

EVALUACION DE LA POTENCIAL CAPACIDAD PARA EL ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO Y CARACTERISTICAS DE MATERIALES MESOPOROSOS TIPO MCM-41

Carraro, Paola María

Estudiante de Doctorado FAMAF-CONICET. e-mail: paocarraro@gmail.com

Tutores: Dr. Marcos I. Oliva¹, Dra Griselda Eimer², Dra Verónica Elías².

1 -Instituto de Física Enrique Gaviola – CONICET – UNC. omarcos@famaf.unc.edu.ar.

2 -CITeQ - Facultad R. Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional – CONICET

RESUMEN

El petróleo y los restantes combustibles fósiles son una fuente de energía no renovable y al mismo tiempo una de los principales causantes de las emisiones de CO₂, las cuales son responsables del fenómeno de calentamiento global y cambios climáticos relacionados. La existencia de la civilización humana, y la preservación de su habitat en la Tierra, a mediano y largo plazo, están condicionadas a encontrar una fuente de energía renovable y no contaminante. Es por esto que desde hace un tiempo se han estado conduciendo investigaciones y desarrollos en la búsqueda de nuevas fuentes de energías no contaminantes ^[1].

El hidrógeno es una de las principales alternativas para remplazar los productos del petróleo debido a que constituye un tipo de energía limpia y eficiente, con notables ventajas debido a su abundancia, ligero peso, gran poder calorífico y cero emisiones contaminantes durante la combustión. Sin embargo, existen barreras tanto en su producción, transporte y almacenamiento, que impiden o retrasan su implementación ^[2].

Actualmente hay investigaciones en curso para desarrollar materiales para el almacenamiento de hidrógeno en grandes cantidades a temperaturas cercanas a la ambiente. Estas alternativas incluyen el almacenamiento en materiales sólidos como hidruros metálicos, nanoestructuras basadas en carbono, marcos metalorgánicos (MOF), polímeros orgánicos, compuestos intermetálicos, soluciones solidas, materiales microporosos, entre otros. Entre los mejores sólidos porosos conocidos se encuentra el sistema MCM-41, tanto como material puro como dopado con iones metálicos. Tiene diversas aplicaciones en los campos de la catálisis, procesos de adsorción-separación, sensores, biomedicina, tecnología ambiental y la industria petroquímica, debido a la gran superficie específica, gran volumen de poros, tamaño uniforme de poro en el rango de 2-10 nm y posibilidad de modificar su superficie con la presencia de distintos grupos funcionales ^[3].

Este trabajo consiste en una revisión bibliográfica de los distintos tipos de materiales mesoporosos del tipo MCM-41, evaluando ventajas y desventajas de su potencial capacidad de almacenamiento de hidrógeno, para seleccionar aquel que reúna las mejores condiciones.

Palabras Claves: Hidrógeno, mesoporosos, almacenamiento, MCM-41.

1. INTRODUCCION

Los materiales mesoporosos ocupan un lugar primordial en las nuevas tecnologías modernas, ya que tienen múltiples aplicaciones. Los MCM-41 son tamices moleculares mesoporosos, que pueden clasificarse como materiales ordenados o semicristalinos, intermedio entre la clasificación de cristalinidad existente entre los geles porosos y los silicatos laminares. Es un material de alta área superficial

(superior a 1000 m²/g), con gran estabilidad térmica, que presenta un arreglo hexagonal de poros unidimensionales con un volumen específico de hasta 1,3 ml/g, cuyos diámetros pueden controlarse entre 2 y 10 nm; los cuales pueden variarse, modificando el surfactante que se utilice en su síntesis. Tales características además de sus propiedades de adsorción, los hacen sumamente adecuados para diversas aplicaciones en catálisis ácida, básica o redox. Esto ha estimulado numerosos estudios para mejorar las propiedades fisicoquímicas de estos materiales y modificar procedimientos de síntesis con el objeto de incrementar su potencial reducibilidad^[4].

Dopado con diferentes tipos de elementos de transición, MCM-41 podría ser utilizado como catalizador y / o adsorbente de moléculas voluminosas. Sin embargo, MCM-41 que consiste en un marco de sílice puro es de uso limitado para aplicaciones como catalizadores y adsorbentes, debido a que la superficie de sílice pura presenta casi electro-neutralidad y tiene muy pocos sitios ácidos. Por esta razón, muchos parámetros han sido investigados para determinar la actividad catalítica de MCM-41. Normalmente, la actividad depende de la naturaleza del soporte, que puede modificar las propiedades de la fase activa, tanto física como química, su acidez, potencial de reducción, y el grado de interacción con el metal activo, desempeñan importantes papeles en la compleja química de los catalizadores metálicos soportados.

Por lo tanto, la capacidad de los tamices moleculares mesoporosos para adsorber selectivamente distintos sustratos o para actuar como reservorios o matrices para una variedad de nano-partículas depende del diámetro de poros del material y de las modificaciones químicas de su superficie.

Materiales del tipo MCM-41 resultan entonces ideales para actuar de soportes o para confinar nanocompuestos magnéticos en un arreglo cuasi uni-dimensional debido a su particular topología de canales paralelos.

En este trabajo, se realizará una comparación de varias características obtenidas a partir de una revisión bibliográfica (diámetro de poro, área superficial, formación de óxidos, presencia de clústers, consumo de H₂, etc) de diferentes materiales mesoporosos modificados con distintos metales de transición (cromo, hierro y cobalto).

El objetivo consiste en elegir, a partir de una evaluación de su potencial capacidad de almacenamiento de hidrógeno, de distintos materiales mesoporosos, cual podría resultar la mejor opción.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 Síntesis

Los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 modificados con Fe, Co y Cr a estudiar fueron sintetizados por el método de impregnación húmeda y caracterizados por difracción de rayos X (DRX) a bajo y alto ángulo, absorción de N₂ y reducción térmica programada según lo reportado en Tesis doctoral Ingeniera Verónica Elías, UTN-FRC, 2012.^[5]

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Con el objetivo de comparar los diferentes catalizadores estudiados se presenta una tabla con la composición química y propiedades texturales y estructurales de los mismos. La tabla 3.1 contiene los porcentajes en peso de cada metal en cada muestra, el área superficial, el volumen (V_p) y diámetro de poro (D_p).^[4,5] La incorporación de metales de transición en la estructura de MCM-41 da como

resultado una disminución de la superficie, por lo que también así del volumen y diámetro de poro.

Tabla 3.1

Composición química y propiedades texturales y estructurales de los catalizadores MCM-41.

Muestra	Cr (%p/p) ^a	Fe (%p/p) ^a	Co (%p/p) ^a	Área (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å) ^b	t _w (Å) ^c
MCM-41	-	-	-	1182	1.15	27.0	14.9
Cr-MCM-41(5)	4.500	-	-	1006	0.83	26.3	14.5
Fe-MCM-41(5)	-	4.590	-	886	0.75	25.2	14.4
Co-MCM-41(5)	-	-	5.400	945	0.79	25.4	16.4

^a Medido por el método AA

^b Diámetro de poro correspondiente a la máxima distribución de poro obtenido por el método BJH.

^c $t_w = a_0 \cdot D_p$ donde a_0 es el parámetro de celda y D_p el diámetro de poro promedio, medidos en angstrom (Å)

Las propiedades estructurales de las muestras MCM-41 después de la incorporación de metales de transición se caracterizaron por medidas de difracción de rayos X. Los resultados se muestran en la figura 3.1 y 3.2 [4,6].

La figura 3.1 muestra los correspondientes patrones de difracción de bajo ángulo de los catalizadores calcinados. En el gráfico se observan estructuras típicas de materiales mesoporosos MCM-41 con un arreglo hexagonal de poros unidimensionales.

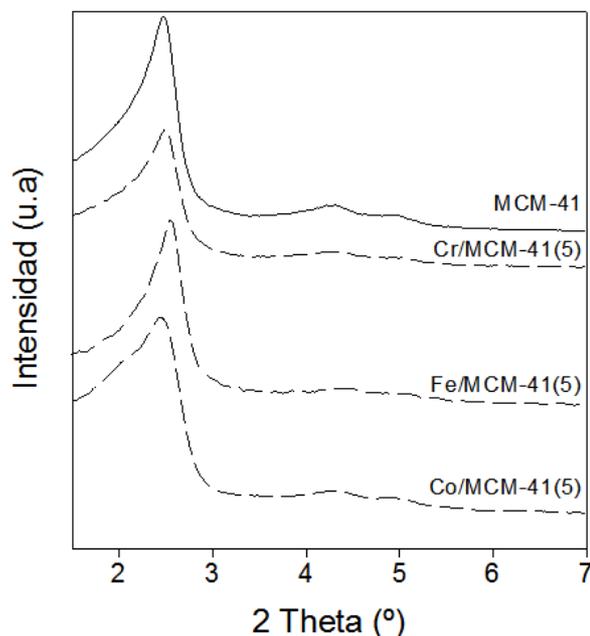


Fig 3.1. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de bajo ángulo de los catalizadores MCM-41.

La figura 3.2 muestra los patrones de alto ángulo de DRX para todas las muestras calcinadas. Para la muestra de cromo, las líneas de difracción a $2\theta = 24.6, 33.8, 36.4, 41.7, 50.6, 55.2, 63.9, 65.6, \text{ y } 73.5^\circ$, corresponden a la fase cristalina de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

La falta de picos de XRD asignables a los óxidos de hierro cristalinos para la muestra de hierro, sugiere que las especies metálicas están finamente dispersas dentro de los canales y los óxidos, si existen, están en estado amorfo o son clústers/partículas demasiado pequeñas para ser detectadas por el DRX. Para la muestra de cromo se observan pequeños picos a $2\theta = 36.8, 44.8, 50.6, 59.3$ y 65.2° característicos de la presencia de nano-partículas de Co_3O_4 .

Cabe señalar que aunque las partículas de óxidos de gran tamaño (Cr_2O_3 y Co_3O_4) en la superficie externa fueron detectadas por difracción de rayos X, este hecho no nos permite descartar la existencia de diferentes especies de metal ancladas o muy dispersas dentro de los canales mesoporosos.

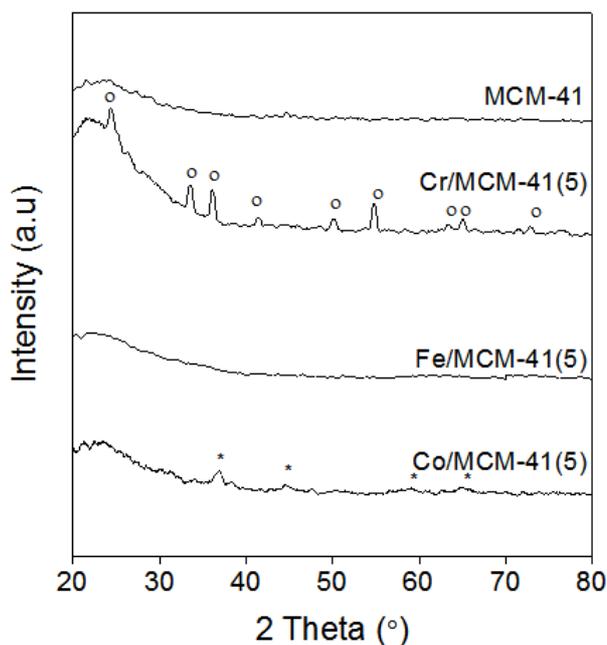


Fig 3.2. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de alto ángulo de los catalizadores MCM-41.

Los perfiles de TPR de los catalizadores calcinados se presentan en la figura 3.3, correspondientes a cada muestra ^[4]. La reducibilidad de especies metálicas absorbidas permite la detección de las interacciones entre el metal y el soporte. El TPR es un proceso bulk, no todas las partículas expuestas a hidrógeno al mismo tiempo producen una dependencia de la temperatura máxima en el tamaño de partícula. Para óxidos voluminosos se espera un aumento en la temperatura máxima con el tamaño de partícula. Sin embargo, óxidos metálicos cargados o incorporados en soportes inertes pueden exhibir diferentes comportamientos de reducción en comparación con los óxidos metálicos no soportados (bulk). En este sentido, los perfiles de TPR de óxidos de metal soportados sobre matrices inertes tales como MCM-41, son en general más complejos que la de los óxidos de metal voluminosos porque existe una amplia gama de variables, incluyendo el tamaño de partícula del óxido de metal y su interacción con la matriz. Se sabe que una disminución en el tamaño de las partículas de óxido de metal hace que la reducción sea más rápida debido a una relación área específica/volumen, mientras que las partículas más pequeñas interactúan más intensamente con el soporte y retardan la reducción. Por lo tanto, la reducibilidad de los materiales sería el resultado de la competencia de estos dos factores.

Con respecto a las muestras de Cr/MCM-41 (5), se observa una banda de reducción de un solo centro a 550°C , debido a la reducción de iones de Cr^{6+} a Cr^{3+} . Este único pico a alta temperatura en el perfil de la muestra Cr/MCM-41 (5) se da por

el predominio de Cr (VI) como especies monocromáticas de alta interacción con el soporte. Este hecho sería una consecuencia de la mayor dispersión de estas especies debido al bajo contenido de Cr.

Basándose en estos resultados podemos concluir que en la muestra el Cr existe principalmente en el estado de oxidación 6+ (mono y di / policromatos). Este hecho está de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X que indican baja presencia de partículas α -Cr₂O₃ de menor tamaño.

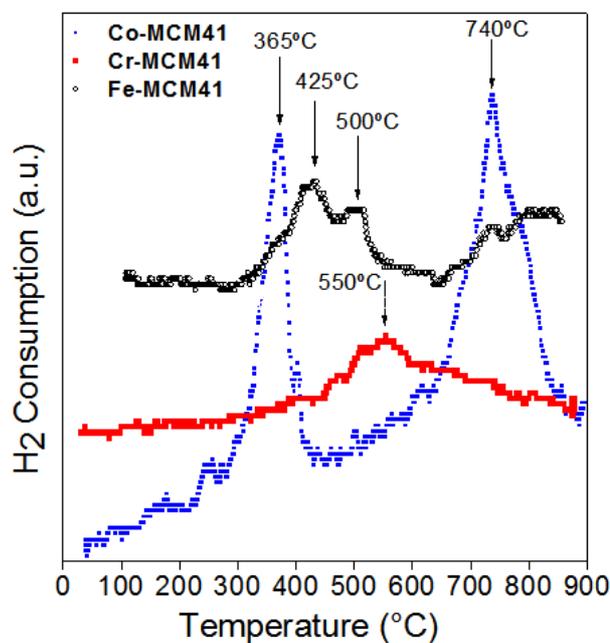


Fig 3.3. Perfiles de Reducción de Temperatura Programada de los catalizadores MCM-41.

El perfil de TPR de la muestra de Fe/MCM-41 nos permite estimar la reducibilidad de las especies de hierro. Se observan dos picos bien resueltos a 425 y 500°C. Estos pueden estar relacionados con los siguientes dos procesos: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, respectivamente. Por otro lado, el consumo de hidrógeno a temperaturas superiores a 700°C puede ser atribuida a especies de Fe^{3+} de difícil reducibilidad.

Esta alta temperatura de reducción es un indicador del efecto protector del soporte mesoporoso, que protege a los cationes Fe^{3+} aislados del ataque de H_2 . Por lo tanto, al haber bajo contenido en hierro, las especies Fe^{3+} se reducen, incluso a altas temperaturas, sólo a especies Fe^{2+} , ya que las especies de hierro están estabilizadas en la estructura de MCM-41, y por lo tanto presentan alta resistencia a la reducción al estado metálico.

Para la muestra de Co/MCM-41 dos regiones de reducción pueden ser distinguidas: una a baja temperatura (LT) y una a alta temperatura (HT), que puede atribuirse a la reducción de las especies de óxido de metal con diferente dispersión y diferente interacción con el soporte. Un primer doblete que aparece en el intervalo de temperatura entre 300-400°C y puede ser atribuido a cristalitos Co_3O_4 que interactúan con la superficie y no están bien dispersos en ella, dando lugar a la reducción a temperatura más baja. Es bien sabido que la reducción de Co_3O_4 se lleva a cabo en dos etapas: el primer pico de reducción corresponde al siguiente proceso: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$, mientras que el segundo corresponde a la transición de $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$. Por otro lado, el pico intenso en la región HT puede ser atribuida a especies Co^{3+} y Co^{2+} , que se dispersan finamente e interactúan fuertemente con la superficie, resultando en una reducción a temperaturas más altas.

4. CONCLUSIONES

Los tamices moleculares mesoporosos impregnados con los diferentes metales de transición (Cr, Fe y Co), luego de la incorporación de estos presentan buena regularidad estructural, conservando la estructura de los materiales MCM-41.

La impregnación con estos metales de transición provoca una disminución en el área superficial obtenida por el método BET. La menor disminución en el área superficial la presenta la muestra Cr/MCM-41^[3], seguida por la muestra impregnada con cobalto, presentando la mayor disminución las impregnadas con Fe. Este comportamiento es observado de manera similar al analizar tanto el volumen como el diámetro de poro.

Solo la muestra de Co/MCM-41^[3], mostró un ligero incremento en el espesor de pared con respecto a MCM-41, lo que indicaría la presencia de Co finamente disperso dentro de los canales.

Otros autores han reportado el comportamiento de materiales mesoporosos relacionándolos con su área superficial (BET)^[2,7], encontrando que la misma presenta un comportamiento cuasi-lineal con el área superficial. También encontraron un comportamiento similar con el volumen de poro (V_p) lo cual del simple análisis de las características estructurales indicaría que la muestra impregnada con Cr sería la mejor candidata a lograr una mayor almacenamiento por adsorción del hidrógeno, ya que es la que presenta mayor área superficial y volumen de poro entre las muestras impregnadas, pero siempre menor que la matriz MCM-41. Luego continuarían las muestras impregnadas con Co, finalizando con las muestras impregnadas con Fe. Sin embargo este es solo un aspecto que debe ser contrastado con la caracterización de su capacidad de almacenar hidrógeno (adsorción) y su subsecuente liberación (desorción) del mismo.

REFERENCIAS

- [1] J. Hernández-Obregón, F. Marquez Montesinos, R. Zanzi Vigouroux. Almacenamiento de hidrógeno en materiales moleculares.
- [2] K. Mark Thomas. Hydrogen adsorption and storage on porous materials. *Catalysis Today* 120 (2007) 389–398.
- [3] Chundong Wu, Qiuming Gao, J. Hu, Zhi Chen, Wei Shi. Rapid preparation, characterization and hydrogen storage properties of pure and metal ions doped mesoporous MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* 117 (2009) 165–169.
- [4] V. R. Elías, E. Vaschetto, K. Sapag, M. Oliva, S. G. Casuscelli, G. A. Eimer. MCM-41-based materials for the photo-catalytic degradation of Acid Orange 7. *Catalysis Today* 172 (2011) 58–65.
- [5] V. R. Elías. Síntesis y Caracterización de materiales mesoporosos para su aplicación en reacciones de degradación fotocatalíticas, Tesis doctoral UTN-FRC, 2012.
- [6] V. R. Elías, M. I. Oliva, S. P. Silvetti, S. G. Casuscelli, M. E. Crivello, E. R. Herrero, S. E. Urreta, G. A. Eimer. Síntesis, estructura y propiedades magnéticas de tamices moleculares mesoporosos modificados con Fe por diferentes métodos. XXI SICAT. Málaga-Benalmádena-Costa. España, 2008.
- [7] M.G. Nijkamp, J.E.M.J. Raaymakers, A.J. van Dillen, K.P. de Jong. Hydrogen storage using physisorption – materials demands.
- [8] V. R. Elías, M. E. Crivello, E. R. Herrero, S. G. Casuscelli, G. A. Eimer. Some considerations to optimize the synthesis procedure and the structural quality of mesostructured silicas. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 1269–1273.