INVESTIGACIÓN Uso de la Nanotecnología en el almacenamiento a bordo de hidrógeno

Diego Escobar

Grupo de investigación en Telecomunicaciones IUE (GITELIUE), Institución Universitaria de Envigado, Envigado, Colombia

Recibido: 20 de Octubre de 2007; Revisado: 12 de Diciembre de 2007; Aceptado: 25 de Mayo de 2008

Resumen-La nanotecnología ha alcanzado un punto en el que las fronteras que separan las diferentes disciplinas han empezado a diluirse, debido a esto la nanotecnología es llamada tecnología convergente. Las diversas propiedades adaptables de los nanomateriales ofrecen una promesa potencial para la producción de hidrógeno, la conversión (celdas de combustible) y el almacenamiento. El desarrollo de un sistema con una alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno es mandatorio para los vehículos que funcionan con celdas de combustibles a bordo con cero emisividad de gases contaminantes (gases de invernadero). El almacenamiento de hidrógeno en matrices de estado sólido ya sea atómico o molecular, llamados hidruros metálicos o hidruros complejos ofrecen numerosas ventajas como: (i) Alta capacidad volumétrica y gravimétrica, (ii) Bajas temperaturas y presiones de operación, (iii) Rápidas propiedades cinéticas, (iv) Termodinámica favorable y (v) Peso liviano. El uso de nanomateriales como catalizadores mejora su reactividad hacia el hidrógeno y además conlleva al comportamiento reversible del almacenamiento de este elemento.

Palabras Clave: Almacenamiento de hydrógeno, Nanocatálisis, Hidratos complejos/metálicos, Celdas combustible, Energía limpia, XRD, Descomposición de hidrógeno, Reducción gases de invernadero

Abstract— Nanotechnology has been referred as a "convergent technology" due to the dilution among the borders that exit in the different sciences. The diverse tunable properties of nanomaterials offer potential promise for hydrogen production, conversion (Fuel Cells) and hydrogen storage. The development of high hydrogen storage capacity systems is indeed inevitable for the on-board zero emission fuel cell vehicles. Storing atomic or molecular hydrogen in solid state matrices namely metal hydrides or complex hydrides offers advantages such as (i) high volumetric and gravimetric capacities; (ii) low temperature and pressure operation; (iii) favorable thermodynamics; (iv) rapid kinetics ans (v) light weight. The use of nanomaterials as catalyzers enhances their reactivity towards hydrogen and hence leads to reversible hydrogen storage behavior.

Abstract— Local study in solids represents a very useful tool towards new materials development since it leads an internal, structural and detailed analysis about their behavior in an atomic and its neighborhood level. This paper pretends to give a general overview about one of the techniques used by scientists to study materials, which is the X-ray Absorption Fine Structure, XAFS, showing its general working characteristics, instrumentation and application examples in which this kind of techniques can be very useful.

Keywords: XAFS, Experimental Analysis Techniques, Material Science.

I. INTRODUCCIÓN

La demanda por un combustible limpio y eficiente ha ido en aumento en los últimos años y se espera que sea más pronunciado en el futuro [1]. La utilización del hidrógeno como combustible es una de las más prometedoras fuentes de energía debido a su relativa fácil producción, abundancia, regeneración y la no creación de gases de efecto invernadero durante su combustión. Además si se mira la evolución de los portadores de energía muestra cómo el hidrógeno es el último elemento de la progresión:

 $C_7H_8 \text{ (carbón)} \rightarrow -CH_2\text{-} \text{ (petro)} \rightarrow CH_4 \text{ (gas natural)} \rightarrow H_2 \text{ (hidrogeno)}$

La serie también muestra una evolución, pasando de sólido al estado líquido y finalmente a un estado gaseoso. Aunque el hidrógeno gaseoso tiene un muy alto contenido energético por unidad de peso, su densidad volumétrica de energía es bastante baja. El uso del hidrógeno a gran escala como combustible depende decisivamente en el desarrollo de materiales compactos con un alto contenido de hidrógeno en masa en relación con el total de la masa y el volumen [2, 3].

Ciertos metales y aleaciones son capaces de absorber grandes cantidades de hidrógeno reversible en forma de hidruros metálicos/complejos. Estos exhiben la más alta densidad volumétrica de hidrógeno y son muy prometedores para el almacenamiento del hidrógeno, debido a su eficiencia, costo y seguridad. La incorporación de nanomateriales a este tipo de compuestos ha atraído gran ínteres en el área del almacenamiento de hidrógeno debido a los cambios que produce en las propiedades de los hidruros metálicos/complejos; entre estos cambios tenemos el incremento de la capacidad de almacenamiento volumétrico, la reducción de la presión y temperatura de operación de los compuestos y la presencia de reversibilidad [4,5].

II. HIDRUROS COMPLEJOS/METÁLICOS

Una reacción típica de un metal con hidrógeno puede expresarse como (ecuación 1):

$$M + \frac{x}{2} H_2 \longleftrightarrow MHx + Calor$$
(1)

Donde M representa la matriz intermetálica y H es el hidrógeno. El efecto es reversible y la dirección está determinada por la presión y temperatura del gas de hidrógeno. Si la presión está por encima de un determinado nivel (presión de equilibrio), la reacción proviene de izquierda a derecha para formar el hidruro; mientras que por debajo del equilibrio de la presión, el hidrógeno es liberado por el metal y este vuelve a su estado original.

Hidruros complejos con alta densidad teórica de hidrógeno tienen un potencial promisorio de almacenamiento de hidrógeno a bordo [6, 7]. El gran descubrimiento del alanato nanocatalizado de sodio [8], ha renovado el interés hacia los sitemas de estado sólido de hidruros complejos. Un nuevo metal de transición asistido con un hidruro de boro complejo, $Zn(BH_4)_2$, es recientemente reportado por tener una alta capacidad teórica de almacenamiento de hidrógeno de 8.4 wt.% a una temperatura de descomposición de 120° C [9-12].

El objetivo de esta investigación es la reducción de la temperatura de operación y la generación de reversibilidad a este compuesto mediante el uso de nanomateriales para así tener un material útil para el almacenamiento a bordo de hidrógeno para aplicaciones vehiculares.

III. DETALLES EXPERIMENTALES

A. Materiales y método

Materiales precursores como el NaBH₄ (98%) y ZnCl₂ (99%) son obtenidos de Sigma Aldrich, nanoNi (99.999%) es obtenido de Quantum Sphere Inc (SEM mostrado en Figura 1). Todos los químicos fueron usados sin purificación extra. N₂ (99.99%) y He (99.99%) de alta pureza son obtenidos de Airgas para las distintas medidas analíticas. Además todas las reacciones químicas y manipulaciones fueron hechas en una caja sellada llena de nitrogeno. NaBH₄ y ZnCl₂ con una relación molar de 2:1 fue mezclada en un cilindro de acero inoxidable (80 ml) y sellado con un anillo en forma de O en la caja seca. El cilindro fue después evacuado alrededor de 1h hasta remover el oxigeno y humedad hasta niveles ppm. Una tapa especialmente diseñada con válvulas de entrada y salida se utiliza para este fin. El proceso mecano-químico se realiza en un mono pulverizador planetario "Fritsch pulversette planetary mono mil P6" en una atmósfera inerte. Los parámetros de pulverización como la relación del peso de los balines y la muestra, además de la velocidad y de la duración, son optimizadas a 20:1, 300 rpm y 20 minutos respectivamente. El hidruro complejo mecano-químicamente procesado fue immediatamente transferido a la caja seca para medidas de caracterización posteriores. De manera similar, diferentes concentraciones molares fueron adicionadas al proceso de mezclado para la síntesis del compuesto $Zn(BH_4)_2$ dopado.



Fig. 1. Micrográfica SEM de partículas de nanoNiquel ofrecida por Quantum Sphere Inc. (Foto: cortesia por Quantum Sphere Inc.).

B. Caracterización XRD y FTIR

La difracción de rayos X del hidruro complejo de boro ha sido realizado por el difractómetro Philips X'pert con radiación CuK α de $\lambda = 5.4060$ Å. El ancho de la rejilla incidente y la de difracción usada para las medidas son 1° y 2° respectivamente. El contenedor de la muestra para la medida de XRD ha sido cubierto con una cinta de polietileno con un anillo en forma de O, en la caja sellada para evitar que la muestra entre en contacto con O₂/humedad durante la medida. La difracción presentada por la cinta fue calibrada sin la muestra y presenta los picos en el ángulo 20 de 22 y 24°. La identificación de fase y el cálculo del tamaño de las partículas es realizado usando el software PANalytical X'pert Highscore, version 1.0f.

La extension del enlace B–H de NaBH₄ y Zn(BH₄)₂ fue comparado via el espectrómetro Perkin-Elmer *Spectrum One*. Este instrumento opera en un modo de un haz y es capaz de recoger datos en un rango de números de onda entre 370–7800 cm⁻¹ con una resolución de 0.5 cm⁻¹. Las muestras de hidruro complejo de boro fueron peletizadas y selladas en una celda especial de KBr para las medidas de infrarojo.

C. Análisis microestructural y químico

La microestructura de las muestras en los diferentes estados (antes y después de la sorción de hidrógeno) fue observada usando el microscopio electrónico de barrido (SEM) Hitachi S800 y la composición local de fase fue determinado en el espectrómetro de energía dispersa (EDS) incluido en el mismo instrumento. Una distancia de trabajo fija de 5mm y un voltaje de 20KV fue usado. El software EDAX Genesis fue utilizado para analizar las imágenes SEM y el espectro EDS.

D. Medidas calorimétricas y gravimétricas simultáneas

El análisis térmico-gravimétrico relacionado con la pérdida de peso y flujo de calor para la reacción de entalpía durante la descomposición térmica de la mezcla de Zn(BH₄)₂ dopada y no dopada, fue estimada por la herramienta analítica TA SDT-Q600. La calibración del SDT fue realizada en cuatro pasos con un contenedor vacio y el mismo contenedor con un disco de safiro estandar. Las cuatro subrutinas de calibración como el peso TGA, calibración de la base, temperature y flujo de calor DSC fueron realizados antes de cualquier medida sobre la muestra. Una muestra pre-pesada fue cargada en un contenedor de cerámica y cubierta con una tapa cerámica dentro de la caja seca para prevenir que la humedad llegue a la muestra durante la transferencia. Una rampa de 5° C/min fue usada para todas las medidas. El software TA's Universal Analysis 2000 fue utilizado para el análisis de los perfiles TGA y DSC.

A. Deshidrogenación y análisis de gases

El comportamiento de descomposición térmica de las muestras y la cuantificación de gases fueron examinados por un cuadripolo Varian Saturn (320-MS) GC/MS, con una temperatura máxima de 150 °C y con una rata de calentamiento de 5 °C/min bajo un flujo de Helio. El análisis de gas y las curvas analíticas fueron realizados por el software Saturnview Version 5.52.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La preparación del compuesto $Zn(BH_4)_2$ por el método de síntesis química en ambiente húmedo [8] ó por mezcla mecánica [10-12] es investigada de acuerdo a la reacción estequiométrica:

$$2NaBH_4 + ZnCl_2 \rightarrow Zn(BH_4)_2 + 2NaCl$$
(1)

Para mejorar las propiedades físicas de $Zn(BH_4)_2$ como lo es la cinética de absorción y desorpción, activación, pureza y estabilidad termodinámica, se agregaron nanomateriales a la mezcla $2NaBH_4 + ZnCl_2$ y luego se mezclaron para sus análisis posteriores.

El ambiente de enlace B–H del compuesto $Zn(BH_4)_2$ fue determinado por la técnica de espectroscopía de FTIR y su resultado es ilustrado en la Figura 2. El espectro de FTIR del ión BH₄– en NaBH₄ tiene una banda característica a 2283 y 2217 cm⁻¹, mientras que en la mezcla $Zn(BH_4)_2/NaCl$ ocurre alrededor de 2089 y 2450 cm⁻¹. Estos valores (números de onda) corresponden al enlace terminal de banda B–H en la estructura de $Zn(BH_4)_2$, por lo que se concluye que el compuesto $Zn(BH_4)_2$ es sintetizado con éxito.

El espectro también muestra las curvas FTIR para la mezcla $Zn(BH_4)_2/NaCl$ no dopada y dopada con 1.5 mol% de nanoNi. El perfil FTIR para la muestra dopada es casi el mismo comparado con la muestra no dopada, mostrando la presencia de una banda B–H entre 2000 y 2500 cm⁻¹, una extensión Zn–H alrededor de 1400 cm⁻¹ y una deformación BH₂

alrededor de 1100 cm⁻¹; estas bandas confirman que no hay cambio mayores en el ambiente de los enlaces después del nanodopaje.



Fig. 2. Perfiles FTIR de NaBH₄, NaCl, mezcla Zn(BH₄)₂/NaCl no dopada y dopada con nanoNiquel representando los diferentes enlaces

Las curvas XRD mostradas en la Figura 3 corresponden a la mezcla de 2NaBH₄+ZnCl₂ +Xmol% nanoNi (X=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5) pulverizada bajo una atmósfera de N₂ por 20 minutos, el dopante nanoNi fue manufacturado por Quantum Sphere. En esta gráfica también es mostrada la curva de XRD para la muestra dopada con 1.5 mol% nanoNi (manufacturado por Sigma Aldrich). Para la muestra no dopada (X=0), se ven los picos correspondientes a NaCl y $Zn(BH_4)_2$ mientras que no se determinó rastro de los materials precursores NaBH₄ y ZnCl₂; por lo que confirma los resultados del FTIR, la síntesis exitosa del nuevo hidruro complejo. La presencia de NaCl y Zn(BH₄)₂ permanece igual a las diferentes concentraciones, además solo se detectó la presencia de nanoNi cuando se utilizaban altas concentraciones de este nanocatalizador (2.5 mol%), donde un pequeño pico a 43.8° es formado. Este pico es atribuido a que la concentracion del nanomaterial es comparable con la concentración de los materiales precursores.



Fig. 3. Patrones XRD de la mezcla Zn(BH4)2/NaCl, dopada con Xmol% de nanoNi, (X = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5) pulverizada por 20 min.

Los patrones de DSC y TGA para la muestra no dopada y dopada con nanoNi son mostradas en las Figuras 4 y 5 respectivamente. El análisis DSC/TGA muestra una alteración y una reducción en el punto de fusión y la descomposición térmica del material nanocatalizado, la cual es tabulada en la tabla 1. En la curva de DSC para Zn(BH₄)₂ no dopado hay un pico endotérmico identificado como la transición de fusión [10-12] a 93 °C. Una relación entre la pérdida de peso completa, concentración del dopante y la temperatura de liberación del hidrógeno es también tabulada en la misma tabla. Basado en los resultado de la muestra de Zn(BH₄)₂ no dopada y dopada con nano Niquel las siguientes características \pm son apreciadas: (i) Se presenta una reducción de la temperatura de descomposición a la cual todo el gas es liberado pasando de 112 °C de la muestra no dopada a 91 °C para el compuesto nanodopado; (ii) no se presenta alteración entre las dos estructuras de acuerdo a lo visto en el XRD; (iii) una pérdida de peso debido a la liberación de hidrógeno de ~9 a ue peso debido a la liberación de hidrogeno de ~ 9 (iv) una separación entre el comienzo de la $\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum$ -10% y temperatura de descomposición y la temperatura de fusión, pasando de una diferencia de 0 °C para la muestra pura a una diferencia de 20 °C en la muestra dopada. Este análisis sugiere que una descomposición más temprana ocurre primero que el punto de fusión en el caso del Zn(BH₄)₂ dopado.

La curva del TGA asociada con la muestra de NABH₄ dopado con una concentración de 1.5 mol% nanoNi muestra que a pesar de subir la temperatura a rangos más altos (160 °C), se produce una liberación de hidrógeno muy baja (~0.05%), por lo que este material no sería práctico para aplicaciones de almacenamiento a bordo de hidrógeno por sus altas temperaturas de operación.

De acuerdo a los datos suministrados por el FTIR, DSC, TGA y XRD, la concentración de nano catalizador óptimo fue 1.5 mol% nano Ni, por sus características mostradas en beneficio de las necesidades vehiculares (bajas temperaturas, bajas presiones, peso liviano, etc.).



1Fig. 4. Perfiles TGA de la mozcla Zn(BH4)2/NaCl dopada con X mol%

Fig. 5. Perfiles DSC de la muestra Zn(BH4)2/NaCl dopada con X mol% de nanoNi pulverizada por 20 min.

Tabla 1. Análisis DSC y TGA de Zn(BH₄)₂ no dopado y dopado con nanoNi

Zn(BH ₄) ₂ dopado con Xmol% nanoNi	DSC punto de fusión (°C)	TGA comienzo de descomposición (°C)	TGA descomposición completa (°C)	Pérdida de peso (%)
No dopado	93	100	115	9.5
0.5	93	75	98	10.5
1.0	92	80	94	8.5
1.5	90	70	91	10.0
2.0	86	72	92	7.4
2.5	86	70	90	9.5

La Figura 6 confirma la presencia de gases borano como fue reportado por [9], esta descomposición de borano destruye la reversibilidad del Zn(BH₄)₂. Aunque el borano es detectado, el

espectrómetro de masa no tiene la posibilidad de detectar el gas de hidrógeno debido a limitaciones del instrumento. De acuerdo con el análisis de los datos suministrados por el GC/MS la descomposición del compuesto $Zn(BH_4)_2$ se puede dar por la siguiente reacción estequiometrica:

$$Zn(BH_4)_2 \rightarrow Zn + (B_2H_6 + B_4H_{10} + B_5H_9 + B_6H_{12}) + H_2$$
 (2)

Características importantes aparecen cuando se comparan las dos curvas de los perfiles GC/MS. Cuando la muestra de $Zn(BH_4)_2$ es dopada con 1.5 mol% de nanoNi la intensidad de los gases borano liberados es reducida casi 20 veces comparado con la muestra sin dopar, confirmando que más hidrógeno gas es liberado por la muestra dopada a bajas temperaturas. Es estimado que para la muestra no dopada la intensidad del ión B-H es 40 kCounts, mientras, para la muestra nanodopada, la intensidad es solo 2 kCounts.



Fig. 6. Comparación de las curvas de GC/MS de Zn(BH₄)₂ puro y dopado con 1.5 mol% nanoNi: para la muestra dopada, el gas borano liberado es al menos 20 veces menor que la muestra no dopada

Las Figuras 7(a) y 7(b) representan a las micrográficas de barrido electrónico de la mezcla $Zn(BH_4)_2$ + NaCl antes y después de 4 ciclos de deshidrogenación y rehidrogenación a 100 °C. La mezcla pulverizada muestra un aspecto de granos, mientras que después de los ciclos de sorción de hidrógeno el aspecto de la superficie es uniforme y homogéneo. La microestructura de $Zn(BH_4)_2$ + NaCl confirma dos diferentes morfologías, donde las partículas más grandes pertenecen a NaCl y los más pequeños granos pertenecen al hidruro complejo a base de Zinc. Además, la superficie tiende a ser más porosa (Figure 7b), lo que se explica por la absorción y liberación de hidrógeno del material.



2hr+4H cycled Image6 25.0KV x480 20µm

Fig. 7. Micrográficas de barrido electrónico de (a) Mezcla Zn(BH4)2/NaCl obtenida a partir de 2 horas de pulverizado de (2NaBH4 + ZnCl2) y (b) después de 4 ciclos de hidrogenación y deshidrogenación a 100 °C.

V. CONCLUSIONES

Las nuevas propiedades presentadas por los elementos a escala nanométrica han atraído gran interés en el campo de la "economía del hidrógeno". Una importante característica de los elementos a esta escala es, por ejemplo, el niquel, que a escala macroscópica es un elemento no reactivo, mientras que el nano niquel puede servir como catalizador para las funciones de almacenamiento de hidrógeno por un material.

Nano niquel manufacturado por Quantum Sphere Inc. en una concentración de 1.5 mol% fue establecido como el dopante con mejores características para el almacenamiento de hidrógeno a bordo para aplicaciones vehiculares. El efecto del nanocatalizador en la descomposición del Zn(BH4)2 exhibió las siguientes características: (i) la descomposición ocurre en un solo pico endotérmico, (ii) concentración de 1.5 mol% del nanocatalizador aumenta la capacidad gravimétrica y cinética del material, (iii) dopando la muestra se reduce la cantidad de gases borano liberados por un factor de 20, (iv) se presenta una reducción en la temperatura a la cual se da la descomposición total, desde 112 °C de la no dopada a 91 °C

para la dopada, (v) no hay alteración de la estructura (XRD) y del ensanchamiento del enlace (FTIR) y (vi) una separación entre la temperatura inicial de descomposición y el punto de fusión, con una diferencia de 0 °C en la muestra no dopada y 20 °C para la muestra dopada

AGRADECIMIENTOS

El autor desea agradecer a: Dr. Elias Stefanakos, Dr. Sesha Srinivasan y otros collegas del CERC (Clean Energy Research Center) por su invaluable apoyo. Universidad del sur de la Florida y el centro de investigación de nanotecnología es ampliamente agradecida por el préstamo de sus instalaciones

REFERENCIAS

- [1] "Statistical review of world energy 2006," BP report (2006). available: www.bp.com.
- [2] Report of the Basic Energy Science Workshop on Hydrogen Production, Storage and use prepared by Argonne National Laboratory, May 13-15, 2003.
- [3] Bogdanovic B, Schwikardi M. "Ti-doped alkali metal aluminum hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials". J. Alloys Compounds. 1997;253-4:1-9.
- [4] G. Sandrock. "State-of-the-Art Review of Hydrogen storage in reversible metal Hydrides for Military Fuel cell applications," Final Report for ONR, 2005.
- [5] G. Sandrock. "Hydrogen Energy System Production and Utilization of Hydrogen and Future Aspects," Kluwer Academic, Dordrecht, pp. 135, 2005.
- [6] S. Satyapal, J. Petrovic. "Gassing with hydrogen," Scientific American, April; 81-87. 2007

- [7] "Report of the Basic Energy Science Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use", Argonne National Laboratory. May 13-15, 2003.
- [8] B. Bogdanovic, M. Schwikardi. "Ti-doped alkali metal aluminum hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials," J. Alloys Compounds; 253-4:1-9. 1997
- [9] W. Grochala, D. Book, I.R. Harris. "Metal Hydride Synthesis and a Fuel Cell Using Metal Hydrides for Hydrogen Storage," International Patent 2004; WO2004096700.
- [10] E. Jeon, Y.W. Cho. "Mechanochemical Synthesis and Thermal Decomposition of Zine Borohydrides," J. Alloys and Comp.; 422: 273– 75. 2006
- [11] S. Srinivasan, D. Escobar, M. Jurczyk, Y. Goswami, E. Stefanakos. "Nanocatalyst Doping of Zn(BH4)2 for On-board Hydrogen Storage," J. Alloys and Compounds. Accepted for publication. 2007
- [12] S. Srinivasan, Diego Escobar, L. Rivera, M. Jurcyzk, P. Choudhury, Y. Goswami, E. Stefanakos. "Effect of nanocatalyst doping on the hydrogen storage behavior of new complex borohydrides," WHTC 2007-ZERO REGIO Workshop, Italy. 2007
- [13] Y. Nakamori, H.-W. Li, K. Kikuchi, M. Aoki, K.Miwa, S.Towata, S. Orimo, "Thermodynamic stabilities of metal-borohydrides", J. Alloys Compd.

Diego Escobar, MSEE realizó sus estudios de pregrado en la Universidad del Quindío (Armenia) en ingeniería electrónica, luego se mudó a USA en donde trabajo para el CERC (Clean Energy Research Center) entidad auspiciada por la NASA y el Departamento de Energía de ese país; paralelamente hizo sus estudios de maestría en la Universidad del Sur de la Florida (Tampa) enfocados en las comunicaciones inalámbricas y dispositivos semiconductores. Luego de regresar al país se vinculó con la Univesidad de Envigado donde trabaja como profesor investigador de tiempo completo y coordinador del grupo de investigación en telecomunicaciones de la IUE (GITELIUE). Es miembro activo de sociedades de honor de los Estados Unidos como lo son: Eta Kappa Nu, SHPE,FGLSAMP y Tau Beta Pi.