

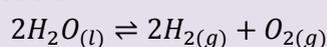
Divulgación

¿Por qué el H₂ es el combustible del futuro?

Es un hecho ampliamente conocido que en la combustión de combustibles fósiles se eliminan a la atmósfera grandes cantidades de CO₂, uno de los gases responsables del efecto invernadero y por consiguiente del calentamiento global. Un combustible alternativo que no produce emisiones nocivas al medio ambiente es el H₂. Aquí les contamos el estado del arte en la implementación del H₂ como combustible de uso vehicular, escribimos sobre cómo almacenar el gas en estado sólido para que sea seguro y cuáles son los requisitos de los materiales absorbentes para que sean tecnológicamente aplicables. En nuestros estudios se empleó la herramienta teórica para el diseño y prueba de nuevos materiales nano-estructurados para almacenamiento, la cual nos permitió evaluar la presencia de interferentes que dificultaban el proceso. Finalmente le ponemos una mirada local a la implementación en nuestro país.

Por **Mariana I. Rojas**
mrojas@fcq.unc.edu.ar

El hidrógeno resulta ser una excelente alternativa a los combustibles fósiles, reduciendo las emisiones de CO₂ a la atmósfera, las cuales son responsable del efecto invernadero y por consiguiente el calentamiento global [1]. El hidrógeno como elemento es abundante en nuestro planeta y su combustión en presencia de O₂ produce agua y calor. Se puede obtener en forma limpia a través de la electrólisis del agua, para lo cual se emplean dos electrodos conectados a una fuente de alimentación eléctrica de corriente continua, sumergidos en una disolución electrolítica. Allí ocurre la siguiente reacción de redox:



Esta reacción es termodinámicamente desfavorable con un $\Delta G = 237 \text{ KJ/mol}$, por lo cual es necesario aplicar una fuerza impulsora para que la reacción tenga lugar. La cinética de la reacción es también una limitación importante, para lo cual los electrodos deben catalizar adecuadamente todas las etapas involucradas. Como fuerza impulsora se emplea la corriente eléctrica, la cual idealmente debería provenir de una fuente limpia de producción como solar, eólica, hidroeléctrica, para ser consistentes con el propósito ambiental que se persigue.

El consumo de combustible de los autos que se venden en Argentina es variado, pero podemos tomar como ejemplo el Fiat Punto 1.4 naftero con motor de combustión interna (MCI). Este auto recorre 100 Km en ruta con 9,60 litros y en ciudad con 10,80 litros, dispone de un tanque con capacidad para 48 litros lo que le da una autonomía de 500 Km en ruta y 444 Km en ciudad [3]. Los motores de combustión interna (MCI) son ineficientes, ya que en la transformación de la energía química a mecánica se quema el combustible en el cilindro (cámara de combustión) y sólo el 25% se emplea para mover el motor mientras que el resto se disipa como calor.

Actualmente, hay marcas que desarrollaron autos con celda de combustible (FC, de Fuel Cells en inglés), esta nueva tecnología poseen una mayor eficacia, del 60-75% en el uso de combustibles, ya que esta tecnología no están limitada por el ciclo de Carnot. Esto resulta sumamente importante a la hora de pensar en autos propulsados por H₂ ya que reduce los requerimientos de almacenamiento de combustible. Es así que para una autonomía de 500 Km, un auto de tamaño medio, requiere 8 Kg de H₂ si posee un motor MCI, o 4 kg si tiene un motor FC, para la misma autonomía. Actualmente, Hyundai presentó el Tucson FC que tiene una autonomía de 426 Km, el cual almacena H₂ a alta presión dentro de un cilindro (300 – 700 bar), con un llenado de 10 min [4].

Después de la catástrofe del dirigible alemán Hindenburg en 1937 (aun cuando los orígenes del accidente no estén del todo aclarados) resulta inquietante pensar en transportar en el auto un

cilindro cargado con hidrógeno a alta presión. Una opción más segura, consiste en almacenar el gas en estado sólido, para lo cual el tanque sería un recipiente cerrado, relleno con un material absorbente, que permita numerosos ciclos de adsorción/desorción de H_2 . El Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) sugiere que estos materiales deben cumplir ciertos requisitos para ser adecuados para el almacenamiento. Deben almacenar una densidad gravimétrica de 6 % de H_2 , permitiendo numerosos procesos de adsorción/desorción dentro de un rango de temperatura de 40 a 60 °C y un cargado a presiones moderadas de 5 - 12 bar, en tiempos que van de 3 a 5 minutos [2]. Esto significaría que para almacenar 4 Kg de hidrógeno en el tanque, este pesaría unos 67 Kg. Esto parece una capacidad de almacenamiento impresionante.

Los compuestos carbonosos se presentan como buenos candidatos para el almacenamiento de gases, ya que son livianos y poseen gran área superficial, pero es indispensable mejorar la performance de almacenamiento de estos materiales para que sean tecnológicamente aplicables. En el año 2005, T. Yildirim [5] propuso el empleo de materiales carbonosos híbridos decorados con metales. En su trabajo Yildirim sugiere decorar nanotubos de carbono con titanio. En su artículo explicaba que el almacenamiento en estos materiales sería del 8% de H_2 . Este trabajo parecía haber resuelto el problema del almacenamiento de H_2 , estos materiales impulsaron más de una década de investigaciones teóricas/experimentales pero existía una discrepancia entre las predicciones teóricas y las mediciones experimentales. Los experimentos no lograban almacenamientos significativamente mejores, no lograban reproducir lo predicho por los cálculos teóricos.

Lo primero que hicimos en nuestros trabajos computacionales, fue reproducir los resultados obtenidos por Yildirim [5]. Si bien el modelado teórico es una herramienta poderosa para obtener información a nivel microscópico pero aun cuando los resultados sean halagadores, es saludable un análisis minucioso del sistema y sus aproximaciones. Yildirim en su trabajo, no tuvo en cuenta la presencia de otros componentes presentes en el aire. La parte original de nuestro trabajo fue realizar un modelado realista del sistema, teniendo en cuenta que aún en condiciones de ultra-alto-vacío quedan trazas de O_2 presentes en fase gaseosa. Particularmente, el O_2 se es muy reactivo con los metales. En el caso de los decorados de titanio, el O_2 se adsorbe disociativamente oxidando el decorado a TiO_2 [6]. Los decorados de TiO_2 seguían enlazados químicamente al material carbonoso, pero su capacidad de almacenamiento era significativamente menor. Dos años después de publicado nuestro trabajo [6], Felten et al [7] realizaron medidas de Espectroscopia de Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) de decorados de Ti depositados sobre nanotubos de carbono en condiciones de ultra alto vacío (10^{-9} bar), y observaron que los decorados se encontraban oxidados y aun mejorando las condiciones de vacío el decorado era TiO_2 y no Ti.

Estudiamos luego numerosos decorados metálicos y en todos los casos el O_2 resultaba ser un fuerte interferente que oxidaba el decorado o que bloqueaba el sitio de adsorción, ver Figura 1 A). En el caso del bloqueo de los sitios por el O_2 , este se enlaza químicamente al decorado metálico [8-12]. Estos descubrimientos se publicaron en nuestro trabajo titulado: "¿Es posible almacenar hidrógeno en materiales carbonosos dopados con metales en las condiciones encontradas en la tierra?" [10]. Demostramos que para almacenar H_2 absorbido en materiales híbridos con decorado de Pt, es necesario realizar un ultra-alto-vacío (10^{-9} bar), para eliminar la competencia del O_2 , pero esto resulta poco práctico para implementar en estaciones de servicio.

Las moléculas de H_2 y O_2 tienen diferentes tamaños, esa propiedad se puede emplear para limitar o restringir el acceso del O_2 , desfavoreciendo su adsorción, eliminando o minimizando la competencia por los sitios de adsorción. La estrategia aquí consiste en diseñar un material poroso con un tamaño de poro óptimo que restrinja el acceso de las moléculas de O_2 . En estos estudios se simuló grafitos expandidos con diferentes tamaños de poros (distancia inter-planar). Se encontró que el tamaño de poro óptimo es de 6,5 Å, siendo la capacidad de almacenamiento de H_2 del 2 % con presiones de carga de 300 bar. Para ese mismo tamaño de poro si le aplicamos una presión de O_2 de 50 bar se almacena un 30 % de O_2 . Esto muestra que el O_2 en ese tamaño de poro óptimo también se absorbe. Si tenemos en cuenta que en el proceso de carga hay trazas de O_2 podemos analizar la interferencia y el envenenamiento del material con los sucesivos ciclos de carga/descarga.

Teniendo en cuenta la adsorción competitiva de los gases, para el grafito expandido con tamaño de poro óptimo (6,5 Å) aplicando H₂ de 99,9 % de pureza el cual contiene 0,1% de O₂, se observa que luego de 50 ciclos de carga/descarga se produce un bloqueo del 10 % de los sitios activos del material y luego de 700 ciclos el material ya no absorbe más H₂ [11-12].

Otro material carbonoso poroso con diseño de tamaño de poro óptimo, que se puede sintetizar en el laboratorio, es el óxido de grafito reducido (GOH) decorado con níquel, ver Figura 1 B). Kim y Park [13], sintetizaron este material a partir de copos de grafito, aplicando un tratamiento ácido, seguido de la deposición de nano-partículas metálicas. Este material carbonoso híbrido presenta una capacidad de almacenamiento de H₂ de 4,48 %. Para este material estudiamos también el almacenamiento de H₂ y el efecto interferente de O₂ [14]. El tamaño del poro (distancia interplanar) del GOH depende el grado de oxidación del material. El grado de oxidación se puede referir según el cociente O/C, que es un indicativo de la cantidad de grupos hidroxilos presentes en la muestra. En nuestros estudios consideramos GOH con cocientes O/C de 0,09; 0,19; 0,28; 0,38. Para estos materiales la energía de adsorción de H₂ está dentro del rango de -0,2 a -0,5 eV/molécula, de acuerdo con lo sugerido por la DOE para un almacenamiento eficiente. De los cuatro GOHs, el mejor resultó ser el de menor grado de oxidación (O/C = 0,09), ya que presenta el poro con mayor espacio vacío, con una energía de adsorción de H₂ de -0,52 eV/molécula. Por otra parte, la energía de adsorción del O₂ es de -0,26 eV/molécula. De este modo, en este material se favorecería la adsorción de H₂ sin interferencia de O₂ [14]. Además, el GOH es un material de bajo costo de producción, adecuado para el almacenamiento de H₂. Por otra parte, se logró con éxito la síntesis del material a partir de copos de grafito Figura 1 C) [14-17], luego se le aplicaron los tratamientos para oxidar y decorar. En la imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) se observa que el grafito oxidado presenta un mayor espaciado interplanar Figura 1 D). Lamentablemente hasta el momento no hemos podido medir el almacenamiento de H₂ en ningún laboratorio del país.

Para terminar, recordemos que Argentina es un país extenso con un relieve variado y numerosos recursos renovables, que se pueden emplear en la producción de energía eléctrica renovable como: eólica, solar y biomasa [12,19-20]. Sin ir más lejos, en nuestra provincia, en el departamento de Río Cuarto, Sigal et al [19-20] estudiaron el potencial eólico de la región, encontrando excelentes vientos para la instalación allí de un parque eólico [19-20] (Figura 2). Con esa electricidad limpia, es posible producir el H₂ por electrólisis. Además se precisa desarrollar la infraestructura para la distribución del gas, el desarrollo tecnológico de los autos para equiparlos con FC y el almacenamiento seguro de H₂ en GOH. Desde la perspectiva regional, Córdoba es una provincia agrícola, produce el 90% del maní del país [18] y los desechos, las cáscaras de maní, se pueden calcinar para obtener el material carbonoso (la materia prima) para producir el GOH. Si bien para la implementación del H₂ como combustible aún falta mucho desarrollo, sobran recursos para ello, por lo cual se debería intentar el desafío para los próximos años.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento de CONICET y SeCyT-UNC. Además quiero agradecer muy especialmente al Dr. Ezequiel P.M. Leiva con compartí estos años de investigación enfrentando el desafío de resolver el problema del almacenamiento seguro de H₂.

Bibliografía

- [1] M.E. Mann, "Earth Will Cross the Climate Danger Threshold by 2036" (2014)
<https://www.scientificamerican.com/article/earth-will-cross-the-climate-danger-threshold-by-2036/>
- [2] https://energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/fcto_myrrd_table_onboard_h2_storage_systems_doe_targets_ldv_1.pdf
- [3] http://www.cars.com.ar/ficha_tecnica/179/flat-punto-14-nafta
- [4] <https://www.hyundaiusa.com/tucsonfuelcell/index.aspx>
- [5] T. Yildirim and S. Ciraci, "Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium", *Physical Review Letters* **94** 175501 (2005).
- [6] M.I. Rojas, E.P.M. Leiva, "Density Functional Theory study of a graphene sheet modified with titanium in contact with different adsorbates", *Physical Review B* **76** (15) 155415 (2007).
- [7] A. Felten, I. Suarez-Martinez, X. Ke, G. Van Tendeloo, J. Ghijsen, J.J. Pireaux, W. Drube, C. Bittencourt and C.P. Ewels, "The Interface between Titanium and Carbon Nanotubes", *ChemPhysChem* **10** 1799-1804 (2009).
- [8] A. Sigal, M.I. Rojas, E.P.M. Leiva "Interferents for hydrogen storage on graphene sheet decorated with nickel: A DFT study", *International Journal of Hydrogen Energy* **36** 3537-3546 (2011).
- [9] A. Sigal, R. Rodriguez, M.I. Rojas, E.P.M. Leiva, "Interferencia del oxígeno en el almacenamiento de hidrógeno sobre grafeno decorado con metales", *Actas HYFUSEN 2011*. ISBN: 978-987-1323-23-4
- [10] A. Sigal, M.I. Rojas, E.P.M. Leiva, "Is Hydrogen Storage Possible in Metal-Doped Graphite 2D Systems in Conditions Found on Earth?" *Physical Review Letters* **107** 158701 (2011).
- [11] A. Sigal, M. Villarreal, M.I. Rojas, E.P.M. Leiva, "A new model for the prediction of oxygen interference in hydrogen storage systems", *International Journal of Hydrogen Energy* **39** 5899-5905 (2014).
- [12] Tesis doctoral – Doctor Agustín Sigal. Título: "Abriendo los cuellos de botella de la Economía del Hidrógeno: Estudios de Almacenamiento y Factibilidad".
- [13] B.J. Kim, S.J. Park, "Optimization of the pore structure of nickel/graphite hybrid materials for hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy* **36** 648-653 (2011).
- [14] C.B. Robledo, M.I. Rojas, O. Cámara, E.P.M. Leiva, "First-Principles Studies Concerning Optimization of Hydrogen Storage in Nanoporous Reduced Graphite Oxide", *International Journal of Hydrogen Energy*, **39** 4396-4403 (2014).
- [15] "Materiales para Almacenamiento de Hidrógeno: Estudio Teórico de Óxido de Grafito Reducido"
 C.B. Robledo, M.I. Rojas, O. Cámara, E.P.M. Leiva, *Memorias del 13er SAM-CONAMET. Materiales Nanoestructurados* **T14C.53**, (2013) pág. 1-5. ISBN: 978-950-579-276-4
- [16] Tesina de Grado - Lic. en Química Carla Robledo. Título: "Potencial de materiales nanohíbridos en el almacenamiento de hidrógeno" (2011).
- [17] Tesis doctoral – Doctora Carla B. Robledo. Título: "Desarrollo de materiales nanohíbridos para empleo como vectores de energía limpia: Almacenamiento de hidrógeno y baterías de ión-litio" Facultad de Ciencias Químicas, UNC (2016).
- [18] <http://intainforma.inta.gov.ar/?p=37478>
- [19] A. Sigal, E.P.M. Leiva, C.R. Rodríguez, "Assessment of the potential for hydrogen production from renewable resources in Argentina", *International Journal of Hydrogen Energy* **39** 8204-8214 (2014).
- [20] A. Sigal, M. Cioccale, C.R. Rodríguez, E.P.M. Leiva, "Study of the natural resource and economic feasibility of the production and delivery of wind hydrogen in the province of Córdoba, Argentina", *International Journal of Hydrogen Energy* **40** 4413-4425 (2015).

EQUIPO: Dr. Ezequiel P.M. Leiva; Dra. Mariana I. Rojas; Dr. Marcos A. Villarreal; Dr. Agustín Sigal; Carla B. Robledo, E.V. Pannunzio Miner, docentes de la Facultad de Ciencias Químicas de la UNC.

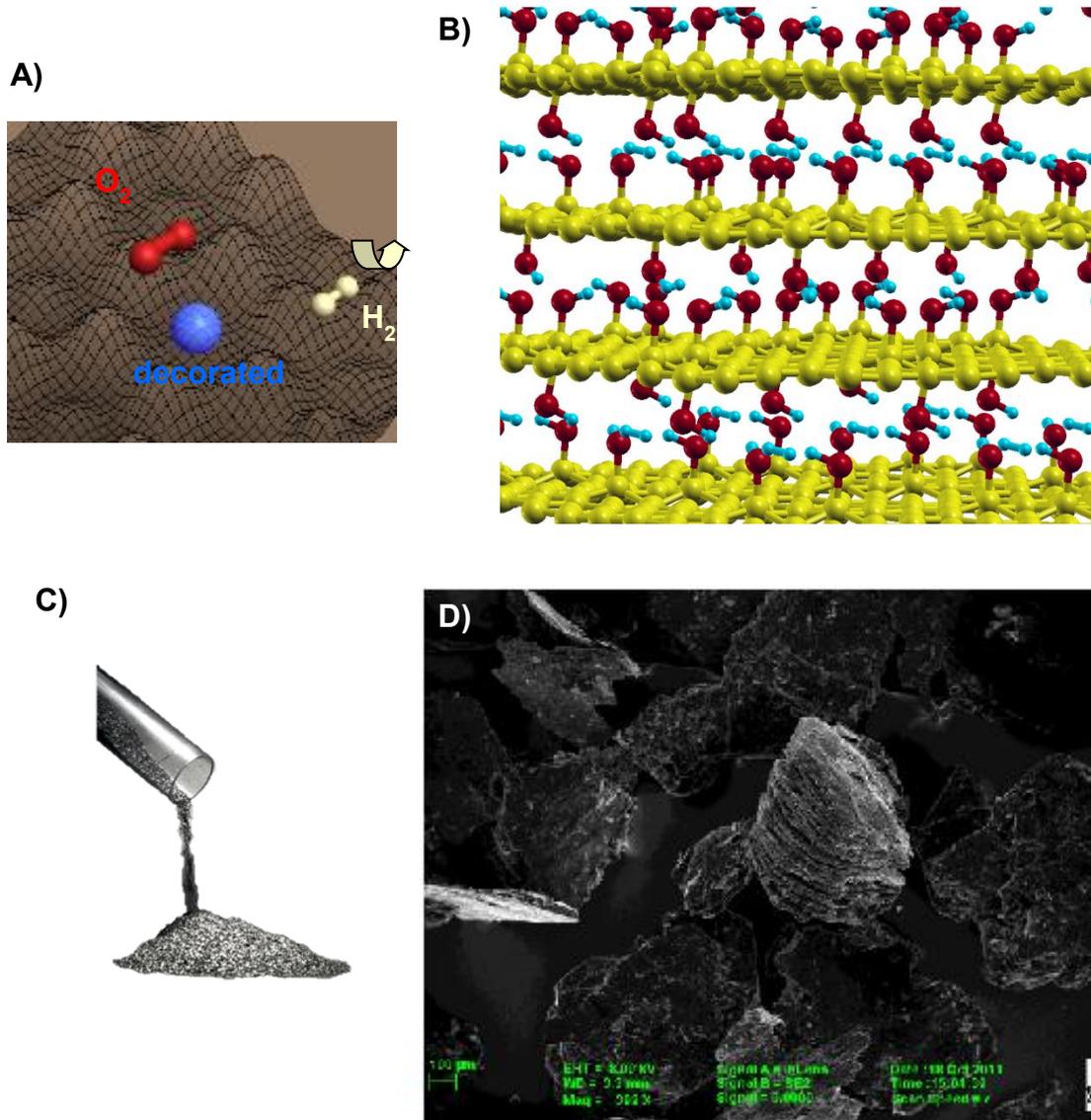


Figura 1: A) Interferencia entre el O₂ y el H₂ en materiales carbonosos híbridos. B) Óxido de grafito reducido. C) Cópos de grafito. D) Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los cópos de grafito luego del tratamiento ácido.



Figura 2: Izq.) Imagen de electro-generadores para la obtención de energía eléctrica a partir del viento. Der.) Cáscaras de maní.