

---

## 1. Antecedentes

### 1.1 Estructuras mesoporosas tipo SBA

En los últimos años se ha visto un gran avance en la síntesis y la aplicación de materiales mesoporosos, junto con la MCM-41, la SBA-15 y SBA-16 mesoporosas, son los materiales mesoporosos más investigados. Las siguientes propiedades contribuyeron a la fuerte popularidad de los materiales mesoporosos tipo SBA:

- (i) Pueden ser reproducibles y fácilmente preparados con un gran rango de temperatura (35 – 130 °C) usando tetraetil ortosilicato o un silicato de sodio más barato.
- (ii) Presentan rangos de tamaños de poro controlables de 5 a 30 nm.
- (iii) Tienen un espesor de pared de poro (2 – 6nm.), que está a la cabeza en cuanto a mejorar estabilidad térmica e hidrotérmica.
- (iv) Pueden exhibir una gran variedad de morfologías dependiendo de las condiciones de síntesis.

#### 1.1.1 Materiales mesoporosos tipo SBA-15

La SBA-15 muestra significativamente mayor estabilidad bajo varias condiciones (vapor y altas temperaturas) comparada con la MCM-41. En tanto es frecuentemente usada para la síntesis de materiales avanzados.

La SBA-15 a diferencia de la MCM-41 contiene microporos dentro de las paredes de los mesoporos primarios, formando una red de poros conectados en 3D con conexión entre mesoporos [1-3]. Primero, incrementando la microporosidad crece la estabilidad hidrotérmica en vapor de agua [4]. Es más, microporos en la SBA-15 son aparentemente críticos para preparar nanoestructuras ordenadas, como réplicas de carbón y platino [5, 6]. La porosidad de las paredes puede también promover transporte molecular en catálisis y adsorción.

La preparación de la SBA-15 incluye cuatro pasos principales: (1) Síntesis del nanocomposito silica-polímero orgánico usando una fuente de silicio (por ejemplo tetraetil ortosilicato, TEOS) y copolímeros en tribloque anfifílicos como agentes directores de estructura, (2) Añejar el composito a temperatura elevada, (3) Filtración (y opcionalmente lavado) para obtener el sólido y (4) remover el copolímero por extracción y/o calcinación [7,8]

Muchos estudios indican que la relación de micro a mesoporos depende de estos parámetros de síntesis de la SBA-15:

- Fuente de silicio [3,9,15] y la longitud del bloque EOn [10].
- Relación silicio/agente estructurante [9-11].
- Periodo de añejamiento y nivel de temperatura [4, 11-16, 18].
- pH de la mezcla [3, 17].
- Presencia de sales inorgánicas [4].

### 1.1.2 Materiales mesoporos tipo SBA-16

Después del descubrimiento de las silicas mesoporosas ordenadas estructuradas por surfactantes [19,20] el área de los materiales mesoporosos ordenados (MMO) se ha incrementado enormemente. Un avance significativo en esta área fue la síntesis de una nueva clase de MMO preparados usando agentes estructurantes de copolímeros en bloque no iónicos económicos y amigables con el ambiente, que permitieron materiales con tamaños grandes de poro, alta capacidad de adsorción y gran estabilidad térmica e hidrotérmica [21,22]. Entre los materiales mesoporosos ordenados, los de arreglo de tipo de canales (SBA-15) y tipo de caja (SBA-16 y FDU-1) [21-30], los materiales de tipo caja se hacen más y más interesantes debido a su fascinante estructura de mesoporos en 3 dimensiones, la cual facilita la transferencia de masa y son menos susceptibles al bloqueo de poro. Estos rasgos los hacen más atractivos para adsorción, catálisis y separación así como para inmovilización de biomoléculas y catalizadores.

En particular, se han hecho muchas publicaciones de la síntesis [23-27,30] y caracterización [28,29,31] de la SBA-16, la cual se puede preparar usando el

copolímero en tribloque Pluronic F127 comercialmente disponible, poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno),  $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ , como agente estructurante. La SBA-16 es un material mesoporoso ordenado cubico en forma de caja con simetría  $Im\bar{3}m$  (body-centered cubic) [28] en el cual cada caja está conectada con una caja vecina por ocho pequeñas aberturas para formar un sistema multidireccional de red de mesoporos.

A la fecha los materiales de SBA-16 [23-27,30] han sido mayormente sintetizados empleando Pluronic F127, sin embargo, hay unos pocos reportes con el uso de mezclas de copolímeros P123 y F127 así como Pluronic F108 [27] inclusive surfactantes oligomericos [25] que dirigen a tamaños de poro pequeño. Además, algunos resultados interesantes fueron logrados cuando la síntesis fue llevada a cabo variando la concentración de silicio en un rango de 0.75 a 1.2 en la composición final del gel [24]. Es más, recientes estudios [24] han demostrado que la SBA-16 puede ser preparada incluso después de una hora de agitación bajo condiciones altamente ácidas; Sin embargo, el artículo no provee información sobre ningún paso de tratamiento hidrotérmico. Li et al [30b] mostraron que el uso de una mezcla de agente estructurante constituida de copolímero Plurionic F127 y el surfactante anionico Dodecil-sulfonato de sodio (DSS), permitian muestras de SBA-16 con mesoporos más pequeños y permitiendo alguna posibilidad de controlar la microporosidad en estos materiales variando la proporción de DSS/F127. Una aproximación análoga fue usada por Mesa et al [30c] quienes en vez de DSS usaron Bromuro de Cetil-trimetil-amonio (BrCTMA) como co-surfactante. Sin embargo, Kleitz et al [30d] fueron capaces de obtener la SBA-16 mesoestructurada sobre un amplio rango de composiciones de TEOS y Pluronic F127 a bajas concentraciones de acidez usando n-butanol como aditivo orgánico.

En muchos casos, existen recetas que permitieron SBA-16 con tamaños de poro relativamente pequeños y volúmenes de poro bastante bajos. No hay evidencia clara de cómo mejorar estos parámetros, especialmente el volumen de poro. En contraste, otros materiales cúbicos como el FDU-1 [22] pueden resistir temperaturas relativamente altas sin aparente reducción o colapso de la estructura, mientras que la SBA-16 sintetizada no puede resistir bien altas temperaturas de calcinación, por lo tanto es de vital importancia

el controlar la remoción del agente estructurante de la estructura usando un procedimiento convencional de calcinación.

Hay muchas maneras para remover el agente estructurante de los nanomateriales sintetizados, por extracción convencional con solventes [32] ó calcinación [33]. Sin embargo, estos métodos no son suficientes para lograr la estructura de poro deseada debido al residuo significativo de agente estructurante en el caso de la extracción y una reducción considerable de la estructura causada por la calcinación. Nuevos procedimientos incluyendo digestión con microonda [34,35], fotocalcinación [36] así como extracción con fluido supercritico [37] fueron aplicados y resultaron benéficos para algunos materiales mesoporosos ordenados. La remoción en dos pasos del Pluronic P123 fue propuesta por Schuth et al [38-40] y otros investigadores [41,42]. Este procedimiento involucra un tratamiento inicial de las muestras con una solución de ácido sulfúrico al 30-60% en peso seguido de una calcinación a menor temperatura (200 °C ó mayor).

Rafal M. Grudzien et al. [43] demostraron un método simple y efectivo para remover el agente estructurante en tribloque Pluronic F127 de la SBA-16 preparada en presencia de Cloruro de sodio a baja concentración de acidez, combinando extracción y calcinación con temperatura controlada. Similarmente al método propuesto para la remoción del agente estructurante polimérico de mesoestructuras tipo canales como la SBA-15 [38-40] esta aproximación involucra dos pasos pero la diferencia con el anterior procedimiento está en usar una extracción rápida con HCl/EtOH seguida de una calcinación en flujo de aire a 350 °C. El común de ambos procedimientos es usar una temperatura de calcinación, mucho menor a 540 °C, que es la temperatura común usada en la remoción de agente estructurante de materiales mesoporosos ordenados de silicio. Este método propuesto permite materiales tipo caja con simetría tipo  $Im3m$  con valores mucho mayores de área superficial BET, parámetros unitarios de celda, tamaño de mesoporo y volumen total de poro, que los reportados para SBA-16 usando otros métodos de remoción de agente estructurante.

### 1.2 Nanotubos de Carbono

#### 1.2.1 Definición y Estructura

**Nanotubos:** Son estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden del nanómetro. Existen nanotubos de muchos materiales, tales como silicio o nitruro de boro pero, generalmente, el término se aplica a los nanotubos de carbono.

**Los nanotubos de carbono** son la más importante aplicación de la investigación de los fulleneros (fuleneros, nombre con el que se designa al grupo de compuestos del carbono más estables tras el diamante y el grafito)

Los nanotubos de carbono (CNTs) están constituidos por redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas, formando tubos de carbono nanométricos con una serie de propiedades fascinantes que fundamentan el interés que han despertado en numerosas aplicaciones tecnológicas. Son sistemas ligeros, huecos y porosos que tienen alta resistencia mecánica, y por tanto, interesantes para el reforzamiento estructural de materiales y formación de compuestos de bajo peso, alta resistencia a la tracción y enorme elasticidad.

Son unos materiales formados únicamente por carbono, donde la unidad básica es un plano grafitico enrollado que forma un cilindro, formando unos tubos cuyo diámetro es del orden de algunos nanómetros [44].

#### 1.2.2 Clasificación

**Monocapa:** *Single-walled nanotubes* (SWNT).- Como su nombre indica están formados por una sola capa de grafito la cual está dispuesta en forma cilíndrica.

Los nanotubos monocapa son una de las variedades de tubo más importantes ya que tienen determinadas propiedades eléctricas que no comparten con el resto de tipos de nanotubo. Estas propiedades eléctricas de conducción han permitido la creación de

interesantes aplicaciones a nivel de electrónica molecular, como la creación de transistores y puertas lógicas a nivel intermolecular.

La estructura SWNT puede ser desarrollada enrollando una capa de grafito con un grosor de 1 solo átomo de carbono. Esta lámina se denomina *graphene* y se expresa por un par de índices “**n,m**” que forman el "vector *chiral*". “**n**” y “**m**” determinan la disposición de los átomos de carbono sobre la lámina. Dependiendo de estos valores, nos encontraremos con diferentes tipos de nanotubos:

- Zigzag Si  $m=0$ .
- Armchair (brazo de silla) Si  $n = m$ .
- Chiral En cualquier otro caso.

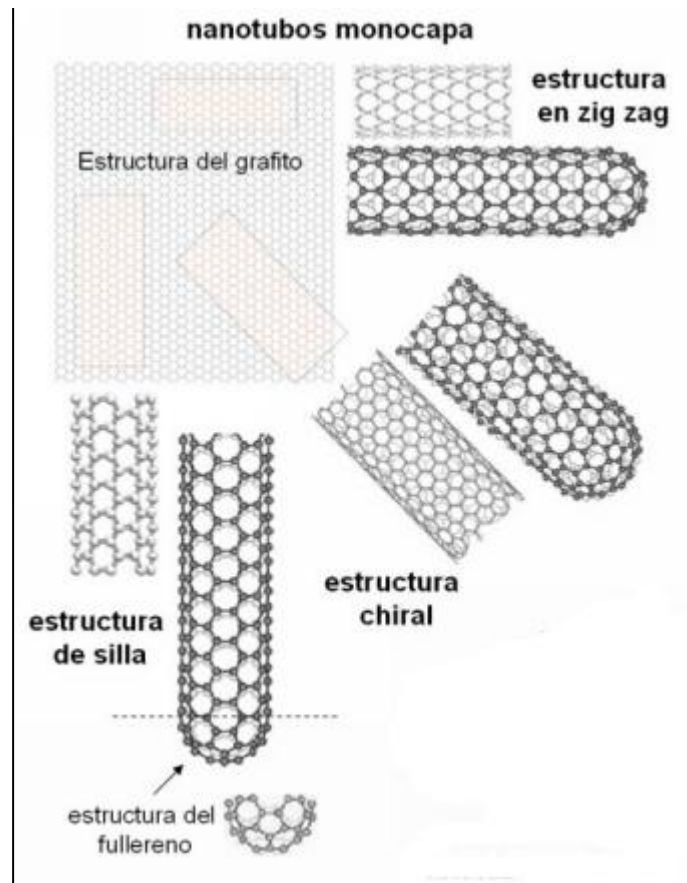


Figura 1.1. Disposiciones del vector chiral en lámina de grafito al momento de formar un nanotubo.

**Multicapa:** *Multi-walled nanotubes* (MWNT).- Están formados por varias capas de carbono, su descripción se torna más compleja y se recurren a distintos modelos para su explicación

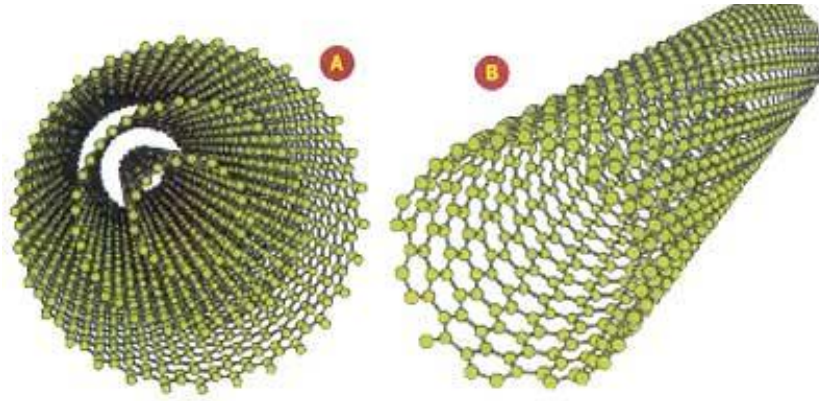


Figura 1.2. Nanotubos multicapa A) modelo muñeca Rusa B) modelo pergamino

- Modelo de la “muñeca Rusa”: tubos concéntricos metidos uno dentro de otro- (un ejemplo muy utilizado es compararlos con las típicas muñecas rusas)
- Modelo del "Pergamino": Una única capa de grafito toma una estructura análoga a la de de pergamino o periódico enrollado.

**Bicapa:** Double-walled carbon nanotubes (DWNT).- Es un tipo de nanotubos multicapa muy importante ya que comparte muchas de las propiedades de los nanotubos monocapa aumentando significativamente su resistencia química

**Fulerita:** *Fullerite*.- Son la manifestación sólida de los fulerenos, que en el caso de los nanotubos da lugar a la clasificación específica en:

**Nanotubos Monocapa polimerizados:** *Polymerized single-walled nanotubes* (P-SWNT).- Tienen una dureza cercana a la del diamante.

**Toro:** Dentro de esta clasificación entran los nanotubos que se disponen en forma de toro (es decir, formando una circunferencia)

“**Nanobud**”: Resulta de la unión de un nanotubo con un fullereno y tendría una estructura similar a la obtenida al fusionar una esfera con un cilindro.

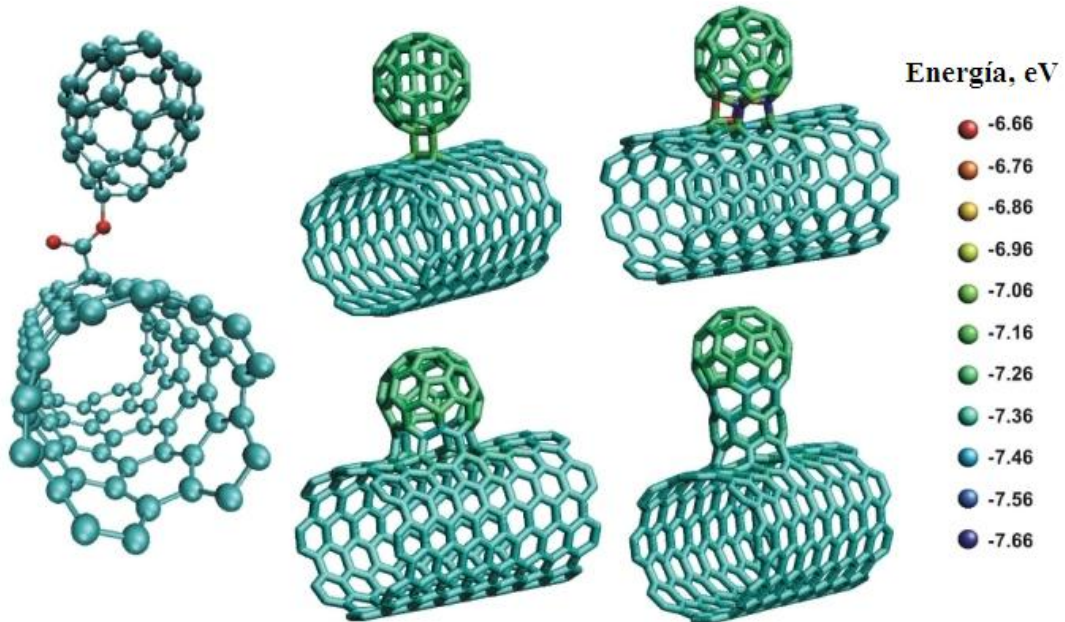


Figura 1.3. Distintos tipos de unión de fullereno y nanotubo de carbono y sus energías de enlace.

### 1.2.3 Propiedades

1. Elevada relación radio/longitud que permite un mejor control de las propiedades unidireccionales de los materiales resultantes;
2. Electrónicamente pueden comportarse como metálico, semimetálico o aislante dependiendo de su diámetro y helicidad. Se ha demostrado su comportamiento electrónico-cuántico monodimensional. Recientes estudios sugieren que podrían ser utilizados en pantallas planas por su buena capacidad como emisores de electrones.
3. Elevada fuerza mecánica. Se ha comprobado que tienen mayor resistencia mecánica y mayor flexibilidad que las fibras de carbono.
4. Sus propiedades pueden modificarse encapsulando metales en su interior llegándose a obtener nanocables eléctricos o magnéticos, o bien gases, pudiendo



ser utilizados para el almacenamiento de hidrógeno o como sistema de separación de gases.

### 1.2.3.1 Tenacidad

Los nanotubos son ahora mismo los elementos con mayor resistencia física encontrados sobre la tierra, en términos de elasticidad, consecuencia del tipo de enlaces covalentes entre los carbonos del nanotubo

Los nanotubos de carbono son las fibras más fuertes que se conocen. Un solo nanotubo perfecto es de 10 a 100 veces más fuerte que el acero.

Por encima de una tensión muy elevada, los nanotubos sufren una deformación plástica, lo que quiere decir que es una deformación permanente

### 1.2.3.2 Cinética:

Los nanotubos multicapa, si se encuentran anidados de forma precisa, pueden desplazarse unos dentro de otros sin apenas fricción. Esta propiedad tiene grandes aplicaciones en la nanotecnología molecular (colocar en el sitio justo cada átomo)

### 1.2.3.3 Propiedades Eléctricas:

Podemos determinar la naturaleza eléctrica de los nanotubos fijándonos en sus valores  $(n,m)$

- Carácter metálico: Aparte de todo nanotubo del tipo armchair ( $n=m$ ), Si  $n - m$  es un múltiplo de 3, entonces es un nanotubo metálico
- Carácter de semiconductor: Todos los demás.

En teoría los nanotubos metálicos pueden tener una capacidad eléctrica 1000 veces mayor que la de metales como la plata o el cobre.

### 1.2.3.4 Propiedades Térmicas:

Todos los nanotubos son buenos conductores térmicos, poseyendo una propiedad especial llamada "**conducción balística**". Se predice que los nanotubos podrán transmitir alrededor de 20 veces más calor que metales como el cobre.

### 1.2.3.5 Transporte unidimensional

Debido a sus nanodimensiones, el transporte de los electrones en un nanotubo de carbono se producirá de forma cuántica y los electrones sólo se podrán propagar a través del eje del nanotubo. Debido a esta propiedad de transporte especial se suele referirse a los nanotubos de carbono como unidimensionales.

### 1.2.3.6 Defectos:

Como cualquier material, los nanotubos de carbono pueden tener defectos en su composición que pueden variar en mayor o medida sus propiedades. Por ejemplo:

- Vacíos atómicos. La inexistencia de átomos en lugares que debían ocupar puede generar un gran descenso en la tenacidad de los nanotubos.
- Piedra de Gales: (*Stone Wales*) Se crea una disposición especial de átomos de carbono en forma de par heptágono-pentágono (en vez de los habituales hexágonos). Este aparente pequeño cambio puede producir grandes cambios en la tensión de los nanotubos, debido a que su estructura es muy pequeña y un pequeño cambio en la cadena de átomos tiene como consecuencia grandes efectos en toda la cadena.

Las propiedades eléctricas también se pueden ver afectadas por la presencia de defectos que suelen producir una disminución de la conductividad del nanotubo aunque también se pueden encontrar efectos de tipo magnético. Las propiedades térmicas se ven fuertemente afectadas por los defectos.

## Capítulo 1: Antecedentes

Tabla 1.1 Propiedades de nanotubos de carbono

Propiedad	Nanotubos de Pared única	Por comparación con otras Sustancias ó elementos
<b>Tamaño</b>	0.6 a 1.8 nanómetros de diámetro	La litografía de haz electrónico puede crear líneas de 50 nm de ancho.
<b>Densidad</b>	1.33 a 1.40 g/cm <sup>3</sup>	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm <sup>3</sup>
<b>Resistencia a la tracción</b>	45 mil millones de pascales	Las aleaciones de acero de alta resistencia se rompen a alrededor de 2 mil millones de pascales.
<b>Elasticidad</b>	Pueden doblarse a grandes ángulos y vuelven a su estado original sin daño.	Los metales y las fibras de carbón se fracturan ante similares esfuerzos.
<b>Capacidad de transporte de corriente</b>	Estimada en mil millones de amperes por centímetro cuadrado	Los alambres de cobre se funden a un millón de A/cm <sup>2</sup> aproximadamente.
<b>Emisión de campo</b>	Pueden activar fósforos con 1 a 3 voltios si los electrodos están espaciados una micra	Las puntas de Mo requieren campos de 50 a 100 voltios/m y tienen tiempos de vida muy cortos
<b>Transmisión de Calor</b>	Se predice que es tan alta como 6,000 W/mK a temperatura ambiente.	El diamante casi puro transmite 3,320 W/mK
<b>Estabilidad térmica</b>	Estable aún a 2,800 grados Celsius en el vacío, y 750 °C en aire.	Los alambres metálicos en microchips funden entre 600 y 1000°C.

### 1.2.4 Historia

La historia de los nanotubos de carbono es muy reciente. Pese a que ya tenemos indicios desde mediados del siglo XIX del descubrimientos de estos compuestos químicos, no sería hasta 1991 cuando fueron reconocidos mundialmente y se comenzó la investigación en profundidad por sus interesantes propiedades y aplicaciones.

## Capítulo 1: Antecedentes

---

Aunque el ser humano a lo largo de la historia ha creado de forma inconsciente nanotubos de carbono en diversos procesos y actividades, no ha sido hasta época reciente cuando se han descubierto las propiedades de estos compuestos.

El primer antecedente descrito sobre la producción de filamentos carbonosos a partir de vapor se debe a Hugues y Chambers, que patentaron en EE.UU en 1889 un procedimiento para la fabricación de filamentos de carbono utilizando como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro.

En 1952. Radushkevich y Lukyanovich, dos científicos rusos, realizaron un interesante trabajo y publicaron imágenes de 50 nanotubos de carbono. Sin embargo este descubrimiento pasó desapercibido por ser publicado en Rusia en plena Guerra Fría.

A partir de este momento, numerosos grupos científicos publicaron por separado y sin aludir a los descubrimientos anteriores y contemporáneos, diferentes trabajos y material sobre estos compuestos aún desconocidos.

En 1985, tiene lugar un descubrimiento importante, el de los **fullerenos**, "primos hermanos" de los nanotubos, que en vez de forma cilíndrica adoptan forma esférica.

Los fullerenos son macromoléculas de carbono individuales, con estructuras cerradas formadas por varias decenas de átomos de carbono únicamente. Los fullerenos son una forma alotrópica del carbono. Fueron descubiertos accidentalmente por los grupos de Smalley y de Kroto , siendo galardonado su descubrimiento con el premio Nobel de química en 1996. Se obtuvieron unas moléculas de C<sub>60</sub>, con una estructura similar a la de un balón de fútbol, recibiendo el nombre de "Fullerenos" en honor a Buckminster Fuller, un arquitecto alemán que diseñaba cúpulas con este tipo de formas. También se encontraron cantidades menores de C<sub>70</sub>.

El Japón se incorpora en 1991 a los estudios de nanotubos de carbono con las aportaciones de S. Iijima y publica sus trabajos Nature 354, 56 (1991). Aunque su intención era producir fullerenos dopados con metales el resultado fue el descubrimiento de los nanotubos, a l que inicialmente se les denominó *Buckytubes*. Los nanotubos obtenidos eran cilindros cerrados en los extremos por un casquete esférico

con la estructura de un fullereno. Estos nanotubos presentaban diferentes estructuras en función de la orientación de los hexágonos del grafeno respecto del eje. Estos nanotubos formados por un plano, o nanotubos de carbono de pared simple (SWNT), tenían un diámetro de entre 1 y 2 nm. Además de los SWNT, se encontraron también otros nanotubos formados por cilindros concéntricos, denominándose nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT).

### 1.2.5 Métodos de Síntesis

Existen varios métodos de obtener nanotubos de carbono, los 4 principales son:

- Descarga de Arco Eléctrico.
- Deposición química en fase de vapor (Chemical vapor deposition, CVD)
- Bombardeo por Laser.
- Método del Catalizador Flotante.

#### 1.2.5.1 Descarga de Arco Eléctrico

Desde 1991, la presencia de nanotubos se ha podido observar en el hollín producido al provocar un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito. La corriente típica para producir dicho arco era de unos 100 amperios y, paradójicamente, lo que se pretendía era producir fulerenos. La primera vez que se produjeron nanotubos de carbono, de forma masiva, fue usando un método similar al anterior, por dos investigadores del Laboratorio de Investigación Básica de la compañía NEC.<sup>3</sup>

En dicho proceso se observó que el carbono contenido en el electrodo negativo sublimaba debido a las altísimas temperaturas producidas por la descarga que provocaban el arco voltaico. Esta técnica es el método más importante usado en la síntesis de nanotubos, puesto que fue la primera en la que la producción de esta forma alotrópica era apreciable.

La descarga de arco es un tipo de descarga eléctrica continua que genera luz y calor muy intensos. Se produce entre dos electrodos enfrentados dentro de una atmósfera de gas inerte a baja presión. Por los electrodos de grafito, se hace pasar una corriente intensa, (cientos de amperios) la cual hace sublimar los átomos de carbono, de la

superficie de los electrodos, formando un plasma alrededor de estos. En un arco abierto al aire, y a presión normal, (una atmósfera) el electrodo positivo alcanza una temperatura de unos 3.000 °C.

El rendimiento típico, usando esta técnica, es del orden del 30% en peso y los productos obtenidos son tanto nanotubos monocapa como multicapa de una longitud típica de unos 50 micrones.

Se puede combinar con el método de purificación, por oxidación, desarrollado por Ebbesen<sup>4</sup> en 1994, que consiste en el calentamiento de la fullerita extraída después de la descarga a 1000 K, en una atmósfera de oxígeno durante 30 minutos.

Este procedimiento permite evaporar las diferentes clases de fullerenos y dejar los nanotubos aislados. También se emplea para evaporar las paredes más externas de los nanotubos de tipo multicapa y, también, para abrir los extremos de los mismos.

### **1.2.5.2 Deposición química en fase de vapor (Chemical vapor deposition, CVD)**

La deposición catalítica en fase de vapor, o Catalytic Vapor Phase, (a partir de ahora, CVD) fue descrita por primera vez en 1959, pero no fue hasta 1993 cuando los nanotubos se pudieron sintetizar mediante este proceso. En 2007, un grupo de investigadores de la Universidad de Cincinnati desarrollaron un proceso de crecimiento que permitía obtener matrices de nanotubos de carbono alineados, de una longitud media de unos 18 mm de longitud.

En la CDV, normalmente, se prepara un sustrato con una capa de metal, como el níquel, cobalto, oro o una combinación de estos. Las nanopartículas de metal se pueden producir, también, por otros medios, incluidos la reducción de óxidos o soluciones de óxidos sólidos. Los diámetros de los nanotubos que van a formarse, por crecimiento controlado, están relacionados con el tamaño de las partículas de metal. Este tamaño se puede controlar por deposición de patrones (o mascararas) de metal, o por la adición de agua fuerte sobre la capa de metal. El sustrato se calienta aproximadamente a unos 700 °C.

Para iniciar el crecimiento de nanotubos, se mezclan dos gases en el reactor. Un gas de proceso (tal como amoníaco, nitrógeno, hidrógeno, etc) y otro gas que se usa como fuente de carbono (tal como acetileno, etileno, etanol, metano, etc.). Los nanotubos crecen en el lado del catalizador de metal. El gas que contiene carbono se rompe sobre la superficie de las partículas catalíticas, y el carbono es transportado a los límites de la partícula, donde se forman los nanotubos. Este mecanismo está todavía en fase de estudio y discusión. Las partículas catalíticas pueden permanecer sobre las puntas de crecimiento de los nanotubos durante el proceso de crecimiento, o continuar sobre la base del nanotubo, dependiendo de la adhesión entre las partículas catalíticas y el sustrato.

La CDV es un método muy frecuente para la producción comercial de nanotubos de carbono. Para este propósito las nanopartículas de metal se mezclarán, cuidadosamente, con un soporte catalizador (por ejemplo MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc) para incrementar el área de superficie específica, en aras de una mayor producción de la reacción catalítica de feedstock con las partículas de metal. Otra cuestión de la ruta de síntesis es la eliminación del soporte catalítico mediante un tratamiento ácido, lo que algunas veces podría llevar a la destrucción de la estructura original de los nanotubos. Algunos soportes catalíticos alternativos, que son solubles en agua, han demostrado ser más efectivos para el crecimiento de nanotubos.

Si se genera un plasma, aplicando un intenso campo eléctrico, durante el proceso de crecimiento (deposición del vapor químico aumentada por plasma), entonces el crecimiento del nanotubo seguirá la dirección del campo eléctrico.

Ajustando adecuadamente la geometría del reactor es posible sintetizar nanotubos verticalmente alineados (por ejemplo, perpendiculares al sustrato), una morfología que ha sido del interés de los investigadores interesados en la emisión de electrones por parte de nanotubos.

De manera usual, sin la presencia del plasma, los tubos resultantes están orientados aleatoriamente. El resultado es parecido a un bol de espaguetis de carbono. Bajo ciertas condiciones de reacción, incluso en ausencia de campos eléctricos, o plasmas, los nanotubos crecerán espaciados estrechamente y mantendrán una dirección de

crecimiento vertical. El resultado es una densa matriz de tubos reensamblados, a modo de alfombra o bosque.

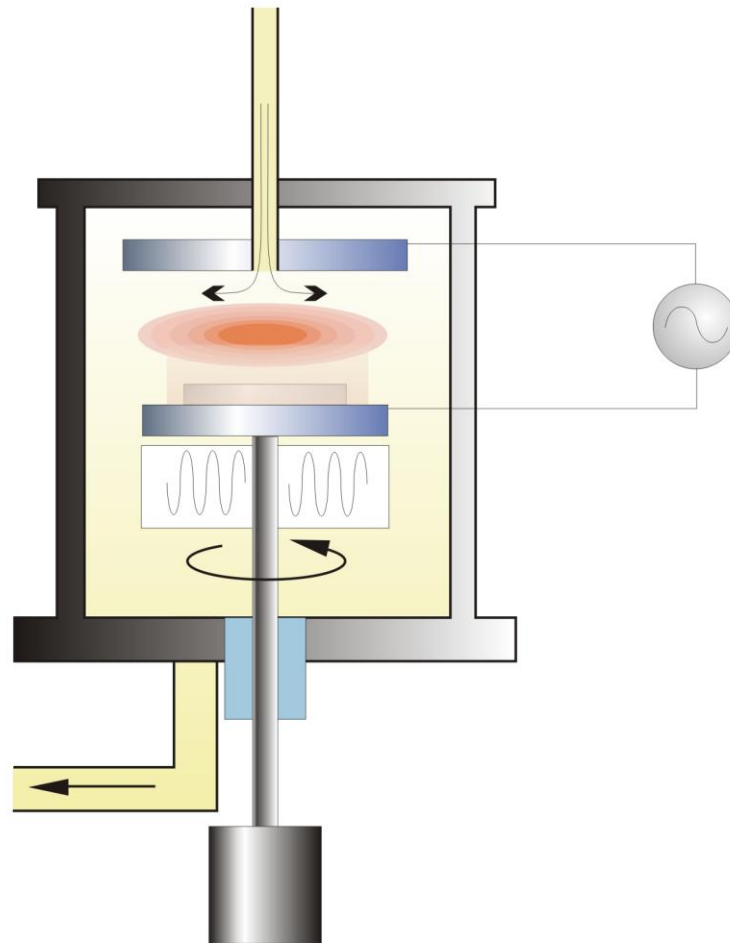


Figura 1.4 Reactor para síntesis de nanotubos por CVD

De los métodos desarrollados para la síntesis de nanotubos, la técnica CVD se muestra la más prometedora para la escala industrial en términos de relación precio/unidad. Hay ventajas adicionales para la síntesis de nanotubos por CVD. De los diferentes métodos de obtención de nanotubos, CVD es la única técnica capaz de lograr un crecimiento directamente sobre un sustrato determinado. Sin embargo, en las demás técnicas, los nanotubos deben ser recopilados posteriormente. Los lugares de crecimiento son controlables por deposición cuidadosa de un catalizador. Además no hay otros métodos de crecimiento, por ahora, que se hayan desarrollado para producir nanotubos alineados verticalmente.



En el año 2007, un grupo de la Universidad de Meijo desarrolló una técnica CVD para el crecimiento de nanotubos de carbono a partir del alcanfor. Otro grupo de investigadores de la Universidad de Rice, se ha concentrado en diseñar métodos para la producción de cantidades apreciables de nanotubos de gran longitud y pureza de una conformación particular. La forma de acometer el problema se basa en hacer crecer fibras largas a partir de las semillas que provienen de un único nanotubo cortado. En los análisis de las muestras se comprobó que todas las fibras resultantes resultaron ser del mismo diámetro y tipo del nanotubo original. Más adelante se espera una mejora en la producción y longitud de los nanotubos para que puedan usarse en aplicaciones industriales. El crecimiento CVD de nanotubos multicapa lo usan, actualmente, algunas compañías para producir toneladas de materiales, entre las que se encuentran: Arkema, Bayer, Hyperion Catalysis, Mitsui, Nanocyl, NanoLab, Nanothinx, y Showa Denko.

### 1.2.5.3 Bombardeo por láser

Este método ha sido desarrollado por un grupo de investigación de la Universidad de Rice (Texas- EEUU) utilizando el mismo método que el de bombardeo de metales. En su dispositivo sustituyeron el metal por barras de grafito; no tardaron en producir nanotubos de carbono utilizando pulsos de láser en lugar de electricidad para generar el gas caliente de carbono a partir del que se forman los nanotubos. Ensayaron con varios catalizadores y lograron, por fin, las condiciones en que se producen cantidades prodigiosas de nanotubos de pared única. Las características de este proceso y sus nanotubos son:

- Rendimiento normal: Hasta un 70 por ciento.
- Ventajas: Producen nanotubos de pared única con una gama de diámetros que se pueden controlar variando la temperatura de reacción.
- Limitaciones: Este método necesita láseres muy costosos.

### 1.2.5.4 Método del Catalizador Flotante.

Este método fue desarrollado en la década de 1980 para la producción de VGCF. Hoy en día, es una forma válida de la obtención de nanotubos, nanofibras o VGCF, aunque el control de lo que ocurre es bastante más complicado que en el método del sustrato

Produce de forma continua, en un único proceso continuo, los nanofilamentos catalíticos, introduciendo en el reactor sus reactivos. Por lo tanto, todas las etapas descritas en el método del sustrato (preparación del catalizador, generación de nanopartículas de metal elemental, crecimiento de nanofilamentos (y engrosamiento) debe tener lugar en un único reactor.

Como fuente de catalizador suele utilizarse Fe principalmente.

Para que los volúmenes del reactor no sean muy grandes y su diseño sea factible, la reacción debe tener una cinética muy superior a la del método del sustrato. Para ello hay que incrementar mucho la temperatura, con la inevitable formación de hollín por craqueo de la fuente de carbono. Para minimizar la formación de hollín, el tiempo de residencia ha de ser muy pequeño, del orden de segundos. Este gran incremento de la cinética se consigue añadiendo una fuente de S, aunque su función no está clara, parece que tiene que ver con la generación de partícula fundida.

### 1.3 Replicas de carbón a partir de materiales mesoporosos de silicio.

Últimamente la síntesis de carbones mesoporos usando materiales mesoporosos de silicio como estructurantes han atraído la atención de investigadores [55]. Carbones mesoporos con estructura de poro ordenada, alta área superficial, gran volumen de poro y siendo químicamente inertes son de particular interés para aplicaciones tales como: catalizadores, adsorción y almacenadores de energéticos [56]. Generalmente, la síntesis estructurada de los carbones mesoporosos involucra la impregnación del estructurante mesoporoso de silicio con una fuente de carbono, seguido de una carbonización térmica, y subsecuentemente la disolución del agente estructurante. El carbón resultante depende de la estructura del agente estructurante. Ryoo et al. primero usaron MCM-48 tipo  $Ia3d$  como agente estructurante para sintetizar carbón CMK-1 [57] con una simetría  $I4_1/a$  ó menor y carbón CMK-4 [58] con simetría  $Ia3d$ . Subsecuentemente, este grupo de investigación reportó la síntesis de carbón CMK-2 [59] con simetría cúbica  $Pm3n$  usando SBA-1 como agente estructurante, y carbones CMK-3 [60] y CMK-5 [61] con simetría hexagonal  $p6mm$  en dos dimensiones (2D) usando SBA-15.

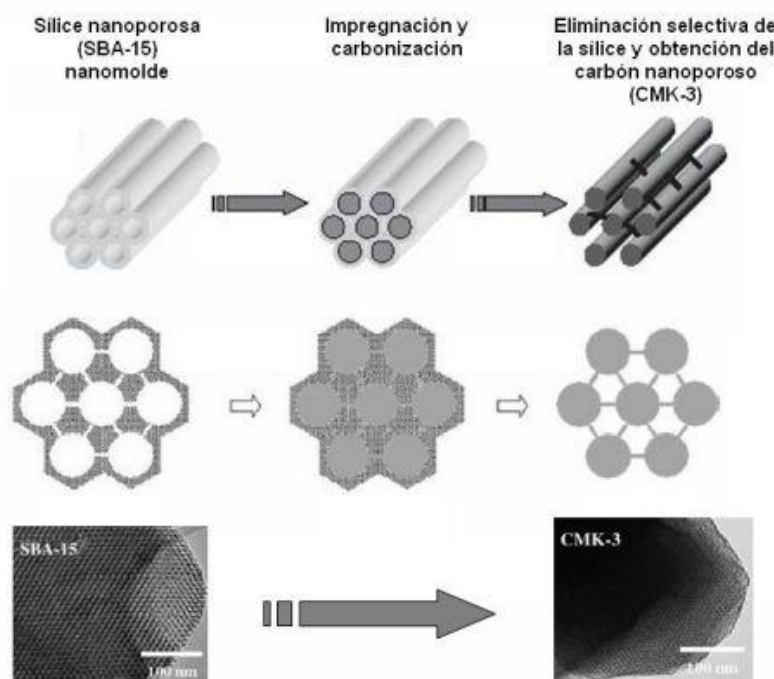


Figura 1.5 Proceso de síntesis de replicas carbonosas de materiales de Silicio

Otros grupos de investigación reportaron materiales mesoporosos como MCM-48 [62], HMS [63], MSU-H [64], MSU-X [65], así como espuma mesocelular [66] todos pueden ser usados como agentes estructurantes para la réplica de carbones mesoporosos. Muy recientemente, FDU-5 de poro grande [67] con simetría  $Ia3d$  y FDU-12 [68] con simetría  $Fm3m$  fueron sintetizados y usados para replicar negativamente mesoestructuras cúbicas de carbón. De todos los materiales mesoporosos de silicio, la SBA-15 con estructura de poro hexagonal en 2D [69] ha sido extensamente empleada como agente estructurante. SBA-16 [70], la cual es considerada como la contraparte cúbica de la SBA-15, posee una estructura de poro tipo caja con simetría tipo  $Im3m$  en 3D, que puede proveer una cinética de transferencia masa más favorable que la estructura de poro hexagonal en 2D.

### **1.4 Almacenamiento de Hidrógeno en diferentes sistemas.**

Existen distintos métodos para el transporte y almacenamiento de hidrógeno, las posibilidades dependen de la aplicación para la que se destina el hidrógeno y de la complejidad de ejecución.

Los sistemas de almacenamiento y transporte de hidrógeno pueden ser clasificados en función de su estado gaseoso, líquido o sólido. Para llegar a emplear sistemas de distribución a gran escala la tecnología de tuberías subterráneas debe estar bien desarrollada y los costos económicos deben ser favorables de manera que sea más barato distribuir la energía bajo tierra que como electricidad mediante cables aéreos. Las opciones principales para el almacenamiento y transporte en cantidades apreciables son los gases comprimidos, los líquidos criogénicos y los hidruros metálicos, cada sistema tiene sus pros y sus contras en función de la aplicación deseada.

#### **1.4.1 Almacenamiento forma gaseosa**

Dado que los sistemas y métodos de producción generan hidrógeno gaseoso en lugar de líquido o almacenado mediante combinación química y que el hidrógeno se emplea en su forma gaseosa, parece ventajoso almacenar y transportar el hidrógeno en dicho estado.

La comparación frente a otros combustibles indica que el almacenamiento del hidrógeno gaseoso en recipientes a presión no es competitivo. Esto es debido a la baja densidad del hidrógeno gaseoso y al alto costo de los recipientes a presión. El almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido es voluminoso y/o pesado y el costo por unidad de energía es alto.

### **1.4.2 Almacenamiento gaseoso en tanques metálicos**

Para aplicaciones especiales se fabrican tanques con aceros bajos al carbón, normalmente tipo 4130 mediante una técnica que proporciona tubos no soldados muy resistentes.

### **1.4.3 Transporte de hidrógeno en forma gaseosa**

El creciente interés en el uso del hidrógeno como vector energético ha dado lugar a numerosos estudios acerca de la viabilidad del transporte de hidrógeno mediante tuberías. Se compara entonces las tuberías de hidrógeno con las tuberías de gas natural existentes. La estructura de los sistemas de hidrógeno es similar a la del gas natural con algunos cambios en ciertos parámetros como el diámetro, el nivel de presión y las distancias entre las estaciones de compresión debido a las propiedades físico químicas del hidrógeno gaseoso.

### **1.4.4 Compresores para tuberías de hidrógeno**

Dentro del mundo del hidrógeno la compresión es un aspecto que no se conoce lo suficiente. En este momento, en la industria del gas natural, se emplean dos tipos de compresores para incrementar la presión en los sistemas de tuberías. Dichos tipos son: de pistón o compresores alternativos y los turbocompresores radiales o compresores centrífugos.

Debido a las diferencias entre las propiedades del gas natural y del hidrógeno se producen problemas en ambos tipos de compresor si se utiliza el mismo equipo con ambos gases. Razón por la cual habría que modificar su diseño para que pudieran operar con el hidrógeno. Sin embargo el principal problema no está en el diseño sino en las necesidades de capacidad, presiones operativas, relación de compresión y diferencias de presión.

### 1.4.5 Almacenamiento de forma líquida

La criogenización está íntimamente relacionada con las propiedades y usos de los materiales a temperaturas extremadamente bajas en las etapas de producción, almacenamiento y operación de los fluidos criogénicos.

Un gas es considerado criogénico si puede cambiar a estado líquido al reducir su temperatura a un valor muy bajo. Normalmente los fluidos criogénicos son gases a temperatura y presión ambiente.

La consecución de temperaturas tan bajas se logra mediante recipientes de almacenamiento aislados por vacío llamados Dewar o bien mediante tanques de doble capa que contienen otro fluido criogénico intermedio como puede ser el nitrógeno líquido.

### 1.4.6 Propiedades del hidrógeno líquido relativas al almacenaje y manipulación

El hidrógeno líquido es transparente, incoloro, inodoro e insípido. Las propiedades más importantes desde el punto de vista del almacenamiento y manipulación son su baja temperatura de ebullición, baja densidad y alta volatilidad.

El hidrógeno muestra un fenómeno de conversión orto-para. Este fenómeno se produce porque el hidrógeno tiene dos disposiciones posibles: la paralela (orto-hidrógeno) y la antiparalela (para-hidrógeno). Esta última configuración tiene el menor nivel de energía sin embargo la configuración orto tiene el triple de niveles de energía disponibles. De manera que a elevada temperatura (temperatura ambiente y superiores) el hidrógeno en equilibrio está formado por un 75% en forma orto y un 25% en forma para. A temperatura de 20.3 K estos porcentajes varían hasta alcanzar un 99.7 en forma para. Si el hidrógeno se licua sin la presencia de un catalizador que acelere la conversión de hidrógeno orto a para el producto resultante tiene básicamente la misma composición que tendría a temperatura ambiente (hidrógeno “normal”). La energía teórica para la licuefacción del hidrógeno es de 11.8 MJ/kg aunque si la conversión transcurre durante la licuefacción la energía necesaria se eleva hasta 14.1 MJ/kg.

A pesar de estas y otras dificultades la tecnología para el manejo y almacenamiento de hidrógeno líquido se ha desarrollado de forma exitosa.

### **1.4.7 Almacenamiento criogénico**

Una vez que el hidrógeno ha sido licuado y purificado se necesita de un sistema que permita su trasiego y almacenaje. Los objetivos principales de estos sistemas están orientados a minimizar las pérdidas de fluido criogénico y a mantener las velocidades de transferencia dentro de unos parámetros de seguridad, fiabilidad y costos.

### **1.4.8 Sistemas de aislamiento**

El avance experimentado en el desarrollo de materiales y técnicas para el aislamiento ha sido formidable. Existen múltiples sistemas para el aislamiento, la mayoría de ellos empleados en el almacenamiento: vacío con “escudo” de nitrógeno líquido, vacío mas espumas, vacío mas perlita, vacío mas multicapas y “superaislamiento”. La elección de uno u otro para una aplicación en particular depende de factores como el costo, la rugosidad, el peso, el volumen y la fiabilidad. La propiedad más importante de los aislamientos es su conductividad térmica. Para una pérdida de calor dada el espesor de los aislamientos puede variar mucho en función del tipo escogido.

### **1.4.9 Depósitos Dewar**

Los recipientes a presión de hidrógeno líquido se construyen en una gran variedad de tamaños desde frascos de laboratorio de un litro hasta Dewars de 3 millones de litros en las aplicaciones aeroespaciales. El funcionamiento de estos depósitos de almacenamiento varía y depende principalmente del tipo de aislamiento empleado, del tamaño y forma del depósito y del soporte estructural del mismo.

Almacenamiento en superficie:

- Pared Simple



1. Aislados externamente (ambas paredes rígidas).
2. Aislados internamente.
- Doble pared (ambas rígidas)
  1. Aislamiento de perlita.
  2. Aislamiento de perlita con vacío en el espacio intermedio.
  3. Aislamiento de capas múltiples con vacío en los espacios intermedios.
- Doble pared (una flexible)
  1. Aislamiento mediante esferas de vidrio hueco con vacío en los espacios intermedios.

Almacenamiento en subterráneo:

- Congelado en el suelo ó en cavernas interiores.
- Hormigón pretensado.

### **1.4.10 Transporte de hidrógeno en forma líquida**

El transporte de hidrógeno líquido está bien establecido y se realiza a través de transporte rodado, ferrocarril y transporte marítimo.

El transporte por carretera se realiza en depósitos Dewar de 48,000 L y 52,000 L montados en camiones. Hay camiones especiales que son capaces de transportar depósitos de 80,000 L. Todos estos depósitos están equipados con aislamiento multicapa con pérdidas por ebullición del 0.25% por día.

Las cisternas de ferrocarril para el transporte de hidrógeno líquido son depósitos Dewar horizontales de forma cilíndrica con una capacidad de 10,000 L sin embargo algunas cisternas especiales alcanzan la capacidad de 120,000 L.

Las cisternas utilizadas en los buques de carga también son Dewar. Estos depósitos tienen una capacidad de 1 millón de litros. Un ejemplo de este tipo de servicio es el que se realiza entre Luisiana y el Kennedy Space Center en Florida.

El hidrógeno se transporta en forma líquida por una cuestión económica. Un camión cisterna transporta en hidrógeno líquido el equivalente de 15 a 30 camiones de hidrógeno gaseoso a presión. Posteriormente el hidrógeno se convierte a gas ya en la planta donde vaya a ser utilizado, la capacidad típica de estos convertidores es de hasta 3,000 m<sup>3</sup>/h.

### 1.4.10.1 Situación actual de los sistemas de transferencia

El transporte de hidrógeno licuado se realiza por cualquiera de estos dos métodos.

- En Dewars.
- Por tuberías especiales.

El diseño de tuberías para la transferencia de hidrógeno es de vital importancia especialmente cuando se requiere de altas eficiencias a largas distancias. Las tuberías de transferencia para fluidos criogénicos suelen ser de tres tipos:

- No aisladas (tuberías desnudas).
- Aislamiento poroso.
- Aislamiento por vacío (puede estar combinado por multicapa o aislamiento en polvo).

El aire líquido, el oxígeno, el nitrógeno se transfieren a través de tuberías no aisladas en tramos de pequeña longitud. Este tipo de tuberías tienen la ventaja de su bajo costo, bajo

mantenimiento, facilidad de diseño y adaptabilidad sobre el terreno. Las desventajas se centran fundamentalmente en su alta conductividad. Se realizó un estudio para determinar la fuga energética y la caída de presión para este tipo de tuberías si se emplearan con hidrógeno líquido. El estudio concluye que es posible emplear este tipo de tuberías siempre y cuando el periodo de uso sea corto o si las instalaciones son de carácter temporal o experimental.

Los sistemas con aislamiento son más utilizados. En el caso del oxígeno líquido o nitrógeno se emplean lana de vidrio, espuma de poliuretano o espuma de polimetano. Además es necesario colocar una barrera de vapor en la cara exterior del aislamiento como protección frente al vapor de agua. El aire puede condensar dentro del aislamiento con lo cual aumenta el riesgo de explosión razón por la cual no se emplean los aislamientos porosos con el hidrógeno líquido.

La forma más usual de aislamiento es emplear vacío rodeando a modo de camisa la tubería de transferencia. Los tamaños varían desde  $\frac{1}{4}$  a 20 pulgadas de diámetro, las presiones van desde unos pocos kilopascales a 20 bares y las longitudes van desde unos pocos metros a un par de kilómetros.

Los materiales empleados en la construcción de los sistemas de transferencia criogénicos deben ser compatibles con las necesidades operativas. Si el material se va a utilizar estructuralmente es importante que mantenga la ductilidad a la temperatura de funcionamiento. Por tanto la posibilidad de fragilización es una característica importante. Cuando el problema viene dado por la transmisión de calor se deben utilizar materiales de baja conductividad. También se deben considerar todos aquellos procedimientos auxiliares que contribuyan a la seguridad y eficiencia del sistema. El purgado antes y después del funcionamiento elimina problemas de contaminación que podrían desembocar en mezcla explosivas. Por tanto las tuberías de transferencia deben disponer de instrumentación adecuada de temperatura y presión

## 1.4.11 Tecnología de los hidruros metálicos

### 1.4.11.1 Teoría de los hidruros metálicos

Los hidruros metálicos se dividen en tres categorías generales en función del tipo de enlace: iónicos, metálicos y covalentes.

Los distintos grupos de hidruros candidatos al almacenamiento de hidrógeno se denominan como AB, AB<sub>5</sub> y A<sub>2</sub>B. Cada grupo tiene características especiales. Los AB son los de menor costo, los A<sub>2</sub>B son más ligeros y los AB<sub>5</sub> muestran poca histéresis, tolerancia a las impurezas y fácil hidrogenación además tanto los AB como los AB<sub>5</sub> tienen presiones de equilibrio de unos pocos bares hasta 100 °C.

El almacenamiento se produce del siguiente modo. Al principio el metal está libre de hidrógeno. A una temperatura dada el hidrógeno se disuelve en la fase metálica aumentando la presión. Al aumentar la temperatura llega un momento en el que la fase alfa se convierte en la fase hidruro. Conforme aumenta la presión los incrementos en el contenido de hidrógeno son cada vez menores hasta que el material puede considerarse cargado. En la descarga la presión disminuye de manera que debe suministrarse calor si se quieren mantener condiciones isotermas de reversibilidad. Sin embargo, aun en el mejor de los casos, se produce un efecto de histéresis.

Tabla 1.2 Hidruros metálicos de Boro desarrollados para almacenamiento y transporte de Hidrógeno.

		Capacidad de H <sub>2</sub>		-ΔH,	T de desc. °C
Forma Hidrogenada	Forma deshidrogenada	% peso	g H <sub>2</sub> /L	KJ/mol H <sub>2</sub>	Observada
LiBH <sub>4</sub>	LiH + B	13.9	93	75	470
2LiBH <sub>4</sub> + MgH <sub>2</sub>	3LiH + MgB <sub>2</sub>	11.4		46	315
NaBH <sub>4</sub>	NaH + B	7.9	85.5	90	595
2NaBH <sub>4</sub> + MgH <sub>2</sub>	3NaH + MgB <sub>2</sub>	7.8		62	351
Be(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Be + 2B	20.8	126	27	123
Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mg + 2B	14.9	113	40	323
Ca(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2/3CaH <sub>2</sub> + 1/3CaB <sub>6</sub>	9.7	108	75.5	360
Al(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al + 3B	16.9	121	6	150

### 1.4.11.2 Ventajas de los hidruros metálicos

El almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido necesita de altas presiones en los depósitos de confinamiento mientras que el almacenamiento líquido necesita de depósitos criogénicos. Ambos sistemas presentan dificultades, el almacenamiento gaseoso es muy voluminoso y el almacenamiento líquido es poco práctico en aplicaciones no industriales además de caro. En esta coyuntura aparece el almacenaje por hidruros metálicos que soslaya algunos de los inconvenientes anteriores y presenta un modo compacto, intermedio en peso, para el almacenamiento.

### 1.4.11.3 Problemas técnicos del almacenamiento de hidruros

Los problemas encontrados hasta el momento están relacionados con la transferencia de calor, el deterioro del lecho metálico, la seguridad, la fragilización, la baja densidad de almacenamiento, la baja densidad de energía y la necesidad de desarrollar compresores de hidrógeno fiables.

La velocidad en el proceso de carga y descarga del hidrógeno depende del coeficiente de transmisión de calor en el lecho metálico, presiones y temperaturas de almacenamiento. Sin embargo no se trata de un aspecto que no pueda ser superado con eficacia.

La emisión y absorción de calor asociada a los procesos de hidrogenación y deshidrogenación parece causar el descascarillado de los hidruros metálicos debido al cambio de volumen. Con el tiempo esta tendencia disminuye el tamaño de grano del lecho metálico lo que supone una limitación en el proceso [72].

### **1.4.12 Metas en E.E.U.U. para almacenamiento de Hidrógeno a bordo de vehículos.**

El rendimiento de los vehículos de celdas de Hidrógeno debe ser comparable ó superior a los vehículos de gasolina actuales para lograr un gran éxito comercial. En el mercado de norte América, la tecnología de almacenamiento de Hidrógeno a bordo que permita manejar un rango de más de 495 kilómetros es crítica para los alcanzar los requerimientos de los consumidores de la mayoría de los autos de uso liviano. Traslado los requerimientos de rendimiento los vehículos en necesidades de almacenamiento, el Departamento de Energía de los Estados Unidos de América (DOE por sus siglas en ingles) ha descrito metas para el 2010 y 2015. Estas metas están basadas en equivalencia con los sistemas actuales de almacenamiento de gasolina en términos de peso, volumen, costo y otros parámetros operativos. Las metas del Departamento de Energía (E.E.U.U.) para almacenamiento de Hidrógeno ayudan a los investigadores a definir los requerimientos del sistema para lograr tecnologías comercialmente viables.

Las metas para rendimientos de sistemas de almacenamiento de Hidrógeno a bordo de vehículos fueron desarrolladas por el Departamento de Energía a través de la sociedad FreedomCar & Fuel [73]. Estas metas de rendimientos son aplicadas en la conducción, basadas en rendimientos similares logrados y especificaciones de costos como la disponibilidad de sistemas de almacenamiento de gasolina para vehículos de uso ligero. Los sistemas de almacenamiento incluyen todos sus componentes (Por ejemplo: Tanque, válvulas, reguladores, tubería, aislamiento, capacidad de enfriamiento, manejo térmico y cualquier otro componente de la planta) para cualquier sistema de almacenamiento y la carga total de Hidrógeno.

La Tabla 1.3 muestra el conjunto de metas del Departamento de Energía en sistemas de almacenamiento de Hidrógeno para el 2010 [74-76]. Estas metas permitirían que algunos vehículos que alcancen una conducción del rango de 492 kilómetros entren antes en el mercado. La meta en capacidad volumétrica del sistema incluye el 20% de sanción para sistemas de almacenamiento que no son ajustables al espacio existente de embalaje actualmente usado por tanques convencionales de gasolina. Incluso metas más

## Capítulo 1: Antecedentes

desafiantes han sido identificadas para el marco de tiempo del 2015 para permitir los requerimientos de manejo para el rango completo de vehículos de uso ligero en el mercado Norteamericano.

Estas metas asumen un factor de 2.5 a 3 en mejora de eficiencia para vehículos impulsados por celdas sobre los vehículos de motor de combustión interna actuales. Asumiendo la eficiencia ganada, está estimado que la capacidad de almacenamiento abordo es del rango de 5-13 kg de Hidrógeno (1 kg de Hidrógeno equivale energéticamente a un galón de gasolina) para satisfacer las necesidades de los autos de uso ligero actuales.

Tabla 1.3. Metas de rendimiento para sistemas de almacenamiento de Hidrógeno estipuladas por el Departamento de Energía de los Estados Unidos de Norteamérica.

Parámetro de almacenamiento	Meta al 2010
<b>Capacidad Gravimétrica del sistema</b>	
Energía específica usable del H <sub>2</sub>	2 kWh/kg
(Energía neta usable/masa máxima del sistema)	(0.06 kg de H <sub>2</sub> / kg de sistema ó 6% peso)
<b>Capacidad Volumétrica del Sistema</b>	
Densidad de energía usable del H <sub>2</sub>	1.5 kWh/L
(Energía neta usable/volumen máximo del sistema)	(0.045 kg de H <sub>2</sub> / L de sistema)
<b>Durabilidad/Operabilidad</b>	
* Temperatura ambiente operativa	-30/50 °C (sol)
* Temperatura Máx/Mín de entrega	-40/85 °C
* Ciclo de vida (1/4 de tanque a lleno)	1,000 ciclos
* Presión mínima de entrega del tanque	4 CC/35 MCI Atm (abs)
CC = Celda de combustible, MCI = Motor de Combustión interna	
<b>Velocidad de Carga/Descarga</b>	
* Tiempo de llenado del sistema (5 kg de H <sub>2</sub> )	3 minutos
* Velocidad mínima de flujo completo	0.02 (g/s)/kW
* Transición de respuesta de 10% a 90% y de 90% a 0%	0.75 segundos

## Capítulo 1: Antecedentes

---

Se ha puesto mucho énfasis en lograr las metas gravimétricas y volumétricas. Mientras esto es central se debe notar que el rendimiento de transición debe ser también alcanzado desde lleno hasta casi agotado.

Dos metas claves en la tabla 1.3 son: el tiempo de llenado del sistema y velocidad mínima de flujo completo. El tiempo de llenado del sistema, para todos los métodos que involucren llenado exotérmico en el hidrógeno, son fuertemente dependientes de las propiedades termodinámicas de los materiales (p. e. Entalpía de formación del Hidruro ó calor de adsorción) y de la eficiencia térmica del sistema para la eliminación y disipación (rejection) del calor. Por ejemplo, para llenar el tanque con 8 kg de hidrógeno en 5 minutos, un material con un calor de adsorción de 30 kJ/mol generará una velocidad de calor de 400 kW. Este calor necesita ser removido y disipado entre el vehículo y la estación de llenado. Por el contrario, Una demanda de potencia de 80 kW por la celda de combustible corresponde a una velocidad de flujo completo mínima de Hidrógeno de 1.6 g/s, basado en la meta del Departamento de Energía de 0.02 (g/s)/kW. Para aproximaciones en materiales [73], esta velocidad de liberación de Hidrógeno debe ser lograda (idealmente) a temperaturas que puedan usar el calor residual de la celda de combustible (p. e. menos de 80 °C) sobre todo el rango de composición del material. Recientes descubrimientos de sistemas sugieren que, dependiendo del material y del diseño del sistema, las capacidades del material puede que necesite un factor de 2 veces mayor al de las metas.