

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS SOBRE CARBÓN ACTIVADO MODIFICADO CON Ni POR MOLIENDA MECÁNICA

Evaluation of Hydrogen Sorption by Electrochemical Techniques on Activated Coal Modified with Ni for Mechanical Milling

RESUMEN

En la presente investigación se empleó un carbón antracítico proveniente de Santander Colombia, el cual se molió mecánicamente con diferentes cantidades de Ni, y se activó química y físicamente, con el fin de modificar la superficie iónicamente y morfológicamente. Se evaluó la capacidad de adsorción del compuesto de carbón por medio de técnicas electroquímicas de carga y descarga galvanostática y voltametría cíclica.

PALABRAS CLAVES: Adsorción de Hidrógeno, carbón antracítico, activación, electroquímica.

ABSTRACT

In the investigation present a coal antracítico coming from Santander Colombia was used, which milled mechanically with different quantities of Cu and Neither with the purpose of modifying the surface ionically and it was activated chemical and physically, to get a structure appropriate microporos to store for fisisorption a gas. It was evaluated the adsorption capacity of the made up of coal by means of electrochemical techniques of charges and it discharges galvanostatic, cyclic voltametry.

KEY WORDS: Adsorption of Hydrogen, coal antracítico, activation, electrochemistry.

HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN

Ingeniero Metalurgico, M. Sc.
Estudiante de Doctorado en Ing. Química
Universidad Industrial de Santander
johu31@hotmail.com

MARTHA HOYOS

Ingeniera Metalúrgica
Universidad Industrial de Santander
Maemet 11@uis.edu.co

IVÁN URIBE PÉREZ

ingeniero metalúrgico Ms.c
Profesor Titular
Universidad Industrial de Santander
iuribe@uis.edu.co

CUSTODIO VASQUEZ Q.

Ingeniero Metalurgico, M. Sc.
Profesor
Universidad Industrial de Santander
custodio@uis.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

El almacenamiento de hidrógeno ha atraído una considerable atención debido a su alto potencial para su aplicación en baterías recargables y vehículos a base de hidrógeno. Es así, como en los últimos años se han desarrollado muchos estudios teóricos y experimentales usando estructuras de carbón (nanotubos, fibras y carbones molidos mecánicamente) como potenciales adsorbentes de hidrógeno. Los resultados de estos estudios han reportado una alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno, sin embargo no se ha podido alcanzar el almacenamiento requerido del 6.5% según lo reportado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos [1,2,3].

Por otra parte, una importante innovación en el almacenamiento de hidrógeno es el uso de los metales de transición como el Fe, Co, Ni, Cu, los cuales no han recibido mucha atención, haciendo falta la realización de estudios y caracterizaciones [4,5,6,7].

Es así como en la presente investigación se partió de un carbón antracítico, al cual se le adicionaron diferentes

cantidades de Cu y Ni, luego se realizó un proceso de activación química y física con el fin de obtener un carbón modificado de alta porosidad para así desarrollar un composite con una elevada capacidad de almacenamiento de hidrogeno .

METODOLOGIA

En este trabajo se contó con un carbón antracítico proveniente del Páramo del Almorzadero, del municipio de Cerrito Santander, el cual fue reducido hasta una granulometría entre 200 y 500 μm en una trituradora de mandíbulas. El análisis del carbón antracítico se realizó tomando como base, el análisis próximo según normas ASTM para la evaluación de carbones, determinando: humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo, cuyos resultados mostrados en la tabla 1, corroboran que efectivamente el carbón de este estudio es una antracita con un 97,6% de carbono fijo.

| ANÁLISIS DEL CARBÓN | PORCENTAJE (%) |
|-------------------------|----------------|
| Humedad | 1,41 |
| Cenizas | 5,97 |
| Materia volátil | 4.15 |
| Carbono fijo | 89,46 |
| Poder calorífico BTU/lb | 15.550,03 |

Tabla 1. Análisis próximo del carbón antracítico de antracita

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

Este precursor fue sometido a molienda mecánica en un molino attritor durante 40 horas con proporciones en peso de polvos de Ni, del 99.9% de pureza, del 3%, 5% y 7%, 200 g de carbón antracítico y hexano. Se trabajó una relación de medios de molienda-muestra de 40:1, utilizando como medios de molienda bolas de acero inoxidable de 1/4" y 3/16".

Para la activación física de la antracita, se adoptó la técnica llamada, *pirólisis rápida* o pirólisis catalítica con CO₂. Se utilizó un horno de zonas con un compartimiento para muestras tubular de acero inoxidable y resistente a altas temperaturas, empleándose en su interior un revestimiento refractario. El flujo del gas de CO₂ se mantuvo constante a 150 mL/min durante 2 horas a una temperatura de 900°C, utilizando N antes y después de la aplicación de CO₂ a un flujo de 150 mL/min.

Con el fin evaluar el efecto de esta mezcla de catalizador metálico-carbón y su capacidad de adsorción, se emplearon técnicas electroquímicas de voltametría cíclica y, carga y descarga galvanostática. Para esto se empleó una celda horizontal con un electrodo de trabajo (carbón antracítico-Níquel), un contraelectrodo de níquel y un electrodo de referencia de Hg/HgO en un electrolito de KOH 6M.

Para determinar cualitativamente las posibles reacciones que suceden en el electrodo de trabajo se realizaron pruebas de voltametría cíclica, empleando una ventana de potencial de -1.153 a -0.847 V vs Hg/HgO. Por otra parte se realizaron ensayos galvanostáticos de carga y descarga para: (1) Determinar los tiempos de carga con corrientes de 5 y 10 mA, variando los tiempos entre 1/2 y

24 horas de carga, (2) establecer el mejor porcentaje de níquel variando los tiempos entre 1/2 y 3 horas con una corriente de carga/descarga de 10 mA y (3) estipular la vida al ciclado aplicando una corriente de carga/descarga de 10 mA durante hora y media.

Las muestras obtenidas fueron evaluadas por SEM y EDS.

RESULTADOS

Una vez realizada la activación química y concluida la molienda se analizaron las muestras obtenidas mediante SEM, lo cual nos indicó que se alcanzó una gran reducción de tamaño, alcanzando 3 µm, según lo mostrado en la figura 1.

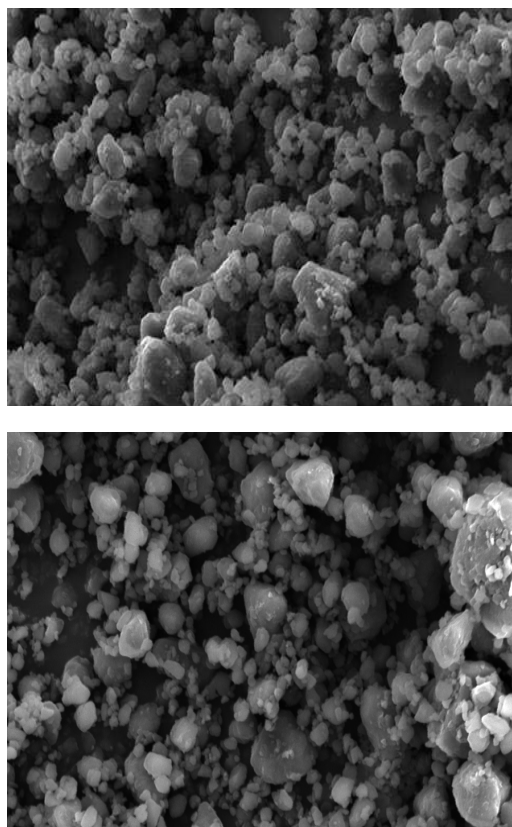


Figura 1. Muestras activadas químicamente y molidas durante 40 horas en un molino Attritor. (a) Carbón (b) Carbón-7%Ni-3%Cu.

Para aumentar la porosidad las muestras fueron activadas físicamente con CO₂ durante 2 horas a 900°C. El objetivo fue conseguir una estructura microporosa adecuada para el almacenamiento de hidrógeno mediante un mecanismo de fisisorción.

La figura 2 muestra los resultados experimentales obtenidos en las pruebas electroquímicas de voltametría cíclica:

Voltametría Cíclica

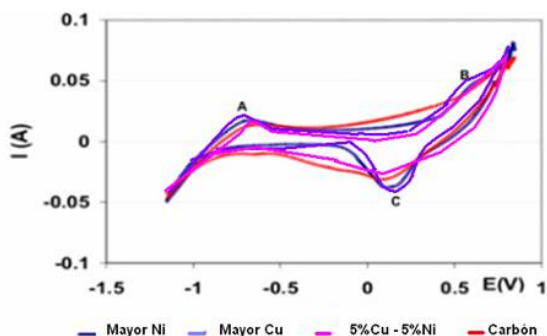


Figura 2. Voltametría cíclica para muestras de carbón, carbón-7%Ni-3%Cu, carbón-7%Cu-3%Ni y carbón-5%Ni-5%Cu

Se observó en el barrido anódico (-1,153 a +0,847), para el blanco de carbón molido, el primer pico A presente a -0,76 V vs Hg/HgO se atribuyó a la posible adsorción de hidrógeno dentro de la estructura, el pico c corresponde a la respuesta catódica correspondiente a la transformación a Ni(OH)₂ y la desorción del hidrógeno a medida que aumenta el número de ciclos y el pico B corresponde a la reacción de oxidación del Ni(OH)₂

Pruebas para determinar el mejor porcentaje de Cu y Ni

Para este fin, a los diferentes electrodos: carbón, carbón-7%Cu-3%Ni, carbón-7%Ni-3%Cu y carbón-5%Cu-5%Ni, se realizaron pruebas con una corriente de carga/descarga de 10mA y tiempos de carga entre ½ y 3 horas, ante lo cual se observó que el comportamiento exhibido era semejante para los demás tiempos de carga.

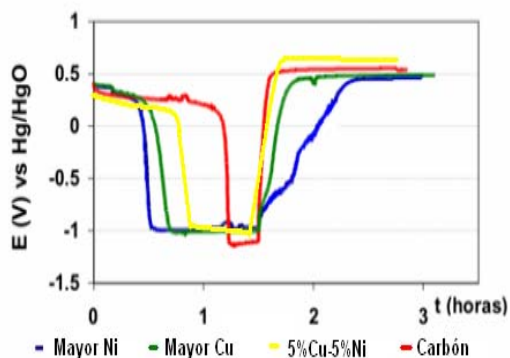


Figura 3. Pulsos galvanostáticos carga/descarga para carbón, carbón-7%Cu-3%Ni, carbón-7%Ni-3%Cu y carbón-5%Cu-5%Ni

En esta figura, se puede apreciar que el electrodo que posee mayor contenido de Ni, tuvo una velocidad de desorción más lenta en comparación con los demás, lo cual lo hace atractivo para aplicaciones en donde sean convenientes tiempos de descarga altos que permitan aprovechar al máximo el hidrógeno almacenado en el material como una fuente de energía.

Vida al Ciclado

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

Esta prueba se realizó a un electrodo con 3%Cu-7%Ni-carbón con un tiempo de carga de hora y media y corriente de carga/descarga de 10 mA. Figura 4.

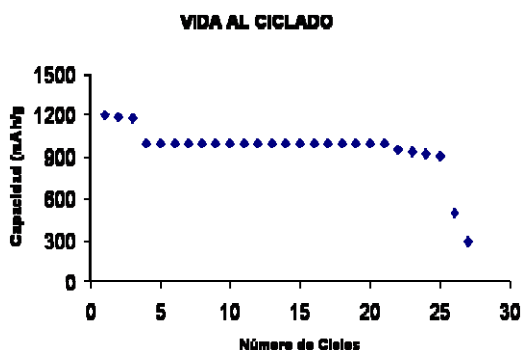


Fig 4. Durabilidad al ciclado del electrodo de 7%Ni-carbón-3% Cu.

En la realización de esta prueba se observó que luego del cuarto ciclo, el electrodo empezó a tener una capacidad de almacenamiento electroquímico constante hasta el ciclo 22, donde se evidenció un leve descenso el cual se pronunció en el ciclo 26, disminuyendo en un valor de 53.63% en la capacidad de almacenamiento comparada con la inicial.

CONCLUSIONES

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

La inclusión de Ni y Cu con carbón antracítico por molienda mecánica de alta energía confiere al electrodo, un aumento de las propiedades de estabilidad; favoreciendo sus resistencia al deterioro después de varios ciclos de voltametría cíclica y pulsos galvanostáticos.

REFERENCIAS

[1] ANDREAS ZÜTTEL, D. CHARTOUNI AND LOUIS SCHLAPBACH. Hydrogen – carbon Studies: Metal Hydrides and Carbon for Hydrogen Storage. (1999) pp. 108 – 113.
 [2] N. RAJALAKSHMI, K. DHATHATHREYAN, A. GOVINDARAJ, B. SATISHKUMAR. Electrochemical investigation of single – walled

- carbon nanotubes for hydrogen storage. **Electrochemical: Acta.** (2000). **Vol. 45.** pp. 4511 – 4545.
- [3] K. JUREWICZ, E. FRACKOWIAK, F. BÉGUIN. Electrochemical storage of hydrogen in activated carbons. **Fuel Processing Technology.** (2002) pp. 415 – 421.
- [4] K. SHINDO, T. KONDO, M. ARAKAWA, Y. SAKURAI. Hydrogen adsorption / desorption properties of mechanically milled activated carbon. **J. of Alloys and Compounds.** (2003) pp. 267 – 271.
- [5] T. ICHIKAWA, D. CHEN, S. ISOBE, E. GOMIBUCHI, H. FUJII. Hydrogen storage properties on mechanically milled graphite. **Materials Science & Engineering B.** (2004) pp. 138 -142.
- [6] H. TAKAGI, H. HATORI, Y. YAMADA. Adsorptive hydrogen storage in carbon and porous materials. **Materials Science and Engineering.** (2001) **B 108.** pp. 143 – 147.
- [7] SHANG LI, WENYU PAN, ZONGQIANG MAO. A comparative study of the electrochemical hydrogen storage properties of activated carbon and well-aligned carbon nanotubes mixed with copper. **International J. of Hydrogen Energy.** (2005). pp. 643 – 648.
- [8] N. WELHAM, N. SETOUDEH. Highly adsorbent carbon formed by ball milling. **Carbon.** (2005) **Vol. 43.** pp. 892 – 894.
- [9] F. BÉGUIN, M. FRIEBE, K. JUREWICZ, C. VIX-GUTERL, J. DENTZER, E. FRACKOWIAK. State of hydrogen electrochemically stored using nanoporous carbons as negative electrode materials in an aqueous medium. **Carbon.** (2006) pp. 1 – 7.
- [10] R. STROBEL, K. BOHMHAMMEL, J. GARCHE, et al. Hydrogen adsorption on carbon materials. **J. of Power Sources.** (1999) **Vol. 84.** pp. 221 – 224.
- [11] T. BOSE, R. CHANINE, E. POIRIER. Hydrogen adsorption in carbon nanostructures. **Int. J. Hydrogen Energy.** (2001) **Vol. 26.** pp. 831 – 835.