



MX0500206

XIV Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN
24-26 de Noviembre, 2004

Compuesto de Carbón Utilizado en Almacenamiento de Hidrógeno

Iturbe García José Luis y López Muñoz Beatriz Eugenia

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

Departamento de Química

Km 36.5 Carretera México-Toluca, Ocoyoacac, Edo. de México, CP 52045, México

Resumen

En el presente trabajo se estudio el carbón activado de origen mineral para la sorción de hidrógeno. El carbón se redujo de tamaño de partícula mediante el aleado mecánico. El tiempo de molienda fue de 10 horas. La caracterización se realizo por microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X. El hidrógeno sorbido en el material de carbón se determino utilizando el método termogravimetrico (TGA). Las condiciones de hidrogenación fueron a 10 atmósferas de presión y a temperatura ambiente durante 18 horas. También se realizaron ciclos de absorción/desorción de hidrógeno en el mismo sistema de análisis termogravimetrico. Los resultados mostraron porcentajes de sorción de 2% aproximadamente en los ciclos realizados en el sistema TGA y de 4.5% en peso de hidrógeno a presión de 10 atmósferas y a temperatura ambiente durante 18 horas.

1. INTRODUCCIÓN

El interés en el carbón como medio para almacenar hidrógeno se ha intensificado en los últimos años siendo los primeros en realizar investigaciones en este tipo de material fueron Bose y Chahine observaron la condensación de hidrógeno líquido a temperaturas de 77K y a altas presiones (55 bars) en carbón activado microporoso [1-3]. Otro autor observó que en nanotubos de carbón de una sola pared adsorbe cantidades similares de hidrógeno a bajas temperaturas (300K) esto resultó un hecho asombroso, especialmente cuando el hidrógeno liquido se evapora a 20K. Entonces Rodríguez y colaboradores [4] midieron en nanofibras de carbón un almacenamiento arriba del 70% en peso a 20 bars. En el grafito se encontró que almacena hidrógeno significativamente en material más compacto que en material lanoso nanoestructurado (280 gr/l) comparados con 14-20 gr/l para las nanofibras; o los 117 gr/l para gasolina. Si en estos hallazgos recientes se pueden utilizar en aplicaciones practicas se puede decir que es un buen material para ser utilizado en vehículos como parte de las celdas de combustible [5-7]).

La adsorción de las moléculas de hidrógeno sobre carbón activado no es nueva, ya en tiempos pasados ha sido ampliamente estudiado. Aunque la cantidad de hidrógeno puede aproximarse a la capacidad de almacenamiento del hidrógeno líquido, estos sistemas recientes requieren bajas temperaturas (por ejemplo la temperatura del nitrógeno líquido). Trabajos subsecuentes dieron a conocer que el hidrógeno gaseoso puede condensarse sobre estructuras de carbón en condiciones que no induce adsorción dentro del estándar de carbón activado mesoporoso.

Ciertos tipos de carbón tienen una gran área superficial y la investigación se ha realizado a través de varios años para intentar almacenar el hidrógeno en estos materiales. Conforme a varios grupos de investigadores, las nanoestructuras de carbón tal como las nanofibras, nanotubos y los fullerenos han demostrado habilidades promisorias para absorber al hidrógeno. Intensos esfuerzos han sido hechos para desarrollar métodos en la producción de nanotubos de pared simple económicamente a gran escala.

Los materiales de carbón presentan un potencial a largo plazo para almacenar hidrógeno y varias nanoestructuras de carbón están siendo investigadas con un énfasis particular sobre los nanotubos de carbón de pared simple (SWNTs) por sus siglas en inglés. Sin embargo, la cantidad de almacenamiento y el mecanismo a través del cual el hidrógeno es almacenado en estos materiales no están bien definidos. Estudios fundamentales están siendo dirigidos a entender el mecanismo básico de almacenamiento de hidrógeno en forma reversible así como su optimización. Por lo tanto, se requiere de un esfuerzo coordinado tanto de la parte experimental como teórico para caracterizar los materiales, comprender el mecanismo y grado de absorción/adsorción de hidrógeno y mejorar la reproducibilidad y del rendimiento medido. Estos esfuerzos son requeridos para obtener una estimación realista del potencial de estos materiales para almacenar y liberar cantidades adecuadas de hidrógeno bajo condiciones prácticas operantes.

El carbón es también un material muy promisorio para adsorber hidrógeno. Dentro de los microporos (diámetro menores a 2 nm) de una sustancia porosa, los gases pueden ser adsorbidos sobre la superficie del sólido. Debido a las fuerzas de atracción entre el sólido y el gas, la fase del hidrógeno adsorbido será mucho más densa que el volumen en la fase gaseosa. A altas presiones, la condensación en los capilares puede llevar a la condensación del hidrógeno a temperatura muy por arriba de la temperatura estándar de condensación, llevando a un aumento en la densidad de almacenamiento [9].

El objetivo del presente trabajo fue utilizar el carbón activado de origen mineral tratado con ácido nítrico y molido mecánicamente para ser utilizado en la sorción de hidrógeno en condiciones de presión y temperatura variables y el uso del método termogravimétrico para llevar a cabo la evaluación del porcentaje de hidrógeno en dicho material.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El carbón utilizado en el presente trabajo fue carbón activado de origen mineral, el tamaño de grano fue de malla 30 (2 mm de diámetro aproximadamente). Al carbón se le hizo un tratamiento con ácido nítrico con la finalidad de eliminar impurezas metálicas que pudiera tener el carbón, para lo cual una cantidad se colocó en un matraz de bola y se le adicionó HNO_3 concentrado y se llevo a reflujo durante 5 horas, posteriormente se lavo con una solución al 10% de cloruro de amonio, finalmente se enjuago con agua destilada y se seco a 60°C durante 14 horas. De este carbón unos cuantos miligramos se colocaron en un micro-reactor a 250°C durante 5 horas y al vacío con el fin de eliminar la humedad presente y algún otro tipo de impureza gaseosa. Posteriormente se realizó un análisis por TGA hasta 400°C . A otra serie de experimentos se les realizó el mismo procedimiento de temperatura y vacío. Una vez que se enfrió el material, sin sacarlo del micro-reactor se le bombeo hidrógeno a una presión de 10 atmósferas durante 18 horas. Posteriormente se realizó el análisis por TGA, con la finalidad de realizar la desorción del

hidrógeno en un intervalo de temperatura desde la ambiental hasta 400°C, para saber que cantidad de hidrógeno adsorbió el material de carbón. Por otra parte de este mismo carbón tratado se procedió a realizar el aleado mecánico (método para preparar aleaciones y disminuir tamaño de partícula) durante diez horas de molienda con el fin de disminuir el tamaño de partícula y realizar la adsorción de hidrógeno en las mismas condiciones que en los procesos anteriores. A todas las muestras de carbón se les caracterizo mediante difracción por rayos X y microscopia electrónica de barrido.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la micrografía de una cara lateral de un grano de carbón, la foto fue tomada a 500 aumentos y se pueden observar puntos brillantes encontrados en toda la matriz del material, los cuales posiblemente corresponden a las impurezas presentes en este material. Los elementos encontrados en estos análisis fueron C, O, Mg, Al, Si, S, Ca, Ti y Fe. Los porcentajes de cada elemento detectado variaron ya que la mayoría de ellos se encuentra como impurezas y representa una cantidad al estado de trazas, no así para el carbón que es el componente mayoritario de este material. En la misma Figura 1 se encuentra representado el espectro de rayos X del carbón en forma granular, se puede observar que están representados todas las líneas de los diferentes componentes encontrados en el carbón, así como el valor de los porcentajes de cada uno de ellos, siendo el carbón el que presenta mayor porcentaje.

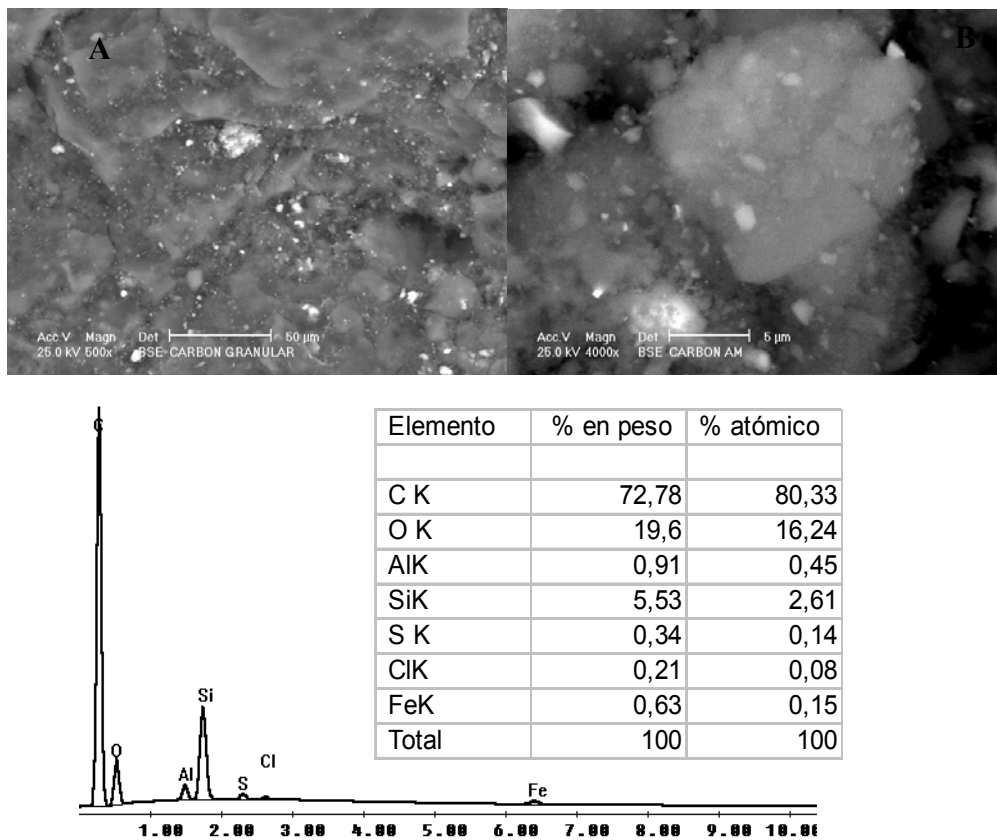


Figura 1. Micrografía del carbón granular (A) y tratado por aleado mecánico (B), espectro de rayos X y composición elemental de las muestras de carbón.

El estudio realizado en cuanto a la caracterización del carbón activado por difracción de rayos X, el difractograma de la Figura 2, mostró las líneas específicas de este material muy ensanchadas las cuales corresponden al carbón amorfo debido al tamaño de partícula obtenida durante las diez horas de molienda, que de acuerdo a los resultados obtenidos por microscopía, el tamaño de partícula son menores a una micra. En el mismo análisis se encontraron líneas específicas de cuarzo (SiO_2) de acuerdo a la tarjeta 33-1161 el cual se encontró como impureza junto con el carbón utilizado en este estudio.

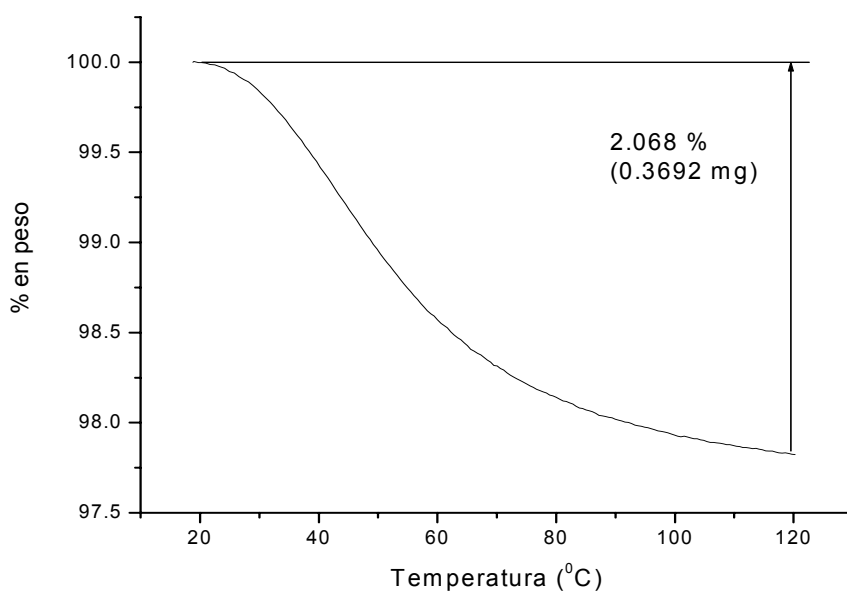
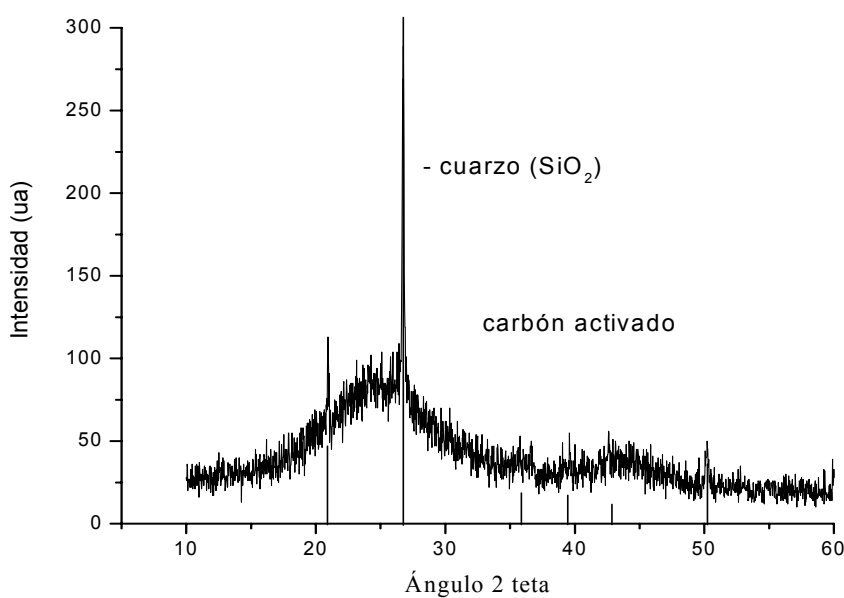


Figura 2. Difractograma y termograma del carbón molido durante 10 horas por aleado mecánico, se indica el porcentaje de hidrógeno absorbido en este material.

En lo referente a la sorción de hidrógeno sobre este tipo de carbón, los resultados indican de acuerdo a su termograma antes de llevar a cabo la molienda y el tratamiento térmico, que existe una pérdida de peso entre la temperatura ambiente hasta 400°C. En la primera pérdida registrada corresponde a la humedad que estaba adsorbida en el carbón, la cual dio un valor de 11.88%, desde la temperatura ambiente hasta los 400°C sigue perdiendo peso que corresponde probablemente a otros gases encontrados en la estructura del material los cuales van difundiendo y que posiblemente se encuentran más firmemente unidos al carbón ya que se van liberando conforme aumenta la temperatura llegando a ser de 4.5%.

Por otro lado, el tratamiento térmico consistió en poner una cierta cantidad de carbón molido dentro del micro-reactor a una temperatura de 250°C durante 5 horas y al vació, con la finalidad de eliminar la humedad presente en el material. Posteriormente se enfrió y se tomo una muestra para ser analizada por TGA para conocer la cantidad de humedad que pudiera adsorber el carbón durante la manipulación antes de ser colocado para su análisis térmico. La cantidad de humedad determinada en esta muestra fue de tan solo 0.01% la cual es razonable puesto que el tiempo de exposición al ambiente del carbón después de ser tratado térmicamente fue muy corto. En base a este resultado se realizó otra serie de experimentos realizando el mismo tratamiento térmico y una vez enfriado a temperatura ambiente (20°C aproximadamente) se introdujo el hidrógeno a una presión de 10 atmósferas durante 18 horas, posterior a esto se realizó el correspondiente análisis por TGA para conocer la cantidad de hidrógeno sorbido en el material y en estas condiciones. La concentración de hidrógeno obtenida de acuerdo a los resultados del termograma de carbón tratado térmicamente, reportó una pérdida de peso entre el inicio de la temperatura hasta aproximadamente 100°C, y que corresponde a la cantidad de hidrógeno absorbido fue de 4.489%. Por arriba de esta temperatura hasta los 400°C, se observó pérdida de alguna impureza presente en el material carbónico, lo cual se demuestra con la línea curvada en el espectro térmico. La pérdida de estas impurezas fue de 1.58%. El análisis se realizó solo a 400°C, también se observó en el espectro arriba de esta temperatura existe una tendencia a seguir perdiendo peso, tal vez se deba a que muy al fondo de su estructura exista gas atrapado y solo a elevadas temperaturas se liberan estas impurezas.

Para saber si el carbón adsorbe hidrógeno en otras condiciones de presión y temperatura, se colocó una muestra en el equipo de TGA, el análisis se realizó primeramente con gas nitrógeno como gas acarreador y posteriormente al empezar a enfriarse la muestra se cambio el gas por hidrógeno hasta alcanzar la temperatura ambiente, cabe mencionar que el flujo de hidrógeno dentro del sistema de TGA es un poco arriba de una atmósfera de presión ya que se trata de un flujo de 50mL/min y por otro lado el tiempo de contacto entre el carbón y el gas hidrógeno es muy corto de tal manera que el contacto entre estas dos sustancias es mínimo y esa puede ser una de las causas el porque el hidrógeno atrapado presenta un valor bajo. Por debajo de los 100°C se empezó a observar aumento en el peso de la muestra lo que significa el inicio en la adsorción de hidrógeno. En esta ocasión se obtuvo una adsorción de hidrógeno de 2.1%, tal como lo mostraron los espectros de TGA (Figura 2), ya que después de mantener la muestra de carbón en atmósfera de hidrógeno, se realizó la desorción de este gas y se obtuvo el porcentaje antes mencionado. Se realizaron varios ciclos de adsorción/desorción de hidrógeno en el carbón sin exponer el material al ambiente para evitar que absorbiera humedad, es decir, dentro del sistema de TGA, dando resultados reproducibles de aproximadamente 2% de adsorción de hidrógeno. Al realizar estos ciclos de adsorción/desorción de hidrógeno en el carbón, el análisis se llevo a cabo hasta una temperatura de 150°C debido a que los resultados anteriores demostraron que es la zona de

temperatura de interés para llevar a cabo la liberación de hidrógeno. Uno de los mecanismos propuestos para que el hidrógeno quede atrapado en el carbón es que el grafito esta formado por capas en forma hexagonal y entre dos capas se encuentra alojado el hidrógeno en forma molecular ya que la abertura entre estas capas es más grande que el diámetro de la propia molécula de hidrógeno. De tal manera que el gas hidrógeno entra libremente entre estas capas. Como la muestras utilizadas en este trabajo fue un carbón activado de origen mineral y como se observa en los análisis por microscopía, presenta un cierto grado de porosidad lo cual puede indicar que el hidrógeno queda absorbido dentro del material ya que la liberación se realizó a temperaturas bajas, es decir, menor a 100°C, como se pudo observar mediante los resultados realizados por el método termogravimétrico. La sorción de hidrógeno sobre carbón activado depende del tamaño de partícula puesto que se realizaron pruebas con carbón molido mecánicamente y granular con tamaño de partícula de 2 mm de diámetro aproximadamente en las mismas condiciones tanto de presión como de temperatura y la diferencia fue notable. La sorción/desorción de hidrógeno en el carbón molido mecánicamente se mantuvo en 2% aproximadamente durante los ciclos realizados en el sistema TGA, esta sorción se llevo a cabo tal vez por el tamaño de partícula ya que presenta un área superficial mayor y de acuerdo al análisis por microscopía se pudo apreciar cierto grado de porosidad en comparación con el carbón granular. En estas mismas condiciones la sorción/desorción de hidrógeno en el carbón granular fue de tan solo 0.6%, durante los ciclos realizados en el sistema TGA, esto se puede explicar al tamaño de partícula y a su textura ya que al estar más compacto el material de carbón, el hidrógeno no penetra tan fácilmente en condiciones de presión baja, es decir, casi a presión atmosférica y un tiempo mínimo de contacto entre el gas y el sólido.

REFERENCIAS

- [1] Young K.S. (1991) "Hydrogen fuel storage using activated carbon for vehicules" Proceedings – Society of Automotive Engineers 911703 (P-245), 69-72.
- [2] Young K.S. (1992) "Advanced composites storage containment for hydrogen" International Journal of Hydrogen Energy 17 (7), 505-507.
- [3] Chahine R., Bose T.K., Veziroglu T.N., Derive C., and Pottier J. (1993) "Low pressure adsorption storage of hydrogen" 9th World Hydrogen Conference. Hydrogen energy progress IX 2.
- [4] Chambers A., Park C., Baker R.T.K., and Rodriguez N.M. (1998) "Hydrogen storage in graphite nanofibers" Journal of Physical Chemistry B 102 (22), 4253-4256.
- [5] Liu C., Fan Y.Y., Liu M., Cong H.T., Cheng H.M., and Dresselhaus M.S. (1999) "Hydrogen storage in single walled carbon nanotubes at room temperature" Science 286, 2307-2309.
- [6] Chen P., Wu X., Lin J., and Tan K.L. (1999) "High H₂uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures" Science 285 (5424), 91-93.
- [7] Kroto, H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F. and Smalley R.E. (1985) "C₆₀ buckminsterfullerene" Nature, 318, 162-163.
- [8] Baumer R., and Epp D., (1993) "Hydrogen storage for fuel cell powered underwater vehicles" Conference on Oceans, 93, 166-171
- [9] Terrones M. (2003) "La nanotecnología del carbono" Revista de la Academia Mexicana de Ciencias Vol. 54 (1), 30 – 39.