

## Adsorción de hidrógeno en materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ni.

Paola M. Carraro<sup>a,b\*</sup>, Verónica R. Elías<sup>b</sup>, Julio D. Fernández<sup>b</sup>, Griselda A. Eimer<sup>b</sup>, Marcos I. Oliva<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Instituto de Física Enrique Gaviola-Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 5000.

<sup>b</sup> Centro de Investigación en Tecnología Química (CITeQ) UTN-CONICET) Córdoba, Argentina, 5000.

Email: carraro@famaf.unc.edu.ar, velias@scdt.frc.unt.edu.ar, geimer@scdt.frc.utn.edu.ar, omarcos@famaf.unc.edu.ar

### Resumen

Los tamices moleculares Ni/MCM-41 fueron sintetizados por el método de impregnación húmeda con diferentes grados de carga de metal. Diversas técnicas incluyendo difracción de rayos X, adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP), adsorción de piridina seguida por espectroscopia de FT-IR y adsorción de hidrógeno a 77 K fueron empleados para la caracterización de los materiales. Se encontró que el grado de la carga de Ni tiene una marcada influencia sobre las propiedades estructurales, químicas, ácidas y de almacenamiento de hidrógeno en los sólidos obtenidos.

**Palabras clave: MCM-41; níquel; hidrógeno; adsorción.**

### 1. Introducción

Desde hace un tiempo, el hidrógeno ha sido considerado como una de las mejores alternativas para reemplazar los combustibles fósiles debido a que es una fuente limpia y eficiente de energía. Sin embargo, existen problemas para desarrollar sistemas de almacenamiento de hidrógeno para automóviles que empleen celdas de combustibles. En los últimos años se han dedicado grandes

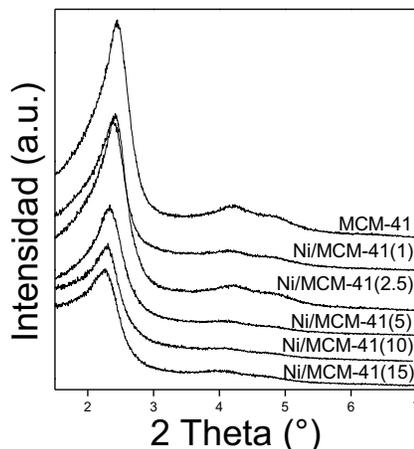
esfuerzos en la búsqueda de nuevos procedimientos de almacenamiento que resulten sencillos, seguros y económicos. La adsorción de hidrógeno en materiales porosos, es uno de los principales métodos considerados para aplicaciones móviles, que permiten almacenar grandes cantidades del gas a bajas presiones y temperatura ambiente. Por lo tanto, los materiales mesoporosos tipo MCM-41, los cuales poseen una alta área específica ( $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), con un arreglo hexagonal de poros unidimensionales cuyos diámetros se encuentran en el rango de 2 a 10 nm, son actualmente estudiados como una alternativa de almacenamiento de hidrógeno. Uno de los objetivos clave es encontrar el metal y la cantidad adecuada del mismo para modificar la matriz MCM-41. Así, se evaluará la relación entre las especies metálicas obtenidas y el soporte, de manera de mejorar su capacidad de adsorción de hidrógeno.

## 2. Materiales y métodos

Se sintetizaron silicatos mesoporosos del tipo MCM-41 siguiendo el procedimiento descrito por nosotros (1). Los tamices moleculares MCM-41 fueron modificados con diferentes cargas de níquel (1; 2.5; 5; 10 and 15 %p/p) por el método de impregnación húmeda. Los materiales obtenidos se nombran de la siguiente manera: Ni/MCM-41(x), donde x es la concentración inicial de la solución de impregnación en %p/p. Estos materiales fueron caracterizados por DRX, adsorción de  $\text{N}_2$ , ICP, adsorción de piridina acoplada a espectroscopia FT-IR y adsorción de  $\text{H}_2$ .

## 3. Resultados y discusión

Los patrones de DRX a bajo ángulo de las muestras sintetizadas se muestran en la figura 1. Tres picos de difracción se observan claramente para todos las muestras, correspondientes a las reflexiones de los planos (100), (110) y (200), que reflejan una estructura característica tipo MCM-41, altamente ordenada con poros distribuidos en arreglo hexagonal (1). Los patrones de DRX a bajo ángulo de las muestras modificadas con Ni son similares al de la matriz MCM-41, lo que indica que la estructura se conservó después de la carga de Ni. Por lo tanto, esta estructura permite una carga real de Ni de hasta  $\approx 10\%$  en peso sin colapsar. Sin embargo, el aumento de la carga de níquel desde  $\sim 4$  hasta 10% en peso (correspondiente a cargas nominales de 5 a 15% en peso), produce un ensanchamiento de los picos y una disminución de las intensidades, lo que indica una pérdida relativa de periodicidad de los materiales mesoporosos.



**Figura 1.** Patrones de rayos X a bajo ángulo.

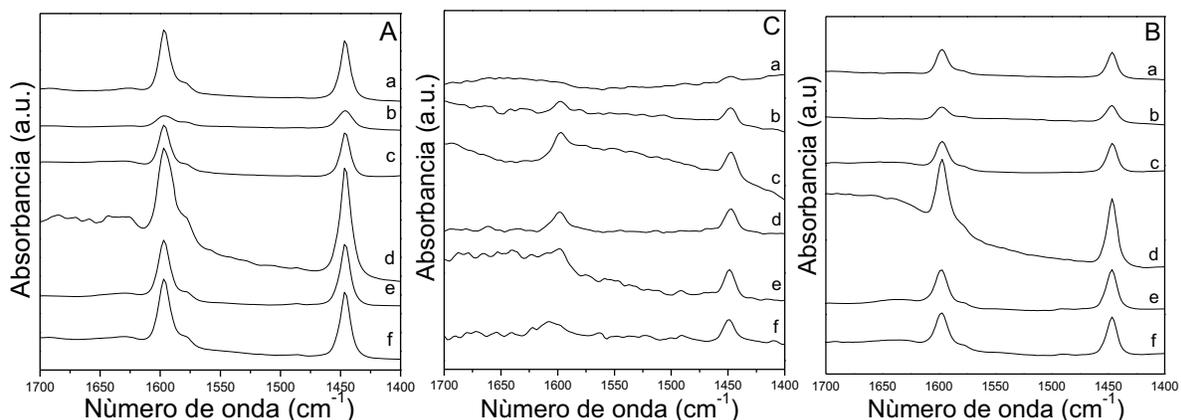
En la Tabla 1 se reporta la composición química y las correspondientes propiedades texturales y estructurales de los tamices moleculares modificados con Ni. Los resultados obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, para todas las muestras se recogen también en la Tabla 1. Todos los materiales sintetizados presentan isotermas de tipo IV (2), típicas de estructuras mesoporosas, con gran volumen de poro y superficie específica, además de una distribución de tamaño de poro uniforme con un tamaño medio de 3,2 nm. Sin embargo, una ligera disminución de estos valores se observa con el aumento de la carga de Ni. Por lo tanto, el aumento de la presencia de clústers y/o pequeñas partículas de óxidos metálicos finamente dispersos dentro de los canales, así como partículas grandes (detectables por DRX) en la superficie externa, podrían afectar la estructura de poros. Así, particularmente en las muestras modificadas con las mayores cargas de níquel el crecimiento de grandes partículas de óxidos sobre la superficie externa de las muestras, causa el bloqueo de algunos poros, provocando una disminución en los valores de área específica y volumen de poro.

La figura 2 muestra espectros IR-TF de piridina adsorbida sobre las muestras sintetizadas, luego de la evacuación de la piridina a 50, 100 y 200 °C por una hora. Las bandas a 1446 y 1596 cm<sup>-1</sup> son asignadas a

**Tabla 1.** Propiedades estructurales y composición química de las muestras sintetizadas.

Muestra	Área (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	Ni (%p/p) <sup>b</sup>	D <sub>p</sub> (nm) <sup>c</sup>	V <sub>TP</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	t <sub>w</sub> (nm) <sup>d</sup>
MCM-41	940	-	3,5	0,70	0,667
Ni/MCM-41(1)	910	0,810	3,2	0,56	1,052
Ni/MCM-41(2.5)	860	2,163	3,2	0,54	1,031
Ni/MCM-41(5)	825	4,005	3,2	0,53	1,174
Ni/MCM-41(10)	695	8,009	3,3	0,46	1,152
Ni/MCM-41(15)	695	11,340	3,2	0,41	1,308

<sup>a</sup>Determinado por BET, <sup>b</sup>Determinado por ICP, <sup>c</sup>Isotermas N<sub>2</sub> <sup>d</sup>t<sub>w</sub>=a<sub>0</sub>-D<sub>p</sub>



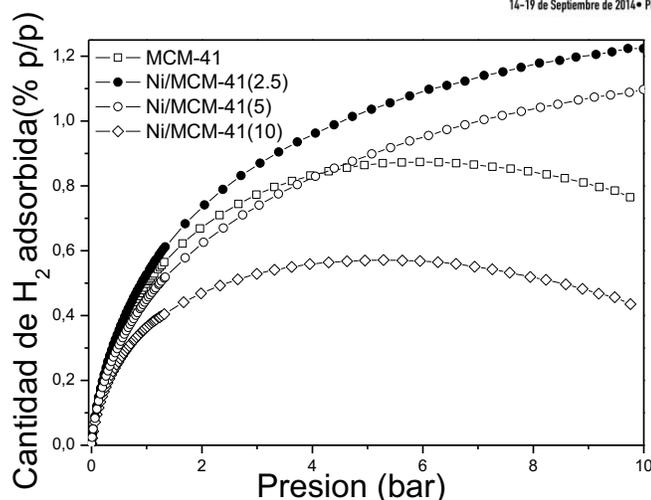
**Figura 2.** Espectros de IR-FT de piridina adsorbida en las muestras sintetizadas: a) MCM-41, b) Ni/MCM-41(1), c) Ni/MCM-41(2.5), d) Ni/MCM-41(5), e) Ni/MCM-41(10) and f) Ni/MCM-41(15). Desorción a 50 °C (A), 100 °C (B) and 200 °C (C).

piridina enlazada a hidrógeno de grupos hidroxilos incapaces de protonarla (grupos SiOH). Por lo tanto, estas bandas son las únicas que aparecen en la MCM-41 pura, las cuales desaparecen tras la evacuación a 200 °C lo que indica la débil interacción entre la piridina y los grupos SiOH. Sin embargo, de acuerdo a la literatura y a nuestros reportes previos (3), la formación de un aducto tipo Lewis con piridina adsorbida se identifica por la presencia de bandas a aproximadamente 1600-1620 y 1445-1455  $\text{cm}^{-1}$ . En tanto, las bandas a 1446 y 1596  $\text{cm}^{-1}$  en las muestras modificadas con Ni resultarían del solapamiento entre la banda de piridina coordinada a hidrógeno y coordinada con los sitios ácidos de Lewis (4). Sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos para la región de adsorción de OH, los grupos SiOH podrían estar bloqueados luego de la condensación con especies de Ni (enlaces Si-O-Ni). Consecuentemente, la presencia de estas bandas (1446 y 1596  $\text{cm}^{-1}$ ) en las muestras impregnadas con Ni, podrían ser atribuidas a la formación de un fuerte aducto “donador-aceptor de electrones” de sitios Lewis de piridina, probablemente debido a una débil interacción entre los orbitales moleculares desocupados de Ni y la molécula sonda. Por lo tanto, estos sitios de Lewis, son lo suficientemente fuertes como para retener piridina hasta 200 °C, lo cual podría ser debido a las especies de Ni aislado coordinado con los átomos de oxígeno de la estructura. Además, es posible observar que las señales se hacen más intensas de acuerdo se incrementa el contenido de Ni en las muestras hasta 4,13 %p/p (Ni/MCM-41(5)). Estas señales disminuyen para los altos contenidos de Ni, probablemente debido al bloqueo de las grandes partículas/clústers de óxidos de Ni sobre los sitios ácidos.

La figura 3 muestra las isothermas de adsorción en exceso de H<sub>2</sub> medidas a 77 K de las muestras sintetizadas. Usualmente las isothermas en exceso tienden a un máximo luego del cual, la cantidad en exceso tiende a disminuir. Este máximo ocurre en un punto donde la diferencia entre la densidad de la fase adsorbida y la fase gas es máxima. En las isothermas en exceso medidas, se puede observar un máximo para las muestras MCM-41 y Ni/MCM-41(10), el cual no se observa para las muestras con baja carga de níquel. La muestra Ni/MCM-41(2.5) presenta la mayor capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> a 77 K, con un máximo en 1,23 %p/p alrededor de 10 bar, seguida de la muestra Ni/MCM-41(5) alcanzando un 1,0 %p/p a la misma presión. Mientras que las muestras MCM-41 y Ni/MCM-41(10) muestran una menor capacidad de almacenamiento, con máximos en 0,88 y 0,57 %p/p, respectivamente, a 5-6 bar aproximadamente. La muestra Ni/MCM-41(2.5) con bajo contenido de níquel presenta la mayor capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub>, lo cual es probablemente debido a alguna interacción entre el H<sub>2</sub> y el Ni finamente dispersado en la matriz. Esta interacción se podría producir incluso a altas presiones, lo que resulta en un aumento de la adsorción de hidrógeno en las muestras modificadas con Ni respecto a la MCM-41, incluso para un contenido de níquel de hasta 5 %p/p. Por lo tanto, una baja carga de Ni sobre nuestros materiales MCM-41 tiene un efecto positivo en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, probablemente debido a especies de Ni altamente dispersas, que promueven la presencia de sitios de hidrógeno favorables (5). De acuerdo con la literatura, una transferencia de carga desde el metal a la superficie del soporte y una interacción dipolo inducido podrían estar ocurriendo para mantener unidos los átomos de Ni y las moléculas H<sub>2</sub> (5-6). Por lo tanto, en nuestras muestras, las especies aisladas de Ni con carácter ácido de Lewis (que se infiere de la adsorción de piridina junto a FT-IR) podrían polarizar las moléculas de H<sub>2</sub> en la superficie, sin transferencia de carga del H<sub>2</sub> a los átomos de Ni. Por lo tanto, estas especies ácidas de Ni altamente dispersas podrían interactuar con el H<sub>2</sub> a 77 K a través de la formación de aductos Ni<sup>+2</sup> --- H<sub>2</sub>, aumentando la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de los materiales MCM-41 (7). Por otro lado, cuando se aumenta la carga de Ni, se observa una disminución de la capacidad de adsorción de hidrógeno. Este hecho podría ser debido tanto al deterioro gradual de la estructura, evidenciado por DRX, como también a la disminución de la superficie específica. Del mismo modo, es probable que la mayor formación de clústers de óxidos o nanopartículas de NiO podrían estar evitando el acceso de hidrógeno hacia el interior de los canales.

#### 4. Conclusiones

Se prepararon tamices moleculares Ni/MCM-41 por el método de impregnación húmeda. Todos los



**Figura 3.** Isotermas en exceso de adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K de las muestras sintetizadas.

materiales presentaron alta superficie específica, volumen de poro y regularidad estructural típica de materiales mesoporosos tipo MCM-41. Se evidenció que los altos contenidos de Ni promueven el crecimiento de grandes partículas de óxido en la superficie externa de los silicatos. Por otra parte, la presencia de especies de Ni aisladas mononucleares, probablemente interactúan con el oxígeno de la matriz a través de la coordinación con los grupos SiOH. Estas especies, altamente dispersas en la estructura, podrían ser responsables de la acidez de Lewis que presentan nuestras muestras. Mientras tanto, un efecto positivo sobre la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, observado para las muestras con baja carga de Ni, podría ser también asociado a la presencia de estas especies altamente dispersas de Ni, que podría dar lugar a sitios favorables de hidrógeno.

## 5. Referencias

1. V. Elías, M. Crivello, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer, *J. Non-Cryst. Solids* **355**, 1269 (2009)
2. G. Eimer, C. Chanquia, K. Sapag, E. Herrero, *Micropor. Mesopor. Mater.* **116**, 670 (2008)
3. C. Chanquia, L. Andrini, J. Fernandez, M. Crivello, F. Requejo, E. Herrero, G. Eimer, *J. Phys. Chem. C* **114**, 12221 (2010)
4. B. Chakraborty, B. Viswanathan, *Catal. Today* **49**, 253 (1999)
5. P. Carraro, V. Elías, A.A García Blanco, K. Sapag, G. Eimer, M. Oliva, *Int. J. Hydrogen Energ.* In Press, Corrected Proof (2014)
6. S. Park, S. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **346**, 194 (2010)
7. K. Prasanth, M. Raj, H. Bajaj, T. Kim, R. Jasra, *Int. J. Hydrogen Energ.* **35**, 2351 (2010)