electrodo auxiliar debe ser mayor al de trabajo para que la cinética no domine sobre el potencial medido.

Se aplica una corriente de 5 mA, desprendiendo hidrógeno del electrodo de trabajo y el potencial después del equilibrio con respecto al potencial del electrodo de Hg/HgO es aproximadamente -0.92 V \pm 0.001 V en equilibrio y del contraelectrodo se desprende oxígeno^[55,56].

Al cambiar la polaridad, se desprende oxígeno del electrodo de trabajo e hidrógeno del electrodo auxiliar y se obtiene una diferencia de potencial entre el potencial de oxígeno vs el potencial para el electrodo de referencia. El potencial medido para este tipo de electrodo es de + $0.320 V^{[57,58]}$.

Con esta metodología, los valores experimentales para los tres electrodos construidos fueron 0.595 V, 0.758 V y 0.689 V para la reacción de oxígeno, y 1.044 V, 1.157 V y 1.065 V para la reacción de hidrógeno respectivamente.

⁵³ BOLIVAR, Op. cit. p. 25

⁵⁴ DUARTE, Op. cit. p. 56

⁵⁵ Ibid., p. 56

⁵⁶ BOLIVAR, Op. cit. p. 25

⁵⁷ Ibid., p. 25

⁵⁸ DUARTE, Op. cit. p. 56

Cabe anotar que estos valores están desfasados significativamente con respecto a los valores teóricos reportados anteriormente.

Como con el método anterior no fue posible obtener resultados confiables; para garantizar que los electrodos de Hg/HgO funcionaban adecuadamente y que además, servían como electrodos de referencia, fue necesario realizar medidas de diferencia de potencial respecto a otro electrodo de referencia estándar, en este caso Plata / Cloruro de Plata (Ag/AgCl).

Se tomaron medidas de potencial en un electrolito de KOH 6M y los valores reportados fueron: 155.4 mV, 155.9 mV y 153.8 mV con respecto a un electrodo estándar Plata / Cloruro de Plata (Ag/AgCl) 3M de KCl para los tres electrodos construidos; generando valores cercanos al esperado teóricamente que es 0.142 V vs Ag/AgCl, equivalente a 0.052 V vs NHE (valor más cercano al reportado para la reacción 1 en las referencias^[59,60]), calculado a partir de la ecuación de Nernst teniendo en cuenta las condiciones de concentración de cada electrodo. Estas diferencias de potencial pueden ser atribuidas a la pureza de los reactivos utilizados en la preparación de los electrodos.

Para verificar la confiabilidad de estas medidas, se tomaron nuevamente diferencias de potencial entre los tres electrodos de referencia de Hg/HgO preparados; obteniéndose valores de 0.5 mV, 1.6 mV y 2.1 mV, valores inferiores a 3 mV lo que permitió garantizar la confiabilidad de las medidas tomadas^[61]. Estas calibraciones se realizaron cada 8 días de trabajo y/o cada 5 pruebas para corroborar la estabilidad de los electrodos.

⁵⁹ Ibid., p. 56

⁶⁰ BOLIVAR, Op. cit. p. 25

⁶¹ KELLY, Robert G. et al. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. Editorial Marcel Dekker. 2003.

2.3 MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

El sistema utilizado para realizar las pruebas electroquímicas es el mostrado en la figura 26, para el cual se utilizó una celda horizontal, tres electrodos y un electrolito. El electrolito usado fue KOH 6M, que además de suministrar una conducción iónica positiva, no corroe fácilmente los electrodos, y generalmente se usa para caracterizar materiales empleados en aplicaciones energéticas ya que es el encargado de suplir el hidrógeno a través de la disociación del agua.

Figura 26. Montaje de la Celda para pruebas electroquímicas.



El electrodo auxiliar o contraelectrodo usado fue un alambre enrollado de níquel de diámetro de 2 mm y una longitud de aproximadamente 18 cm, asegurando un área superior a la del electrodo de trabajo empleado. Se usa níquel por ser un metal noble y participar en la reacción electroquímica exclusivamente como portador de la transferencia de carga.

Para asegurar el contacto eléctrico entre el electrodo de trabajo y el equipo se utilizó una malla de níquel de alta pureza.

2.4 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

La electroquímica es el estudio de la respuesta eléctrica de un sistema a una estimulación química. Usando técnicas electroquímicas se estudia la pérdida de electrones (oxidación) o ganancia de electrones (reducción) que un material sufre durante la estimulación.

Estas reacciones de reducción y oxidación son comúnmente conocidas como reacciones redox y pueden dar información acerca de la concentración, cinética, mecanismos de reacción y otros comportamientos de las especies que se encuentran en solución. Además se puede obtener información sobre la superficie del electrodo. Las técnicas electroquímicas pueden usarse para investigar gran infinidad de temas de interés (desde comportamiento de neurotransmisión en situaciones biológicas hasta concentración de brillo en baños metálicos).

En un experimento electroquímico, se puede medir uno o más de cuatro parámetros, los cuales pueden ser potencial (E), corriente (i), carga (Q) y tiempo (t). La respuesta de un sistema depende del parámetro utilizado como señal de excitación. Graficando diferentes parámetros de diversas formas el investigador puede obtener una gran cantidad de información.

En la mayoría de técnicas electroquímicas, hay tres electrodos, electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo o electrodo auxiliar. Los tres electrodos se conectan a un potenciostato (aplicación de potencial) o a un galvanostato (aplicación de corriente), instrumentos que controlan el potencial o la corriente del electrodo de trabajo y miden el potencial o la corriente resultante, según sea el caso. En un experimento típico de electroquímica se aplica un potencial al electrodo de trabajo, se mide la corriente resultante y se

67

grafica corriente vs tiempo. En otro, se varía el potencial y se grafica corriente vs potencial aplicado.

Las diferentes combinaciones de parámetros y tipo de electrodos de trabajo hacen que se tenga una larga lista de técnicas electroquímicas, incluyendo cronoamperometría, cronopotenciometría, polarografía, técnica de pulsos galvanostáticos, voltametría cíclica, entre otras. Las dos últimas son las más comunes en la caracterización de materiales almacenadores de hidrógeno.

En el desarrollo de esta investigación las técnicas para caracterizar los electrodos de nanofibras de carbono sustentadas en matriz de níquel, fueron Voltametría Cíclica y Pulsos galvanostáticos. El arreglo experimental para los ensayos mencionados consta de una celda electroquímica, un potenciostato/galvanostato GALVPOT 201H con dos módulos de trabajo que funcionan cada uno de forma independiente y simultáneamente como galvanostato o potenciostato (figura 27).

Figura 27. Esquema del equipo utilizado para realizar las pruebas electroquímicas.



La interfase tiene un sistema programable que permite un control automático tanto de potencial como de corriente de las rutinas o eventos y además permite el almacenamiento de los datos de corriente, potencial y tiempo. Con este programa se obtienen curvas de Corriente vs Potencial, Corriente vs tiempo, Potencial vs tiempo o Potencial vs Corriente, según la técnica electroquímica usada.

Con la finalidad de tener medidas confiables durante las pruebas electroquímicas previamente se calibró el equipo GALVPOT 201H utilizando la norma ASTM G5^[62]; en general se hizo el montaje de la celda con un electrodo de referencia Calomel saturado usando un luggin con un tapón poroso, un electrodo auxiliar de grafito y un electrodo de trabajo de acero inoxidable AISI 430 en un litro de solución de H_2SO_4 1N, a temperatura ambiente, desoxigenando por 55 minutos antes de tomar el potencial de corrosión, posteriormente se trazó una curva potenciodinámica con una velocidad de barrido de 0.6 V/h, la cual fue comparada con la curva característica para este acero estándar logrando determinar que el equipo estaba calibrado. La programación se encuentra en el anexo 1.

2.4.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La voltametría cíclica (VC) es una de las técnicas electroanalíticas más comúnmente usadas, es una excelente herramienta de desarrollo de investigación, pero no es usualmente una buena técnica para análisis cuantitativo^[63]. Su principal ventaja en electroanálisis es su habilidad para caracterizar un sistema electroquímico.

⁶² ASTM – Designation G5 de 1994 (Reapproved 1999) Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements 1.

⁶³ A review of techniques for electrochemical analysis. Princeton applied research. Electrochemical instruments group.

Una voltametría cíclica sencilla únicamente indica los eventos que constituyen la reacción electroquímica en un electrodo. Sin embargo, varias voltametrías pueden ser usadas para una variedad de aplicaciones, incluyendo:

- La determinación de un comportamiento reversible o irreversible en un par redox
- El número de electrones transferidos en una oxidación o reducción
- Constante de velocidad
- Mecanismo de reacción
- Coeficientes de difusión
- Identificación de reacciones en los electrodos

En un experimento de VC, el potenciostato aplica un potencial inicial al electrodo de trabajo, seguido de una velocidad de barrido de potencial hasta otro potencial deseado y entonces se invierte la velocidad de barrido volviendo al potencial inicial. Durante el barrido de potencial, el potenciostato mide la corriente resultante desde el potencial aplicado. Estos valores son entonces usados para obtener el gráfico de voltametría cíclica de corriente vs potencial.

Se puede correr un solo ciclo o varios ciclos experimentales. La repetición de los ciclos le permite al sistema llegar a un estado estacionario o permite el crecimiento de los productos de reacción en la superficie del electrodo.

La Figura 28, es una gráfica típica de voltametría cíclica, muestra las cuatro partes más importantes obtenidas en un experimento: la altura del pico catódico $(i_p{}^c)$, altura del pico anódico $(i_p{}^a)$, el potencial del pico anódico $(E_p{}^a)$ y potencial catódico $(E_p{}^c)$.

Figura 28. Diagrama característico de voltametría cíclica.



Un solo ciclo de VC (VC sencilla) es útil para determinar si una especie es o no electroactiva. Un pico de corriente responde dentro de un rango de potencial dado indicando si ocurre una reacción en un material.

Sin embargo, desde una gráfica de VC sencilla, se pueden obtener conclusiones limitadas a cerca de la reversibilidad de un par redox, un criterio de reversibilidad es que el i_p^c sea igual al i_p^a , por lo tanto puede parecer que si una VC sencilla muestra el i_p^c igual al i_p^a , el sistema es totalmente reversible.

Sin embargo, si la velocidad de barrido aumenta el i_p^c puede no ser igual al i_p^a y el sistema parecerá irreversible. Lo mismo puede ocurrir a otras variables en el experimento. Un cambio en la concentración o el electrolito también afectaría los resultados del ensayo. Así, una VC sencilla solamente es útil para definir reversibilidad para un grupo de condiciones experimentales muy específico.

Muchos investigadores encuentran útil correr VC múltiple. Esto les permite al investigador observar cambios químicos con el tiempo o le permite al sistema

alcanzar el equilibrio antes de hacer las mediciones. La VC múltiple también permite observar los productos de reacción formados en la superficie del electrodo que pueden no ser estables.

El parámetro más importante en esta técnica es la velocidad de barrido o rampa de potencial, con un valor recomendado de 1 mV/s. Los parámetros de programación de los eventos para esta técnica son en orden: potencial inicial constante, velocidad de barrido positivo, potencial final constante, velocidad de barrido de barrido nagativa, potencial constante y número de voltametrías a trazar ó repetición de eventos. (Ver anexo 2).

Inicialmente, se determinó el potencial de equilibrio del electrodo de trabajo, manteniendo la celda en circuito abierto. Dicho potencial fue -0.153 V vs Hg/HgO. Este parámetro sirvió como referencia en la escogencia de la ventana de potencial a trabajar, para la cual se tomó un voltio por encima (+0.847 V) y un voltio por debajo (-1.153 V) del potencial de equilibrio.

Después del montaje electroquímico de la celda horizontal se aplicó un potencial de entrada catódico constante -1.153 V vs Hg/HgO, seguido de una rampa de potencial positiva de 1 mV/s, obteniendo las reacciones de oxidación, luego mediante la aplicación de un potencial anódico constante de 0.847 V vs Hg/HgO con la misma velocidad de barrido, pero en sentido negativo, la reacción se revierte al proceso de reducción, regresando al potencial inicial para completar un ciclo de voltametría, obteniendo una curva de Corriente vs Potencial (I vsE).

La finalidad de esta prueba electroquímica fue determinar cualitativamente las posibles reacciones que suceden en el electrodo de trabajo después de varios ciclos en la ventana de potencial mencionada. Inicialmente se realizaron cinco ciclos de voltametría a un blanco de níquel sin moler, blanco de níquel molido y

72

a electrodos de níquel con 1, 2 y 3% de nanofibras activadas y sin activar respectivamente.

Posteriormente, se realizaron voltagramas con la misma ventana de potencial estudiada y velocidades de barrido enunciados a electrodos con nanofibras activadas sustentadas en níquel para cada uno de los porcentajes de nanofibras estudiados (1, 2 y 3%) con 6, 12 y 24 horas de molienda respectivamente.

2.4.2 Pulsos galvanostáticos

La técnica galvanostática imprime una corriente constante sobre la interfase metal – solución y mide su comportamiento electroquímico como una función del tiempo.

En general, esta técnica puede utilizarse para medir velocidades de pasivación, evaluar técnicas de protección anódica o catódica, medir espesores de películas pasivas o capas electroplateadas, eliminación de películas pasivas a una velocidad constante, y para detectar múltiples reacciones en la superficie del espécimen.

La técnica de pulsos galvanostáticos permite llevar a cabo los ciclos de carga/descarga electroquímica de las nanofibras de carbono sustentadas en matriz de níquel, donde el electrodo fabricado se somete a ciclos sucesivos de adsorción/desorción de hidrógeno proporcionado por el electrolito altamente alcalino, con el objetivo de conocer la capacidad de carga a determinados tiempos. Se controla la corriente aplicada entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar o contraelectrodo, obteniéndose una respuesta de potencial variable, entre el electrodo de trabajo y el electrodo de trabajo y el electrodo de trabajo y el electrodo de trabajo de carga.

73

Con el fin de determinar las mejores condiciones de corriente carga/descarga y capacidades de almacenamiento, se realizaron pruebas preliminares con aplicación de corrientes de 1, 5, 10, 50 y 100 mA; hasta lograr las mejores condiciones respecto a estos parámetros a través del tiempo.

Después de determinar la mejor corriente, el electrodo se cargó sometiéndolo a una corriente positiva constante por tiempos de carga entre 0.5 y 24 horas para cada electrodo, para así determinar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en mAh/gr, teniendo en cuenta las variaciones en el peso de nanofibras de carbono.

Después de la aplicación de la corriente de carga, de forma reversible se invierte el sentido de la corriente para la descarga, hasta llegar a un potencial constante de aproximadamente 0.51 V vs Hg/HgO en donde finaliza el ciclo galvanostático carga/desarga, este potencial de corte es similar al 0.5 vs Hg/HgO reportado por Hyoung Seuk Youn y col^[64]. Ver protocolo de este evento en el anexo 3.

Así se obtienen curvas de capacidad de almacenamiento vs tiempo de carga o potencial del electrodo vs tiempo, donde se analiza el incremento o disminución de la capacidad de carga y de descarga en función del tiempo, vida al ciclado y tiempo de degradación del electrodo.

En un electrodo de trabajo de nanotubos, la reacción en carga que ocurre es:

NT + xH2O + xe- ----- NTxH + XOH-

⁶⁴ YOUN, Op. cit., p. 24

Donde los iones de hidrógeno son insertados dentro del nanotubo durante el proceso de carga^[65]. En un sistema idealmente reversible, en el momento de la descarga ocurre la reacción opuesta. La capacidad de almacenamiento entonces es calculada según el peso de nanofibras, el tiempo, y la corriente de descarga. La relación entre capacidad de almacenamiento electroquímica y capacidad de almacenamiento es: 1Ah/g equivale a 3.54% peso de hidrógeno en carbono^[66].

Las condiciones estudiadas por algunos investigadores^[67], son muy específicas para cada caso, ya que no se puede generalizar debido a la dependencia del tipo de nanotubo, nanofibra y matriz utilizada. Sin embargo, a partir de estudios realizados con el mismo tipo de nanofibras de carbono Pyrograf III PR-24 grado PS^[68] se tuvo como referencia las mejores condiciones en cuanto a porcentaje de nanofibras, corriente y tiempos de carga/descarga, aunque si bien fueron preparadas por prensado de polvos mezclados sirvieron como punto de partida para esta investigación.

La estabilidad de los electrodos fue probada varias veces para evitar error en las estimaciones realizadas, haciendo variaciones de tiempos de carga para cada uno de los porcentajes y tiempos de molienda.

2.5 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más utilizadas para caracterizar compuestos o aleaciones metálicas. En el campo metalúrgico tiene como objetivo investigar la estructura y propiedades de los metales (análisis

⁶⁵ LEE, Seung Mi. Hydrogen storage in carbon nanotubes, Op. cit., p. 28

⁶⁶ NÜTZENADEL, Wassertoffspeicherung in nanostrkturen, Op. cit., p. 3

⁶⁷ NÜTZENADEL, Electrochemical and solid state letter 2, Op. cit., p. 21

⁶⁸ BOLIVAR, Op. cit. p. 25

cuantitativo) en términos de las propiedades fundamentales de los componentes atómicos; y de clasificar e identificar las sustancias cristalinas mediante sus diagramas de polvo (análisis cualitativo).

El método del polvo policristalino (cámaras de polvo) fue el empleado en la caracterización del material utilizado para fabricar los electrodos, este método está basado en la teoría de la desorientación relativa existente entre los numerosos cristales que componen la muestra. Posiblemente el campo de aplicación más importante de este método es la identificación de fases presentes tanto cualitativa como cuantitativa.

Con el difractómetro se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación; dichas señales son, en principio, proporcionales a las intensidades de las reflexiones.

Para la preparación de la muestra se maceró la muestra en un mortero de ágata y se montó en un portamuestra ZBH (Zero Background Holder). Las condiciones utilizadas fueron: Voltaje 40 kV, Corriente 20 mA, Velocidad de Barrido 3°/min, Rango de Medición 2-70°, Radiación CuK α , en un Difractómetro Rigaku modelo D-MAX-III/B, con ayuda de la base de datos cristalográfica: Powder Diffraction File (PDF-2) del International Center for Diffraction Data (ICDD).

La identificación cualitativa de las fases presentes en las muestras, se realizó mediante comparación de las reflexiones del perfil observado con las reflexiones de los perfiles de difracción reportados en la base de datos. En el proceso de identificación se aplicó el método de Hanawalt^[69] que está basado en el hecho de que normalmente sólo es necesario contrastar los valores de los

⁶⁹ BERMÚDEZ, P. Joaquín. Métodos de difracción de rayos X. Principios y aplicaciones. Ediciones pirámide S.A. Madrid, 1981. p. 225 – 305.

espaciados y las intensidades de las tres líneas más intensas del diagrama, para poder diferenciar las sustancias entre sí.

Cualquier especie o fase produce un diagrama de difracción característica, considerado como la "huella dactilar" de la especie, y si la muestra está constituida por una mezcla de varias especies, el diagrama correspondiente manifestará la suma de los efectos de difracción individuales de cada una de ellas.

La característica más importante de este método de análisis es el hecho de que la información que proporciona se refiere exclusivamente a la fase cristalina, íntegramente considerada y no en términos de los elementos que la constituyen.

Actualmente, el archivo de datos de American Society for Testing Materials (ASTM) está constituido por algunas decenas de miles de sustancias cristalinas tanto orgánicas como inorgánicas. Cada sustancia integrada en la clasificación ASTM tiene asignada una ficha única de datos.

En esta investigación la caracterización por DRX tuvo como finalidad determinar la presencia de amorfos en las muestras y la posible formación de nuevas fases durante la molienda mecánica.

3. RESULTADOS

Se presenta a continuación, los resultados experimentales obtenidos en las pruebas electroquímicas.

3.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Para realizar las pruebas electroquímicas, el sistema utilizado consistió básicamente en una celda horizontal con un electrodo de trabajo (mezcla de níquel con nanofibras), un contraelectrodo de níquel y un electrodo de referencia de Hg/HgO en un electrolito de KOH 6M.

Con el fin determinar cualitativamente las posibles reacciones que sucedían en el electrodo se trabajó en una ventana de potencial de -1.153 a +0.847 V vs Hg/HgO, se analizó una muestra de un blanco de níquel sin moler, blanco de níquel molido, y electrodos de níquel con 1, 2 y 3% de nanofibras activadas y sin activar respectivamente.

En la figura 29 se muestra la comparación de los comportamientos del blanco de níquel molido y sin moler en el quinto ciclo de voltametría cíclica. En el barrido anódico (-1.153 a +0.847), para el blanco de níquel sin moler, el primer pico (A) presente a -0.76 V vs Hg/HgO se atribuyó a la posible oxidación del níquel a hidróxido de níquel (Ni(OH)₂), además en este barrido se observa la aparición de un segundo pico (B) a +0.62 V vs Hg/HgO que indica oxidación de hidróxido de níquel a oxi hidróxido de níquel (NiOOH); de igual forma en el barrido catódico se puede observar un pico de reducción (C) del hidróxido de

níquel a níquel a +0.17 V vs Hg/HgO, pero no se observa la reacción de reducción de NiOOH a Ni(OH)₂.



Figura 29. Voltametría cíclica blanco de níquel molido y sin moler.

Para el blanco de níquel molido se observa un desplazamiento en los valores de potencial correspondientes a las reacciones ocurridas. El pico (A) de la oxidación del níquel (0) a níquel (II) se presenta a -0.63 V vs Hg/HgO y el de reducción (C) de níquel (II) a níquel (0) se observó a 0.048 V vs Hg/HgO. La reacción de oxidación (B) de níquel (II) a níquel (III) desapareció de la voltametría cíclica en la ventana de potencial estudiada.

La cuantificación de los picos de la voltametría cíclica se muestra a continuación en la tabla 5.

Tabla 5. Comparación de los picos de las reacciones presentes en voltametríacíclica. Blanco de níquel molido y sin molienda.

Característica	Número del pico	Ni sin moler	Ni molido
Altura del pico (A)	А	A 0.00043	
	В	0.005	
	С	0.0146	0.021
Ancho del pico (V)	А	0.1751	1.1182
	В	0.1781	
	С	0.4818	0.8844

Estas reacciones enunciadas anteriormente ocurren en todas las voltametrías realizadas al total de las muestras, observándose pequeñas variaciones en los potenciales a los cuales corresponden dichos picos, debido a las variables (tiempo de molienda, ataque químico, porcentaje de nanofibras) de fabricación de los electrodos de trabajo.

Las reacciones que ocurren para el blanco de níquel molido se presentan igualmente al adicionar las nanofibras de carbono a valores cercanos de potencial, pero con un aumento en la intensidad de corriente. Ver figura 30.



Figura 30. Voltametría cíclica níquel puro y Ni con NF molidos por 6 horas.

Inicialmente, para determinar la influencia del ataque químico o activación de las nanofibras con ácido nítrico, se tomaron muestras de níquel con nanofibras atacadas y sin atacar (Figura 31).

Se presenta un pico anódico (A) de -0.62 V y un pico catódico (C) a 0.06 V vs Hg/HgO para los electrodos con nanofibras atacadas. Para los electrodos con nanofibras sin atacar, se presentan igualmente un pico anódico (A) y catódico (C) de -0.68 V y 0.18 V vs Hg/HgO respectivamente. A 0.6V aparece un pico anódico (B) adicional vs Hg/HgO atribuido a la reacción de oxidación del Ni(OH)₂.

Figura 31. Comparación voltametría cíclica. Muestras de Ni con 1% de nanofibras atacadas y sin atacar, molidas por 6 horas.



La altura y el ancho de los picos de las voltametrías cíclicas de las figuras 30 – 31 se cuantificaron en la tabla 6.

Tabla 6. Comparación de los picos de las reacciones presentes en voltametría cíclica. Blanco de níquel sin NF, con NF y con NFA.

Característica	Número del pico	Ni sin NF	Ni con NF	Ni con NFA
Altura del pico (A)	А	0.002	0.0035	0.005
	В			
	С	0.021	0.027	0.033
Ancho del pico (V)	А	1.1182	0.24	0.37
	В			
	С	0.8844	0.19	0.62

Los picos son más anchos y más altos para las nanofibras atacadas, indicativo de que el tratamiento químico actuó favorablemente en la adsorción y desorción del hidrógeno en el electrodo. Teniendo en cuenta los ensayos preliminares de caracterización por voltametría y los resultados obtenidos, se optó por seguir la investigación con los electrodos de níquel con nanofibras activadas.

Para determinar la influencia de los tiempos de molienda se hicieron ciclos de voltametría para electrodos de níquel con nanofibras de carbono atacadas químicamente con molienda de 6, 12 y 24 horas (figura 32).

Figura 32. Voltametría cíclica para electrodos de níquel con nanofibras de carbono activadas y diferentes tiempos de molienda.



Se ve claramente que los picos de las reacciones descritas, varían sus formas con el aumento de los tiempos de molienda. Al comparar los picos de adsorción correspondientes a las muestras sin moler, 6 y 12 horas de molienda se observa un aumento tanto en el ancho como en la altura de los mismos progresivamente con los tiempos de molienda, indicando mejores propiedades

de adsorción de hidrógeno. Caso contrario al ocurrido con la molienda de 24 horas, tiempo para el cual el pico de la reacción catódica disminuye considerablemente hasta casi desaparecer; revelando que existe un tiempo de molienda entre 12 y 24 horas en el cual la capacidad de adsorción llega a su valor máximo y decae nuevamente.

Similarmente se observó para el caso de la reacción de desorción de hidrógeno, que presentó un aumento en el pico para la muestra molida por 6 horas comparada con el electrodo sin moler; el electrodo de 12 horas de molienda muestra una leve disminución en el pico de desorción con respecto al de 6 horas, indicando que entre estos dos tiempos hay un tiempo adecuado para obtener desorción máxima. Al igual que para la reacción catódica, en la molienda de 24 horas el pico de desorción desaparece.

Una primera aproximación cualitativa, indica que el mejor tiempo de molienda de los tres estudiados en esta investigación es el de 6 horas, atribuido posiblemente a una mayor reversibilidad al comparar las alturas de los picos de adsorción y desorción. Aunque para la muestra molida por 12 horas la adsorción podría llegar a ser mayor, la aparente reversibilidad decrecería con respecto a la de seis horas. En cuanto al electrodo con molienda por 24 horas, es claro que el tiempo utilizado es muy alto para los electrodos de nanofibras de carbono sustentadas en matriz de níquel bajo las condiciones estudiadas.

3.2 TÉCNICA GALVANOSTÁTICA CARGA – DESCARGA

3.2.1 Ensayos para determinar la estabilidad de los electrodos a utilizar

Una de las condiciones importantes en los electrodos es la estabilidad a las pruebas electroquímicas que depende directamente de la corriente aplicada en la carga. Se realizaron los ensayos con una amplia variación de corrientes debido a que teóricamente se tenía referencia que, para estos porcentajes de nanofibras de carbono fabricados por otros métodos, los electrodos no tenían estabilidad a corrientes superiores a 1 mA. Las pruebas electroquímicas se iniciaron con este valor de corriente y contrario a lo esperado presentaron una buena estabilidad, por lo que se decidió incrementar la corriente con la finalidad de encontrar el valor más adecuado.

Se ensayaron los electrodos aplicando corrientes de 1, 5, 10, 50 y 100 mA. Se encontró que todos los electrodos tenían un comportamiento similar con respecto a la corriente aplicada. Los electrodos eran estables a las corrientes ensayadas en el primer ciclo de carga excepto a 100 mA, corriente para la cual los electrodos presentaron degradación total en el primer ciclo de carga y no soportaron la descarga.

Con la aplicación de una corriente de 50 mA (figura 33) el electrodo no presentaba la estabilidad necesaria para repetir varios ciclos ya que sólo soportaba un ciclo carga/descarga para un tiempo de 0.5 horas y para tiempos superiores incluso no soportaba el primer ciclo completo, por lo cual se decidió descartar esta corriente. Con las corrientes más bajas (1, 5 y 10 mA) todos los electrodos presentaban estabilidad al ciclado para todos los porcentajes de nanofibras probados y los tres tiempos de molienda.

Figura 33. Electrodos después de las pruebas electroquímicas (a) 1 mA. (b) 5 mA. (c) 10 mA y (d) 50 mA.



El comportamiento de los electrodos para todos los tiempos ensayados en los pulsos galvanostáticos con una corriente de 1 mA arrojó tiempos de descarga muy superiores a los empleados en carga; indicando valores erróneos en el cálculo de la capacidad de almacenamiento ya que la cantidad de hidrógeno descargada era mayor a la cargada, por lo que también se descartó esta corriente.

3.2.2 Ensayos para determinar los tiempos de carga

Después de determinadas las corrientes para las que se tuvo un comportamiento aceptable después de varios ciclos de carga/descarga, fue necesario realizar un amplio barrido de tiempos de carga para determinar el más adecuado dependiendo de los porcentajes de nanofibras de carbono y los tiempos de molienda. Se realizaron ensayos con corrientes de 5 y 10 mA, variando tiempos entre 1/2 y 24 horas de carga. Cabe resaltar que todos los electrodos con las variaciones de tiempos de molienda probados y porcentajes de nanofibras de carbono presentaban una tendencia similar.

Con el propósito de escoger la mejor corriente entre 5 y 10 mA y el tiempo de carga adecuado se vio la necesidad de introducir el concepto de capacidad de almacenamiento de hidrógeno, que se calcula con el producto entre la corriente en miliamperios y el tiempo de descarga en horas dividido en la masa en gramos del material adsorbente; además se calculó su equivalencia en porcentaje en peso (wt%) de hidrógeno almacenado ya que estas son las unidades más comunes para reportar valores de capacidades de adsorción/desorción. Para efectos de conversión 1 Ah/g es igual a 3.54 % en peso de hidrógeno^[70].

⁷⁰ NÜTZENADEL, Wassertoffspeicherung in nanostrkturen, Op. cit., p. 3

Para el níquel la capacidad de almacenamiento se calculó así: 9.92mA*1.27h/1g = 12.6 mAh/g que equivale a 0.04 wt% de hidrógeno, valor despreciable comparado con la capacidad de almacenamiento de los electrodos de níquel con nanofibras de carbono.

En la figura 34 se puede observar que para 5 y 10 mA la capacidad de almacenamiento se incrementa con el tiempo hasta 1 $\frac{1}{2}$ hora de carga, y empieza a decrecer haciéndose relativamente constante después de 12 horas de carga. Teniendo en cuenta este comportamiento los tiempos escogidos para realizar las pruebas finales fueron 1/2, 1, 1 $\frac{1}{2}$ y 3 horas de carga.

Figura 34. Capacidades de almacenamiento de electrodos con 1% de NFA para diferentes tiempos y corrientes de carga.



Es importante destacar que en la gráfica cada punto corresponde a probetas diferentes bajo las mismas condiciones de porcentaje de nanofibras y tiempo de molienda en su primer ciclo carga/descarga.

Para las corrientes de 5 y 10 mA se logró obtener curvas totales de capacidad vs tiempo de carga, caso contrario a la corriente de 50 mA que no soportó el primer ciclo completo para tiempos superiores a 0.5 horas. La corriente de 10mA presentó condiciones adecuadas de estabilidad a las pruebas electroquímicas y las mayores capacidades de almacenamiento para todos los porcentajes de nanofibras y tiempos de molienda probados, por lo que se decidió seguir la investigación con la aplicación de esta corriente carga/descarga.

3.2.3 Pruebas para determinar el mejor porcentaje de nanofibras de carbono

Se realizaron pruebas con variación de tiempos entre ½ y 3 horas, con una corriente de carga/descarga de 10 mA, a electrodos con las tres variaciones de composición de 1, 2 y 3 % de nanofibras atacadas (NFA).

Los pulsos carga/descarga correspondientes a 1, 2 y 3 % de nanofibras atacadas se muestran en la figura 35, con una corriente de carga/descarga de 10 mA y un tiempo de carga de 1 ½ horas, el comportamiento exhibido en esta gráfica fue semejante para los demás tiempos de carga.





Para cada porcentaje de nanofibras de carbono se realizó una curva de pulsos galvanostáticos correspondiente a cada tiempo carga/descarga con la que se calcularon las capacidades de almacenamiento reportadas en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados obtenidos para electrodos con 6 horas de molienda, 10 mA con variaciones de tiempos de carga para electrodos de 1, 2 y 3 % de NFA sustentadas en matriz de níquel.

Molienda 6 horas		1 % NFA	2 % NFA	3 % NFA
		10mA	10mA	10mA
t carga (0.5 h)	mAh/g	484.80	141.15	141.11
	wt%	1.716	0.50	0.50
	Q	0.96	0.57	0.85
t carga (1 h)	mAh/g	980.68	368.48	150.53
	wt%	3.47	1.30	0.53
	Q	0.97	0.74	0.45
t carga (1.5 h)	mAh/g	1180.11	401.72	153.55
	wt%	4.18	1.42	0.54
	Q	0.79	0.54	0.31
t carga (3 h)	mAh/g	991.70	268.82	143.68
	wt%	3.51	0.95	0.51
	Q	0.33	0.18	0.14

En la figura 36 se observa que para un tiempo determinado, a medida que se incrementa el porcentaje de nanofibras en el electrodo la capacidad de almacenamiento disminuye; comportamiento similar al obtenido por Bolivar^[71].

Figura 36. Capacidad de almacenamiento para los electrodos de níquel con 1, 2 y 3 % NFA.



Las capacidades de almacenamiento obtenidas en un tiempo de carga de 1 $\frac{1}{2}$ horas con aplicación de 10 mA para 1, 2 y 3% NFA son 1180.11 mAh/g, 401.72 mAh/g y 153.55 mAh/g respectivamente.

Además de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, un parámetro importante es la reversibilidad (Q) que en estos procesos es determinada por la relación entre la capacidad de descarga y la capacidad de carga. Para un proceso completamente reversible Q = 1. La capacidad de carga se calculó teniendo en cuenta el tiempo de carga del electrodo, esta capacidad sería la misma que en descarga si el proceso fuera completamente reversible. La

⁷¹ BOLIVAR, Op. cit. p. 25

reversibilidad se calcula como sigue: como la capacidad de carga es 1488.55 mAh/g (9.93 mA* 1.5 h /0.01 g) y la capacidad de descarga es 1180.11 mAh/g, calculada teniendo en cuenta el tiempo que tarda en llegar a un valor de potencial constante cercana a 0.5 V vs Hg/HgO; Q = 1180.11/1488.55 = 0.79.

Figura 37. Reversibilidades para diferentes porcentajes de NFA y tiempos de carga



Las reversibilidades (Q) correspondientes a la figura 37 son 0.79, 0.54 y 0.31 para 1, 2 y 3% NFA respectivamente para un tiempo de carga de hora y media, tiempo en el que las capacidades son superiores. El mejor valor tanto de reversibilidad como de capacidad de almacenamiento para el tiempo de carga evaluado fue para el electrodo 1% de nanofibras de carbono atacadas sustentadas en matriz de níquel.

3.2.4 Ensayos para analizar la influencia del tiempo de molienda

Para determinar este parámetro, se realizaron pruebas de carga/descarga con electrodos de 1 % de nanofibras atacadas, con corriente de carga/descarga de 10 mA y diferentes tiempos de molienda. Ver figura 38.

Como se puede apreciar, los resultados obtenidos en los pulsos carga/descarga coinciden con el comportamiento mostrado por las voltametrías cíclicas realizadas para las mismas condiciones.

Figura 38. Pulsos galvanostáticos para 1% NFA, 10 mA carga/descarga, y variaciones de tiempos de molienda de 6, 12 y 24 horas.



A continuación se muestra un cuadro comparativo para electrodos de 1% NFA, aplicando 10 mA de carga/descarga, con variaciones de tiempos de molienda.

Tabla 8. Resultados obtenidos para electrodos de 1% NFA con matriz de níquel. Corriente 10mA, tiempos de carga de 0.5, 1, 1.5, 3 horas y tiempos de molienda de 6, 12 y 24 horas.

1 % NFA		Molienda	Molienda	Molienda
10mA		(6 h)	(12h)	(24h)
t carga (0.5 h)	mAh/g	484.80	383.38	96.99
	wt%	1.72	1.36	0.34
	Q	0.96	0.75	0.19
t carga (1 h)	mAh/g	980.68	465.91	120.20
	wt%	3.47	1.65	0.43
	Q	0.97	0.46	0.12
t carga (1.5 h)	mAh/g	1180.11	596.25	390.11
	wt%	4.18	2.11	1.38
	Q	0.79	0.39	0.26
t carga (3 h)	mAh/g	991.70	520.64	247.95
	wt%	3.51	1.84	0.88
	Q	0.33	0.17	0.08

Las capacidades de almacenamiento (figura 39) para los electrodos con 24 horas de molienda mecánica son menores comparadas con los otros tiempos de molienda. Al comparar los tiempos de molienda de 6 y 12 horas para el mismo tiempo de carga, es mayor el tiempo de desorción (figura 38) y por tanto, la capacidad de almacenamiento para el electrodo sometido a 6 horas de molienda.
Figura 39. Capacidades de almacenamiento para 1% NFA, con corriente carga/descarga de 10 mA y variaciones de tiempos de molienda de 6, 12 y 24 horas.



Los mejores valores de capacidad de almacenamiento son 1180.11 mAh/g, 596.25 mAh/g y 390.1 mAh/g y sus correspondientes reversibilidades (figura 40) son 0.79, 0.40 y 0.26 para los electrodos con 6, 12 y 24 horas de molienda respectivamente.

Figura 40. Reversibilidad para diferentes tiempos de molienda y variaciones de tiempos de carga.



3.2.5 Ensayos para determinar la vida al ciclado

Para obtener el número de ciclos que soportaban los electrodos fueron sometidos a ciclos sucesivos carga/descarga hasta un punto en que se obtuvo una disminución significativa del valor de capacidad de almacenamiento inicial o máximo valor alcanzado.

Esta prueba se realizó a un electrodo de 1% nanofibras de carbono atacadas químicamente sustentadas en matriz de níquel, 6 horas de molienda, tiempo de carga de hora y media, corriente carga/descarga de 10 mA. Figura 41.



Figura 41. Durabilidad al ciclado electrodo de níquel con 1%NFA.

Se observa que desde el sexto ciclo de carga/descarga en adelante el electrodo empezó a dar casi la misma capacidad de almacenamiento electroquímico hasta el ciclo 23 en donde empezó levemente a descender, hasta caer drásticamente en el ciclo 26 disminuyendo en un valor de 53.63% en la capacidad de almacenamiento comparada con la inicial.

Se suspendió la prueba en el ciclo 27 debido a que se observaron partículas del material del electrodo en el fondo de la celda, indicando inicio de degradación del mismo, lo que conduciría a evaluaciones erróneas en la capacidad de almacenamiento.

3.3 TÉCNICA DE DIFRACCIÓN POR RAYOS X

En la figura 42 a 44 se observan los difractogramas obtenidos para níquel puro sin molienda, nanofibras de carbono atacadas químicamente, y níquel con 1% NFA molidas 6, 12 y 24 horas, caracterizadas por difracción de rayos X, con radiación Cu(K α).

Figura 42. Difractograma del blanco de níquel sin moler.







Figura 44. Difractograma de níquel con 1% NFA molidas 6, 12 y 24 horas.



En la superposición de los difractogramas se observó una disminución drástica en la intensidad característica del níquel puro, comparada con el material molido por 6 horas; la intensidad del pico principal para el níquel es 6110 U.A. y con la molienda de 6 horas 2425 U.A.; con el aumento en los tiempos de molienda sigue disminuyendo el valor de esta intensidad, lo cual se atribuye a la formación de níquel amorfo en la muestra.

Existe un desplazamiento sobre el eje del ángulo de difracción de los picos característicos del níquel al incrementar el tiempo de molienda, paralelamente la base del pico se amplía, además se detectó la presencia de óxido de níquel a ángulos de difracción de 37.265° y 62.901°, por la ausencia de una atmósfera controlada.

Para el caso del DRX de las nanofibras, se presentaron los picos característicos de grafito, componente en mayor proporción en el estado original según el fabricante. Hay presencia de grafito amorfo en el difractograma, y al analizar las gráficas de variación de tiempos de molienda, estos picos característicos no son apreciables porque en el rango del ángulo de difracción correspondiente al grafito, sólo se detecta amorfos.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 INFLUENCIA DE LA MOLIENDA EN EL BLANCO DE NÍQUEL.

Como se aprecia en la figura 29, las reacciones que ocurren para el blanco de níquel sin moler, pico (A) oxidación de níquel (0) a níquel (II), pico (C) reducción de níquel (II) a níquel (0) ocurren también para el blanco de níquel molido, a diferencia del pico (B) oxidación de níquel (II) a níquel (II) que sólo se presenta en el blanco de níquel sin moler.

Estas diferencias (Tabla 5) son atribuidas al efecto de la molienda que incrementó en el níquel los valores de ancho y alto de los picos A y C, lo cual traduce en una mayor interacción entre el electrolito y el electrodo de trabajo. El ancho y alto del pico B después de la molienda deja de ser cuantificable debido a que la MM genera un desplazamiento en los potenciales de la reacción que impide que sea observable el inicio y fin del pico en la ventana de potencial estudiada.

4.2 INFLUENCIA DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO ATACADAS Y SIN ATACAR EN EL ELECTRODO DE NÍQUEL.

De acuerdo a lo observado en la figura 30 y cuantificado en la tabla 6 se confirma que el pico B tuvo tendencia a desaparecer en el rango de potencial estudiado, por lo que no será tenido en cuenta en el análisis de aquí en adelante. Para el blanco de níquel y níquel con nanofibras de carbono las variaciones en los potenciales e intensidades de corriente en el barrido anódico, tienen probablemente su origen en la coexistencia del pico de oxidación de hidrógeno con el pico oxidación de níquel a hidróxido de níquel. En el barrido

de hidróxido de níquel a níquel indicando que las nanofibras activan el electrodo mejorando las propiedades de adsorción y desorción de hidrógeno. Este comportamiento coincide con estudios realizados por Fazle Kibria^[72], quien realizó voltametría cíclica en muestras de Ni/Al₂O₃ y Ni/Al₂O₃ con nanotubos mostrando un incremento en los picos de corriente de adsorción y desorción para las muestras con nanotubos.

Aunque el pico (C) del electrodo de níquel sin NF fue más ancho que el de níquel con NF, el efecto de las nanofibras fue favorable ya que permitió llevar a cabo el proceso de adsorción/desorción de hidrógeno, además incrementó la reversibilidad de las reacciones facilitando que el hidrógeno penetrara en el material ubicándose en los espacios interplanares de las nanofibras grafíticas sin quedar atrapado de tal manera que fue posible la desorción.

Los picos fueron más anchos y más altos (figura 31 y tabla 6) para los electrodos con nanofibras atacadas comparados con los electrodos con nanofibras sin ataque indicando de que el tratamiento químico con ácido nítrico actuó favorablemente abriendo las fibras en sus extremos, posiblemente rompiendo los hemisferios de las mismas, proporcionando sitios activos de tal forma que se facilitó la adsorción y desorción del hidrógeno en el electrodo.

4.3. ESTABILIDAD DE LOS ELECTRODOS

En general se encontró que todos los electrodos de trabajo fabricados cumplían con la condición de estabilidad antes de realizar las pruebas electroquímicas y eran estables a corrientes de carga inferiores a 10mA, además se logró determinar que a mayor corriente los electrodos presentaban mayor degradación, por lo que fue necesario determinar la corriente buscando que el

⁷² KIBRIA, Op. cit., p. 8

comportamiento fuera un término medio entre vida al ciclado y capacidad de almacenamiento.

Las corrientes que presentaron las mejores condiciones de estabilidad a las pruebas electroquímicas fueron 5 y 10 mA para todos los porcentajes de nanofibras probados, para los tres tiempos de molienda.

Es importante resaltar que la resistencia electroquímica de los electrodos fabricados por MM fue superior a la encontrada por Bolivar^[73] para el mismo tipo de nanofibras, quien reportó degradación en los electrodos con corrientes superiores a 1 mA y además exceso de partículas en el fondo de la celda después de 4 ciclos galvanostáticos, caso contrario a las pruebas realizadas en esta investigación en la que los electrodos permitieron aplicar corrientes más altas soportando un mayor número de ciclos carga/descarga sin degradación, contribuyendo además a una disminución considerable en los tiempos de carga.

Para corrientes de 5 y 10 mA las velocidades de descarga fueron similares, sin embargo, la capacidad de almacenamiento para la corriente de 10 mA fue mayor en todos los tiempos estudiados debido a que la aplicación de una corriente mayor induce más interacción del ión hidrógeno con la superficie del electrodo, ampliando la probabilidad de que se formen enlaces C – H o moléculas de hidrógeno que se ubican en mayor cantidad en los espacios de las nanofibras.

4.4 TIEMPOS CARGA/DESCARGA

En la figura 34 se puede observar que para 5 y 10 mA la capacidad de almacenamiento se incrementó con el tiempo hasta 1 ½ hora de carga y

⁷³ BOLIVAR, Op. cit. p. 25

empezó a decrecer haciéndose relativamente constante después de 12 horas de carga. Se interpretó que la disminución de la capacidad de almacenamiento después de hora y media de carga se debe al resultado de la desorción del hidrógeno débilmente enlazado, es decir, si se emplean largos tiempos en el proceso de carga, las moléculas de hidrógeno adsorbido pueden gradualmente alcanzar sitios de mayor energía de adsorción; entonces tiene lugar alguna clase de atrapamiento de hidrógeno, simultáneamente los sitios llenos que están menos disponibles impiden el incremento en la capacidad de adsorción. Este análisis se basa en un comportamiento similar al reportado por Jurewicz y col^[74].

El hidrógeno que rodea la nanofibra genera una fuerza repulsiva sobre ésta que causa una disminución de la energía del enlace C – C producto de la expansión y posteriormente ocurre un rompimiento del mismo, facilitando que se produzca un enlace C – H con una barrera de activación más pequeña. La aplicación de una corriente permite que haya más formación de C – H ocasionando un desplazamiento de los enlaces C – H que ya están presentes, llevando a la formación de enlaces H – H. El enlace C – C es recobrado y posteriormente se destruye para permitir la aparición de otro enlace C – H repitiéndose continuamente el proceso. Al invertir la corriente inicia el proceso de desorción del hidrógeno débilmente enlazado, quedando una cantidad de hidrógeno en el material carbonoso, impidiendo que todo el hidrógeno adsorbido sea desorbido. Esta interpretación se hizo teniendo como base la investigación desarrollada por Seung Mi Lee*.

Por esta razón se decidió determinar las capacidades de almacenamiento para todos los electrodos con tiempos de carga entre ½ y 3 horas en los cuales se obtenían los mejores valores de almacenamiento de hidrógeno y con una

⁷⁴ JUREWICZ, Op. cit., p. 24

 ^{*} La teoría del mecanismo propuesto por Seung Mi Lee está descrito en la sección 1.3, p.27 – 43.

corriente carga/descarga de 10 mA, que presentó un tiempo razonable de descarga y capacidades de almacenamiento superiores a las de 5 mA.

4.5 INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE NANOFIBRAS

Como se puede observar en la figura 37 la reversibilidad disminuyó para 1, 1.5 y 3 horas de carga con el aumento del porcentaje de NFA en el electrodo. Las reversibilidades de los electrodos con 3% NFA disminuyeron notablemente con el tiempo de carga, estos valores reflejaron el comportamiento de las pruebas carga/descarga (figura 35), ya que el tiempo que demoró en descarga para alcanzar el potencial de 0.5 V fue muy corto comparado con el de carga indicando que el hidrógeno adsorbido estaba siendo desorbido a una alta velocidad. Contrario a lo mostrado por el electrodo de 3 % NFA respecto a su cinética de descarga, el electrodo de 1 % NFA tuvo una velocidad de desorción más lenta, favorable en aplicaciones posteriores en donde son convenientes tiempos de descarga altos que permitan aprovechar al máximo el hidrógeno almacenado en el material como una fuente de energía.

Caso contrario a lo ocurrido para el tiempo de 0.5 horas de carga en el cual la reversibilidad presentó un comportamiento diferente a los demás tiempos de carga, posiblemente porque es un tiempo muy corto en donde las capacidades calculadas tanto en carga como en descarga son tan cercanas que los valores de reversibilidad obtenidos pueden ser erróneas inexplicable. Al no encontrar concordancia en los resultados para este tiempo se optó por repetir la prueba generando valores cercanos a los reportados en la figura 37.

Cabe señalar que la disminución de la reversibilidad así como de la capacidad de almacenamiento con el aumento del contenido de nanofibras es un comportamiento inusitado, dado que se esperaba un efecto sinergístico como resultado del incremento en el contenido de nanofibras, aunque no se descarta

la posibilidad de que en el umbral entre 0 y 1% exista un porcentaje de nanofibras que potencialice la capacidad de almacenamiento y la reversibilidad.

Se concluyó que el mejor porcentaje de nanofibras en cuanto a capacidad de almacenamiento y reversibilidad fue para el electrodo de níquel con 1% de nanofibras atacadas.

4.6 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MOLIENDA

Las capacidades de almacenamiento para los electrodos con 24 horas de molienda (figura 39) son notablemente bajas comparadas con los otros tiempos de molienda, esto reafirmó lo mostrado en la voltametría cíclica (figura 32) en donde no se observaron claramente los picos de adsorción y desorción justificado en un posible cambio en la estructura del material que de alguna forma alteró las propiedades de adsorción y desorción de hidrógeno del electrodo. El tiempo de 24 horas de molienda para los electrodos de 1% NFA fue excesivo deteriorando las propiedades de las nanofibras de carbono que las hacen aptas para el almacenamiento del hidrógeno.

Con la figura 40 se confirmó que la poca cantidad de hidrógeno adsorbida quedó insertada en las trampas irreversibles de hidrógeno de tal manera que sólo una pequeña proporción del hidrógeno adsorbido fue desorbido al medio. Se logró establecer que la capacidad de almacenamiento y la reversibilidad de los electrodos con 6 horas de molienda eran superiores a las de 12 y 24 horas, lo que tiene su explicación en una alteración en la estructura cristalina ocasionada por esfuerzos inducidos por la molienda mecánica.

4.7 DIFRACCIÓN POR RAYOS X

Con la finalidad de determinar la variación en la estructura con el tiempo de molienda, se realizó la siguiente gráfica, en donde se muestran los picos correspondientes a los valores de los ángulos de difracción característicos del níquel, evidenciando que con el aumento en el tiempo de molienda se incrementa la deformación en la estructura.

Figura 45. Comparación de los picos característicos del níquel por DRX con variaciones de tiempos de molienda.



Se observó además un corrimiento sobre el eje del ángulo de difracción con el aumento del tiempo de molienda (figura 45), simultáneamente la base del pico se amplió considerablemente, indicando mayor formación de níquel amorfo en la muestra, posiblemente debido al aumento en la energía de molienda lograda por la alta relación peso de bolas – polvo, que introdujo más tensión e incremento de la concentración de defectos en la muestra, facilitando el inicio de la formación de amorfos. No se produjo una estructura totalmente amorfa,

ya que la alta energía de molienda generó aumento en la temperatura y por consiguiente pudo constantemente producir cristalización de la fase amorfa.

De la figura 44 se detectó que la molienda mecánica introdujo contaminación en los polvos molidos por la falta de una atmósfera controlada y esto pudo alterar la constitución y estabilidad de los polvos producto. En la figura 44 se observa la presencia de óxido de níquel favorable para la formación de amorfos^[75] pero desfavorable en las propiedades de almacenamiento, ya que obstaculiza la entrada del hidrógeno en el material.

En la figura 46 se muestra la superposición del difractograma de las nanofibras de carbono atacadas químicamente y de las NFA mezcladas con níquel molidas por 6 horas en el rango del ángulo de difracción para los picos característicos del carbono.

Para el caso del DRX de las nanofibras, se presentaron los picos característicos de grafito comprendidos en un ángulo de difracción entre 10 y 30°, componente en mayor proporción en el estado original según el fabricante. Hay presencia de grafito amorfo en el difractograma y al mirar la gráfica con molienda estos picos característicos no son apreciables, es decir con el efecto de la molienda se logró la una estructura amorfa total en un tiempo de seis horas. Para los tiempos de 6 y 12 horas de molienda la aparición de estos amorfos pudo contribuir favorablemente en la capacidad de almacenamiento, lo que puede ser visto al comparar los resultados de los pulsos galvanostáticos (figura 38) y la voltametría cíclica (figura 32); efecto contrario al ocasionado en la molienda de 24 horas para la cual la capacidad de almacenamiento disminuyó notablemente, considerándose este último un tiempo excesivo de MM.

⁷⁵ SURYANARAYANA, Op. cit., p. 47



Figura 46. Difractograma de NFA y níquel con NFA molido por 6 horas.

Cabe destacar que no se formó una fase definida con estructura cristalina (figura 44), lo que no quiere decir que el efecto de la molienda no haya formado una nueva fase amorfa. Con los resultados obtenidos se puede creer que las nanofibras por efecto de la molienda fueron transformadas en otro material carbonoso amorfo.

En efecto, se desconoce el comportamiento entre un tiempo de 0 y 6 horas para el cual se vislumbra debe lograrse una estructura amorfa tal que las nanofibras de carbono alcancen un equilibrio entre capacidad de almacenamiento y reversibilidad llegando a sus máximos valores posibles bajo las condiciones de molienda estudiadas.

Con el fin de dar veracidad a los resultados obtenidos y además de abrir la posibilidad de almacenar hidrógeno en otros materiales carbonosos, se realizó una prueba con las mejores condiciones para un electrodo de níquel con 1% de carbón activado molido por 6 horas para el que el contenido de hidrógeno almacenado fue 5.1 wt%, lo que indica una reproducibilidad en el método de caracterización.

107

Complementando las dos técnicas de caracterización electroquímicas y la técnica de DRX se concluyó al analizar los parámetros cinéticos que el mejor tiempo de molienda de los ensayados fue 6 horas, en donde la reversibilidad, capacidad de almacenamiento, velocidad de descarga y vida al ciclado fueron potencializados.

Finalmente las mejores propiedades de adsorción y desorción, se presentaron para los electrodos de níquel con 1% de nanofibras con tratamiento químico (HNO₃), molidas mecánicamente por 6 horas, sometidas a pulsos galvanostáticos con una corriente carga/descarga de 10mA. La mayor capacidad obtenida fue de 1180.11 mAh/g, equivalente a 4.18 wt% de hidrógeno; valor superior a la mayoría de los estudios electroquímicos reportados en las tablas 3 y 4, excepto al valor de 6.1 wt% de hidrógeno reportado por J. Liu y col^[76] en muestras con MWNT/Cu. Cabe resaltar que estas capacidades no se obtuvieron para materiales preparados por molienda de alta energía y que no se conocen estudios realizados por Ia técnica electroquímica para muestras con nanofibras de carbono fabricados por MM.

Comparando estas capacidades de almacenamiento con el uso de técnicas a presión para diversos materiales carbonosos son, en algunos casos inferiores, ya que los valores varían entre 0.03 wt%^[77] hasta 67 wt% obtenido por Chambers y Rodríguez^{78]}.

Para el mismo tipo de nanofibras sustentadas en níquel, pero sin molienda mecánica se tiene reporte de valores máximos de 2.7% wt^[79], lo cual indica que la molienda influyó positivamente en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

⁷⁶₋₋ LIU, Op. cit., p. 15

⁷⁷ CHANINE, Op. cit., p. 17

⁷⁸ CHAMBERS, Op. cit., p. 14

⁷⁹ BOLIVAR, Op. cit., p. 25

CONCLUSIONES

La técnica de voltametría cíclica permitió comprobar que el tratamiento químico con ácido nítrico 5M influyó favorablemente en las nanofibras de carbono posiblemente por el rompimiento de las tapas de los hemisferios generando sitios activos que permitieron un aumento en las propiedades de adsorción y desorción de hidrógeno.

La capacidad de almacenamiento de hidrógeno en el blanco de níquel es despreciable (0.04 wt%) comparada con los electrodos de níquel con nanofibras de carbono (4.18 wt%) lo que indica que las responsables del almacenamiento de hidrógeno son las nanofibras de carbono o posiblemente algún compuesto amorfo generado por el efecto de la molienda.

Un tiempo prolongado de molienda causa daños en el material creando trampas irreversibles de hidrógeno que limitan la salida del mismo. De los tiempos estudiados el mejor comportamiento corresponde a 6 horas de molienda, tiempo en el cual el grafito amorfo permitió que el hidrógeno adsorbido se ubicara en los sitios de mayor energía sin quedar atrapado facilitando su desorción.

Los mejores resultados de los parámetros cinéticos: capacidad de almacenamiento, reversibilidad, velocidad de descarga y vida al ciclado corresponden a un electrodo de 1% nanofibras de carbono atacadas químicamente y con 6 horas de molienda mecánica. Su cinética de desorción permite que el hidrógeno adsorbido sea desorbido a una velocidad relativamente lenta, favoreciendo que la energía almacenada sea aprovechada adecuadamente.

109

Los electrodos sometidos a pruebas electroquímicas mostraron un buen comportamiento al ciclado soportando en promedio 25 ciclos carga/descarga, valor a partir del cual las capacidades de almacenamiento disminuyeron hasta un valor de aproximadamente el 50% de su valor inicial con la aplicación de una corriente de 10 mA.

La homogenización y mezcla entre el material de sustento (níquel) y las nanofibras de carbono, efecto de la molienda mecánica, confiere al electrodo un aumento en las propiedades de estabilidad; favoreciendo su resistencia al deterioro después de varios ciclos de voltametría cíclica y pulsos galvanostáticos aún cuando se apliquen corrientes del orden de 10 mA.

Un aporte importante de esta investigación fue la elaboración de un procedimiento de construcción y calibración del electrodo de referencia Hg/HgO en KOH 6 M, aspecto que garantiza reproducibilidad de los datos si se adicionan correctamente las proporciones de los componentes del electrodo de referencia.

RECOMENDACIONES

Debido a que las nanofibras utilizadas en este estudio, son costosas, se desconocen sus métodos de producción y por lo tanto no son reproducibles, se recomienda iniciar investigaciones con otro tipo de material carbonoso de fácil acceso o de bajo costo. Por ejemplo, carbón activado ya que con unas pruebas preliminares realizadas se obtuvieron valores razonables de capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

Realizar la fabricación de electrodos por molienda mecánica con carbón activado o grafito sustentado en matriz de níquel, con atmósfera controlada, como argón, nitrógeno o aditivos orgánicos como ciclohexano o benceno, ya que éstos controlan la contaminación del material y las posibles reacciones entre las fases sólidas metal – carbono durante la molienda e influyen fuertemente en la microestructura de los compuestos y en las propiedades de adsorción y desorción de hidrógeno.

Caracterizar otros materiales almacenadores de hidrógeno como compuestos intermetálicos fabricados por molienda mecánica, con el fin de determinar la influencia de ésta en las propiedades cinéticas en cuanto a velocidad de activación, homogeneidad química, capacidad carga/descarga, reversibilidad y vida al ciclado.

BIBLIOGRAFÍA

ANDRESEN, A.F. and MAELAND, A.J. Hydride for energy storage. Pergamon: Oxford, 1978.

ALS Japan Inc. Electrochemical electrodes & Accesories. http://www.als.jp/als_electrode/reference_electrode.html.

A review of techniques for electrochemical analysis. Princeton Applied Research. Electrochemical Instruments Group.

ASTM - Designation G5 – 94. Reapproved 1999. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements 1.

AWASTHIA, Kalpana, KAMALAKARANB, R. SINGHA, A.K. and SRIVASTAVAA, O.N. Ball-milled carbon and hydrogen storage. International Association for Hydrogen Energy. Published by Elsevier Science Ltd. India, 2002.

BARD, A. J., FAULKNER, L. R. Electrochemical methods fundamentals and applications. Editorial John Wiley & Sons. Inc. Second Edition. 2001. p. 808 – 810.

BERMÚDEZ, P. Joaquín. Métodos de Difracción de rayos X. Principios y aplicaciones. Ediciones pirámide S.A. Madrid, 1981. p. 225 – 305.

BOLIVAR, Rafael. Determinación de la capacidad de almacenamiento de Hidrógeno en nanofibras de Carbono crecidas a partir de Hidrocarburos

112

gaseosos. Bucaramanga, Colombia. Enero 2003.

CHAMBERS, A.; PARK, C. and TERRY, R. et al. Journal Physics Chem. B 102. 1998. p. 4253-4256.

CHANINE, R. and BENARD, P. Assessment of hydrogen storage on different carbons. Metal hydrides an carbon for hydrogen storage. Project No. C-3. 2001.

CHEN, P; WU, X. and Wu, J. et al. High H2 uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. Science 285. 1999. p. 91-93.

DILLON, A.C.; GENNETT, T. and ALLEMAN, J. L. et al. Carbon nanotube materials for hydrogen storage. National Renewable Energy Laboratory. 2000.

DILLON, A.C.; JONES, K.M. and BEKKEDAHL, T.A. et al. Nature 386 1997. p. 377 – 379.

DUARTE, Gloria Isabel. Fisicoquímica de la interacción hidrógeno – compuesto intermetálico AB2, para aplicación en baterías secundarias alcalinas. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia. 2002. p. 51 – 54.

FAN, Y.Y.; LIAO, B., and LIU, M. et al. Carbon No. 37, Iss 10 1999. p. 1649 – 1652.

IMAMURA, Hayao, TABATA, Shinya, SHIGETOMI, Noriko, TAKESUE, Yoshirou and SAKATA, Yoshihisa. Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium. Journal of alloys an compounds. 2002. p. 579 – 583.

113

JUREWICZ, K. and, FRACKOWIAK, E. and BÉGUIN, F. Electrochemical storage of hydrogen in activated carbons. Fuel processing Technology. 2002. p. 415 – 421.

KELLY, Robert G., SCULLY, John R., SHOESMITH, David W. and BUCHHEIT, Rudolph G. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. New York. Editorial Marcel Dekker. 2003.

KIBRIA, Fazle, MO, Y.H., PARK, K. S., NAHM, K.S. and YUN M.H. Electrochemical hydrogen storage behaviors of CVD, AD, and LA grown carbon nanotubes in KOH médium. International Journal of Hydrogen Energy. 2001. p. 823 – 829.

KOSLOW SCIENTIFIC COMPANY. Mercury Oxide Reference: Electrode Ideal for Battery Development. http://www.koslow.com/meroxide.html.

LEE, Seung Mi, FRAUNHEIM, Thomas, ELSTNER, Marcus, HWANG, Yong Gyoo hwang; Hydrogen storage in single-wall and multi-walled carbon nanotubes. Met. Res. Soc. Symp Proc. 2000. Vol 593; p 187-192. LEE, Seung Mi, HYEOK, L. Kay, YOUNG, A. GOTTHARD, H. L. and FRAUENHEIM, Thomas. A Hydrogen Storage Mechanism in Single-Walled Carbon Nanotubes. Journal Am. Chemical Society 2001. p. 123, 5059 – 5063.

LEE, Seung Mi, PARK, Ki Soo, FRAUNHEIM, Thomas et al. Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes. Synthetic Metals 113. 2000. p 209 – 216.

LEE, Seung Mi and LEE Young Hee. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes. Applied physics letters, Vol 76, No 20, 2000. p. 2877 – 2879.

LEE, Seung Mi, LEE, Young Hee, FRAUNHEIM, Thomas, et al. Novel mechanism of hydrogen storage in carbon nanotubes. Journal of the Korean physical society, Vol. 38 No. 6 2000. p. 686 – 691.

LEE, Seung Mi, LEE, Young Hee, KIM, Changwook, PARK, Joon T. and KIM, Bongsoo. The effect of gas adsorption on the field emission mechanism of carbon nanotubes. Journal American Chemical Society, 124. 2002. p. 9906 – 9911.

LEE, Seung Mi, LEE, Young Hee, CEIFERT, Gottar, HYUK, Kay, PARK, T. et al. Hydrogen storage in carbon nanotubes. Syenthetic Metals, 121. 2001. p. 1189 – 1190.

LIPKA, Stephen M. Electrochemical Hydrogen Storage and Capture, Center for Applied Energy Research and University of Kentucky. Experimental Program to Stimulate Competitive Research. Argonne National Laboratory. Conference June 2004.

LIU, C.; FAN, Y.Y. and LIU, M. et al. Science, 286. 1999. p. 1127 – 1129.

LIJIMA. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature No. 354, Nov. – 1991. p. 56 – 58.

MONTECADA, E. and MORAN. Una nueva química del carbono: fullerenos y derivados. Anales de la química, vol 90. 1994. p. 143.

NÜTZENADEL, Ch., ZÜTTEL, A., CHARTOUNI, D. and SCHLAPBACH, L. Electrochemical and Solid State Letters 2, Iss 1. 1999. p. 30-32.

NÜTZEHADEL, Christoph. Wasserstoffspeicherung in Nanostrkturen. Aus dem Insitut für Physik der universität Freiburg. Schweiz. 1999. Tesis Doctoral.

ORIMO, S.; MAJER, G., and FUKUNAGA, T. et al. Hydrogen in the mechanically prepared nanostructured graphite. University of Fribourg, Physics Institute, Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University. Japan 1999.

RAJALADSHIMI, N., DHATHATHREYAN, K.S., GOVINDARAJ, A., and SATISHKUMAR, B.C. Electrochemical investigation of single – walled carbon nanotubos for hydrogen storage. Electrochímica acta 45. 2000. p. 4511 – 4545.

Research Solutions & Resources. Updated 2004. http://www.consultrsr.com/resources/ref/hgopotl.htm.

RZEPKA, M. and LAMP, P. M.A. de la Casa-Lillo, Journal of Physical Chemistry B102. 1998. p. 10849 – 10898.

STAN, G. and COLE, M. W. Low Temperature Physics 100 Nos. 1/2. 1998. p. 539 – 544.

Stándar Potentials of Referente Electrodes. http://www.chem.ch.huji.ac.il~eugeniik/index.htm.

STRÖBEL, R.; JÖRISSEN, L. and SCHIERMANN, T. et al. Journal of Power Sources No. 84. 1999. p. 221 – 224.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, Golden. Progress in Materials Science 46. USA. 2001.

http://www.elsevier.com/locate/pmatsci.

TERRY, R. and BAKER, K. Synthesis, properties and applications of graphite nanofibers. Departamento de Química, Universidad de Northeastern. Enero 1998. http://itri.loyola.edu/nano/us_r_n_d/09_03.htm.

VAHAN, V., SIMONYAN, J. and JOHNSON, Karl. Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers (jalloy comp). Journal of Alloys and Compounds. 2002. p. 659 – 665.

WILLIAMS, K. A. and EKLUND, P. C., Chemical Physics Letters 320. 2000. p. 352 – 358.

Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, Applied Physics Letters 74, Iss 16. 1999. p. 2307 – 2309.

YOUN, Hyoung Seuk, RYU, Hojin, CHO, Tae-Hwan and CHOI, Weon-Kyung. Purity enhancement and electrochemical hydrogen storage property of carbon nanofibers grown at low temperature. International Journal of Hydrogen Energy vol. 27. 2002. p. 937 –940.

ZHU, H.W.; CHEN, A. and MAO, Z.Q. et al. Journal. Science. Letter. 29. 2000. p. 1237.

ZÜTTEL, A., SUDAN, P., MAURON, Ph, KIYOBAYASHI, T. Hydrogen storage in carbon nanostructures. International Journal of Hydrogen Energy. 2002. p. 27; 203 – 212.

ZÜTTEL, A., CHARTOUNI, D. and SCHLACPBACH, L. Electrochemical and solid state. Letter 2, lss 1. 1999. p. 30 – 32.

117

ANEXOS

PROGRAMACIÓN INTERFACE ELECTROQUÍMICA

Anexo 1. CALIBRACIÓN DEL EQUIPO GALVPOT 201H

TAI - Tecnologia Aplicada à Indústria PAC - Programa de Aquisição e Controle DISCO/ARQ GRÁFICOS <u>EVENTOS</u> AQUISIÇÃO										
Π	Nº	M <mark>odulo-1</mark> Incluir Descrição	Modo:Pot Editar	renc (TIni	C <mark>arregar</mark> Retirar Parâmetro	Gravan Imprim:	ir Status	es		
	01 02 03 04	Início de a Potencial o Rampa de po Potencial o	quisição constante rtencial constante	0 s 1 s 12337 s	Qda.=+0.00 Cte.=-5.30 Ta×a=+1.67 Cte.=+1.53	*12+00 Ω *12-01 V *12-04 V/s *12+00 V	Aguard Aguard Aguard Aguard			
								¥		

Etapa de potencial de equilibrio

- 1. Entrar al programa de adquisición y control PAC
- 2. Hacer click en la ventana "Eventos", aplicar:
 - Módulo 1

- Modo: Potenciostato
- Incluir: Circuito abierto
- 3. Hacer click en la ventana "Adquisición", aplicar:
 - > Modo Módulo 1: Potenciostato
 - Aplicar eventos módulo 1
- 4. Hacer click en la ventana "Gráficos", aplicar:
 - > Tipo Gráfico A x t
 - Tipo escala lineal
 - Seleccionar archivo (Se escoge VR1)
 - > Ajustar límites
 - Trazar gráfico
- Cuando se llegue a un potencial de equilibrio, hacer click en la ventana de "Adquisición" y aplicar:
 - Finalizar eventos Módulo 1

Etapa de calibración

- 1. Hacer click en la ventana "Eventos", aplicar:
 - Módulo 1
 - Modo: Potenciostato
 - Incluir: Potencial constante (Potencial de equilibrio del material)
 Rampa de potencial (positiva)
 Potencial constante
- 2. Hacer click en la ventana "Adquisición", aplicar:
 - Modo Módulo 1: Potenciostato
 - Aplicar eventos módulo 1

- 3. Hacer click en la ventana "Gráficos", aplicar:
 - > Tipo Gráfico A x A
 - > Tipo escala lineal
 - Seleccionar archivo (Se escoge IC1 y después VR1)
 - > Ajustar límites
 - > Trazar gráfico
- Cuando se llegue a un potencial de equilibrio, hacer click en la ventana de "Adquisición" y aplicar:
 - Finalizar eventos Módulo 1
- 5. Para hacer la conversión de datos, hacer click en la ventana "**Disco/Arq**" y aplicar:
 - Transformar en ASCII (máscara: *.*, cambiar por *.VR1 o *.IC1)

Anexo 2. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

DISC	P D/ARG	TAI - Tecnologia Aplicada à Indús PAC - Programa de Aquisição e Contr GRAFICOS <mark>EVENTOS</mark>			ria ble AQUISIÇÃO		
Nº Nº	<mark>1odulo−1</mark> Incluir Descrição	Modo:Pote Editar	nc (TIni	C <mark>arregar</mark> Retirar Parâmetro	Gravar Imprimi	r Status	
01 02 03 04 05 06 07	Início de a Potencial c Rampa de po Potencial c Rampa de po Potencial c Repetição d	quisição onstante tencial onstante tencial onstante e eventos	0 s 1 s 2 0 2 s 2003 s 4003 s 4004 s	Qda.=+0.00×10+ Cte.=-1.15×10+ Taxa=+1.00×10+ Cte.=+8.47×10+ Taxa=-1.00×10+ Cte.=-1.15×10+ Vai p/ 2, 40 v	000 0 000 V/5 001 V 003 V/5 000 V 202(es)	Aguard Aguard Aguard Aguard Aguard Aguard	

- 1. Entrar al programa de adquisición y control PAC
- 2. Hacer click en la ventana "Eventos", aplicar:
 - Módulo 1
 - Modo: Potenciostato
 - Incluir: Potencial constante

Rampa de potencial (positiva)

- Potencial constante
- Rampa de potencial (negativa)
- Potencial constante
- Repetición de eventos

- 3. Hacer clic en la ventana "Adquisición", aplicar:
 - Modo Módulo 1: Potenciostato
 - Aplicar eventos módulo 1
- 4. Hacer click en la ventana "Gráficos", aplicar:
 - > Tipo Gráfico A x A
 - Tipo escala lineal
 - Seleccionar archivo (Se escoge VR1 y después IC1)
 - > Ajustar límites
 - > Trazar gráfico
- 5. Cuando finalice la prueba hacer clic en la ventana de "Adquisición" y aplicar:
 - Finalizar eventos Módulo 1
- Para hacer la conversión de datos, hacer click en la ventana "Disco/Arq" y aplicar:
 - Transformar en ASCII (máscara: *.*, cambiar por *.VR1 o *.IC1)

Anexo 3. PULSOS GALVANOSTÁTICOS

C		TA PAC VARG	I - Techo - Progra GRAFICO	ologia Aplia ama de Aquis S <mark></mark>	tada à Indústi sição e Contro EVENTOS	ria ole A(NUISIÇÃO	
	M≌ N	<mark>lodulo-1</mark> Incluir Descrição	Modo:Gal Editar	Van (TIni	C <mark>arregar</mark> Retirar Parâmetro	Gravan Imprim:	r Status	es
	01 02 04	Início de aqu Troca de perí Corrente cons Corrente cons	isição odo tante tante	0 s 1 s 2 s 43200 s	Qda.=+0.00× Per.= 10 s Cte.=+1.00× Cte.=-1.00×	10+00 Ω 10-02 A 10-02 A	Aguard Aguard Aguard Aguard	

- 1. Entrar al programa de adquisición y control PAC
- 2. Hacer click en la ventana "Eventos", aplicar:
 - Módulo 1
 - Modo: Galvanostato
 - Incluir: Corriente constante (positiva)

Corriente constante (negativa)

- 3. Hacer click en la ventana "Adquisición", aplicar:
 - Modo Módulo 1: Galvanostato
 - Aplicar eventos módulo 1

- 4. Hacer click en la ventana "Gráficos", aplicar:
 - > Tipo Gráfico A x t
 - Tipo escala lineal
 - Seleccionar archivo (Se escoge VR1)
 - > Ajustar límites
 - > Trazar gráfico
- 5. Cuando finalice la prueba hacer click en la ventana de "Adquisición" y aplicar:
 - Finalizar eventos Módulo 1
- Para hacer la conversión de datos, hacer click en la ventana "Disco/Arq" y aplicar:
 - Transformar en ASCII (máscara: *.*, cambiar por *.VR1 o *.IC1)