

Adsorción de hidrógeno a 77 K en materiales mesoporosos ordenados SBA-15 dopados con níquel.

P. M. Carraro ^{a,b,*}, G. O. Ferrero ^b, A. A. García Blanco ^c, C. Chanquía ^d, K. Sapag ^c, G. A. Eimer ^b, M. I. Oliva ^a.

^a Instituto de Física Enrique Gaviola (CONICET-UNC), Córdoba, Argentina.

^b Centro de Investigación en Tecnología Química (CITeQ UTN-CONICET), Córdoba, Argentina.

^c Laboratorio de Sólidos Porosos (INFAP CONICET-UNSL), San Luis, Argentina.

^d Centro Atómico Bariloche (CNEA - CONICET), Bariloche, Argentina.

*E-mail: carraro@famaf.unc.edu.ar

RESUMEN

En el presente trabajo se prepararon materiales mesoporosos ordenados SBA-15, modificados con dos cargas de níquel (2,5 y 10% p/p) por el método de impregnación húmeda. La caracterización textural y estructural de los materiales obtenidos se llevó a cabo a través de isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y difracción de rayos X; con lo cual se corroboró el ordenamiento estructural típico de materiales con arreglo hexagonal. Al incrementar la carga de níquel, se observó que la estructura fue preservada, aunque se produce una pérdida relativa del ordenamiento estructural. Por otro lado, empleando espectroscopia Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa se infirió sobre la presencia de distintas especies de níquel. Por último, se evaluó la adsorción de H₂ a 77 K y 10 bar, y la influencia del contenido de metal en las propiedades estructurales y texturales.

Palabras clave: SBA-15, níquel, adsorción de H₂.

ABSTRACT

In the present work, SBA-15 ordered mesoporous materials was synthesized, modified with two nickel loading (2.5 and 10 wt.%) by wetness impregnation. The textural and structural characterization was carried out by N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K and X-ray; whereby the structural ordering typical of materials with hexagonal arrangement was corroborated. Increasing nickel loading, the structure was preserved; however a loss of periodicity concerning to the mesopores was produced. On the other hand, the presence of nickel species was inferred by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. Finally, the H₂ adsorption at 77 K up to 10 bar was evaluated, and the influence of the metal content on the structural and textural properties of the samples.

Keywords: SBA-15, nickel, H₂ adsorption.

1. Introducción

En los últimos años el aumento de la demanda energética mundial está generando una creciente preocupación, ya que los recursos fósiles, que son la fuente energética por excelencia, son limitados y su uso conlleva un fuerte y negativo impacto ambiental [1,2]. Ante el reto de sustituir progresivamente los recursos fósiles por otras formas de energía medioambientalmente aceptables, una importante alternativa es la implementación a gran escala del uso del hidrógeno como vector energético, siempre y cuando su producción masiva se realice de forma sostenible utilizando energías renovables [3].

Considerando las dificultades y retos que supone la implementación de un mercado energético basado en el hidrógeno, probablemente el más importante actualmente sea el almacenamiento de hidrógeno mediante técnicas que resulten eficientes, seguras y económicamente aceptables. La Agencia de la Energía de los Estados Unidos (DOE) y otros organismos internacionales como la Plataforma Europea del Hidrógeno y de las Pilas de Combustible (European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform) han establecido una serie de criterios provisionales que tienen que cumplir los sistemas de almacenamiento de hidrógeno para su implementación en vehículos. En la actualidad se están investigando diferentes alternativas para el desarrollo de sistemas de almacenamiento de hidrógeno eficaces. Entre las posibles opciones, la adsorción de hidrógeno en sólidos nanoporosos es una de las más novedosas y prometedoras [4–6]. Los materiales porosos con elevada área superficial son actualmente estudiados como una alternativa de almacenamiento de hidrógeno, que permiten almacenar grandes cantidades a bajas presiones y temperatura ambiente, para automóviles que empleen tecnologías de celdas de combustibles.

Por lo tanto materiales silíceos mesoporosos tipo SBA-15, son actualmente estudiados, debido a que presentan altas áreas superficiales y un arreglo hexagonal de poros cilíndricos con diámetro de poro entre 5 y 30 nm [7–9]. En comparación con los otros materiales mesoporosos regulares, SBA-15 puede ser sintetizado con poros de mayor tamaño, dando como resultado una estructura más estable debido al mayor espesor de las paredes de los poros.

En este trabajo se han desarrollado y caracterizado materiales nanoporosos, tipo SBA-15. A este material se le incorporó níquel, con el fin de evaluar el efecto de este metal en la capacidad de adsorción de H₂.

2. Experimental

2.1. Síntesis

Los materiales SBA-15 fueron sintetizados disolviendo 4 g de Pluronic P123 en 30 g de agua y 120 g de solución acuosa de HCl 2 M, bajo agitación a 40 °C. Luego 8,5 g de TEOS 98% se adicionó a la solución bajo agitación continua a 40 °C por 20 h. La mezcla resultante fue sometida a un proceso de envejecimiento en autoclave durante toda la noche a 100 °C. El sólido final fue filtrado, lavado y secado en estufa a 60 °C durante 12 h. Finalmente, se llevó a cabo la calcinación en aire con una rampa de 1°C/min hasta 500 °C por 6 h.

La matriz SBA-15 pura se modificó con una carga de níquel del 2,5 y 10 %p/p por el método de impregnación húmeda, mediante el siguiente procedimiento: se agregó el sólido previamente calcinado a un balón conteniendo una solución acuosa de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O) con la concentración correspondiente a la carga de Ni deseada (%p/p). Posteriormente se removió el agua en un evaporador rotatorio durante 30 min a 50 °C. El material se secó en estufa a 60 °C por 12 h y calcinó durante 9 h a 500 °C. El sólido resultante se nombró de la siguiente manera: Ni/SBA-15(x), donde x es la concentración inicial de la solución de impregnación en %p/p.

2.2. Caracterización

Las propiedades texturales (superficie específica aparente, distribución y volumen de poros) fueron determinadas mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, medidas en un equipo Micromeritics ASAP 2000. Las muestras fueron previamente desgasadas a 250 °C por 6 h. La superficie específica aparente (S_{BET}) fue calculada por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) en el rango de presiones relativas entre 0,01 y 0,25. Las distribuciones de tamaños de poro (D_{TP}) fueron determinadas por el método NLDFT (kernel de adsorción para las muestras de sílice).

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se recogieron en un difractómetro PANanalytical Empyrean, con radiación Cu-K α ($\lambda=1.5418$ Å),

empleando un paso de 0,013°, con un tiempo por paso de 196,84 seg.

Los espectros Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) se recolectaron en el rango de longitudes de onda entre 200 y 900 nm, utilizando un espectrómetro Jasco V 650 equipado con esfera integradora.

La capacidad de adsorción de hidrógeno a 77 K y hasta 10 bar de presión se determinó mediante isothermas de adsorción de este gas en un equipo Micromeritics ASAP 2050. Previamente, las muestras fueron desgasadas por 6 h a 250 °C bajo condiciones de vacío (5.10^{-3} mmHg).

3. Resultados y discusión

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los materiales estudiados se muestran en la Figura 1, y sus correspondientes propiedades texturales se incluyen en la Tabla 1. Todos los materiales presentan isothermas del tipo IV con un ciclo de histéresis H1 [10,11], la cual es típica de materiales con mesoporos cilíndricos. Se puede observar que los materiales modificados con níquel conservan la estructura mesoporosa típica SBA-15. Comparando la muestra SBA-15 pura con las muestras Ni/SBA-15, el ciclo de histéresis de estas muestras aparece a presiones menores, indicando un menor tamaño de poro. Además se observa una disminución en la superficie específica S_{BET} al aumentar la carga de níquel, lo cual podría deberse al aumento de la presencia de clústers y/o pequeñas partículas de óxidos metálicos finamente dispersos dentro de

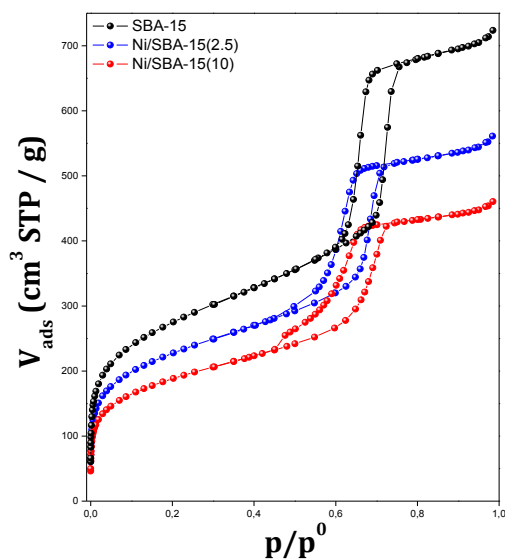


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K.

Tabla 1. Resultados del análisis textural.

Muestra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	a_0 (nm)	V_{HP} ($cm^3 g^{-1}$)	Dp (nm)
SBA-15	965	10,2	1,02	7,42
Ni/SBA-15(2.5)	712	9,70	0,78	6,82
Ni/SBA-15(10)	647	6,90	0,65	6,92

los canales, así como partículas grandes en la superficie externa, que podrían afectar la estructura de poros y las propiedades texturales del material [12].

En la Figura 2.a se observan los patrones de DRX a bajo ángulo de las muestras SBA-15 y Ni/SBA-15. Los patrones muestran un intenso pico correspondiente a la reflexión del plano (100) y dos picos menos intensos indexados a los planos (110) y (200), los cuales son característicos de estructuras 2D hexagonales altamente ordenadas de simetría $p6mm$, en concordancia con los resultados de las isothermas de N_2 [8,13]. Las muestras modificadas con diferentes cargas de níquel muestran una disminución en la

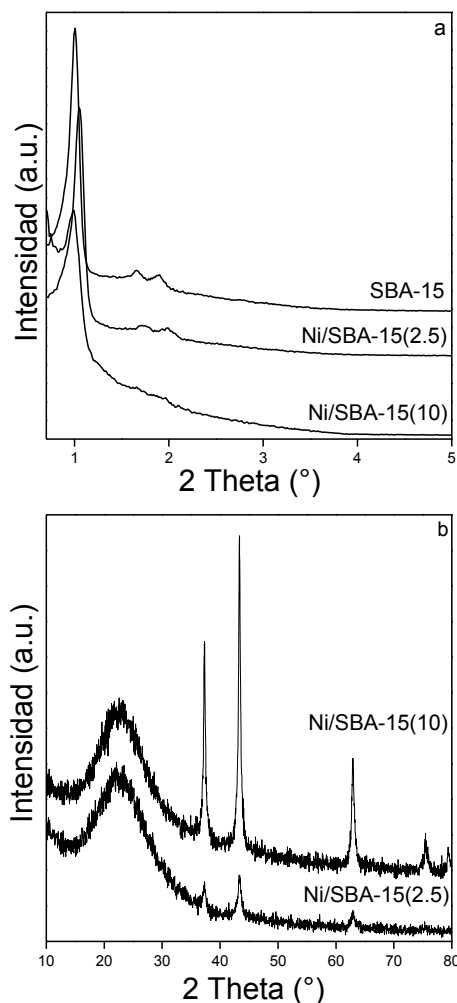


Figura 2. Patrones de DRX a) a bajo ángulo y b) a alto ángulo de las muestras estudiadas.

intensidad del pico de difracción (100) comparado con la muestra SBA-15 pura, debido a la presencia de especies de níquel dispersas en el soporte, sugiriendo que se producen una pérdida relativa del ordenamiento estructural.

La Figura 2.b muestra los patrones de DRX a alto ángulo de las muestras Ni/SBA-15 estudiadas con el fin de evaluar la cristalinidad del óxido de Ni cargado sobre el soporte. Para ambas muestras se observa el amplio pico de sílice amorfo, alrededor de $2\theta = 23^\circ$; además, se exhiben cuatro picos estrechos e intensos a $2\theta = 37^\circ, 43^\circ, 62^\circ$ y 75° , asignables a la presencia de óxido de níquel cristalino [14]. La reducción del ancho de estos picos evidencia el incremento del tamaño de las partículas de NiO para la muestra Ni/SBA-15(10).

La técnica de UV con reflectancia difusa es muy utilizada para caracterizar el estado de coordinación de los átomos de Ni en estructuras mesoporosas. Esto se debe a la posibilidad de correlacionar la posición de la banda de absorción con la naturaleza de coordinación de las especies Ni^{2+} en silicatos. En Figura 3 se presentan los espectros de las muestras Ni/SBA-15 y una muestra de referencia de NiO. Todas las muestras exhiben una intensa banda de absorción en el rango de longitudes de onda de 250-350 nm, la cual se asocia a la transferencia de carga entre $O^{2-}(2p) \rightarrow Ni^{2+}(3d)$, de especies octaédricas Ni^{2+} . Con el aumento de la carga de níquel, esta banda aumenta su intensidad y se observa un pequeño desplazamiento a mayor longitud de onda. Por otro lado, el tamaño y forma de las partículas de NiO, influyen en la absorción en la región UV, incrementándose

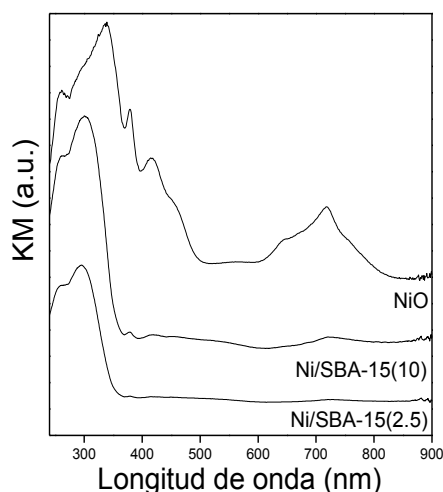


Figura 3. Espectro de UV-vis del NiO (referencias) y de las muestras SBA-15 con diferentes cargas de Ni.

significativamente a longitudes de onda inferiores por la disminución del tamaño de partícula [15]. Así, podemos observar un corrimiento de estas bandas a menor longitud de onda a medida que disminuye el contenido de níquel, debido al efecto cuántico de tamaño de partícula, lo que indica una disminución en el tamaño de las mismas. Por lo tanto, el desplazamiento de la posición de la banda UV observada sugiere que los clusters o nanopartículas de NiO predominantes en la muestra con mayor carga de metal deben ser de un tamaño mayor y, probablemente, de menor interacción con la matriz. También se observan bandas de absorción aproximadamente a 400-550 y 700-850 nm, cuya intensidad es mayor para la muestra Ni/SBA-15(10). Estas absorciones en la región visible corresponden a transiciones d-d de los iones Ni^{2+} en entornos octaédricos locales como NiO [16,17]. En conclusión, esta técnica sugiere que en nuestros materiales, dependiendo de la carga de Ni, existen clusters o nanopartículas con una estructura local similar a la del óxido de níquel (NiO), pero con diferentes tamaños e interacción con la matriz. Por último, la presencia de algunas especies de Ni^{2+} aisladas en la estructura, evidenciadas por la transferencia de carga (a unos 260 nm) entre iones $O^{2-} \rightarrow Ni^{2+}$ en coordinación tetraédrica, no debe ser descartada [18].

Las isoterma de adsorción en exceso de H_2 a 77 K de las muestras estudiadas se muestran en la Figura 4. La gráfica muestra la variación del volumen adsorbido en función de la presión. Generalmente las isoterma en exceso alcanzan un máximo luego del cual la cantidad en exceso tiende a disminuir. En las isoterma de H_2 correspondiente a las muestras SBA-15 y Ni/SBA-15(10), se puede observar un máximo alrededor de 6 bar, después del cual disminuye la cantidad adsorbida. Esto no ocurre para la muestra Ni/SBA-15(2.5), la cual presenta la mayor capacidad de almacenamiento de H_2 , con un máximo de $135 \text{ cm}^3/\text{g STP}$ alrededor de 10 bar. Es interesante resaltar, que a bajas presiones (hasta 1 bar aproximadamente) la muestra Ni/SBA-15(2.5) presenta una menor capacidad de adsorción que la muestra SBA-15 pura. Estos resultados fueron observados previamente por nosotros en muestras MCM-41 modificadas con níquel [18]. Probablemente, la presencia de diferentes especies de níquel en la estructura podrían obstruir el acceso del hidrógeno a los

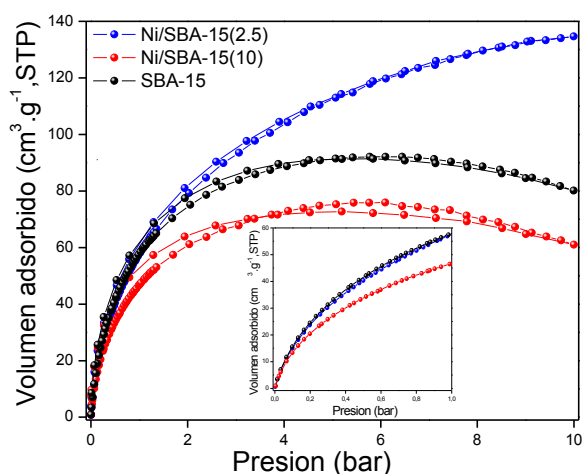


Figura 4. Isothermas de adsorción-desorción en exceso de H₂ a 77 K.

canales; sin embargo, la capacidad de adsorción superior para la muestra con menor carga de níquel está dando cuenta de alguna interacción entre el H₂ y las especies de níquel finamente dispersas en la matriz. Estas especies altamente dispersas en la matriz porosa, las cuales podrían promover la presencia de sitios favorables al H₂, deben tener bajo grado de coordinación. Por otro lado, en el caso de la muestra Ni/SBA-15(10), la menor adsorción de H₂ podría deberse a la mayor formación de clúster o nanopartículas de NiO, los cuales podrían evitar el acceso de H₂ al interior de los canales.

En concordancia con nuestros resultados Saha et al. y Zielinski et al. [19,20] han informado que la adsorción de hidrógeno en carbones dopados con níquel es máxima para las muestras con bajo contenido de metal, disminuyendo con el aumento de la carga de níquel en los carbones.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio mostraron las propiedades de materiales mesoporosos tipo SBA-15 modificados con níquel por el método de impregnación húmeda, con el fin de mejorar la adsorción de hidrógeno a 77 K. Los materiales presentaron isothermas de adsorción de N₂ y patrones de DRX característicos de materiales mesoporosos ordenados con estructura hexagonal tipo SBA-15. Los resultados de UV-vis RD indicaron la existencia de especies de Ni²⁺ en forma de clusters y/o nanopartículas de NiO. Por lo tanto, dependiendo de la carga del metal, nuestros materiales muestran especies de Ni con una estructura similar a la del NiO pero

con diferente tamaño e interacción con la matriz. Por otro lado, se evaluó la capacidad de almacenamiento de H₂ de estos materiales nanoestructurados a través de isothermas de adsorción de H₂ a 77 K y 10 bar. En nuestros materiales, una baja carga de níquel tiene un efecto positivo sobre la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, lo cual podría estar asociado a la presencia de estas especies de Ni altamente dispersados, que podría dar lugar a sitios favorables al hidrógeno.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET, CITEQ-UTN y FaMAF-UNC por el soporte financiero. También se agradece al Laboratorio de Sólidos Porosos INFAP-UNSL por la ayuda brindada.

6. Referencias

1. A. Züttel, *Sci. Nat.* 91 (2004) 157–72.
2. A.A. García Blanco, A.F. Allone, A. Gil, K. Sapag, *Int. J. Hydrogen Energy* 7 (2012) 0 – 10.
3. D.J. Durbin, C. Malardier-Jugroot, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 14595–14617.
4. S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, *Catal. Today* 120 (2007) 246–256.
5. K.M. Thomas, *Dalton Trans.* (2009) 1487–505.
6. B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, *Carbon* 43 (2005) 2209–2214.
7. W. Ye, Z. Lin, B. Dong, J. Kang, X. Zheng, Xiangyu Wang, *Mater. Sci. Appl.* 2 (2011) 661–668.
8. W.Y. Jung, S.H. Baek, J.S. Yang, K.T. Lim, M.S. Lee, G.D. Lee, S.S. Park, S.S. Hong, *Catal. Today* 131 (2008) 437–443.
9. M. Tao, X. Meng, Y. Lv, Z. Bian, Z. Xin, *Fuel* 165 (2016) 289–297.
10. A. Ungureanu, B. Dragoi, A. Chirieac, C. Ciotonea, D. Duprez, A.S. Mamede, E. Dumitriu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 3010–3025.
11. P.I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6817–6823.
12. S. He, S. He, L. Zhang, X. Li, J. Wang, D. He, J. Lu, Y. Luo, *Catal. Today* 258 (2015) 162–168.
13. L. Paul, B. Banerjee, A. Bhaumik, M. Ali, *J. Solid State Chem.* 237 (2016) 105–112.
14. D.J. Lensveld, J. Gerbrand Mesu, A. Jos van Dillen, K.P. de Jong, *Microporous Mesoporous Mater.* 44-45 (2001) 401–407.
15. V. V Volkov, Z.L. Wang, B.S. Zou, *Chem. Phys. Letters* 337 (2001).

16. K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, D. Klissurski, P. Stefanov, N. Abadjieva, E. Vassileva, L. Mintchev, *J. of Catal* 323 (1999) 314–323.
17. J. Escobar, J. Antonio De Los Reyes, T. Viveros, *Appl. Catal. A Gen.* 253 (2003) 151–163.
18. P.M. Carraro, V.R. Elías, A.A. García Blanco, K. Sapag, S. Moreno, M.I. Oliva, G.A. Eimer, *Microporous Mesoporous Mater.* 191 (2014) 103–111.
19. N.S. Venkataramanan, M. Khazaei, R. Sahara, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, *Chem. Phys.* 359 (2009) 173–178.
20. M. Zieliński, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1024–1032.