

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA. FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS.

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES FISICOQUÍMICAS TEÓRICAS Y APLICADAS (INIFTA), ÁREA ELECTROQUÍMICA.

TITULO DEL TRABAJO: “**ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE HIDRÓGENO EN NANOTUBOS DE CARBONO**”

AUTORES: PABLO SEBASTIÁN FERNÁNDEZ, ÉLIDA BEATRIZ CASTRO, SILVIA GRACIELA REAL, MARÍA ELISA MARTINS.

CORREOS ELECTRÓNICOS DE LOS AUTORES: pfernandez@inifta.unlp.edu.ar, mmartins@inifta.unlp.edu.ar, bcastro@inifta.unlp.edu.ar, sreal@inifta.unlp.edu.ar.

PALABRAS CLAVE: HIDRÓGENO, NANOTUBOS DE CARBONO, ENERGÍA, ELECTROCATÁLISIS, MATERIALES.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de fuentes de energía basadas en recursos renovables es reconocido como la alternativa más viable para resolver los problemas asociados con la combustión térmica convencional, es decir, su ineficiencia operacional, el agotamiento de las reservas de los combustibles fósiles y el aumento de la contaminación ambiental. La incorporación masiva en el sector productivo local de sistemas de generación de electricidad por métodos alternativos no contaminantes, como convertidores solares fotovoltaicos o turbinas eólicas, contribuirá a reducir la demanda de combustibles derivados del petróleo, a preservar el medio ambiente y a mejorar la calidad de vida. Debido a sus características de funcionamiento intermitente, estos sistemas deben ser complementados con dispositivos electroquímicos de acumulación de electricidad, como baterías recargables avanzadas o sistemas de almacenamiento de hidrógeno producido por electrólisis a partir de excedentes de energía eléctrica, esto es, en base a la conversión de energía eléctrica en energía química del hidrógeno [1]. El hidrógeno electrolítico convenientemente almacenado, sea como gas comprimido, líquido a bajas temperaturas o sólido bajo la forma de hidruro metálico, puede reconvertirse a electricidad en celdas de combustible y/o baterías, durante las horas de mayor consumo o en períodos nocturnos o de ausencia de viento.

El método no convencional más promisorio para almacenar hidrógeno es el que emplea aleaciones metálicas [2], el cual se está desarrollando desde hace más de cuatro décadas cuando Libowitz *et al.* [3], Reilly *et al.* [4-6], y Van Vucht *et al.* [7], encontraron una forma para solucionar el problema que existía en aquellos tiempos de la alta estabilidad térmica de los hidruros metálicos.

Por otra parte, una alternativa muy reciente es el almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono (CNTs). Los primeros reportes de almacenamiento de hidrógeno a través de este método fueron dados por Dillon [8] en 1997. Todas las investigaciones realizadas sobre almacenamiento de hidrógeno pueden ser divididas, según el método utilizado para almacenar el gas, en dos tipos. El primer método utilizado y el más simple consiste en almacenar hidrógeno desde la fase gaseosa. El otro método es el electroquímico y el único empleado en este trabajo. En este procedimiento, el material almacenador de hidrógeno (CNT) es usado como electrodo de trabajo en una celda electroquímica, que generalmente tiene un arreglo de tres electrodos. El hidrógeno es absorbido y desorbido electroquímicamente en el electrodo de trabajo. El almacenamiento electroquímico de hidrógeno fue realizado por primera vez por Nützenadel y colaboradores [9], utilizando nanotubos de pared simple (SWNTs) y de varias paredes (MWNTs), ambos de origen comercial.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Purificación de los CNTs

En este trabajo se emplearon SWNTs comerciales, CarboLex AP-grade, es decir que no han sido químicamente tratados ni procesados. El certificado de CarboLex indica que la pureza (50-70%) de las muestras es examinada por espectroscopia Raman. Se trata de impurezas residuales de los catalizadores (Ni, Y) empleados para la preparación de los SWNTs, que se realiza con el método de descarga de arco. Se presentan en conjuntos (*bundles*) que incluyen un cierto número de nanotubos, cuyas dimensiones son, 1.2-1.5 nm de diámetro y 2-5 μm de longitud. Asimismo informan que la longitud de los tubos en forma individual no la han determinado.

Los SWNTs fueron activados y purificados colocándolos a reflujo a $T = 393\text{ K}$ en solución concentrada de H_2SO_4 durante 20 minutos. Posteriormente se los dejó enfriar a temperatura ambiente, se los filtró y se lavaron repetidas veces hasta que el pH del agua de lavado llegó a la neutralidad. Finalmente, se los secó en estufa a $T = 343\text{ K}$ durante 20 horas [10].

2.2 Preparación de los electrodos

En este trabajo se construyeron electrodos formados por: i) Vulcan XC72[®] con Teflon[®] como aglomerante, ii) Vulcan XC72[®] con Teflon[®] y SWNTs comerciales, iii) Vulcan XC72[®] con Teflon[®] y SWNTs comerciales purificados en nuestro laboratorio.

Todos los electrodos fueron elaborados utilizando como esqueleto de éstos una red metálica de Ni a la cual se le adosa un alambre del mismo material para poder realizar los contactos eléctricos. Los materiales que forman los electrodos son unidos a la estructura de Ni mencionada aplicando una presión de 3000 Kg/cm^2 durante un tiempo aproximado de 15 segundos para obtener una pastilla circular de 1cm^2 de área geométrica en cada una de sus caras.

2.3 Medidas electroquímicas

En todos los casos, se usó una celda electroquímica con tres electrodos. Como electrodo de trabajo (ET) se utilizó una pastilla formada, entre otros componentes, por el compuesto cuya capacidad de almacenamiento de hidrógeno se deseaba medir. Como contraelectrodo (CE) se emplearon mallas de Ni y como electrodo de referencia (ER) se utilizó un electrodo de Hg/HgO, cuyo potencial referido al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH) es de $0,098\text{ V}$ [11]. Los valores de potencial informados en el trabajo están referidos

al electrodo de Hg/HgO. Como electrolito se utilizó una solución de KOH 6M. La celda electrolítica se termostató a 298 K.

Con el objetivo de estudiar el comportamiento electroquímico del almacenamiento de hidrógeno en este tipo de electrodos se emplearon técnicas que involucran: i) curvas galvanostáticas de carga-descarga, ii) voltamperometría cíclica y iii) espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron curvas galvanostáticas de carga-descarga para todos los electrodos representando los resultados a través de curvas potencial-tiempo. Las curvas de carga se obtuvieron aplicando una corriente de -2 mA, durante 10000 segundos. Para las curvas de descarga se aplicaron corrientes de 1 mA hasta que el potencial alcanzaba los $-0,4$ V. Las capacidades fueron calculadas a partir de las curvas de descarga obtenidas. La pastilla construida con SWNTs activados y carbono Vulcan fue la que mostró la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno, 11,1 mA.h/g. Por otra parte, las pastillas construidas con carbono Vulcan y SWNTs sin activar mostraron capacidades menores, oscilando éstas dentro de un valor de 7,5 mA.h/g.

Las características de las curvas galvanostáticas obtenidas fueron similares para todos los electrodos utilizados. Las curvas de carga y descarga muestran un comportamiento lineal, diferente al observado por otros autores como Rajalakshmi *et al.* [12], Gao *et al.* [13], Quin *et al.* [14], etc., las cuales exhiben plateau tanto en las curvas de carga como en las de descarga y obtuvieron valores de capacidad extremadamente altos.

Con el objetivo de comprender el mecanismo por el cual esta clase de electrodos logran almacenar hidrógeno, se analizaron resultados de curvas galvanostáticas de carga y descarga y de espectroscopia de impedancia electroquímica.

4.1 Curvas galvanostáticas de carga-descarga

Se emplearon electrodos construidos con SWNTs activados y carbono Vulcan. En primer término se realizaron las curvas de carga y descarga a corrientes fijas. Las cargas se llevaron a cabo hasta que hubiera pasado una cantidad de carga igual a 80 mA.h/g para cada una de las corrientes de carga aplicadas que fueron de $-0,1$; $-0,2$; $-0,5$; $-1,0$ y $-2,0$ mA. Las descargas fueron realizadas utilizando una corriente constante de 5 mA hasta alcanzar un potencial de $-0,3$ V. El objetivo de estas medidas fue obtener relaciones entre el potencial y el logaritmo de la densidad de corriente, conocidas como representaciones de Tafel, para establecer las características de las reacciones que tienen lugar cuando se emplean las distintas pastillas preparadas en el laboratorio.

En consecuencia, se escogieron los valores de potencial medidos cuando la capacidad de la pastilla alcanzó los valores de 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; y 0,7 mA.h para poder realizar las representaciones gráficas de $\ln(I/A)$ vs potencial (V).

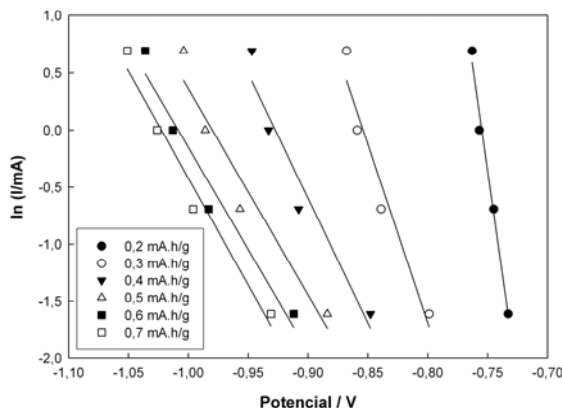


Figura 1. Representaciones de tipo Tafel elaboradas con datos obtenidos de las curvas galvanostáticas de carga. SWNTs activados y carbono Vulcan.

En los resultados que se muestran en la Figura 1, se observa un comportamiento lineal con una buena correlación. Sin embargo, la interpretación de estos datos requiere medidas adicionales que podrán ser comparados con los que se deducen de las medidas complementarias empleando la espectroscopia de impedancia electroquímica [15].

4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

Los experimentos de impedancia electroquímica (EIE) fueron realizados empleando un equipo IM ZAHNER Electrochemical Workstation.

Todas las medidas de EIE se realizaron en condiciones de estado estacionario a potenciales comprendidos entre 0 y $-1,1$ V, comenzando el experimento a un potencial de electrodo de 0 V. Para lograr condiciones de estado estacionario, se fijó el potencial hasta asegurar leer valores de corriente constante. Luego se realizaba la medida de EIE. Subsecuentemente, el potencial del electrodo fue cambiado en sentido negativo hasta alcanzar un potencial de $-1,1$ V. El rango de frecuencias se estableció entre 100kHz y 1mHz.

Los resultados experimentales obtenidos para la secuencia citada se muestran en las Figuras 2–4, donde se seleccionaron solamente algunas de las curvas registradas para observar con mayor claridad los datos y, en consecuencia, poder apreciar el comportamiento de los distintos materiales.

Se estudiaron dos tipos de electrodos elaborados en forma de pastillas:

i) Electrodo construido con carbono Vulcan®.

Se observó que en el caso de los espectros de impedancia registrados a potenciales comprendidos entre 0 V y -0.8 V, la respuesta se corresponde con la de un proceso capacitivo (carga de la capacidad de la doble capa eléctrica en ausencia de procesos faradaicos) asociado a un electrodo poroso (Figura 2). Esta respuesta se caracteriza por presentar en la región de altas frecuencias del diagrama de tipo Nyquist, una recta con pendiente de 45° (Véase ampliación de la zona de altas frecuencias en Figura 3), aumentando la fase hasta valores cercanos a 90° al disminuir la frecuencia [15-20].

Es interesante notar que los espectros registrados a altos potenciales catódicos, $E < -0.9$ V, exhiben un incremento en el ángulo de fase a altas frecuencias. Es probable que en estas condiciones, la formación de burbujas de H_2 , debido al inicio del proceso de formación de H_2 , produzca el taponamiento de los poros, lo cual tiene como consecuencia una respuesta de impedancia que se asemeja progresivamente a la de un electrodo plano, caracterizada por ángulos de fase cercanos a los 90° .

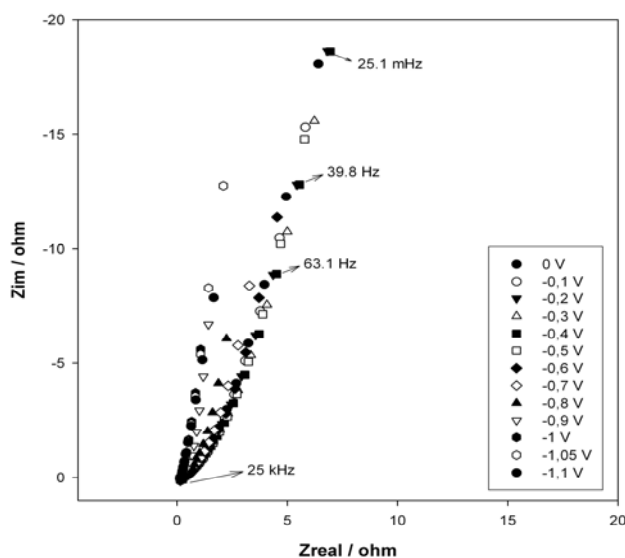


Figura 2. Espectros de impedancia correspondientes a la pastilla de carbono Vulcan®. En la figura se indican los valores de potencial. (Diagramas de Nyquist).

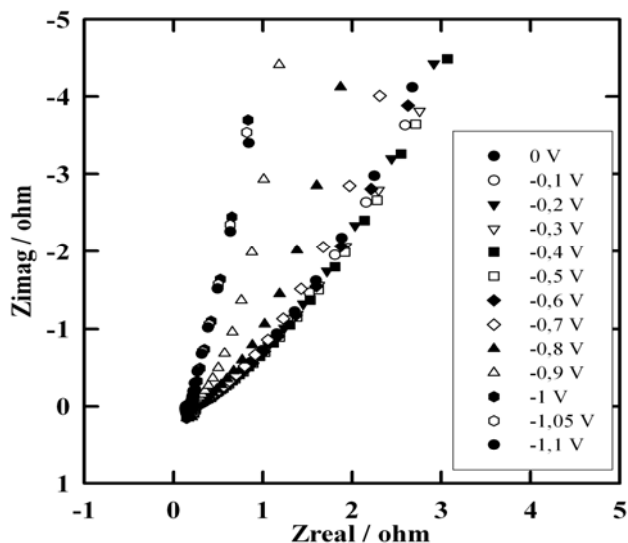


Figura 3. Ampliación de la figura 2 en las zonas de altas frecuencias.

iii) Electrodo construido con carbono Vulcan® y SWNTs activados.

Para el electrodo construido con SWNTs activados y carbono Vulcan se determinó la impedancia del sistema, midiendo el espectro de impedancia a potencial constante, variando el mismo en la dirección de potenciales negativos $E = 0 \text{ V}$ a $E = -1,1 \text{ V}$ y también en la dirección inversa desde $E = -1,1 \text{ V}$ hasta $E = 0 \text{ V}$ (Figura 4).

En el caso del cambio de potencial en la dirección negativa, para valores de potencial $E > -0,9 \text{ V}$, el comportamiento es similar al observado para el electrodo preparado solamente con carbono Vulcan®. Por otra parte, cuando el potencial aplicado involucra valores más negativos que $E = -0,9 \text{ V}$, los espectros que mostraban rectas aproximadas, comienzan a curvarse a bajas frecuencias y finalmente para $-1,1 \text{ V}$, se observa un semicírculo capacitivo, que interseca el eje real en un valor de $Z_{\text{REAL}} \approx 15 \Omega$. A este valor de potencial se observó desprendimiento de hidrógeno en el electrodo de trabajo. Este tipo de respuesta se ha observado en los diagramas obtenidos con los electrodos que contienen nanotubos de carbono, activados o sin activar. Este comportamiento en la impedancia del sistema se debe al inicio del proceso faradaico relacionado con la formación de hidrógeno molecular (REH). En términos de elementos eléctricos, este sistema puede representarse a través de una resistencia de transferencia de carga, R_t , en conexión paralela con la capacidad de la doble capa eléctrica, C , dando lugar a la respuesta semicircular en el diagrama de Nyquist.

Los espectros de impedancia obtenidos variando el potencial en la dirección de valores positivos son muy diferentes a los obtenidos en la dirección de valores negativos. Así, estos espectros exhiben ángulos mayores que los que muestran los diagramas obtenidos en el barrido hacia potenciales negativos. Esto se debe al bloqueo irreversible de los poros del electrodo debido a la formación de hidrógeno molecular a altos potenciales catódicos. La reacción de formación de hidrógeno molecular se puede observar en los voltamperogramas cíclicos, caracterizada por el gran aumento de corriente registrado cuando se alcanzan esos valores muy negativos de potencial. Consecuentemente, cuando se realiza la medida de impedancia cambiando el potencial en la dirección de potenciales positivos, el electrodo poroso parte desde un estado en el cual está lleno de hidrógeno y los diagramas de impedancia en la región de altas frecuencias se asemejan a la respuesta correspondiente a la de un electrodo plano.

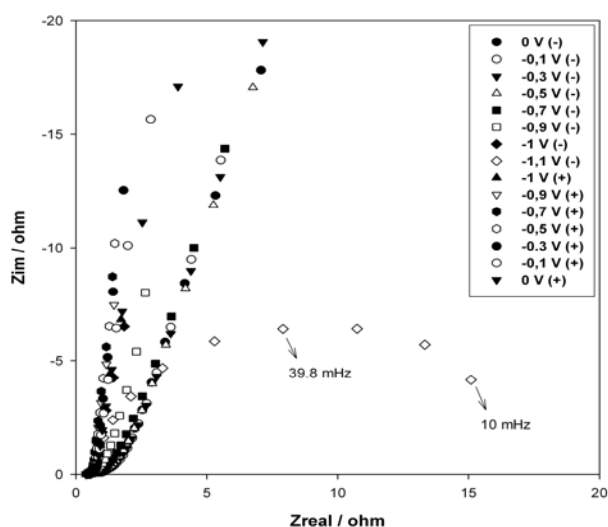


Figura 4. Espectros de impedancia correspondientes a la pastilla de carbono Vulcan[®] y SWNTs activados. En la figura se indican los valores de potencial correspondientes. Se indica también el sentido de los cambios de potencial: (-) sentido negativo y (+) sentido positivo. (Diagramas de Nyquist).

Las diferentes respuestas de impedancia, correspondientes a $E = -1.1$ V, de los electrodos 1) y 2), indican que la impedancia asociada a la reacción de desprendimiento de H_2 es menor en el caso del electrodo con SWNTs activados, en concordancia con los valores de corriente registrados a ese potencial, $I_1 = -0.5$ mA, $I_2 = -3.12$ mA. Este efecto puede deberse a un incremento en el área activa en el electrodo con SWNTs o a un efecto electrocatalítico asociado a la presencia de SWNTs.

Para dilucidar esta cuestión se estimaron valores de áreas interfaciales, (a_r), a partir de la estimación de las capacidades interfaciales calculadas en base a las respuestas de impedancia de ambos electrodos. Se seleccionaron los espectros medidos a $E = -0.3$ V donde la respuesta del sistema es puramente capacitiva. Se calcularon los valores de capacidad a partir de las siguientes ecuaciones:

$$C = \frac{1}{i2\pi f Z_{im}} \quad \text{y} \quad a_r = C / C_{dl}$$

Donde, i (n° imaginario), f (frecuencia) y Z_{im} (parte imaginaria de la impedancia), $C_{dl} = 5 \times 10^{-5}$ F cm^{-2} (valor teórico de la capacidad de la doble capa por unidad de área, dato bibliográfico). Se utilizaron los datos de impedancia medidos a $f < 0.25$ Hz donde la fase es cercana a 90° . Los cálculos reportaron valores de $a_{r1} \approx 3.5 \times 10^3$ cm^2 para el electrodo sin SWNTs y $a_{r2} \approx 2.5 \times 10^4$ cm^2 para el electrodo con SWNTs.

Como puede verse el agregado de SWNTs a los electrodos de carbono Vulcan produce un incremento de un orden en el valor del área interfacial, por lo cual es posible asociar el aumento en la corriente de la REH, en electrodos con SWNTs, al aumento en el valor de área interfacial del electrodo. Esto explica también los menores valores de R_t registrados en los diagramas de impedancia a los potenciales correspondientes a la REH.

5. CONCLUSIONES

El empleo de técnicas electroquímicas, en particular, las curvas galvanostáticas de carga y descarga y la espectroscopia de impedancia electroquímica, ha permitido inferir que se encuentran diferencias y similitudes marcadas de comportamiento para los distintos tipos de electrodos empleados. Los resultados de las curvas de carga y descarga muestran que los SWNTs activados exhiben mejor capacidad de almacenamiento que los SWNTs sin activar y que el carbono Vulcan. Los resultados de las medidas de impedancia electroquímica muestran el comportamiento típico de electrodos porosos y el análisis de los espectros permitió realizar una estimación del área interfacial de ambos electrodos, resultando mayor el área interfacial para el electrodo con SWNTs. Además, la mayor corriente de descarga de hidrógeno asociada al electrodo que contiene los SWNTs podría ser debida sólo a la diferencia en las áreas interfaciales estimadas y no a un efecto catalítico de los SWNTs. Los experimentos adicionales que se encuentran en ejecución aportarán mayores elementos de juicio para establecer fehacientemente los mecanismos de la reacción en estudio y asimismo elaborar el modelo teórico correspondiente.

6. REFERENCIAS

- [1] Dubois R., Perazzo R., Triaca W. E. "Hidrógeno y la energía del futuro". Editado por Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales [ANCEFN] y Academia Nacional de Ingeniería [ANI]. Año 2004.
- [2] Sastri M.V.C. en "Metal Hydrides. Fundamentals and Applications". Cap. 2, pp. 22-46. Editor M.V.C. Sastri. Springer-Verlag, Berlín. Narosa Publishing House. Año 1998.
- [3] Libowitz G. G., Hayes H. F., Gibbs Jr. T. R. P., "The system zirconium-nickel and hydrogen", *J. Phys. Chem.*, **62** (1958) 76-79. ACS Publications. EEUU.
- [4] Reilly J. J., Wiswall, Jr. R. H., "The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Nickel and the Formation of Mg_2NiH_4 ", *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 2254-2257. EEUU.
- [5] Reilly J. J., Wiswall Jr. R. H., "Formation and Properties of Iron Titanium Hydride" *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 218-222. ACS Publications. EEUU.
- [6] Reilly J. J., "Synthesis and properties of useful metal hydrides", en *Hydrides for Energy Storage*, A. F. Andersen y A. J. Maelan, Eds., Pergamon Press (1978) p. 301.
- [7] Van Vucht J.H., Kuijpers F.A., Brunning H.C., "Reversible room temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds". *Philips Research Report*, **25** (1970) 133.
- [8] Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.J., "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", *Nature*, **386**, (1997) 377-379.
- [9] Nützenadel C., Zuttel A., Chartouni D., Schlaphach L., "Electrochemical Storage of Hydrogen in Nanotube Materials", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 1, (1999) 30-32.
- [10] Zhang H., Fu X., Chen Y., Yi S., Li S., Zhu Y., Wang L. "The electrochemical hydrogen storage of multi-walled carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition using a lanthanum nickel hydrogen storage alloy as catalyst", *Physica B* **352** (2004) 66-72.
- [11] "Standard Potentials in Aqueous Solutions", IUPAC, editores A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan. M. Dekker, Inc., New York.
- [12] Rajalakshmi N., Dhathatreyan K. S., Govindaraj A., Satishkuman B. C., "Electrochemical investigation of single-walled carbon nanotubes for hydrogen storage", *Electrochim. Acta*, **45**, (2000) 4511-4515. Elsevier.
- [13] Gao X. P., Lan Y., Pan G. L., Wu F., Qu J. Q., Song D. Y., Shen P. W., "Electrochemical Hydrogen Storage by Carbon Nanotubes Decorated with Metallic Nickel". *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, 10 (2001) A173-A175. EEUU.
- [14] Quin X., Gao X.P., Liu H., Yuan H.T., Yan D.Y., Gong W.L., Song D.Y., "Electrochemical Hydrogen Storage of Multiwalled Carbon Nanotubes", *Electrochem. Solid State Lett.*, **3** (2000), 532-535. The Electrochemical Society. EEUU:
- [15] Lasia A., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. Modern Aspects of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. Bockris, and R. E. White, Editores, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 32, 143-248.
- [16] De Levie R., "On porous electrodes in electrolyte solutions", *Electrochim. Acta.*, **8**, 1963, 751-780. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland.
- [17] De Levie R., "On porous electrodes in electrolyte solutions-iv", *Electrochim. Acta.*, **9**, 1964, 1231-1245. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland.
- [18] De Levie R., "The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements", *Electrochim. Acta*, **10**, 1965, 113-130. Pergamon Press.
- [19] De Levie R., Vogt A., "On the electrochemical response of rough electrodes. Part I. The current transient following a voltage step in the absence of faradaic processes", *J. Electroanal. Chem.*, **278** (1990) 25-34. Elsevier Sequoia S.A., Lausanne.
- [20] De Levie R., Vogt A., "On the electrochemical response of rough electrodes. Part II. The transient response in the presence of slow faradaic processes", *J. Electroanal. Chem.*, **281** (1990) 23-28. Elsevier Sequoia S.A., Lausanne - Printed in The Netherlands.