



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Adsorción de hidrógeno en silicatos mesoporosos modificados con níquel: Rol de la porosidad del soporte SBA-15.

Carraro, P. M.^{1,2*}, García Blanco, A. A.³, Sapag, K.³, Oliva, M. I.¹, Eimer, G. A.².

¹ Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG / UNC-CONICET), Medina Allende s/n, C. Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina.

² Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ / UTN-CONICET), Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, C. Universitaria, 5016, Córdoba, Argentina.

³ Laboratorio de Sólidos Porosos (INFAP/ UNSL-CONICET), Av. Ej. De Los Andes 950, 5700, San Luis, Argentina.

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

Palabras Claves: SBA-15, níquel, porosidad, adsorción H₂.

Resumen

En este trabajo, el sólido SBA-15 se modificó con níquel por el método de impregnación húmeda para estudiar la influencia de diferentes factores (contenido de metal, soporte, método de preparación) sobre el comportamiento en el almacenamiento de hidrógeno. La adsorción de H₂ se evaluó a bajas presiones (hasta 10) a 77 K, evaluando la influencia del níquel metálico sobre dicha capacidad de adsorción. Las propiedades de los materiales preparados se estudiaron mediante técnicas de adsorción-desorción de N₂, DRX, RTP, UV-Vis y TEM. Los resultados indicaron la importancia de la dispersión de níquel sobre el soporte para mejorar el almacenamiento de hidrógeno.

Abstract

In this work, SBA-15 support was impregnated with nickel by a wet impregnation method in order to study the influence of different factors (metal content, support, method of preparation) on hydrogen storage behavior. H₂ adsorption was measured at low pressures (up to 10 bar) at 77 K, evaluating the influence of metallic nickel on such adsorption capacity. The properties of the prepared materials were studied by N₂ adsorption-desorption, XRD, TPR, UV-Vis and TEM techniques. The results indicated the importance of the nickel dispersion on the support to improve hydrogen storage.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

La situación energética actual, con problemas de contaminación, cambio climático, conflictos internacionales motivados por el acceso a los recursos, y agotamiento de combustibles fósiles, precisa de nuevas fuentes de energía renovable y no contaminante. Así, el desafío actual es desarrollar nuevas tecnologías que sea abundantes, limpias, deslocalizadas y más eficientes que empleen nuevas formas de energía, lo que denominamos las llamadas energías limpias. En ese contexto el hidrógeno está considerado como una de las mejores alternativas, al ser un recurso energético ideal, debido a que es un combustible totalmente inocuo para el medio ambiente y a su gran disponibilidad. Uno de los principales desafíos para el establecimiento de una economía de hidrógeno es encontrar una forma eficiente de almacenamiento y descarga, de manera que este pueda ser empleado con seguridad en aplicaciones móviles, como el transporte. La Agencia de la Energía de los Estados Unidos (DOE) ha establecido una serie de criterios provisionales que tienen que cumplir los sistemas de almacenamiento de hidrógeno para su implementación en vehículos [1].

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. Estos materiales porosos con elevada área superficial permiten almacenar grandes cantidades a bajas presiones y temperatura ambiente, para automóviles que empleen tecnologías de celdas de combustibles.

Entre los materiales mesoporosos ordenados, SBA-15 es uno de los más estudiados, no sólo por su alta regularidad estructural, sino también por los diversos tamaños de poros y espesores de pared. Estos materiales son considerados adecuados adsorbentes debido a su alta área específica, volumen de poros, estructura porosa ordenada y alta capacidad para funcionalizar su superficie. Varias estrategias y métodos se han diseñado para preparar catalizadores de óxido de metal soportados con diferente carga de metal y una alta dispersión [2].

En este trabajo, se sintetizaron materiales mesoporosos ordenados tipo SBA-15 modificados con níquel por el método de impregnación húmeda, para su posterior evaluación como adsorbente de H_2 . Con el fin de estudiar la contribución del níquel metálico a la capacidad de adsorción de H_2 , las muestras fueron sometidas a un tratamiento de reducción.

Experimental

Preparación de los materiales

El sólido SBA-15 se sintetizó siguiendo la metodología descrita por Ferrero y col. [3]. Se utilizó Pluronic P123 (co-polímero tribloque polietilenglicol, Aldrich) como surfactante, tetraetoxisilano "TEOS" ($Si(OC_2H_5)_4$, Aldrich 98 %) como fuente de silicio y solución de ácido clorhídrico (HCl) 2 M.

El sólido mesoporoso SBA-15 fue modificado con dos cargas de níquel (2,5 y 10 % p/p) por el método de impregnación húmeda, empleando nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck) como fuente de metal. Los materiales resultantes se nombraron como Ni/SBA-15(2.5) y Ni/SBA-15(10). Luego fueron sometidos a un proceso de reducción, bajo flujo de hidrógeno puro por 5 horas con una rampa de calentamiento de 1 °C/min a 450 y 600 °C, respectivamente. Los materiales resultantes se denotaron como Ni/SBA-15(2.5)-R y Ni/SBA-15(10)-R, donde R indica el tratamiento de reducción.

Caracterización

La caracterización estructural de los materiales obtenidos se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) en un difractor PANalytical Empyrean. Además, se obtuvieron micrografías de TEM utilizando un Microscopio de Transmisión Electrónico modelo JEOL JEM-1200 EX-II. El contenido de níquel fue determinado por Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) usando un espectrofotómetro VISTA-MPX CCD Simultaneous ICP-OES-VARIAN. Las propiedades texturales fueron determinadas mediante isotermas de adsorción-desorción



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

de N₂ a 77 K, medidas en un equipo Micromeritics ASAP 2000. Los espectros Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) se recolectaron utilizando un espectrómetro Jasco V 650 equipado con esfera integradora. La reducibilidad de las muestras fue estudiada por Reducción a Temperatura Programada (RTP). La capacidad de adsorción de hidrógeno a 77 K y 10 bar fueron medidos en un equipo Micromeritics ASAP 2050.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de adsorción - desorción de N₂ de los materiales Ni/SBA-15 y SBA-15 puro, las cuales se muestran en la Figura 1.a. La forma de las isotermas es característica de materiales mesoporosos ordenados, con una histéresis bien definida del tipo H1, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [4]. Este tipo de bucles de histéresis está asociado con la condensación capilar y la desorción de materiales con poros de geometría cilíndrica y tamaño uniforme.

Por otro lado, se aprecian cambios en la forma de las isotermas de los materiales modificados con níquel respecto del sólido SBA-15 empleado como soporte. Cabe destacar el cambio de forma en el ciclo de histéresis para los materiales Ni/SBA-15. El bucle de histéresis de las muestras cargadas de Ni se extiende a presiones relativas cercanas a 0,47, lo que indica cambios en la geometría porosa de estos materiales en comparación con el sólido SBA-15. Este comportamiento ha sido previamente asignado a la presencia de nanopartículas dentro de los mesoporos de la SBA-15.

Tabla 1. Propiedades texturales de las muestras Ni/SBA-15.

Muestra	Area (m ² /g) ^a	% Ni (% p/p) ^b	D _p (nm)	V _{up} (cm ³ /g) ^c	V _{MP} (cm ³ /g) ^c	V _{TP} (cm ³ /g)
SBA-15	992	-	7,4	0,06	0,80	1,20
Ni/SBA-15(2.5)	819	2,13	6,8	0,07	0,67	0,87
Ni/SBA-15(10)	678	12,9	6,9	0,05	0,52	0,71

^a Determinado por BET. ^b Determinado por ICP. ^c Determinado por α -plot.

La distribución de tamaño de poro (DTP) de los materiales estudiados se obtuvo utilizando el método microscópico Non-Local Functional Theory (NLDFT), la cual se muestra insertada en la Figura 1, conjuntamente con el volumen de poro acumulado. Estas muestras presentan un tamaño de poro definido relacionado con el tamaño de mesoporos primarios, con valores entre 6,8 y 7,5 nm; además se aprecia la presencia de microporos. Resulta evidente la disminución de la cantidad de mesoporos en las muestras Ni/SBA-15 respecto del soporte, lo que se evidencia también en la disminución del volumen acumulado de poros correspondiente. Además, se observa una disminución en los valores de S_{BET} y en el volumen de poro V_{TP}, con el aumento de la carga de níquel. Este hecho se debe a la presencia de grandes partículas sobre la superficie externa, así como a nanopartículas y/o clústers de óxidos dentro de los canales de los poros.

En la Figura 1.b y c se muestran imágenes de TEM, las cuales exhiben poros paralelos bien organizados entre sí, típico de materiales mesoporosos tipo SBA-15. El tamaño promedio de poro es de 7 nm, lo cual está en concordancia con el obtenido con las isotermas de N₂. Por otro lado, se presentan áreas de alto contraste irregularmente distribuidas, que evidencian la presencia de especies de níquel segregados en la superficie externa del soporte.

Los difractogramas a bajo ángulo de las tres muestras sintetizadas se muestran en la Figura 2.a, donde se observan tres picos característicos correspondientes a los planos (100), (110) y (200), típicos

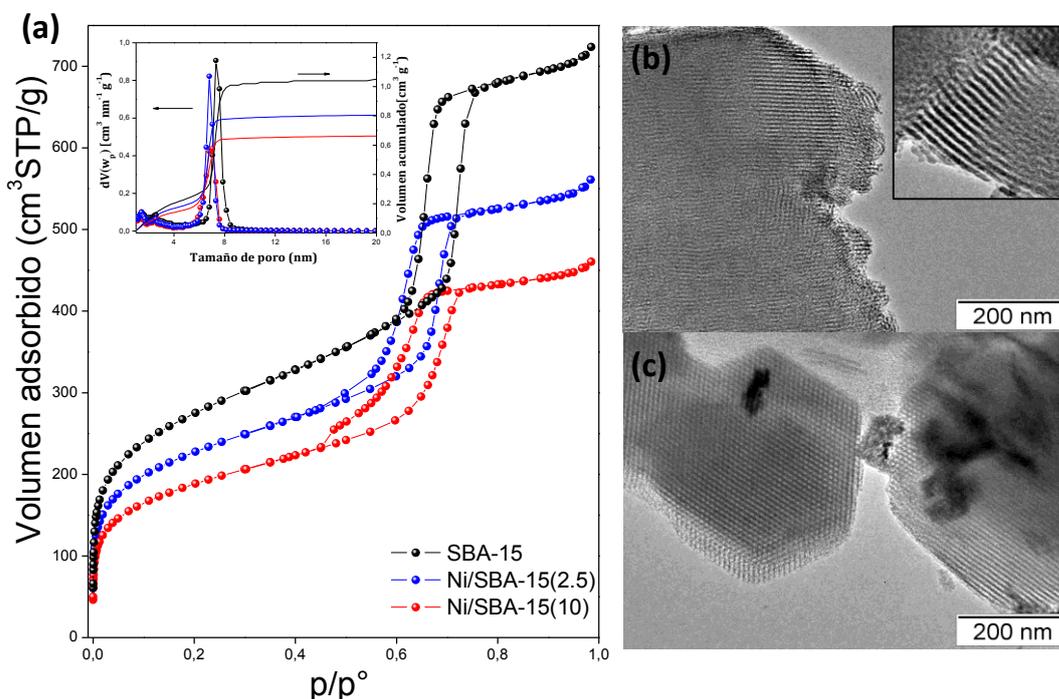


Figura 1. (a) Isotermas de adsorción - desorción de N_2 a 77 K. Inset: DTP obtenidos por el método NLDFT. (b) y (c) Imágenes TEM de los materiales sintetizados.

de materiales con un arreglo hexagonal, que evidencian una alta periodicidad en la estructura luego de la carga de níquel. Sin embargo, la muestra con la mayor carga de níquel, Ni/SBA-15(10), presenta una importante disminución en la intensidad de los tres picos, dando cuenta de una pérdida relativa del ordenamiento estructural.

La Figura 2.b muestra los patrones de DRX a alto ángulo de las muestras Ni/SBA-15. Ambos materiales exhiben un pico ancho alrededor de $2\theta = 23^\circ$ correspondiente a la sílice amorfa y tres picos a $2\theta = 37, 43$ y 64° , que son asignados a NiO (111), NiO (200) y NiO (220), respectivamente. Además, la muestra Ni/SBA-15(10) también exhibe picos a $75,5$ y 80° correspondientes a los planos (311) y (222) del NiO [5]. Las señales observadas para la muestra Ni/SBA-15(2.5) son anchas y de menor intensidad, lo que sugiere que los cristales de los óxidos son de tamaño pequeño y la fase activa se encuentra mejor dispersa en éstos materiales. Además, en la Figura 2.c se presentan los patrones de DRX a alto ángulo de las mismas muestras luego de un tratamiento de reducción. Como se observa, los picos atribuidos al óxido de níquel desaparecen. La muestra Ni/SBA-15(10)-R presenta tres picos a $2\theta = 44,6, 51,8$ y $76,5^\circ$, correspondientes a níquel metálico. En el caso de la muestra Ni/SBA-15(2.5) solo aparece un indicio del pico a $44,6^\circ$.

La reducibilidad de los sólidos Ni/SBA-15 se estudió por RTP. Para ambas muestras Ni/SBA-15, solo un pico de reducción pudo ser distinguido alrededor de 390°C asignado a la reducción de Ni^{2+} a Ni^0 de NiO sobre la superficie externa del soporte SBA-15.

A partir de los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras Ni/SBA-15 junto con el NiO tomado como referencia, se pudo concluir que tanto la presencia de clústers o nanopartículas con una estructura local similar al NiO, como sus tamaños e interacciones con el material mesoporoso se modifican conforme varía la carga de metal.

La capacidad de almacenamiento de hidrógeno a 77 K se evaluó hasta 10 bar para las muestras Ni/SBA-15, tanto para aquellas calcinadas como sometidas a un proceso de reducción. La Figura 3 muestra las isotermas en exceso de hidrógeno a 77 K y 10 bar de todos los sólidos. Las isotermas de

adsorción de H_2 de todas las muestras resultaron ser completamente reversibles, sin fenómeno de histéresis. Todas las isotermas presentan un comportamiento similar, con un fuerte aumento inicial en la adsorción de hidrógeno, seguido por la saturación a presiones más altas. En el caso de la muestra Ni/SBA-15(2.5) no se alcanza la saturación, indicando que una mayor adsorción de H_2 es posible a presiones superiores. En tanto, la muestra SBA-15 muestra menor capacidad de adsorción de H_2 , a pesar de su mayor área específica, debido a las débiles interacciones de Van der Waals entre el soporte SBA-15 y el H_2 .

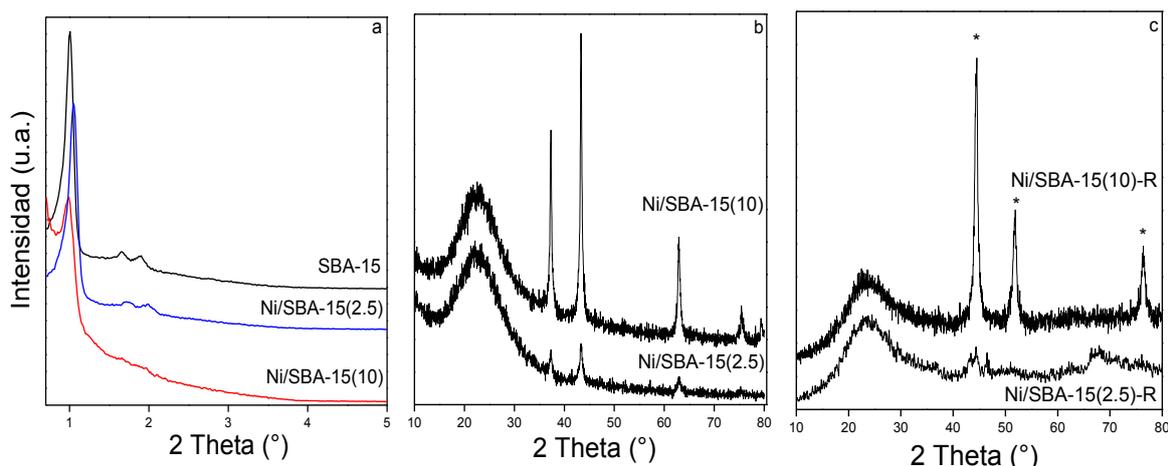


Figura 2. Patrones de difracción a bajo ángulo (a) y a alto ángulo (b) y (c) de las muestras sintetizadas.

Por otra parte, la muestra con la mayor carga de níquel presenta la menor capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Este hecho podría ser debido a la mayor presencia de especies de NiO, las cuales pueden obstruir el acceso del hidrógeno hacia los canales mesoporosos, además de causar una disminución en la S_{BET} y en el volumen de poros.

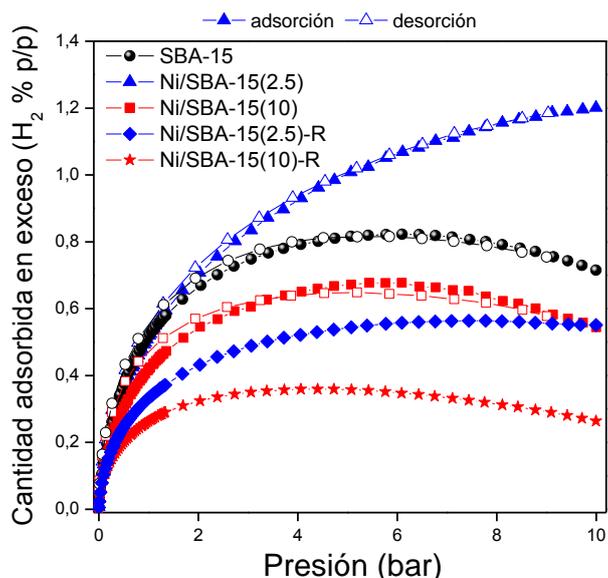


Figura 3. Isotermas de adsorción de H_2 a 77 K y 10 bar.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Además, las muestras luego del proceso de reducción presentan menor capacidad de almacenamiento de H_2 , dando cuenta que el tratamiento de reducción afecta negativamente a la adsorción de este gas a 77 K. Como se reportó en trabajos anteriores [6], según cálculos de DFT, es importante para una alta capacidad de adsorción de H_2 que los átomos de Ni presenten bajo grado de coordinación. Teniendo esto en cuenta, el efecto negativo de un tratamiento de reducción sobre la capacidad de almacenamiento de H_2 de estas muestras, podría ser atribuido a que las especies de Ni implicadas en la adsorción estarían bloqueadas por partículas de mayor tamaño generadas durante el proceso de reducción. Así, la presencia de sitios favorables al hidrógeno posiblemente disminuye por los grandes tamaños de partícula obtenidos, y consecuentemente se reduce la capacidad de adsorción de hidrógeno en estos materiales mesoporosos de sílice.

Conclusiones

El sólido SBA-15 se modificó por el método de impregnación húmeda con dos cargas de níquel. Los materiales Ni/SBA-15 obtenidos presentaron características texturales, estructurales y morfológicas similares a las del soporte puro.

Diferentes técnicas de caracterización se emplearon para analizar el efecto de la incorporación del níquel sobre las propiedades texturales de los materiales porosos y la naturaleza y localización de los óxidos. A partir de estos resultados se corroboró que el menor diámetro de poro limita el tamaño de las especies formadas dentro de ellos. Es probable que la inter-conectividad de poros de la SBA-15 ayude a la migración de las especies de níquel, debido a su baja interacción con la sílice, formando aglomeraciones durante la calcinación.

Se evidenció nuevamente que bajas cargas de níquel sobre soportes mesoporosos favorecen la adsorción de hidrógeno, debido a que mayores cargas de metal favorecen la presencia de mayores cantidades de óxidos de níquel de gran tamaño, las cuales pueden obstruir el acceso del hidrógeno hacia los canales mesoporosos.

Por otra parte, en el caso de las muestras Ni/SBA-15-R, el tratamiento de reducción no mejora la adsorción de H_2 a 77 K, probablemente debido a la baja dispersión de metal lograda. Así, los grandes tamaños de partícula obtenidos estarían bloqueando los sitios favorables al hidrógeno, disminuyendo la capacidad de adsorción de hidrógeno en estos materiales mesoporosos de sílice.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET, CITEQ-UTN y FaMAF-UNC por el soporte financiero. También se agradece a la Dr. C. Chanquía y al Dr. H Troiani por la ayuda brindada en la obtención de micrografías TEM.

Referencias

- [1] US. DOE. EERE, Fuel Cell Technologies Program Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan, Section 3.3.
- [2] N. Bouazizi, R. Ouargli, S. Nousir, R. Ben Slama, A. Azzouz; *J. Phys. Chem. Solids* 77 (2015) 172-177.
- [3] G. O. Ferrero, H. J. Rojas, C. E. Argaraña, G. A. Eimer; *J. of Clean. Prod.* 139 (2016) 495-503.
- [4] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo; *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961-1968.
- [5] D. Lensveld, J. Gerbrand Mesu, A. Dillen, K. Jong, *Micropor. Mesopor. Mater.* 401-407 (2001) 44-45.
- [6] P. M. Carraro, A. A. García Blanco, F. A. Soria, G. Lener, K. Sapag, G. A. Eimer, M. I. Oliva, *Micropor. Mesopor. Mater.* 231 (2016) 31-39.