



Papel de la interacción electrostática en la adsorción de hidrógeno a alta presión

J. Roque¹ y E. Reguera^{1,2}

¹Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del I.P.N.,
Legaria 694. Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

²Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Cuba

Resumen

Las isotermas de adsorción de H_2 de los compuestos cúbicos, $Ni_{1-x}Co_x[Fe(CN)_5NO]$ con $x = 0, 0.5, 0.7, 1$ (nitroprusiatos); se midieron hasta 10 atmósferas de presión, a la temperatura del nitrógeno líquido. Los datos obtenidos se interpretaron teniendo en cuenta el factor de polarización efectivo para el metal que se encuentra en la superficie del poro. El volumen de la cavidad donde se adsorben las moléculas de H_2 se estimó a partir de la cantidad de moléculas de agua que ocupan el espacio disponible del sólido considerando una densidad de $1g/cm^3$. La densidad del H_2 almacenado en la cavidad se estimó a partir del volumen calculado del poro. La mayor densidad de almacenamiento se obtuvo para el compuesto de níquel, donde se almacenó hasta 10.4 moléculas de hidrógeno en la cavidad de $448.5\text{\AA}^3$, para una densidad local de $77.6g/L$, valor que se encuentra por encima del correspondiente al estado líquido ($71g/L$). Este elevado valor de la densidad local se interpretó como relacionado con la contribución electrostática del potencial de adsorción para la molécula de hidrógeno en la cavidad.

Introducción

El hidrógeno constituye una alternativa a los derivados de los combustibles fósiles, en especial, para aplicaciones en transporte automotor. Su oxidación libera 286 kJ/mol , tres veces el valor que se obtiene de las gasolinas y como resultado se genera agua, la cual es amigable con el medio ambiente. Sin embargo, la temperatura crítica (T_c) del H_2 molecular es muy baja ($32.97K$), por lo tanto es imposible licuarlo por encima de dicha temperatura (independientemente de la presión que se ejerza sobre él). La molécula de H_2 se puede adsorber a través de tres tipos de fuerzas, 1) las interacciones dispersivas, cuya fortaleza depende de la densidad electrónica en la superficie, 2) las fuerzas electrostáticas relacionadas con la polarizabilidad de la molécula y su momento cuadrupolar permanente, y 3) la coordinación con un ión de metal de transición con su esfera de coordinación incompleta. La fortaleza de la interacción electrostática en los compuestos estudiados está modulada por la cantidad de átomos de Ni ubicados en la superficie de la cavidad. La alta densidad del H_2 adsorbido en multicapas es posible creando cavidades con un campo eléctrico intenso y anisotrópico.

Procedimiento Experimental

Las muestras estudiadas se prepararon y caracterizaron de acuerdo con los procedimientos reportados hasta la fecha [1,2]. Los polvos obtenidos se caracterizaron por DRX, IR y termogravimetría (TG). Las curvas TG se registraron de 25 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ bajo flujo de N_2 (25 mL/min), usando una Termobalanza TA Instruments (modelo Q5000) operando en el modo de alta resolución. Las isotermas de adsorción de H_2 en exceso se midieron hasta 7600 Torr (10 atm) usando un adsortómetro modelo ASAP 2050 (de la firma Micromeritics). Dichas isotermas se ajustaron de acuerdo con un modelo para adsorción de gases supercríticos con el objetivo de estimar el límite de la capacidad absoluta (n_0^S) [3].

Resultados y Análisis

Caracterización de los materiales estudiados

La estructura cristalina de esta serie de sólidos porosos es bien conocida [2,4]. Los bloques aniónicos $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ se acomodan de forma tal que seis terminales sin enlazar (grupos NO) están orientados hacia el sitio donde existe una vacancia de un metal, esto origina una cavidad hidrofóbica de $3.5\text{\AA}$ de diámetro (figura 1).

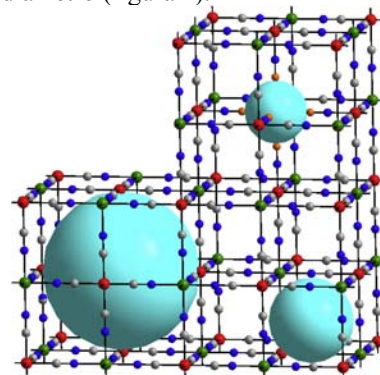


Figura 1. Enrejado poroso de los nitroprusiatos cúbicos. La cavidad de mayor tamaño resulta de la vacancia de un bloque molecular $[Fe(CN)_5NO]$, la de menor tamaño se debe a la vacancia de un metal ensamblador. La esfera de tamaño intermedio indica el espacio intersticial.

Para mantener la neutralidad de carga en el material, la vacancia descrita anteriormente provoca la vacancia de un bloque $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$, lo que da lugar a una cavidad con carácter hidrofílico. En la superficie de dicha cavidad se ubican seis centros metálicos con su esfera de coordinación incompleta, a ellos se coordinan moléculas de agua, las



Memorias en extenso

mismas que se unen por puentes de hidrógeno al resto de las moléculas de agua que llenan la cavidad. La temperatura que se requiere para sacar las moléculas de agua de las cavidades está vinculada con el poder polarizante (Ze/r^3) del metal que tapiza la superficie de los poros, donde el del Ni es mayor que el Co (3.858 versus 3.652) [5]. De acuerdo con las curvas TG y las isothermas de adsorción de vapor de agua [2], los nitroprusiats cúbicos tienen 5 moléculas de agua por fórmula unidad; 15 por cavidad. En dichas curvas TG se observó que el compuesto de Ni posee la mayor temperatura de deshidratación Ni, mientras que la del Co es menor. La temperatura de deshidratación se usó como indicador del poder polarizante efectivo del metal en la superficie de la cavidad ($Ni > Ni_{0.5}Co_{0.5} > Ni_{0.3}Co_{0.7} > Co$).

Isotermas de adsorción en exceso

En la figura 2 se muestran las isothermas de adsorción de H_2 para los compuestos $Ni_{1-x}Co_x[Fe(CN)_5NO]$ y en los materiales de referencia $Cu[Fe(CN)_5NO]$ y $Cd[Pt(CN)_6]$.

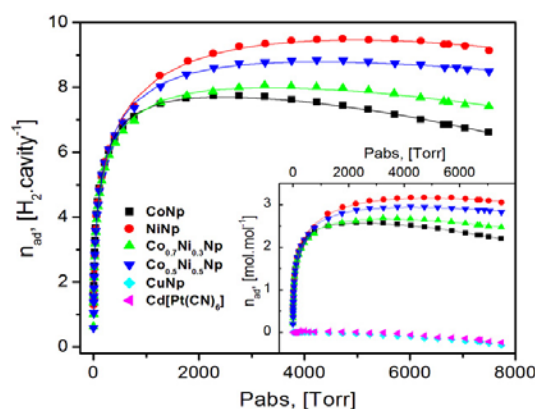


Figura 2. Isothermas de adsorción de H_2 en exceso de la serie $Ni_{1-x}Co_x[Fe(CN)_5NO]$ y en los materiales de referencia $Cu[Fe(CN)_5NO]$ y $Cd[Pt(CN)_6]$.

Para el caso de los compuestos de Cu y Cd no se observa adsorción de H_2 , ya que en su estructura sólo existen pequeños espacios intersticiales donde la molécula de hidrógeno no se adsorbe [6]. Esto sugiere que para esta familia de sólidos porosos la adsorción de hidrógeno sólo tiene lugar en las cavidades de mayor tamaño debido al potencial de adsorción de naturaleza electrostática.

La pendiente abrupta que se observa en las isothermas de los compuestos de Ni y Co que tiene lugar a muy baja presión, está relacionada con un potencial de adsorción fuerte para la molécula de H_2 . El máximo en dichas isothermas de adsorción en exceso tiene lugar en el punto en que la densidad del gas adsorbido en las cavidades de la muestra y la densidad del gas fuera de ellas posee la misma velocidad de crecimiento respecto de la presión. El posterior incremento en la presión no afecta la cantidad adsorbida en los poros ya que se satura, pero la densidad del gas continúa incrementándose y como consecuencia se observa un cambio en la cantidad adsorbida en exceso, pasa

a ser decreciente. Esto se debe a la fuerte interacción entre adsorbato-adsorbente.

Densidad del hidrógeno almacenado

A partir de los datos de termogravimetría, adsorción de vapor de agua [2], del ajuste de las isothermas por un modelo para gases supercríticos [3] y considerando la densidad del agua como $1g/cm^3$ (a $4^\circ C$); se calculó la densidad del H_2 adsorbido en los nanoporos. La cavidad de menor tamaño corresponde al compuesto de Ni, donde se acomodan 9.45 moléculas de H_2 , alcanzando una densidad de $77.6 g/L$, la mayor de la serie. Este valor es superior al del estado líquido de $71 g/L$. La disminución de la cantidad de átomos de Ni en la superficie de la cavidad conlleva a una menor densidad de H_2 almacenado. Una discusión *in extenso* de estos resultados ya se encuentra publicada [7].

Conclusiones

Esta serie de nitroprusiats cúbicos constituye un buen prototipo de sólido poroso para estudiar la interacción electrostática en la adsorción de la molécula de H_2 en las nanocavidades. En dichos materiales la intensidad de las fuerzas de adsorción electrostática está determinada por la presencia del metal con esfera de coordinación incompleta en la superficie de los poros. La mayor adsorción de H_2 se observa cuando en la cavidad sólo se encuentran átomos de Ni, alcanzando una densidad local cercana a la correspondiente del estado sólido.

Agradecimientos

Agradecemos al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI), Secretaría de Investigación y Posgrado (SIP), CONACYT y CICATA-LEG por su apoyo a este trabajo.

Referencias

- [1] Reguera L, Krap C.P., Balmaseda J., Reguera E. Hydrogen storage in porous transition metals nitroprussides. *J Phys Chem C* 2008; 112:104090-501.
- [2] Balmaseda J., Reguera E., Gómez A., Roque J., Vazquez C., Autie M. On the microporous nature of transition metal nitroprussides. *J Phys Chem B* 2003; 107: 11360-9.
- [3] Zhou L. In: Toth J, editor. Adsorption: theory, modeling and analyzing. New York: Marcel Dekker, Inc.: 2001. P.211-50.
- [4] Mullica DF, Tippin DB, Sappenfield EL. Synthesis, spectroscopic studies and x-ray cristal structure analysis of cobalt nitroprusside, $Co[Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O$. *J Coord Chem* 1991;24:83-91.
- [5] Zhang Y. Electronegativities of elements in valence states and their applications. 2. A scale for strengths of Lewis acids. *Inorg Chem* 1982;21:3889-93.
- [6] Babkov AV, Yu Ya Kharitonov. Hexacyanoplatinates (IV) and hexacyanopalladates (IV). *Russ J Inorg Chem* 1999;41:1749-63.
- [7] Reguera L, Roque J, Hernández J, Reguera E. High density storage in nanocavities: Role of the electrostatic interaction. *Int. J. of Hydrogen Energy* 35(2010)12864-12869.