

**INSTITUTO ENRIQUE GAVIOLA**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA



“Preparación, caracterización y evaluación  
de materiales mesoporosos para el  
Almacenamiento de Hidrógeno”

*Trabajo de Tesis para obtener el grado académico de:*

*Doctora en Ingeniería  
Mención Materiales*

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL  
FACULTAD REGIONAL CÓRDOBA**



**AUTORA:** ING. PAOLA MARÍA CARRARO

**DIRECTOR:** DR. MARCOS I. OLIVA

**CO-DIRECTOR:** DRA. GRISELDA A. EIMER

## **Jurado de tesis**

### **Dr. Miguel A. Laborde**

Instituto de Tecnología del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES – CONICET – UBA).

### **Dr. Javier M. Grau**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE – CONICET – UNL).

### **Dr. Ezequiel P. Leiva**

Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQ – CONICET – UNC).



# Índice

Resumen.....	1
<b>Capítulo I: INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
1.1 Problemas medioambientales y energéticos.....	4
1.2 El hidrógeno como vector energético.....	8
1.3 Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno.....	10
1.4 Adsorbentes porosos en base a silicio.....	16
1.5 Adsorbentes porosos en base a carbón.....	18
1.6 Objetivo general.....	20
1.7 Objetivos específicos.....	20
1.8 Metodología empleada.....	21
Referencias.....	22
<b>Capítulo II: MÉTODOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>25</b>
2.1 Preparación de los soportes mesoporosos.....	26
2.1.1 Modificación de los soportes con metales de transición (MT).....	29
2.2 Técnicas de caracterización.....	30
2.2.1 Difracción de rayos X.....	30
2.2.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X - XPS.....	33
2.2.3 Adsorción - desorción de N <sub>2</sub> a 77 K.....	34
2.2.4 Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM).....	41
2.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido/Análisis Elemental (SEM/EDX).....	44
2.2.6 Termogravimetría (TG).....	44
2.2.7 Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP- OES).....	45
2.2.8 Microanálisis con sonda de electrones (EMPA-EDS).....	46
2.2.9 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Espectroscopía Infrarroja con adsorción - desorción de molécula base: Piridina (FT-IR-Py).....	47
2.2.10 Espectroscopía Ultravioleta Visible de Reflectancia Difusa (UV-vis).....	48
2.2.11 Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	49

2.3 Evaluación de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno: Generalidades y aspectos teóricos de la adsorción.....	50
2.3.1 Equipos de adsorción manométricos.....	54
Referencias.....	57
<b>Capítulo III: Materiales Mesoporosos Ordenados (MMO) de Sílice MCM-41:</b>	
modificación por impregnación húmeda.....	60
Introducción.....	61
Síntesis y caracterización de MMO de sílice: MCM-41.....	65
3.1 Metodología de síntesis de MCM-41.....	65
3.2 Caracterización del sólido MCM-41.....	66
3.3 Metodología de obtención de materiales Ni/MCM-41 por el método de impregnación húmeda.....	71
3.4 Caracterización multitécnica de los materiales Ni/MCM-41.....	72
3.4.1 Análisis textural y estructural.....	72
3.4.2 Análisis morfológico.....	76
3.4.3 Análisis químico.....	80
3.4.4 Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	84
3.4.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Espectroscopía Infrarroja con adsorción-desorción de molécula base: Piridina (FT-IR-Py).....	86
3.5 Influencia del proceso de reducción en las propiedades texturales de los materiales Ni/MCM41.....	90
3.5.1 Análisis textural y estructural.....	90
3.5.2 Análisis químico.....	92
Estudio de la capacidad de almacenamiento de H <sub>2</sub> en MMO: Ni/MCM-41.....	93
3.6 Estudio de la capacidad de almacenamiento de H <sub>2</sub> a bajas presiones y 77 K en Ni/MCM-41.....	93
3.7 Influencia del proceso de reducción en la capacidad de almacenamiento de H <sub>2</sub> a bajas presiones y 77 K de los materiales Ni/MCM-41.....	96
3.8 Estudios de la capacidad de almacenamiento de H <sub>2</sub> a altas presiones y temperatura ambiente en Ni/MCM-41 y Ni/MCM-41-R.....	98
3.9 Conclusiones Parciales.....	100
Referencias.....	102

**Capítulo IV: Materiales Mesoporosos Ordenados (MMO) de Sílice MCM-41:**

modificación por incorporación directa del metal.....	107
Introducción.....	108
Síntesis y caracterización de MMO de sílice: Ni(x)y.....	109
4.1 Metodología de obtención de materiales Ni(x)y por síntesis hidrotérmica:	
incorporación directa del metal.....	109
4.2 Caracterización multitécnica de los materiales Ni(x)y.....	110
4.2.1 Análisis textural y estructural.....	110
4.2.2 Análisis morfológico.....	116
4.2.3 Análisis químico.....	119
4.2.4 Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	121
4.2.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Espectroscopía Infrarroja con adsorción-desorción de molécula base: Piridina (FT-IR-Py).....	122
Estudio de la capacidad de almacenamiento de H <sub>2</sub> en MMO: Ni(x)y.....	125
4.3 Estudio de la capacidad de almacenamiento de H <sub>2</sub> a bajas presiones y 77 K en materiales Ni(x)y.....	125
4.4 Conclusiones Parciales.....	127
Referencias.....	128

**Capítulo V: Materiales Mesoporosos Ordenados (MMO) de Sílice SBA-15:**

modificación por impregnación húmeda.....	130
Introducción.....	131
Síntesis y caracterización de MMO de sílice: SBA-15.....	133
5.1 Metodología de síntesis de SBA-15.....	133
5.2 Caracterización del sólido SBA-15.....	134
5.3 Metodología de obtención de materiales Ni/SBA-15 por el método de impregnación húmeda.....	139
5.4 Caracterización multitécnica de los materiales Ni/SBA-15.....	139
5.4.1 Análisis textural y estructural.....	139
5.4.2 Análisis morfológico.....	144
5.4.3 Análisis químico.....	149
5.4.4 Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	150
Estudio de la capacidad de almacenamiento de H <sub>2</sub> en MMO: Ni/SBA-15.....	151

5.5 Estudios de la capacidad de almacenamiento de H <sub>2</sub> a bajas presiones y 77 K en materiales Ni/SBA-15 y Ni/SBA-15-R.....	151
5.6 Estudios de la capacidad de almacenamiento de H <sub>2</sub> a altas presiones y temperatura ambiente en materiales Ni/SBA-15 y Ni/SBA-15-R.....	154
5.7 Conclusiones Parciales.....	156
Referencias.....	157
<b>Capítulo VI: Materiales Mesoporosos Ordenados (MMO) de Carbón CMK-3:</b>	
modificación por impregnación húmeda.....	161
Introducción.....	162
Síntesis y caracterización de materiales nanoporosos de carbón: CMK-3.....	165
6.1 Metodología de síntesis de CMK-3.....	165
6.2 Metodología de obtención de materiales Ni/CMK-3 por el método de impregnación húmeda.....	166
6.3 Caracterización multitécnica de materiales nanoporosos de carbón Ni/CMK-3.....	167
6.4 Estudios de la capacidad de almacenamiento de H <sub>2</sub> a bajas presiones y 77 K en materiales Ni/CMK-3.....	177
6.5 Conclusiones Parciales.....	181
Referencias.....	181
<b>Capítulo VII: Influencia del tipo de metal en la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> de MMO de Sílice.....</b>	<b>184</b>
7.1 Síntesis de materiales MCM-41 modificados con diferentes metales por el método de impregnación húmeda.....	185
7.2 Caracterización y evaluación de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a 77 K y 10 bar de los materiales M/MCM-41.....	186
7.3 Conclusiones Parciales.....	192
Referencias.....	193
<b>Capítulo VII: Conclusiones generales y perspectivas.....</b>	<b>195</b>
Conclusiones generales y perspectivas.....	196
Anexo I: Cálculos en Teoría del Funcional de la Densidad Electrónica (DFT).....	200
Anexo II: Publicaciones y Presentaciones.....	208

## Resumen

En el presente trabajo de Tesis Doctoral, se obtuvieron diferentes materiales mesoporosos para aplicaciones emergentes, dentro de las cuales, el almacenamiento de hidrógeno está teniendo cada vez más relevancia debido a su importancia medioambiental y energética.

Se sintetizaron y caracterizaron materiales mesoporosos silíceos del tipo MCM-41 y SBA-15. Diferentes variaciones en las condiciones de síntesis de estos materiales fueron realizadas para modificarlos con níquel, con el objetivo de aumentar la interacción entre el hidrógeno y la superficie de estos sólidos.

Por otro lado, se obtuvieron carbones mesoporosos ordenados (OMCs) mediante la técnica denominada nanocasting, la cual permite obtener una réplica negativa de la estructura porosa del "template", utilizando como plantilla al sólido SBA-15. Estos carbones fueron modificados con níquel por el método de impregnación húmeda.

El estudio de las propiedades texturales, estructurales y morfológicas tanto de los soportes como de los materiales dopados con níquel, se llevó a cabo mediante adsorción - desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, Difracción de Rayos X a bajo ángulo (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR). Las propiedades químicas y superficiales se evaluaron a través de Espectroscopía Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa (UV-Vis), Espectroscopía de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), Microsonda Electrónica (EMPA-EDS), Reducción a Temperatura Programada (RTP) y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier de Piridina adsorbida (FT-IR-piridina).

Los diferentes materiales obtenidos se evaluaron en la adsorción de  $H_2$  a baja y alta presión, a 77 K y temperatura ambiente. Los resultados obtenidos se correlacionaron con las propiedades fisicoquímicas de los materiales porosos evaluados, teniendo en cuenta parámetros como superficie específica, volumen de microporos, volumen de mesoporos, distribución de tamaño de poros, ordenamiento de los materiales, distribución y dispersión de los óxidos de níquel entre otros. Por último, se identificaron las propiedades de mayor influencia en la adsorción de  $H_2$ .

Finalmente, a fines comparativos se evaluaron en la adsorción de  $H_2$  a 77 K materiales mesoporosos del tipo MCM-41 modificados con diferentes metales por el método de impregnación húmeda, estudiando así la influencia de diferentes metales en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

# Capítulo I



# INTRODUCCIÓN

*¿Qué es lo que van a quemar en lugar de carbón?  
"Agua", exclamo Harding. [...]  
"Algún día se empleará el agua como combustible,  
el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada,  
proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor [...]  
El agua será el carbón del futuro"  
Julio Verne, La isla misteriosa (1874)*

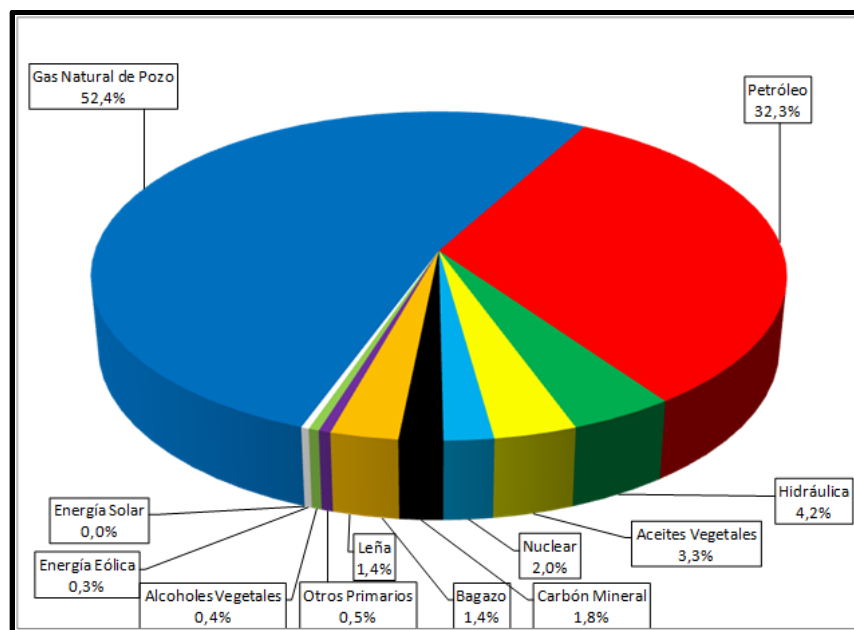
## 1.1. Problemas medioambientales y energéticos.

En las últimas décadas, el descenso generalizado de las reservas naturales de combustibles fósiles junto al aumento en la demanda de petróleo y el impacto ambiental causado por su producción y consumo debido al crecimiento mundial, están obligando a la búsqueda de fuentes de energía más limpias y duraderas. A corto plazo, si pretendemos dejar un planeta habitable a las futuras generaciones, debemos reducir el empleo de combustibles fósiles como fuente de energía (además de promover el ahorro energético como así también el aumento en la eficacia de los procesos energéticos) y desarrollar tecnologías para capturar CO<sub>2</sub>. Y si procuramos la existencia de la civilización humana, y la preservación de su hábitat en la Tierra a mediano y largo plazo, debemos encontrar fuentes de energía que presenten idealmente dos características básicas: ser renovables, de tal manera que las generaciones futuras no sufran la falta de energía, y no contaminante, es decir, que no produzcan gases de efecto invernadero.

La matriz energética describe la contribución relativa de diferentes fuentes al total de la energía primaria utilizada en un país. Se denominan fuentes de energía primaria a las que se obtienen de manera directa de la naturaleza (como en el caso de la energía hidráulica, eólica, solar, etc), luego de un proceso de extracción (como el petróleo, el carbón mineral, la leña) o mediante fotosíntesis. La matriz energética se recalcula anualmente y es útil para realizar análisis y comparaciones sobre los consumos energéticos de un país a lo largo de los años, como así también con otros países.

La distribución de fuentes de energía primaria en Argentina se compone de un espectro



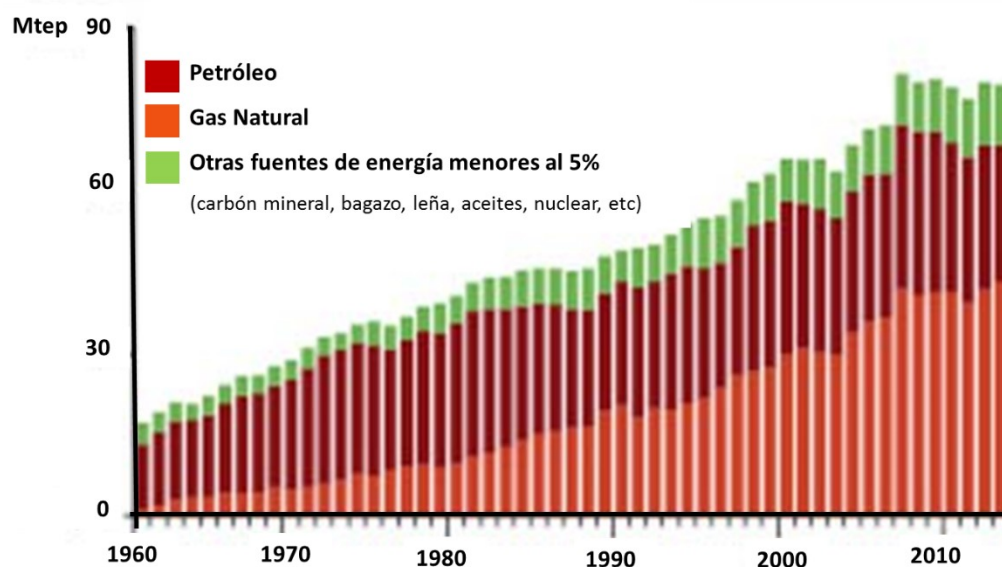


**Figura 1.1.** Matriz Energética de Argentina correspondiente al año 2014. Fuente: Secretaría de Energía de la Nación.

(Figura 1.1) donde aproximadamente el 87 % corresponde a combustibles fósiles y presenta dos particularidades: una elevada contribución del gas natural (53 %) y muy baja participación del carbón mineral (menor a 2 %) [1]. La participación de otras fuentes de energía es mucho menor (aceites y polisacáridos 3,3 %, hidráulica 4,2 %, nuclear 2 % y leña y bagazo 2,8 %). Si bien el aporte de los combustibles fósiles se mantuvo relativamente constante (aproximadamente 90 %), se puede apreciar en la Figura 1.2 que la matriz energética mostró cambios significativos durante el período 1960 - 2012. La actual preponderancia del gas natural estuvo precedida por períodos en los que el aporte del petróleo promediaba el 70 %. En coincidencia con el aumento del precio internacional del petróleo en 1973 (Primera Crisis del Petróleo) comienza a declinar su contribución, a la vez que aumenta la oferta interna de gas natural, desde el descubrimiento del megayacimiento Loma la Lata en 1978. El gas pasó a ser más abundante que el petróleo y lo fue reemplazando en la matriz energética, probablemente asociado al descubrimiento de nuevos yacimientos, la construcción de gasoductos y el fomento mediante un decreto nacional del uso del gas natural comprimido como reemplazo de combustibles líquidos [2-3]. El resultado final es la

actual matriz con predominancia de gas, que con el 52 % se convirtió en la principal fuente de energía de Argentina y desplazó al petróleo al segundo lugar, con el 33 %.

Es importante destacar la fuerte dependencia del gas natural y del petróleo, ya que estas fuentes de energía en Argentina son precisamente las que han comenzado a decrecer. Por otro lado, los descubrimientos que se anunciaron últimamente corresponden a yacimientos en los que hay que efectuar inversiones importantes para hacerlos operativos, y cuya magnitud sobre todo lo que se supone que podría ser extraído de ellos, no hará posible modificar significativamente la situación energética argentina.



**Figura 1.2.** Dinámica en el tiempo de la matriz energética Argentina.  
Fuente: Secretaría de Energía de la Nación.

La Argentina, al igual que la mayoría de los grandes países (EEUU, Alemania, Francia, China, Australia, etc) poseen una matriz energética de origen predominantemente fósil. China presenta una dominante dependencia del carbón natural, como es Argentina con el gas natural. A excepción de Francia que posee un gran aporte de la energía nuclear, el resto de los países presentan una contribución más equitativa de las diferentes fuentes [2,4].

Esta dependencia tiene importantes repercusiones tanto económicas como medioambientales. Desde el punto de vista económico, su explotación centralizada en

determinadas zonas del mundo, está controlada por factores esencialmente políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Asimismo, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo, resultará en un encarecimiento progresivo hasta niveles que afecten el desarrollo económico global [5].

Por otro lado, el aumento en los gases que se generan por la combustión de combustibles fósiles (principalmente dióxido de carbono, óxido de nitrógeno y metano), y la progresiva acumulación de estos compuestos en la atmósfera, producen el calentamiento global de nuestro planeta, modificando los patrones climáticos. Conforme a las estimaciones de la Agencia Internacional de Energía (International Energy Agency), las emisiones totales de CO<sub>2</sub> hasta 2014 alcanzaron las 36 Gt aproximadamente [7]. Estos gases tienen la particularidad de retener la energía radiante de onda larga proveniente de la Tierra evitando que se pierda al espacio. Así, la energía absorbida por los gases de efecto invernadero contribuye al aumento de la temperatura de la atmósfera. Sin embargo, el impacto real de dicho calentamiento sobre el planeta es incierto, y se estiman consecuencias catastróficas. En este contexto, debido a la toma de conciencia de la comunidad internacional del problema medioambiental han surgido tratados como “La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático” en 1992 en Rio de Janeiro y acuerdos como el protocolo de Kyoto en 1997. Recientemente, entró en vigor el Acuerdo de París, que es el primer tratado mundial de lucha contra el cambio climático destinado a sustituir en 2020 al Protocolo de Kioto.

En este contexto, las sociedades humanas deberán tomar decisiones clave en materia energética en las próximas décadas. El éxito de estas decisiones dependerá de aspectos locales como disponibilidad de fuentes de energía, actividades productivas, nivel de tecnología, conocimiento, como así también de cuestiones globales, como factores políticos, capacidad de hacer valer sus intereses en las instituciones internacionales, etc.

Por lo tanto, el requerimiento, es una energía alternativa abundante, limpia y deslocalizada. Una de las mejores alternativas, que se perfila con más futuro es el hidrógeno [8-11] como fuente de energía, ya que es un recurso energético ideal debido a su abundancia, disponibilidad y como combustible resulta totalmente inocuo para el medio ambiente. Desde un punto de vista económico, la tecnología del hidrógeno podría revolucionar el mercado del transporte y de la energía, llegándose a hablar de una futura “economía del hidrógeno” que reemplazará a la actual

“economía de los combustibles fósiles”.

## 1.2. El hidrógeno como vector energético.

El hidrógeno se presenta como vector energético, es decir como portador y almacén de energía, siempre y cuando su producción ocurra a partir de la utilización de energías renovables como fuentes primarias. De acuerdo a Laborde y col [6], actualmente EE.UU, Japón y la Unión Europea apuestan a un desarrollo social y tecnológico basado en la energía del hidrógeno, teniendo en cuenta las siguientes razones:

- **Reducción de la dependencia energética:** Las energías no renovables (carbón, petróleo y gas natural) presentan una distribución geográfica poco concentrada, de forma que su disponibilidad y distribución no están totalmente garantizadas, lo que facilita presiones políticas por parte de los países productores. Estas circunstancias obligan al empleo de otras fuentes de energía, como las renovables o la nuclear. Si bien el hidrógeno no es una fuente de energía, sino un portador de la misma, como lo es la electricidad o la gasolina, puede ser obtenido de fuentes de energía renovable.

- **Elevada eficiencia energética:** la energía química del hidrógeno almacenada en el enlace H-H puede convertirse directamente en electricidad, sin necesidad de emplear un ciclo termodinámico intermedio, lo que elimina la restricción del factor de Carnot. Esta transformación directa se lleva a cabo en las celdas de combustible (CC), que si bien no son la única forma de aprovechar el hidrógeno, poseen la ventaja de alcanzar eficiencias muy superiores a los motores de combustión interna (MCI). Otra forma de aprovechar el hidrógeno es a través de mezclas con GNC (gas natural comprimido) en MCI, adaptados para el empleo de este combustible híbrido. De esta manera se disminuyen las emisiones de hidrocarburos no quemados, monóxido y dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno (NOx). Además se incrementa la eficiencia sin comprometer la potencia del motor.

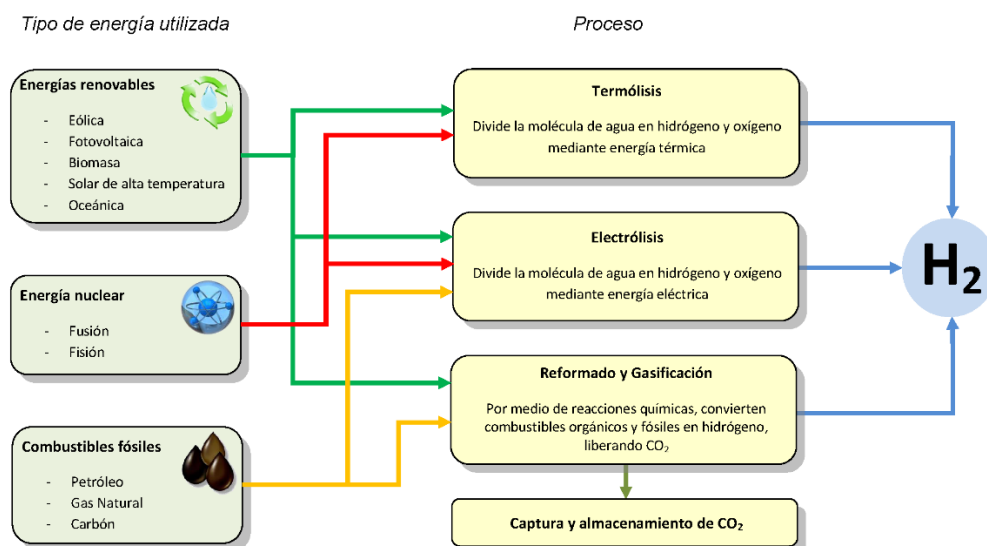
- **Ausencia de emisiones de CO<sub>2</sub>:** el hidrógeno, como portador de energía, permitiría llevar al transporte energías limpias, como la solar y la eólica, hasta ahora impensables.

Como se ha indicado anteriormente, el hidrógeno no es una fuente de energía, ya que no se encuentra libre y puro en la naturaleza, sino que debe producirse a partir de diversas fuentes de

energía mediante distintas tecnologías, de forma económica y medioambientalmente aceptable. En la actualidad, la producción de hidrógeno a gran escala es una industria creciente, ya que se lo utiliza en grandes cantidades en las industrias química, petroquímica, metalúrgica y en refinerías. Todas estas aplicaciones no están ligadas al sector de combustibles y energía.

La Figura 1.3 ilustra los diferentes métodos de producción de hidrógeno. Como se puede observar, el hidrógeno puede producirse a partir de una gran variedad de recursos primarios, ya sea fósiles, nuclear o renovables, existiendo un gran número de procesos de producción [12]. Las principales tecnologías para la producción actual de hidrógeno son el reformado con vapor, la oxidación parcial, el reformado auto térmico y el reformado con plasma, las cuales están basadas en el procesamiento de combustibles fósiles, tales como hidrocarburos sin refinar, gasolina, metanol, etanol, metano o gas natural. A este se lo suele llamar **hidrógeno negro**. También puede producirse a través de métodos alternativos a los combustibles fósiles. Entre ellos se encuentra la gasificación, la pirólisis, el reformado en fase acuosa a partir de biomasa, y en este caso se lo llama **hidrógeno verde**. Finalmente, **hidrógeno azul** es el que se obtiene de la fotoelectrólisis, la disociación termoquímica de agua y la electrólisis. Cuando se utilizan fuentes de energía renovables para su producción, el hidrógeno es efectivamente sustentable. Sin embargo, en este paso intermedio de la producción se debe tener en cuenta tanto en el balance económico como en el energético, para no ensombrecer considerablemente la elevada eficiencia de conversión de los dispositivos de uso final.

Con todos los retos y oportunidades que implica, el hidrógeno, junto con las celdas de combustible, sin duda jugará un rol fundamental en la transformación del sistema de energía en su conjunto. A pesar de las diferencias entre optimistas y escépticos, existe un consenso generalizado en que la economía del hidrógeno es una verdadera esperanza para alcanzar las necesidades energéticas futuras de todo el mundo. Por esta razón, el hidrógeno forma parte de las estrategias tecnológicas de los países industrializados y de algunos países emergentes en su camino hacia una matriz de energía más diversificada y sustentable.



**Figura 1.3.** Procesos de producción de hidrógeno a partir de diferentes fuentes de energía.

### 1.3. Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno.

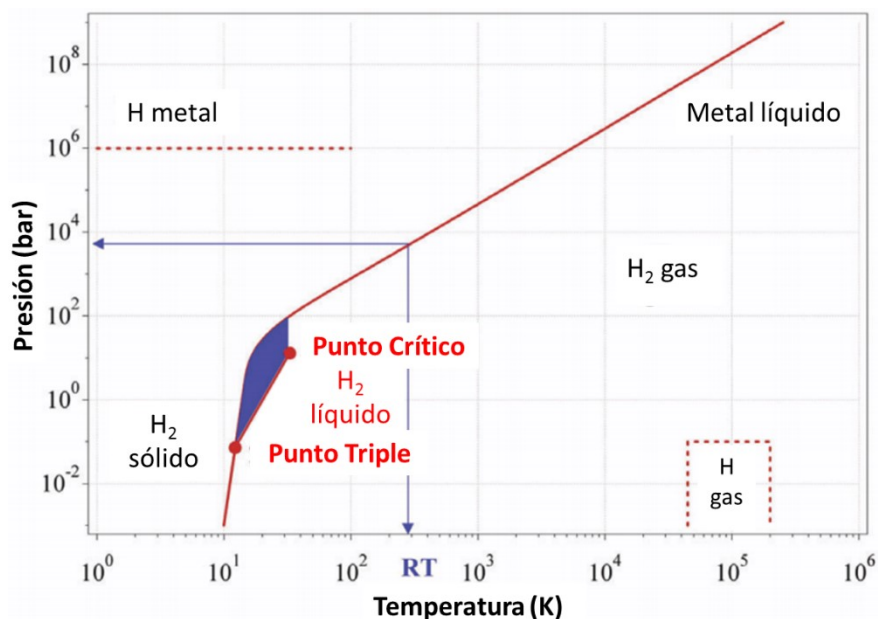
El hidrógeno fue descubierto por Henry Cavendish en el año 1766. El hidrógeno atómico es el primer elemento de la tabla periódica y el más abundante del universo. En condiciones normales, así como también en un amplio intervalo de presiones y temperaturas, se presenta en forma molecular constituyendo el gas diatómico  $H_2$ . Sin embargo, es difícil encontrar hidrógeno en su forma pura, ya que éste se encuentra normalmente combinado con otros elementos, de ahí que sea necesario el uso de diferentes tecnologías para su obtención.

Entre las propiedades más importantes a tener en cuenta para estudiar un gas, se encuentra el comportamiento del mismo frente a variaciones de presión y temperatura. El diagrama de fases de la molécula de  $H_2$  se muestra en la Figura 1.4. Se puede observar la baja temperatura crítica del  $H_2$  (33 K), debido a las interacciones repulsivas entre las moléculas de hidrógeno. La mayor parte de este diagrama de fases nos muestra que el gas se encuentra en condiciones supercríticas y solo en una pequeña región se encuentra como líquido ( $70,8 \text{ kg/m}^3$  a  $-253 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A valores de presión muy altos puede darse una transición hacia la fase metálica. Sin embargo, estas presiones son tan elevadas que no son aplicables a un sistema de almacenamiento de  $H_2$ . A bajas temperaturas, el  $H_2$

es sólido con una densidad de  $70,6 \text{ kg/m}^3$  a  $-262 \text{ }^\circ\text{C}$ , y a mayores temperaturas es gas con una densidad de  $0,089 \text{ kg/m}^3$  a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ bar}$  [13].

Por otra parte, el hidrógeno es un elemento muy ligero, por lo que la energía que almacena por unidad de masa es muy elevada ( $120 \text{ MJ/kg}$ ), en comparación con la nafta ( $44,8 \text{ MJ/kg}$ ) y el gas natural ( $50 \text{ MJ/kg}$ ). En la Figura 1.5 se puede observar que la energía producida por unidad de masa es considerablemente más grande que la producida a partir de otros combustibles. Sin embargo la energía almacenada por unidad de volumen es muy baja ( $0,01 \text{ MJ/L}$ ). Por esta razón, aunque hay una demanda creciente de producción de hidrógeno, el almacenamiento es el cuello de botella contra el uso generalizado de hidrógeno debido a su baja densidad volumétrica.

Respecto de su inflamabilidad, el hidrógeno no es explosivo, por lo que necesita una fuente externa para que se produzca la ignición. La llama del hidrógeno es poco visible, muy rápida ( $1,85 \text{ m/s}$ ) y muy caliente ( $2207 \text{ }^\circ\text{C}$  en aire), y su inflamabilidad es mucho mayor que la del metano, el propano u otros combustibles. Dependiendo de la energía de ignición, la presión, la temperatura y la concentración de diluyentes, las mezclas de hidrógeno con aire u oxígeno pueden diluirse hasta que sus concentraciones caigan fuera de los límites de inflamabilidad (límite inferior de



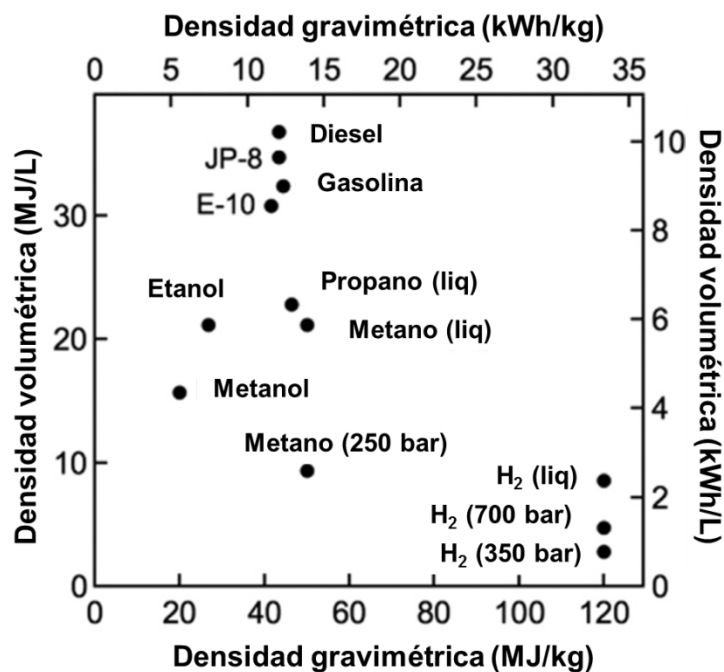
**Figura 1.4.** Diagrama de fases del hidrógeno.

inflamabilidad (LII) y límite superior de inflamabilidad (LSI)). El bajo límite de inflamabilidad de hidrógeno en aire es más alto que en los gases licuados del petróleo o gasolina, pero su rango de inflamabilidad es muy amplio. En condición estándar, el hidrógeno tiene un intervalo de inflamabilidad en aire de 4 a 75 %. Tiene una baja energía de ignición de tan solo 0,02 mJ en relación estequiométrica, comparado con los 0,24 mJ de la gasolina o los 0,28 mJ del metano. Es por ello que se puede encender fácilmente con una pequeña cantidad de energía, cuando su concentración se encuentra en el intervalo de inflamabilidad. Además, el hidrógeno detona en un amplio intervalo de concentraciones, sin embargo, es difícil detonarlo si no está confinado. Esta característica también es muy significativa desde el punto de vista de la seguridad [14].

El hidrógeno como combustible tiene una eficiencia extraordinaria y puede usarse como combustible vehicular de dos maneras diferentes: 1) En MCI, en reemplazo de los combustibles fósiles. Aquí, la energía obtenida es térmica, gracias a la combustión del hidrógeno con el oxígeno, y la misma está sujeta al rendimiento de los ciclos termodinámicos. 2) En celdas de combustible (CC), donde la energía obtenida es eléctrica, gracias a la reacción electroquímica del hidrógeno con el oxígeno, que reaccionan silenciosamente para formar agua y calor como únicos productos. Las CC operan a eficiencias mucho mayores que los MCI.

Por lo tanto, una de las principales limitaciones para el desarrollo de una economía basada en hidrógeno es conseguir almacenar la cantidad de energía que sea comparable a la que se logra en los vehículos que actualmente utilizan combustibles derivados del petróleo. Ante este requerimiento, el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE, por sus siglas en inglés) [15] y otros organismos internacionales como la Plataforma Europea del Hidrógeno y de las Pilas de Combustible (European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform) han planteado una serie de criterios provisionales que tienen que cumplir los sistemas de almacenamiento de hidrógeno para su implementación en vehículos. Estos criterios, los cuales se muestran en la Tabla 1.1, indican que para el 2020 se deben alcanzar las siguientes especificaciones: 1,8 kWh/kg (5,5 % en peso), 1,3 kWh/L (0,040 kg/L de hidrógeno) y \$10/kWh (\$333/kg de capacidad de hidrógeno almacenado), considerando una autonomía de 500 km. Se debe destacar que los objetivos finales en términos de peso y volumen se refieren al sistema de almacenamiento completo, incluyendo el combustible (hidrógeno), el tanque y los componentes adicionales necesarios.





**Figura 1.5.** Comparación de la densidad gravimétrica y densidad volumétrica de varios combustibles.

Asimismo, en el caso del empleo del hidrógeno como combustible en los medios de transporte, es necesario resolver los problemas del almacenamiento en el propio vehículo, cumpliendo los requisitos de seguridad, costes y características de suministro requeridas. Así en cuanto a la seguridad, el riesgo más importante es la combustión incontrolada de hidrógeno liberado de forma accidental debido a su facilidad para fugar y formar mezclas combustibles. Además su baja densidad hace que su distribución sea más difícil que la de otros combustibles, de forma que el transporte puede suponer un coste importante.

**Tabla 1.1.** Criterios establecidos por el DOE para almacenamiento de hidrógeno.

Especificaciones del sistema	Densidad Gravimétrica kWh/kg del sistema (kg H <sub>2</sub> /kg de sistema)	Densidad volumétrica kWh/L (kg H <sub>2</sub> /L de sistema)	Costo \$/kWh (\$/kg H <sub>2</sub> )
2020	1,8 (0,055)	1,3 (0,040)	\$10 (\$333)
Definitivo	2,5 (0,075)	2,3 (0,070)	\$8 (\$266)

Existen varias alternativas tecnológicas para el almacenamiento de hidrógeno, el cual puede ser almacenado físicamente ya sea como gas o como líquido. Actualmente, la técnica más sencilla de almacenamiento es como gas comprimido a altas presiones, por lo que se requieren tanques a altas presiones (desde 350 a 700 bar) compuestos por materiales de alta resistencia para asegurar su durabilidad. Para presiones de 345 atm se alcanza una densidad de 15 g/L y si bien mayores presiones implican un aumento en la densidad, esto resulta impracticable, debido a cuestiones de seguridad y logística. El consumo de energía para lograr esas presiones es elevado, aunque no tanto como el implicado en el procedimiento de licuefacción. En la actualidad, la investigación se centra en desarrollar nuevos prototipos más seguros, ligeros y formas adecuadas para su posterior utilización.

Por otro lado, el almacenamiento de hidrógeno como líquido es una de las tecnologías más desarrolladas. El hidrógeno en su forma líquida presenta mayor densidad energética que en forma gaseosa, y esto hace que sea una técnica de almacenamiento con gran potencial. Se requieren temperaturas criogénicas, debido a que el punto de ebullición del H<sub>2</sub> a 1 atm es de -253 °C, junto con unidades de almacenamiento a baja temperatura y gran aislamiento, ya probadas con éxito en la tecnología espacial. Esto implica un gasto energético, para su licuefacción, equivalente al 40 % de la energía que se va a generar [13-16].

Entre estos métodos, el almacenamiento de hidrógeno en adsorbentes es una de las tecnologías más prometedoras. Dependiendo de la temperatura y de la presión aplicada, el hidrógeno se puede adsorber sobre la superficie de los sólidos porosos. La variación de las fuerzas superficiales atractivas en función de la distancia a la superficie determinará si tiene lugar un proceso de *fisisorción* o de *quimisorción* de la molécula de hidrógeno. Las dos formas de almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos son la *quimisorción*, en forma de hidruros metálicos [15-17] y la *fisisorción*, en materiales porosos con grandes áreas [18-20]. Los hidruros metálicos son compuestos químicos que no se encuentran en la naturaleza y almacenan hidrógeno según el proceso de adsorción - desorción. Así, en la fase de adsorción el compuesto se carga de hidrógeno, para lo cual disipa calor y reduce su temperatura. Este proceso ocurre entre 30 y 55 bar, aunque depende del tipo de hidruro. En la fase de desorción se suministra calor al compuesto para producir la liberación del hidrógeno retenido. Los principales inconvenientes que presentan son la energía necesaria para su producción (incluso superior al valor energético del hidrógeno

suministrado), el elevado peso, el costo y las altas temperaturas para liberar el H<sub>2</sub> almacenado. Por todo ello, esta forma de almacenamiento únicamente es apta para reservas a pequeña y mediana escala, ya que se requiere más investigación para reducir su peso y los tiempos de carga y descarga.

Si bien el hidrógeno puede ser almacenado fácilmente a gran escala en depósitos, en el caso de las aplicaciones móviles, sigue resultando necesario un avance decisivo en la tecnología de almacenamiento del hidrógeno a bordo. Entre los métodos anteriormente mencionados, la adsorción física proporciona una importante alternativa con un gran potencial para ser aplicada al transporte. La principal ventaja de la adsorción física es la reversibilidad y rapidez cinética de la adsorción de hidrógeno en comparación con adsorciones químicas. Sin embargo, el principal problema es la baja entalpía de adsorción lo que resulta en una baja capacidad de almacenamiento en condiciones ambientales. Es por lo ello, que las capacidades de almacenamiento de hidrógeno en carbones activados, zeolitas, nanotubos de carbono y MOF (siglas en inglés que corresponden a Metal-organic framework) [20-22], que se han alcanzado en la actualidad son aún muy bajas comparadas con los objetivos propuestos. Lo anterior indica que a pesar de los logros alcanzados, aún hace falta continuar el estudio del desarrollo de nuevos materiales que optimicen el almacenamiento de hidrógeno por adsorción. Debido a esto, se están estudiando sistemas alternativos de almacenamiento, como la adsorción en materiales porosos (que emplearía un tanque relleno con un adsorbente, permitiendo trabajar a menores presiones que un sistema simple de almacenamiento por compresión), con adecuadas propiedades texturales, tales como superficie específica, volumen de microporos, volumen de poro, entre otros.

En los últimos años se han alcanzado grandes avances en la síntesis y caracterización de distintos materiales porosos. Varios de estos materiales porosos se han evaluado en el almacenamiento de hidrógeno, con el fin de obtener soluciones económicas y ambientalmente amigables frente a los desafíos presentes. Es importante mencionar que las propiedades que pueden modificarse en un material poroso con el fin de optimizar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno son: la superficie aparente disponible al adsorbato, el tamaño y geometría de poros (que en ciertos casos estará relacionado con punto el anterior) y la interacción adsorbato - adsorbente. Otra propiedad que es importante es la densidad aparente del material.

Por lo tanto, en aplicaciones de almacenamiento de gases como el H<sub>2</sub>, propiedades fisicoquímicas, texturales, estructurales y morfológicas son relevantes para obtener un buen desempeño de los materiales bajo estudio.

El desafío actual es el desarrollo de materiales capaces de adsorber una importante cantidad de hidrógeno a bajas presiones y temperatura ambiente, y liberarlo bajo demanda. Además, el sistema debe ser estable bajo las condiciones de operación, soportando un gran número de ciclos de carga y descarga. En esta tesis, nos focalizamos en el estudio de la adsorción de hidrógeno en materiales mesoporosos modificados con metales de transición que puedan promover y mejoran la capacidad de almacenamiento de este gas.

#### **1.4. Adsorbentes porosos en base a silicio.**

Materiales mesoporosos ordenados (MMO), los cuales han tenido un importante auge en la ciencia de materiales en los últimos años, resultan atractivos como adsorbentes de hidrógeno. Sus virtudes radican en que forman estructuras porosas ordenadas, con tamaño de poros controlables y altas superficies específicas. Entre ellos se destacan materiales silíceos del tipo MCM-41 y SBA-15, los cuales pueden adsorber hidrógeno mediante fisisorción, por lo que son necesarias temperaturas criogénicas y altas presiones para conseguir capacidad de almacenamiento de hidrógeno cercanas a las establecidas por el DOE.

Nijkamp y colaboradores [23] evaluaron la adsorción de hidrógeno en MCM-41 a 77 K y 1 bar de presión, alcanzando una adsorción de 0,58 % en peso. Luego Sheppard y Buckley [24] reportaron la adsorción de hidrógeno en materiales MCM-41 con un máximo de 1,68 % en peso a 77 K y ~35 bar. Varias investigaciones sobre el almacenamiento de hidrógeno a bajas temperatura en materiales porosos de sílice, han demostrado que la capacidad de adsorción está relacionada con el volumen de poro y el área específica [11,24-26]. Un tamaño de poro pequeño, aumenta la interacción entre el hidrógeno y las paredes del material, incrementando la adsorción de hidrógeno.

Por otro lado, una de las posibles alternativas para aumentar la interacción adsorbato/adsorbente es dopar estos materiales con diferentes metales de transición (Ni, Pt, Zn, etc), debido a su afinidad hacia el hidrógeno, con el fin de aumentar la capacidad de

almacenamiento de hidrógeno. En los últimos años se han realizado numerosos trabajos de investigación sobre el almacenamiento de H<sub>2</sub> en materiales mesoporosos silicios modificados con metales. Park y otros [27], indicaron que la presencia de níquel en materiales MCM-41, sintetizados por un proceso hidrotérmico, genera sitios favorables al hidrógeno que mejoran la capacidad de almacenamiento de este gas por un efecto spillover a 25 °C y 100 bar. Por consiguiente, la máxima adsorción de H<sub>2</sub> alcanzada fue de 0,69 % en peso. En tanto, Sheppard [24] presentó experimentos de adsorción de hidrógeno a 77 K en materiales dopados con Zn, donde bajas cargas del metal favorecieron el almacenamiento de hidrógeno en relación al sólido MCM-41 puro. Prasanth y otros [28], han reportado estudios de adsorción de hidrógeno en materiales mesoporosos modificados con metales de transición (Ni, Rh, Pd) a 77 K - 1 bar y 300 K - 40 bar. Ramachandran y colaboradores [29], han evaluado la factibilidad de materiales Al-MCM-41 impregnados con NiO, como sistemas de almacenamiento de hidrógeno; ellos encontraron que la adsorción de hidrógeno en Al-MCM-41 es fuertemente dependiente de la densidad de sitios ácidos de Bronsted y la cantidad de óxido de metal, especialmente NiO. Además sugirieron que el mecanismo responsable del almacenamiento de hidrógeno es el efecto spillover, el cual es una combinación de fisorción y quimisorción. Por otra parte, Wu y otros [30] han realizado experimentos de adsorción de hidrógeno a 77 K y 1 bar en materiales MCM-41 dopados con iones Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Cr<sup>3+</sup>, sintetizados bajo irradiación de microondas. Encontraron que solo una pequeña cantidad de iones Ni<sup>2+</sup> mejoró la capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Recientemente, Yamamoto y col. [31] han informado de la dependencia de la temperatura sobre las propiedades de adsorción de hidrógeno, a presiones de hasta 1 bar a 298, 373, y 473 K, sobre materiales mesoporosos de sílice dopados con níquel, sintetizados por un método hidrotérmico. Observaron que la adsorción química de hidrógeno aumenta con el incremento del contenido de níquel y la temperatura de adsorción.

Por otro lado, Bouazizi y colaboradores [32] sintetizaron materiales Fe-SBA-15 por incorporación directa de nanopartículas de Fe<sup>0</sup> en los canales mesoporosos como posibles sistemas de almacenamiento de hidrógeno. Encontraron que finas partículas de metal altamente dispersas en soportes SBA-15 promueven la afinidad hacia el hidrógeno. Lee y otros [33] reportaron que la cantidad de hidrógeno adsorbido a 77 K incrementa incorporando Pd en SBA-15, manteniendo la estructura mesoporosa del soporte. Han [34] estudió la influencia de diferentes

cargas de Ti en materiales Ti-SBA-15 en la adsorción de hidrógeno. Los resultados sugieren que la adsorción de hidrógeno fue influenciada no sólo por los grupos Ti-OH y Ti-O(H)-Si, sino también por el incremento en el número de microporos. Además, Acatrinei y otros [35] reportaron que la adsorción de hidrógeno a 77 K en materiales Ti-SBA-15 ocurre en grupos titanol, lo cual fue inferido por dispersión inelástica de neutrones. Por otro lado, Prasanth y colaboradores [28] determinaron que la carga de níquel en materiales mesoporosos de sílice (SBA-15, MCM-41, MCM-48) disminuye la adsorción de hidrógeno tanto a 77 K como a 303 K.

### **1.5. Adsorbentes porosos en base a carbón.**

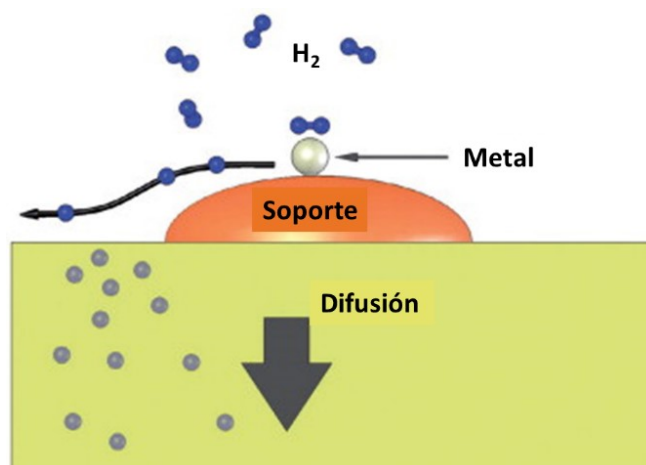
Un nuevo tipo de material novedoso y atractivo, fue reportado luego de los descubrimientos de los MMO (MCM-41 y SBA-15), los llamados Carbones Nanoporosos (CN) o Carbones Templados, debido a sus propiedades superficiales y de estabilidad. Este tipo de materiales se obtienen por síntesis “hard-template” [36-37], utilizando MMO de sílice, zeolitas o materiales arcillosos como templates, en lugar de emplear surfactantes o copolímeros. Los carbones nanoporosos son una réplica negativa de la estructura porosa de una amplia variedad de materiales inorgánicos porosos utilizados como plantilla, donde el control de esta morfología se logra a partir del material plantilla de partida y llevando a cabo correctamente las etapas de síntesis del material carbonoso.

Entre estos materiales se encuentran los Carbones Nanoestructurados “CMK” (carbon mesostructure from Korea), que son una familia de carbones mesoporosos ordenados, sintetizados a partir de moldes de sílices mesoporosas ordenadas. La síntesis implica la introducción de precursores de carbono adecuados a los poros ordenados del plantilla, seguido por la carbonización y la eliminación final del template. Se han propuesto varios procesos y técnicas de síntesis para obtener materiales carbonosos con un buen control de las propiedades fisicoquímicas, es decir, con un control preciso de las dimensiones y distribución de la porosidad. Esto es vital para aplicaciones que requieren selectividad en forma y tamaño, organización jerárquica del material y accesibilidad al poro.

El más común de estos materiales mesoporosos ordenados de carbón es el CMK-3, el cual es una réplica de la sílice mesoporosa SBA-15. El sólido CMK-3 consiste de arreglos hexagonales (2D)

de nanovarillas (nanorods) de carbono. Estos materiales por lo general tienen grandes áreas superficiales específicas (1000 – 2000 m<sup>2</sup>/g) y alto volumen de poro (0,5 – 1 mL/g), útiles para una buena capacidad de almacenamiento de hidrógeno [38-39]. Algunos autores establecen como parámetro influyente el área específica [40], mientras que otros han propuesto el volumen de microporo [20] o el tamaño de poro, como las variables responsables del almacenamiento de hidrógeno.

Diferentes estudios de adsorción de hidrógeno sobre carbones mesoporosos ordenados han demostrado un notable potencial en el almacenamiento de hidrógeno [41-45]. Uno de los procesos propuestos para mejorar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en estos materiales es el “efecto spillover”. El efecto spillover [46-48] consiste en la disociación de las moléculas de hidrógeno en átomos en la superficie del metal, y la posterior difusión de hidrógeno monoatómico en el soporte (Figura 1.6).



**Figura 1.6.** Esquematización del proceso de spillover.

Por lo tanto, tanto las propiedades físicas como las químicas del soporte, su acidez, su reducibilidad y el grado de interacción con el metal activo juegan un rol importante en la química compleja de los catalizadores metálicos soportados. En tanto, un objetivo clave para que soportes como MCM-41, SBA-15 y CMK-3 puedan ser efectivos en el almacenamiento de hidrógeno, es

encontrar el tipo de metal y la cantidad apropiada para modificarlos, así como estudiar la influencia de las distintas especies metálicas generadas. Si bien el uso de materiales de sílice y carbón como potenciales sistemas de almacenamiento de hidrógeno es una alternativa muy prometedora y presenta un gran interés en la comunidad científica, todavía se requieren grandes esfuerzos y avances en las investigaciones para llegar a su implementación. De acuerdo a esto, es necesario el estudio de un gran número de variables con el objetivo de optimizar el almacenamiento de hidrógeno de estos materiales, tales como la dispersión del metal sobre el soporte, la cantidad de metal en el mismo, las interacciones entre ambas fases, condiciones de temperatura y presión, etc.

El presente trabajo surge de la necesidad de desarrollar nuevos materiales para llevar a cabo el almacenamiento de hidrógeno bajo condiciones moderadas, eficientes y seguras, centrándose en los materiales porosos dopados con metales como sistema de almacenamiento. Por lo tanto se plantearon una serie de objetivos, los cuales se explican a continuación.

#### **1.6. Objetivo general.**

Se propone como objetivo general el diseño, desarrollo, síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados para su evaluación en el almacenamiento de hidrógeno, en la búsqueda de una tecnología ambientalmente limpia, eficiente y segura de almacenar H<sub>2</sub>.

#### **1.7. Objetivos específicos.**

Dentro de los objetivos específicos se propone:

- Sintetizar materiales mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15 modificados con metales tales como Ni, Fe, Co, Zn, etc., evaluando diferentes métodos y variables de síntesis.
- Sintetizar carbones nanoporosos a partir de las matrices inorgánicas obtenidas, para su modificación posterior con níquel.
- Caracterizar las propiedades físico-químicas, estructurales, texturales, morfológicas y superficiales de los materiales sintetizados mediante distintas técnicas instrumentales, evaluando la correlación entre diferentes métodos y variables de síntesis con dichas propiedades.



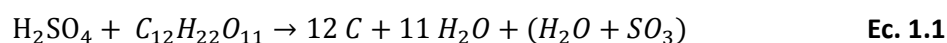
- Evaluar los materiales sintetizados en el almacenamiento de hidrógeno a diferentes presiones y temperaturas.
- Analizar los resultados de adsorción de  $H_2$  relacionándolos con los resultados obtenidos de su caracterización.
- Reformular los materiales sintetizados en función de las propiedades y funciones específicas requeridas.

### 1.8. Metodología empleada.

Para alcanzar los objetivos propuestos se sintetizaron silicatos mesoporosos del tipo MCM-41. Para modificar los materiales MCM-41 con metal, se empleó el método de impregnación húmeda y de incorporación directa seguido de tratamiento hidrotérmico, evaluando el tiempo del tratamiento hidrotérmico con presión autogenerada y la variación del contenido del heteroátomo. El agente plantilla fue evacuado del sólido mediante desorción con  $N_2$  y calcinación en presencia de aire.

Posteriormente se sintetizaron materiales mesoporosos del tipo SBA-15. Luego de corroborar su regularidad estructural se modificaron por el método de impregnación húmeda.

Por último se sintetizaron carbones nanoestructurados a partir del sólido SBA-15 utilizado como plantilla y sacarosa como fuente de carbón. La sacarosa puede ser deshidratada con  $H_2SO_4$  para formar carbón mediante una reacción de eliminación como se muestra en la Ecuación 1.1. Aunque la sacarosa es deshidratada el agua no se elimina totalmente de la reacción, permaneciendo como un líquido en el ácido y dado que ésta es una reacción exotérmica el agua es convertida a vapor de agua.



Para analizar las propiedades estructurales, texturales, morfológicas y químicas de cada material sintetizado, los mismos se caracterizaron por las siguientes técnicas instrumentales:

- Por DRX a bajo ángulo se determinó el ordenamiento estructural de los materiales sintetizados y por DRX a alto ángulo se identificaron posibles fases de los óxidos o especies

metálicas incorporadas a las estructura.

- Las propiedades texturales se evaluaron mediante isothermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub>, determinando el área superficial, diámetro de poro y distribución del tamaño de poro.
- Además la caracterización estructural y morfológica se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de Barrido y de transmisión (SEM y TEM) tanto de los soportes puros como de los sólidos modificados con metales.
- La técnica de Espectroscopía de emisión con plasma acoplado (ICP-MS) se empleó para conocer la composición química de los materiales sintetizados.
- La técnica de Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa se empleó para inferir en el entorno de coordinación de las especies de metales en los sólidos.
- El análisis infrarrojo (FT-IR) de las muestras se empleó para analizar la incorporación de los heteroátomos utilizados. Por adsorción - desorción de piridina seguida por espectroscopía IR (FT-IR-Py) se evaluó la acidez de los catalizadores.
- Los materiales se evaluaron en la adsorción de hidrógeno a 77 y 293 K, a baja y alta presión en diferentes sortómetros. Luego se correlacionaron las capacidades de almacenamiento de H<sub>2</sub> con las propiedades texturales de los materiales bajo estudio.

## Referencias

- [1] Ministerio de Energía y Minería de la República Argentina: <https://www.minem.gob.ar/>
- [2] S. R Verón, T. S Propato. Revista Ciencia Hoy 144 (2015) 31-36.
- [3] G. J. Cárdenas. Revista de la Bolsa de Comercio de Rosario 1514 (2011) 32-36.
- [4] Key World Energy Statistics 2013 - International Energy Agency: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2013.pdf>
- [5] BP Statistical Review of World Energy 2013 Workbook: <http://www.bp.com/statisticalreview>
- [6] M. A. Laborde, E. A. Lombardo (Argentina); F. Bellot Noronha, J. Soares Boaventura Filho (Brasil); J. L. García Fierro, M. P. González Marcos (España). Potencialidades del hidrógeno como vector de energía en Iberoamérica. Buenos Aires: Ediciones CYTED (2010).

- [7] CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion (2016) - International Energy Agency:  
[http://www.iea.org/bookshop/729-CO2\\_Emissions\\_from\\_Fuel\\_Combustion](http://www.iea.org/bookshop/729-CO2_Emissions_from_Fuel_Combustion)
- [8] M. A. Laborde, F. Rubiera González. La energía del hidrógeno. Buenos Aires: Ediciones CYTED (2010).
- [9] G. Nicoletti. Int J Hydrogen Energy 20 (1995) 759-765.
- [10] C. Read, G. Thomas, C. Ordaz, S. Satyapal. Material Matters 2 (2007) 3-4.
- [11] A. Zuttel. Mater. Today 6 (2003) 24-33.
- [12] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang. Catalysis Today 139(4), (2009) 244-260.
- [13] A. Zuttel. Naturwissenschaften 91 (2004) 157-172.
- [14] R. B. Gupta. Hydrogen Fuel. Production, Transport and Storage. CRC Press, 2008.
- [15] U.S. Department of Energy Hydrogen Program: [www.hydrogen.energy.gov](http://www.hydrogen.energy.gov)
- [16] Michael Hirscher. Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage, first. Wiley-VCH, Germany, 2010.
- [17] G. Principi, F. Agresti, A. Maddalena, S. Lo Russo. Energy 34 (2009) 2087-2091.
- [18] L. Schlapbach, A. Zuttel. Nature 414 (2001) 353-358.
- [19] P. Jena. J. Phys. Chem. Lett. (2011) 206-211.
- [20] K. Xia, Q. Gao, C. H. Wu, S. Song, M. Ruan. Carbon 45 (2007) 1989-1996.
- [21] K. M. Thomas. Catal Today 120 (2007) 389-398.
- [22] M. U. Niemann, S. S. Srinivasan, A. R. Phani, A. Kumar, D. Y. Goswami, E. K. Stefanakos. J. of Nanomaterials 2008 (2008) 1-9.
- [23] M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J van Dillen, K. P.de Jong. Appl Phys A Mater Sci Process 72 (5) (2001) 619-623.
- [24] D. Sheppard, C. Buckley. Int. J. Hydrogen Energy 33 (2008) 1688-1692.
- [25] K. J. Edler, P. A. Reynolds, P. J. Branton, F. R. Trouw, J. W. White. J Chem Soc Faraday T 93(8) (1997) 1667-1674.
- [26] E. Dundar-Tekkaya, Y. Yurum. Int. J. Hydrogen Energy 41 (23) (2016) 9789-9795.
- [27] S. Park, S. Lee. J. Colloid Interface Sci. 346 (2010) 194-198.
- [28] K. Prasanth, M. Raj, H. Bajaj, T. Kim, R. Jasra. Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 2351-2360.
- [29] S. Ramachandran, H. Jang-Hoon, D. Kyung Kim. Catal. Commun. 8 (2007) 1934-1938.
- [30] C. Wu, Q. Gao, J. Hu, Z. Chen, W. Shi. Micropor. Mesopor. Mater. 117 (2009) 165-169.

- [31] Y. Yamamoto, N. Nawa, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Matsuda, M. Miyake. *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 5739-5743.
- [32] N. Bouazizi, R. Ouargli, S. Nousir, R. Ben Slama, A. Azzouz. *J. of Physics and Chemistry of Solids* 77 (2015) 172-177.
- [33] S-H Lee, T. Park, W. Yi, J. Kim. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (11) (2015) 8922-8925.
- [34] Y. Han, H. Kim, J. Park, S-H Lee, J-Y Kim. *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 14240-14247.
- [35] A. I. Acatrinei, M. A. Hartl, Juergen Eckert, E. H. L. Falcao, G. Chertkov, L. L. Daemen. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 15634-15638.
- [36] Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya. *Nanoscale* 2 (2010) 639-659.
- [37] H. Nishihara, T. Kyotani. *Adv. Mater.* 24 (2012) 4473-4498.
- [38] K. Xia, Q. Gao, C. Wu, S. Song, M. Ruan. *Carbon* 45 (2007) 1989-1996.
- [39] M. Anbia, S. Mandegarzad. *J. of Alloys and Compounds* 532 (2012) 61-67.
- [40] R. Ströbel, L. Jörinsen, T. Schiliermann, V. Trapp, W. Schiitz, K. Bohmhammel, G. Wolf, J. Garche. *J. of Power Sources* 84 (1999) 221-224.
- [41] N. D. Lysenko, P. S. Yaremov, A. V. Shvets, V. G. Il'in. *Theoretical and Experimental Chemistry* 45 (6) (2009) 380-385.
- [42] R. Gadiou S. Ed Saadallah, T. Piquero, P. David, J. Parmentier, C. Vix-Guterl. *Micropor. Mesopor. Mater.* 79 (2005) 121-128.
- [43] J. M. Juárez, M. B. Gómez, O. A. Anunziata. *Int. J. Energy Res.* 39 (2015) 941-953.
- [44] C-C. Huang, Y-H. Li, Y-W. Wang, C-H Chen. *Int. J. of Hydrogen Energy* 38 (2013) 3994-4002.
- [45] D. Giasafaki, A. Bourlinos, G. Charalambopoulou, A. Stubos, Th. Steriotis. *Micropor. Mesopor. Mater.* 154 (2012) 74-81.
- [46] W. C. Conner, J. L. Falconer. *Chem. Rev.* 95 (1995) 759-788.
- [47] L. Wang, R. T. Yang. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 52:4 (2010) 411-461.
- [48] R. Prins, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2714-2738

# Capítulo II



# Métodos Experimentales y Técnicas de Caracterización

## RESUMEN

*En este capítulo se describen los fundamentos y procedimientos experimentales empleados en la síntesis y caracterización de los materiales porosos bajo estudio. Se especifican los métodos de síntesis, los equipos y condiciones utilizadas. Asimismo, las técnicas de caracterización fueron las siguientes: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), adsorción – desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TG), Espectroscopía de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), Microsonda Electrónica (EMPA-EDS), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y de Piridina Adsorbida (FT-IR-piridina), Espectroscopía Ultravioleta-visible de Reflectancia Difusa (UV-Vis), Reducción a Temperatura Programada (TPR) y evaluación de la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub>.*

### **2.1. Preparación de los soportes mesoporosos.**

En esta tesis doctoral se prepararon materiales mesoporosos de sílice del tipo MCM-41 y SBA-15, y materiales mesoporosos de carbón CMK-3, modificados con níquel como potenciales adsorbentes de hidrógeno.

La síntesis de los silicatos mesoporosos se realiza a través del proceso sol-gel [1-3], el cual involucra la evolución de redes inorgánicas a través de la formación de una fase líquida coloidal (sol) y la gelación de ésta para formar un gel. Los precursores de síntesis de estos coloides consisten en un metal o elemento metaloide rodeados por varios ligandos. Los alcóxidos metálicos M(OR)<sub>n</sub> (siendo R un grupo alquilo, comúnmente metilo o etilo y M un metal) son los más populares porque reaccionan rápidamente con agua. Los más usados son los alcoxisilanos, como el tetrametoxisilano (TMOS) y tetraetoxisilano (TEOS) [4-5].

Las reacciones involucradas durante el proceso sol-gel son:

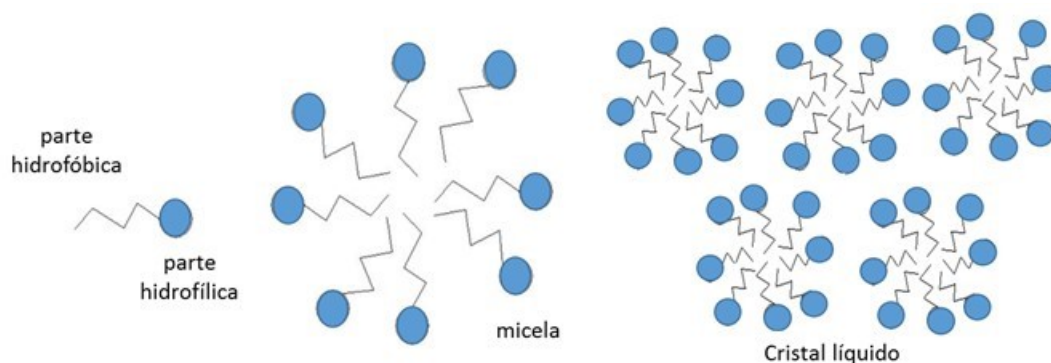
Hidrólisis:  $M(OR)_4 + H_2O \rightarrow M(OR)_3(OH) + ROH$

Condensación: eliminación del alcohol  $2M(OR)_3(OH) \rightarrow M_2O(OR)_5(OH) + ROH$

Condensación: eliminación de agua  $2M(OR)_3(OH) \rightarrow M_2O(OR)_6 + H_2O$

El proceso sol-gel, puede dividirse en dos etapas principales: la etapa de preparación del gel y la etapa de postgelación. La preparación del gel consiste en reacciones de hidrólisis y condensación que ocurren de manera simultánea originando la formación de un gel de óxido. En el caso de los óxidos de silicio, el proceso puede llevarse a cabo en condiciones tanto básicas como ácidas, lo que determina la estructura del material silíceo. La hidrólisis del alcóxido se efectúa agregando agua o una solución agua-alcohol sobre el alcóxido, generándose un grupo hidroxilo, M-OH. La velocidad del proceso puede controlarse mediante la manipulación de variables como el pH, precursor metálico y concentraciones de los reactivos. El control preciso de estas variables permite definir el tamaño, forma y química superficial de los polímeros inorgánicos y por ende, controlar con precisión las propiedades del material final [2].

La síntesis de sílices mesoporosos, pone en juego de manera simultánea la fisicoquímica de los tensoactivos y la química sol-gel. La formación del gel en presencia de un surfactante tiene una influencia directa en la estructura, volumen y tamaño de poros. Los tensoactivos o surfactantes, son moléculas anfílicas que poseen una cabeza hidrofílica y una cola hidrófoba con afinidades diferentes con respecto a los solventes. En una solución acuosa, pueden formar "coloides de asociación", que se denominan micelas y la concentración a la cual aparecen éstas se conoce como "concentración micelar crítica". A su vez, las micelas se agrupan formando estructuras supramicelares. A mayor concentración del agente moldeante, las micelas interactúan de diferente manera dando lugar a arreglos regulares conocidos como cristales líquidos liotrópicos. Este proceso de ordenamiento de las moléculas sin influencia externa, se denomina auto-ensamblado y se esquematiza en la Figura 2.1.



**Figura 2.1.** Esquema del proceso de auto-ensamblado.



La naturaleza de las distintas fases micelares varía en función de la concentración y temperatura [6]. El tensoactivo catiónico bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTA), es un surfactante ampliamente utilizado en la síntesis de silicatos mesoporosos, específicamente en MCM-41 y el copolímero comercial Pluronic P123 se utiliza como agente director de estructura del sólido SBA-15 [7]. Finalmente, y como resultado del proceso de ensamblaje de las especies de silicato en disolución y las micelas, se obtiene un producto sólido que contiene una elevada cantidad de tensoactivo ocluido en su interior. La eliminación posterior del mismo se realiza mediante calcinación, que puede ser bajo flujo de  $N_2$  y/o en atmósfera de aire a temperatura elevada. Como resultado deja en el interior de la matriz sílicea un conjunto de cavidades que constituyen en cierto modo una réplica, es decir, un negativo de la morfología de las micelas incorporadas en el material durante la síntesis. Las dimensiones y la arquitectura de esas cavidades vacías y la naturaleza química de la superficie del esqueleto inorgánico que las delimita, van a determinar posteriormente las propiedades fisicoquímicas del material. Estas estructuras obtenidas, MCM-41 y SBA-15, contienen poros unidireccionales en un empaquetamiento hexagonal de poros longitudinales. Además, el sólido SBA-15 puede contener un sistema secundario de microporos (poros de diámetro menor a 2 nm) interconectado con los poros primarios y cuya presencia depende en gran medida de la temperatura de síntesis del material.

Por otro lado, se sintetizaron carbones nanoporosos (CN) obtenidos por la síntesis “hard-template” [9-10], los cuales son una réplica negativa del material utilizado como plantilla, el cual puede ser una sílice porosa, zeolitas, arcillas pilareadas, entre otros. En esta tesis doctoral se utilizó el sólido SBA-15 como “template”.

Esta técnica consiste en que un material poroso inorgánico que es escogido como plantilla, es impregnado con un precursor de carbón tal como sacarosa, sustitutos de naftaleno, alcohol furfurílico, acetileno, etc. Posteriormente, la mezcla pasa por una etapa de polimerización y pirólisis, que da lugar a la formación de carbón en el interior de los canales porosos. Finalmente el “template” se elimina mediante un tratamiento con HF, NaOH u otro agente químico, para obtener el nuevo material micro-mesoporoso, que en algunos casos mantendrá la simetría del material de sílice original.

El proceso de síntesis de los CN (Figura 2.2) consta de cuatro etapas principales:

- I) Síntesis del template inorgánico.
- II) Impregnación del template con un precursor orgánico.
- III) Carbonización del material orgánico.



## IV) Eliminación del “template” inorgánico.

En los siguientes capítulos (Capítulo III, IV, V y VI) se explican en detalle los pasos de los procesos de síntesis para cada material mesoporoso.

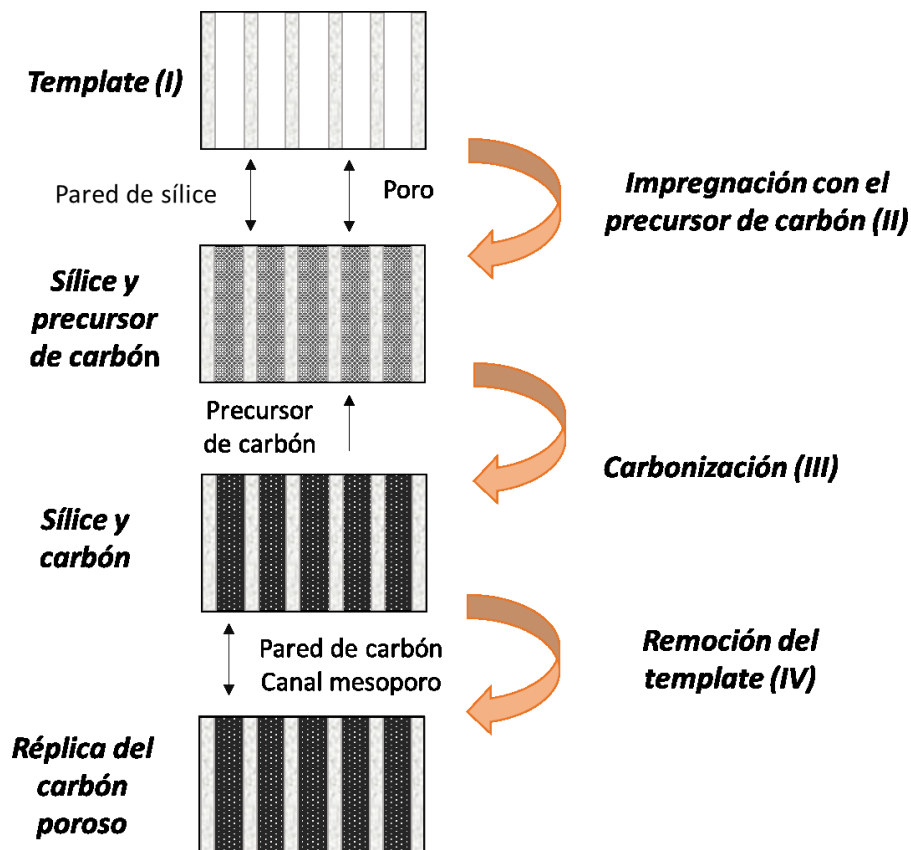


Figura 2.2. Esquema del proceso de síntesis para la obtención de CN.

## 2.1.1. Modificación de los soportes con metales de transición (MT).

Los materiales mesoporosos de sílice y carbón fueron modificados mediante la incorporación de MT de acuerdo a los siguientes métodos:

- *Ex situ o post síntesis:* el sólido mesoporoso (MCM-41, SBA-15 y CMK-3) se modificó por el método de impregnación con una solución de la sal elegida como fuente de MT. Los detalles del método de síntesis se explican en los Capítulos III, V y VI.

- *In situ o de incorporación directa*: la fuente del MT fue agregada en el gel de síntesis del silicato mesoporoso MCM-41. La síntesis de los materiales modificados por incorporación directa se presenta en el Capítulo IV.

## 2.2. Técnicas de caracterización.

En esta sección se presenta una breve descripción de cada una de las técnicas aplicadas a la caracterización de los materiales sintetizados.

### 2.2.1. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es una poderosa técnica usada para caracterizar la estructura periódica de un material e identificar las diferentes fases cristalinas presentes en el mismo. Cada sustancia presenta un difractograma único, por lo que permite compararlo con materiales de referencia y determinar el ordenamiento estructural de la muestra.

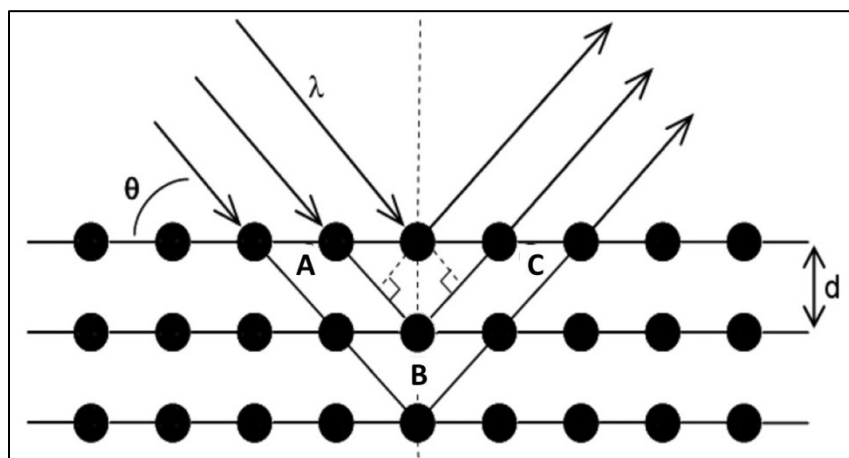
Esta técnica no destructiva se basa en que la longitud de onda de la radiación X es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas de los sólidos. Por tanto, cuando un haz de rayos X incide en la superficie de una estructura ordenada con un determinado ángulo  $\theta$ , una porción es reflejada por la capa de átomos de la superficie. La porción no reflejada penetra hasta la segunda capa de átomos, donde sólo una porción es reflejada nuevamente. El efecto acumulativo de estas reflexiones sobre los centros de los cristales provoca interferencias, tanto constructivas como destructivas [11].

La ley de Bragg establece que para que las ondas reflejadas estén en fase y consecuentemente originen una interferencia constructiva, es necesario que la diferencia de camino recorrido por las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. A partir de estas condiciones y consideraciones geométricas, la ecuación de Bragg (Ec. 2.1) permite predecir el ángulo de incidencia del haz requerido para que se produzca la interferencia constructiva de los rayos X:

$$\text{Diferencia de camino recorrido} = AB + BC = n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde  $n$  es un número entero llamado orden de difracción ( $n=0, 1, 2, 3\dots$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo de incidencia.

La magnitud de la distancia entre dos planos de átomos contiguos y paralelos (distancia interplanar  $d_{hkl}$ ) es función de los índices de Miller ( $h, k, l$ ) así como de los parámetros de red. Como se muestra en la Figura 2.3, las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina ( $d_{hkl}$ ) determinan el valor del ángulo de Bragg, por lo que obtenemos un máximo de difracción, cuya posición permite identificar al del sólido ordenado.



**Figura 2.3.** Difracción de rayos X producidos por los diferentes planos de un cristal.

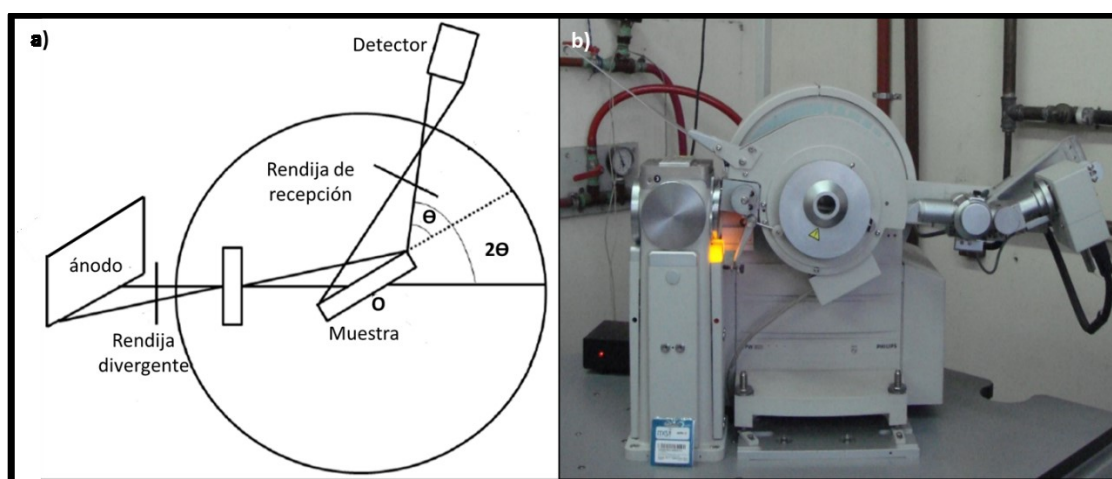
La difracción de rayos X por el método de muestras en polvo es la más comúnmente empleada. En esta técnica se utiliza una muestra en polvo con el fin de que se produzca una orientación al azar de los cristales. El equipo utilizado es un difractómetro de rayos X (Figura 2.4), el cual consta de un tubo de rayos X con ánodo de Cu, un detector de radiación asociado a un goniómetro para identificar el ángulo y medir la intensidad del haz difractado, rendijas de divergencia y un portamuestra plano. En la geometría Bragg-Brentano la fuente de rayos X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra. La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos  $2\theta$  bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. La representación de la intensidad de la radiación tras interactuar con la muestra en función del ángulo de incidencia se denomina difractograma y es característico de cada cristal. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo  $2\theta$ .

Por lo tanto, esta técnica es capaz de suministrar información tanto cualitativa como cuantitativa de materiales sólidos cristalinos, aportando información sobre la estructura de cristales y la posición de los átomos en la red. Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data).

La aplicación de la técnica de DRX a materiales mesoporosos permite la caracterización estructural de los mismos, ya que la disposición regular de los poros produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de difracción. Los análisis de DRX a alto ángulo se realizaron con el fin de identificar las diferentes fases presentes en los catalizadores.

Las medidas de difracción de rayos se llevaron a cabo en un equipo Philips PW 3830 con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $k = 1,5418 \text{ \AA}$ ), voltaje 36 kV, intensidad 36 mA, con un paso de 0,005 y velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$  en un rango de  $1,5^\circ < 2\theta < 7^\circ$  o  $0,5^\circ/\text{min}$  entre  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF - UNC) y del Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG - UNC - CONICET).

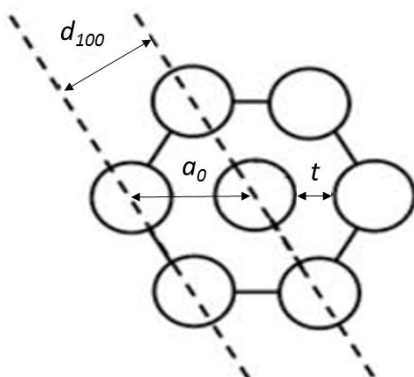
Los diagramas de DRX de los materiales SBA-15 y CMK-3, han sido registrados utilizando un difractómetro PANalytical Empyrean 3830 usando radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $k = 1,5418 \text{ \AA}$ ), en un rango de  $0,7^\circ < 2\theta < 7^\circ$ , del Centro Atómico Bariloche (Comisión Nacional de Energía Atómica).



**Figura 2.4.** a) Esquema de un difractómetro de rayos X. (b) Difractómetro Philips PW 3830, Ciencia de los Materiales - FaMAF - UNC.

El parámetro reticular  $a_0$  de la celda unidad se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$a_0 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right) d_{100} \quad \text{Ec. 2.2}$$



**Figura 2.5** Relación entre el parámetro de red  $a_0$  y la distancia interplanar  $d_{100}$  para una estructura MCM-41.

Como se observa en la Figura 2.5 el parámetro de red  $a_0$  representa la distancia entre los centros de dos poros adyacentes en materiales con ordenamiento de poros correspondiente a la estructura MCM-41. Por lo tanto, el espesor de la pared de los poros ( $t_w$ ) puede ser determinado según la ecuación 2.3 restando al parámetro de red  $a_0$  al diámetro de poro ( $D_p$ ) obtenido de la isoterma de adsorción – desorción de  $N_2$ .

$$t_w = a_0 - D_p \quad \text{Ec. 2.3}$$

Mediante la ecuación 2.4 se puede determinar un diámetro de poro promedio  $w_p$  [12-13] utilizando datos del volumen de microporos ( $V_{\mu P}$ ), el volumen de mesoporos primarios ( $V_{MP}$ ) y el espaciado interplanar  $d_{100}$ .

$$w_p = \left(\frac{8}{\pi \cdot \sqrt{3}}\right)^{1/2} \cdot d_{100} \cdot \left(\frac{V_{MP}}{\frac{1}{\rho} + V_{MP} + V_{\mu P}}\right)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.4}$$

### 2.2.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X – XPS.

El análisis XPS más básico de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas

de la técnica, se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie. Permite no sólo detectar los elementos presentes en un sólido, sino también su estado de oxidación y tipo de coordinación, ya que la energía de enlace del electrón en un determinado orbital varía ligeramente según el entorno de dicho átomo, debido a la interacción electrostática entre ese electrón y los demás electrones y núcleos vecinos. Este efecto origina un desplazamiento del pico correspondiente al fotoelectrón involucrado, conocido como desplazamiento químico. La magnitud de este desplazamiento depende del tipo y número de enlaces, de las diferencias de electronegatividad, valencia, etc., y puede variar desde fracciones a unas pocas unidades de eV.

Una muestra irradiada con rayos X de determinada energía es capaz de emitir un fotoelectrón. El principio de la espectroscopía electrónica de rayos X está dado por:

$$h\nu = E_b + E_k \quad \text{Ec. 2.5}$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $E_b$  es la energía del enlace del electrón (energía de fotoionización) y  $E_k$  es la energía cinética de los electrones que escapan de los átomos del sólido [14].

Los espectros de fotoelectrones de rayos X se llevaron a cabo en un equipo SPECS multi-técnica equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al modelo XR50 y un analizador hemisférico Phoibos 150 que opera en modo de transmisión fijo (FAT), del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE - Santa Fe). Los espectros se adquirieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 100 W. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue menor a  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar. Los valores de energía de enlace se corrigieron utilizando como energía de enlace de referencia la línea del pico del C 1s a 284,6 eV.

### 2.2.3. Adsorción – desorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define la textura de un sólido poroso como “la geometría detallada del espacio de huecos y poros” [15]. La textura de un sólido poroso viene determinada por el tamaño de partícula, área superficial y porosidad. Muchas propiedades físicas dependen de la estructura porosa del sólido, por lo que el control de la porosidad juega un rol muy importante en el diseño de catalizadores para distintas aplicaciones. Por lo cual, es necesario realizar un adecuado análisis textural del sólido para determinar área

superficial específica ( $S_{BET}$ ), volumen total de poros ( $V_{TP}$ ), tamaño o anchura de poros ( $D_p$ ) y distribución de tamaño de poros ( $DTP$ ).

En particular, la adsorción de  $N_2$  a 77 K es una de las técnicas recomendadas para la determinación de las propiedades texturales anteriormente mencionadas, sin embargo, presenta ciertos inconvenientes para la caracterización de la porosidad más estrecha (microporos). En estos casos es necesario utilizar otro tipo de gases tales como  $CO_2$  [16].

La clasificación que ha adoptado la IUPAC [17] para clasificar los poros según su anchura y que fue propuesta por Dubinin [18] es la siguiente:

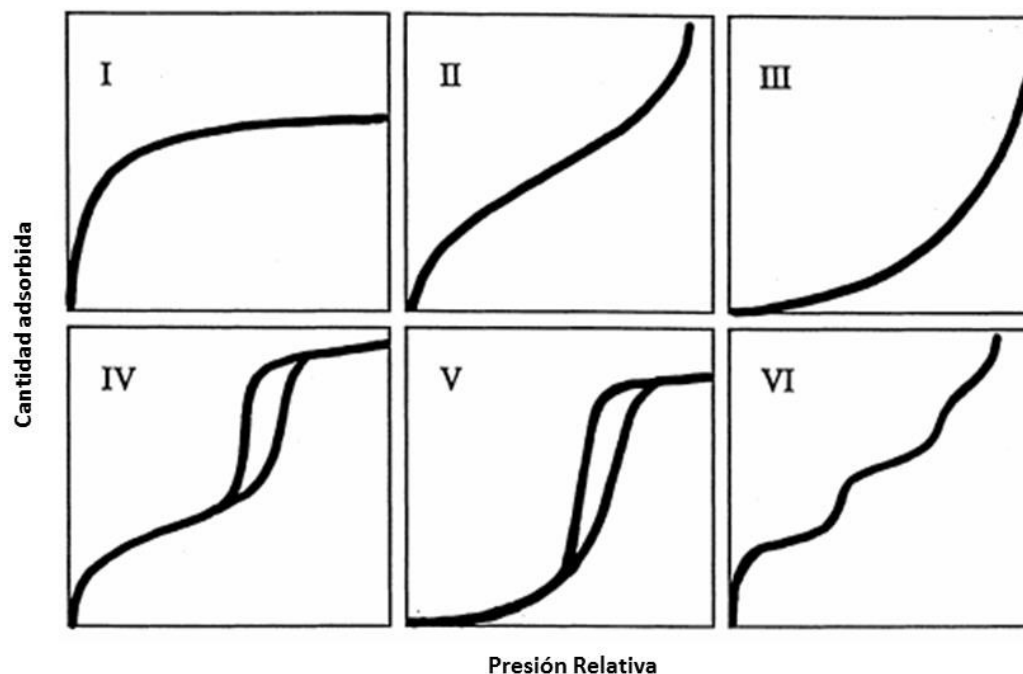
**Microporos:** poros con una anchura menor de 2 nm.

**Mesoporos:** poros cuya anchura está en el intervalo 2 y 50 nm.

**Macroporos:** poros cuya anchura es mayor de 50 nm.

Así, las mediciones por adsorción de gases se usan ampliamente para investigar la textura del sólido. Cuando un gas entra en contacto con un sólido en un espacio cerrado a una determinada presión y temperatura, el sólido comienza a adsorber el gas. Las moléculas de gas son transferidas y acumuladas en la interfase como consecuencia de las fuerzas atractivas que se establecen entre la superficie del sólido y el gas, y se evidencia una disminución en la presión del gas. Después de un cierto tiempo la presión se hace constante, alcanzándose el equilibrio termodinámico de adsorción. El material adsorbido por el sólido (adsorbente) es denominado *adsorbato*, y el término *adsorbible* se refiere al material en fase vapor capaz de ser adsorbido por el adsorbente. La adsorción se produce por las fuerzas que actúan entre el sólido y las moléculas del gas. Estas fuerzas pueden ser de dos tipos principalmente, físicas (**fisisorción**) o químicas (**quimisorción**). Las fuerzas físicas son en su naturaleza como las fuerzas de van der Waals, las cuales llevan la condensación de un vapor a estado líquido.

La representación de la cantidad adsorbida frente a la presión relativa a temperatura constante se conoce como **Isoterma de Adsorción**. En función de las propiedades del gas y del adsorbente (estructura porosa, naturaleza química de los grupos superficiales) pueden presentarse distintos tipos de isotermas de adsorción. Según la IUPAC, las isotermas de adsorción se pueden clasificar en seis tipos característicos, las cuales son presentadas en la Figura 2.6. La clasificación originalmente fue propuesta por Brunauer, Deming, Deming and Telleren, la cual incluía a los primeros cinco tipos, y luego uno adicional fue agregado por Sing [15].



**Figura 2.6.** Clasificación de los tipos de isothermas de adsorción según IUPAC.

Las isothermas Tipo I son características de sólidos microporosos que presentan superficies externas relativamente bajas y el límite adsorbido está gobernado por el volumen de microporos accesible más que por la superficie interna. También para materiales que presentan una fuerte interacción adsorbato - adsorbente. Materiales característicos que exhiben este tipo de isothermas son los carbones activados, las zeolitas y algunos óxidos porosos.

Las isothermas reversible Tipo II están asociadas a materiales no porosos o macroporosos. La característica principal de este tipo de isothermas es la adsorción mono-multicapa. Este tipo de isothermas son las específicas para utilizar el método BET con precisión.

La isoterma reversible Tipo III es característica de sólidos macroporosos y presenta una débil interacción adsorbato - adsorbente.

En el caso de las isothermas Tipo IV, éstas presentan ciertas características como el *bucle de histéresis*, el cual está asociado con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos, y la máxima capacidad de adsorción sobre un rango de altas presiones parciales. La parte inicial de una isoterma tipo IV se atribuye a la adsorción mono-multicapa ya que sigue el mismo recorrido de una isoterma tipo II. Este tipo de isothermas es característico de diversos adsorbentes mesoporosos industriales.



Las isothermas Tipo V, no son comunes, y están relacionadas con las isothermas tipo III con débil interacción adsorbato - adsorbente pero con bucle de histéresis asociado a la presencia de mesoporos.

Las isothermas Tipo VI, también denominadas “isothermas escalonadas” son relativamente difíciles de encontrar. Sin embargo, son de particular interés teórico, por lo cual se incluyen en la clasificación de la IUPAC. En este caso, la agudeza de los escalones depende del sistema y la temperatura y representan la adsorción en “parches” con distinta energía de interacción. En general no es sencillo asignar una isoterma a un tipo u otro. Existe de hecho un número considerable de isothermas que presentan una alta dificultad para ser asignadas a un determinado tipo.

Algunas isothermas presentan el fenómeno de histéresis y la forma de ésta provee información directa acerca de la estructura porosa del sólido, clasificándose en cuatro tipos, H1 a H4 (Figura 2.7). La presencia de histéresis aparece cuando la cantidad adsorbida no alcanza el mismo nivel en la adsorción y la desorción a una presión de equilibrio determinada, generalmente implica que una condensación capilar ha tenido lugar.

### Modelo Brunauer, Emmett y Teller (BET)

Una de las teorías más relevantes, para describir las isothermas de adsorción de gases, ha sido la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [19]. Este método es una ampliación de la teoría de Langmuir que contempla la adsorción en multicapa y consiste en calcular el volumen de monocapa ( $V_m$ ) del adsorbato, válido para presiones relativas  $p/p^0$  entre 0,05 y 0,35 cuya expresión final es la siguiente:

$$\frac{p}{V_{ads}(1-p/p^0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \frac{p}{p^0} \quad \text{Ec. 2.6}$$

donde  $p$  es la presión del gas,  $p^0$  es la presión de saturación del gas a la temperatura de trabajo,  $V_{ad}$  corresponde al volumen de gas fisiorbido a la presión de trabajo,  $V_m$  es la capacidad de adsorción en la monocapa y  $C$  es una constante que depende del calor de adsorción.

La linealidad y por lo tanto el rango de aplicación del método de BET está restringido a valores de  $p/p^0$  entre 0,05 y 0,30. De la representación de lineal de  $p/[V_{ads}(1-p/p^0)]$  vs  $p/p^0$  en el

rango de presiones relativas (0,05 y 0,30) se obtiene el valor de  $V_m$  y  $C$  a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la recta obtenida.

Por lo tanto, la superficie específica ( $S_{BET}$ ) se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = V_m \cdot L \cdot \sigma \quad \text{Ec. 2.7}$$

donde  $L$  corresponden al área de una molécula de adsorbato y al número de Avogadro, respectivamente; y  $\sigma$  es el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa (para el caso del  $N_2$  líquido es  $16,2 \text{ \AA}$ ).

Sin embargo, la aplicabilidad del método BET se restringe al caso de materiales que presenten isothermas del tipo II y IV, ya que resulta inadecuado para sólidos no porosos o microporosos. Lo correcto, según las últimas apreciaciones realizadas por expertos es hablar de superficie específica aparente, determinada por cierto gas (como el nitrógeno) a una determinada temperatura (77 K).

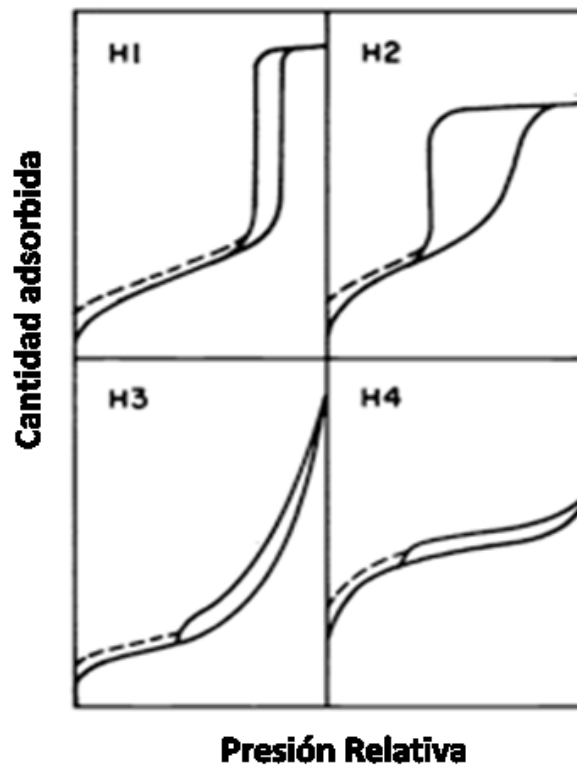


Figura 2.7. Clasificación de los bucles de histéresis según IUPAC.

## Volumen de microporos

### Dubinin-Raduskevich

Existen varios métodos para el cálculo del volumen de microporos ( $V_{\mu P}$ ) presentes en una muestra, dependiendo del tipo de material, su naturaleza química, porosidad, etc. Uno de los métodos más utilizados es el de Dubinin-Raduskevich (DR), que viene dado por la ecuación:

$$\ln V = \ln V_{\mu P} - \left(\frac{R.T}{\beta.E_0}\right)^2 \cdot \ln^2\left(\frac{p^0}{p}\right) \quad \text{Ec. 2.8}$$

donde  $V$  es el volumen adsorbido a la temperatura  $T$ ,  $V_{\mu P}$  es el volumen total de los microporos accesibles al adsorbato,  $\beta$  el factor de afinidad adsorbato - adsorbente,  $E_0$  la energía característica de adsorción [20]. El rango de aplicación de la ecuación de DR es usualmente en presiones relativas entre  $10^{-5}$  y  $0,2 - 0,4$ , considerando que todos los microporos han sido llenados en este rango de  $p/p^0$  [18]. Sin embargo es importante siempre evaluar la tendencia lineal del ajuste, ya que desviaciones debidas a problemas en el equilibrio o por la presencia de mesoporosidad pueden presentarse.

### Método $\alpha_s$ -plot

El método  $\alpha_s$ -plot compara los datos de adsorción con una isoterma de adsorción estándar de una muestra no porosa. Utiliza una isoterma estándar ( $\alpha_s$  vs  $p/p^0$ ) donde los valores de  $\alpha_s$  son las cantidades de adsorbidas del material de referencia normalizado por su cantidad adsorbida a una presión relativa de  $0,4$  ( $V^{0.4}(ref)$ ) [21]. El material de referencia es una muestra no porosa, con una estructura y composición química similar a la de la muestra a analizar. A partir de estos datos se obtiene la gráfica de volumen adsorbido líquido versus  $\alpha_s$ . El valor de la superficie  $S_{ext}$  (en  $m^2/g$ ) se obtiene relacionando la pendiente de la línea recta de la gráfica  $\alpha_s$ -plot ( $m_s$ ) con el valor del  $V^{0.4}(ref)$  (en  $cm^3$  STP/g), y  $S_{BET(ref)}$  (en  $m^2/g$ ) para el material de referencia seleccionado, como se muestra en la ecuación siguiente:

$$S_{ext} = m_{\alpha} \frac{S_{BET(ref)}}{V^{0.4}(ref) \cdot 0,0015468} \quad \text{Ec. 2.9}$$

Cuando se trata de materiales mesoporosos, con un escalón de condensación lineal bien definido, una segunda región lineal a altos valores de  $\alpha_s$  permite obtener información acerca del volumen de mesoporos ( $V_{MP}$ ) del material analizado.

### Volumen total de poro

El volumen total de poro ( $V_{TP}$ ) se define como el volumen líquido a una cierta  $p/p^0$  cerca de la presión de saturación. La presión relativa escogida para el cálculo del volumen total de poro debe estar ubicada siempre después del paso de condensación capilar. Así, la cantidad adsorbida refleja la capacidad de adsorción y el volumen total de poro se calcula convirtiendo esta cantidad adsorbida en volumen líquido, asumiendo que la densidad del adsorbato es igual a la densidad del bulk en la saturación. Si  $W_s$  es el peso del adsorbato y  $\rho_f$  la densidad,  $W_s/\rho_f = V_f$ , donde  $V_f$  es el volumen líquido del adsorbato a la presión de saturación.

El volumen total de poro ( $V_{TP}$ ) está dado por la Ec. 2.10.

$$V_{TP} = \frac{W_a}{\rho_f} \quad \text{Ec. 2.10}$$

donde  $W_a$  es la cantidad adsorbida en gramos.

Algunos estudios han mostrado que cerca de la saturación, el volumen líquido de diferentes adsorbatos para un mismo adsorbente es constante e independiente del adsorptivo. La constancia del volumen líquido adsorbido a esos valores cercanos a la presión de saturación se denomina la *regla de Gurvich* [22].

### Distribución de tamaño de poro

La distribución de tamaño de poro (DTP) relaciona la distribución de volumen de poro con respecto al tamaño de poro, o la distribución del área de poro con respecto al tamaño de poro. La DTP es un parámetro importante en la descripción y evaluación de las propiedades estructurales del sólido; también es muy útil en el modelado del flujo de fluidos a través del medio poroso [23]. Los métodos y modelos para la obtención de la DTP involucran diferentes suposiciones, algunas veces arbitrarias, por lo tanto para la obtención de la misma es necesario especificar el método utilizado en su determinación. Los métodos usualmente involucran: i) isotermas de adsorción -

desorción de N<sub>2</sub> u otros adsorbibles en conjunto con un modelo en particular para convertir los datos de la isoterma en una DTP y ii) datos obtenidos por porosimetría de mercurio, donde la DTP cubre los macroporos y los mesoporos más grandes. En los dos casos lo que se mide no es el volumen exacto de poros sino el volumen de poros accesible a través de los poros de un tamaño dado. La relación entre estas dos funciones depende de la geometría del sistema poroso [24].

Los modelos más modernos de tamaño de poros están basados en la Teoría del Funcional de la Densidad no Localizada (NLDFT por sus siglas en inglés) de fluidos no homogéneos. Es una aproximación estadística que permite describir ciertos mecanismos de adsorción de gas en materiales nanoporosos a nivel molecular. El método NLDFT es muy confiable y puede ser aplicado a distintos materiales a partir de datos experimentales de isothermas de adsorción - desorción de distintos gases y calcular a partir de éstas la distribución de tamaño de poro. Por lo tanto, un análisis de la distribución de tamaño de poros en el rango completo de micro y mesoporos se puede llevar a cabo en forma confiable a partir del modelo NLDFT [25].

Las propiedades texturales de los diferentes materiales empleados en la presente Memoria de Tesis Doctoral se han obtenido a partir de las isothermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> a 77 K realizadas en un equipo volumétrico de adsorción - desorción Micromeritics ASAP 2000 del Laboratorio de Sólidos Porosos, del Instituto de Física Aplicada (INFAP - UNSL - CONICET). La cantidad de muestra utilizada fue de aproximadamente 0,1 g. Las muestras se desgasaron previamente a 200 °C durante 12 h. Este tratamiento tiene por objetivo eliminar el agua fisisorbida en el material mesoporoso, ya que las moléculas de agua puede interferir en la adsorción de N<sub>2</sub>. El análisis se realizó a -196 °C (77 K) temperatura de nitrógeno líquido. Con los datos obtenidos se obtuvieron los datos de superficie específica utilizando el método BET, el volumen total de poro utilizando la regla de Gurvich, y la distribución de tamaño de poros se obtuvo mediante el modelo NLDFT. Se utilizó el método  $\alpha_s$ -plot para el cálculo del V<sub>μP</sub>. En el caso de la distribución de tamaño de poros de los carbones CMK-3, ésta se obtuvo mediante el método QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory).

#### **2.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).**

La microscopia de transmisión electrónica (TEM por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural y química de materiales, que

proporciona información sobre la morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales.

La técnica de microscopía electrónica de transmisión se basa en la irradiación de la muestra delgada con un haz de electrones con densidad de corriente uniforme, cuya energía está generalmente dentro del intervalo de 100 - 200 KeV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y el resto da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos, como emisión de luz, rayos X, electrones secundarios, retrodispersados y Auger, entre otros [26].

El principio de funcionamiento del método es idéntico al del microscopio óptico. En el análisis TEM, se utiliza un haz electrónico generado por un filamento caliente (cañón de electrones con tungsteno o un filamento de LaB<sub>6</sub>), que pasa a través de dos electrodos y una lente condensador. Los rayos paralelos así creados, impactan sobre la muestra, donde son dispersados como resultado del índice de refracción variable espacial.

Un equipo de TEM (Figura 2.8) puede ser operado en dos modos: un modo de imagen y un modo de difracción. Se emplea la transmisión/dispersión de los electrones para generar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina, así como la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra (análisis EDX).

El poder de resolución del microscopio electrónico de transmisión depende de la longitud de onda ( $\lambda$ ) y de la calidad de las lentes objetivo, las que producen la primera imagen (aberración esférica  $C_s$ ). La resolución mínima está dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta R_{min} = 0,91(\lambda^3 C_s)^{1/4} \quad \text{Ec. 2.11}$$

donde  $C_s$  es el coeficiente de aberración esférica de las lentes objetivo y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación.

Existen diferentes tipos de aberraciones en un TEM que limitan la resolución del microscopio. Las aberraciones más importantes son la aberración esférica, astigmatismo y aberración cromática.

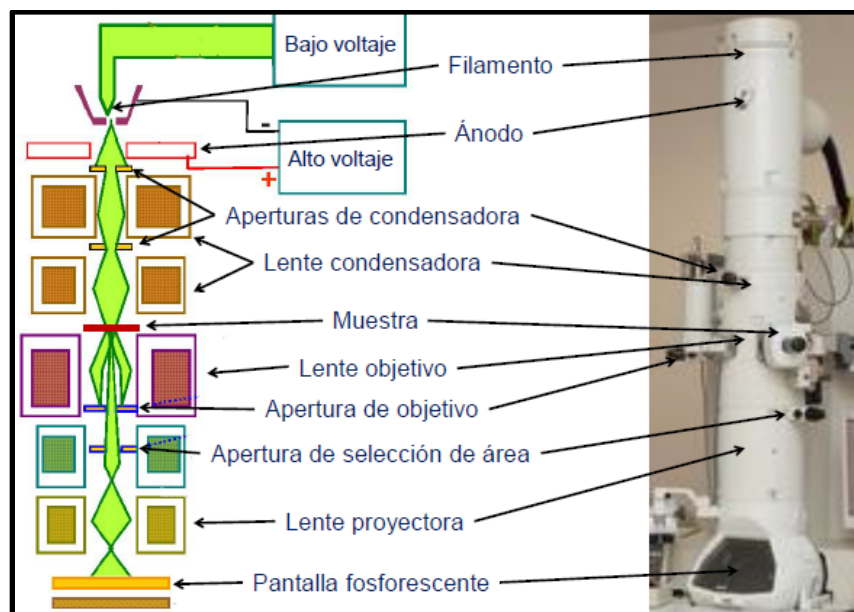
La **aberración esférica** es la más importante y está determinada fundamentalmente por el diseño y fabricación de las lentes. Se produce porque las diferentes longitudes de onda entran y salen de la lente a diferentes ángulos, por lo que degrada el detalle que podemos resolver en imágenes TEM.

La **aberración cromática** es debida a que la magnificación de las lentes varía con la longitud de onda de los electrones en el haz. El haz de electrones no es estrictamente monoenergético y por lo tanto a la lente objetivo le llegan electrones de diferentes energías debido a la dispersión de energía por el proceso de emisión, por fluctuaciones de la tensión de aceleración y pérdida de energía debido a procesos inelásticos al atravesar la muestra.

Para minimizar esta corrección hay que usar electrones de una sola longitud de onda, mantener el voltaje acelerador tan estable como sea posible y utilizar muestras muy delgadas.

El **astigmatismo** aparece porque los campos magnéticos de las lentes que desvían los electrones no son perfectamente simétricos respecto de su eje. Sin embargo, esta aberración puede ser corregida mediante lentes condensadoras (astigmatismo del haz), la lente objetivo (astigmatismo de la imagen) y las lentes intermedias (astigmatismo de difracción).

Las imágenes TEM presentadas en esta memoria se realizaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión Philips CM200UT, del Centro Atómico Bariloche (Comisión Nacional de Energía Atómica). Para la preparación de la muestra, se muele la muestra en un mortero de ágata, y el polvo obtenido se dispersa en una mezcla etanol-agua al 50 % v/v y se coloca en un ultrasonido (~ 3 minutos). Unas gotas de la solución obtenida se depositan sobre una grilla de cobre tipo lacey-carbon y se seca al aire.



**Figura 2.8.** Esquema de la columna típica de un microscopio electrónico de transmisión.

### **2.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido/Análisis Elemental (SEM/EDX).**

Un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. La técnica de microscopía electrónica de barrido permite obtener imágenes en dos dimensiones a partir de los electrones secundarios emitidos por la muestra analizada luego de ser bombardeada con un haz de electrones. Como los electrones secundarios son de baja energía (menos de 50 eV), se detectan los electrones más cercanos a la superficie. Por lo tanto, se producen zonas brillantes y sombras dependiendo de la topografía de la muestra, lo que se utiliza para la caracterización morfológica, es decir forma y tamaño de partículas, características de los agregados de partículas, etc.

Una capacidad adicional del microscopio electrónico es el análisis de los rayos X producidos al bombardear la muestra con el haz de electrones. Permite determinar la composición química elemental de una zona pequeña del material (análisis puntual) o bien de una región de la muestra con dimensiones variables (análisis promedio). El tamaño de la región que se requiere analizar en la muestra depende del diámetro del haz de electrones incidente. Este análisis se hace por la detección de los rayos X característicos que se emiten cuando el haz de electrones incide sobre la muestra.

En este trabajo se utilizó el microscopio electrónico de barrido para conocer la morfología de los materiales estudiados, así como la composición química de los materiales sintetizados, usando la técnica de EDS acoplada al microscopio. Las imágenes de SEM se obtuvieron en un microscopio SEM-FEG Nova NANO-SEM 230 operando a un voltaje de 20 kV, del Centro Atómico Bariloche (Comisión Nacional de Energía Atómica) y un microscopio JEOL modelo JSM 6380 LV de la Universidad de Concepción de Chile. Para evitar problemas de conductividad, se somete a la muestra a un proceso llamado “metalizado” el cual consiste en recubrir la muestra con una capa de oro.

### **2.2.6. Termogravimetría (TG).**

La Termogravimetría (TG) según la ICTA (International Confederation for Thermal Analysis), está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios, en función del tiempo o de la temperatura, nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. Un



registro continuo y preciso de la masa muestra los cambios en una sustancia bajo determinadas condiciones ambientales. Utilizando un programa de temperatura adecuado es posible obtener información cuali y cuantitativa acerca de la composición y estructura de las fases de una muestra determinada.

Esta técnica consisten en colocar la muestra en el interior de una electrobalanza de alta sensibilidad, cerrada al ambiente. Una vez cerrada, se hace pasar un flujo de gas (Ar, N<sub>2</sub> o aire) a través de la muestra y se empieza a calentar mediante una rampa determinada de temperatura. El equipo consta de un ordenador que registra en continuo la temperatura, la pérdida de peso y el flujo de calor.

Para la realización de los analisis termogravimetricos se empleó una balanza SDT Q600 de TA Instruments, de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF - UNC) y del Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG - UNC - CONICET).

Los ensayos se realizaron utilizando N<sub>2</sub> como gas de arrastre con un flujo de 100 mL/min y una velocidad de calentamiento de 20 °C/min hasta 900 °C. La cantidad de muestra utilizada es de aproximadamente 20 mg, la cual se coloca en una cazoleta de alúmina.

### **2.2.7. Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).**

La espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP del nombre en inglés Inductively Coupled Plasma) es una técnica de análisis elemental que permite el análisis simultáneo de un gran número de elementos. En esta técnica un gas parcialmente ionizado, generalmente argón se utiliza como plasma, y la fuente de alimentación empleada para mantener un nivel de temperatura, es la de plasma acoplado inductivamente (ICP) denominada antorcha. Se basa en la medición de la radiación de la línea espectral emitida por átomos excitados en un plasma de Ar generado por calentamiento inductivo con un campo electromagnético de alta frecuencia. Los principales componentes de un instrumento ICP son la antorcha plasmática, el nebulizador y el policromador. La antorcha consiste en 3 tubos concéntricos de cuarzo rodeados por una bobina de inducción enfriada por agua conectada a un generador de alta frecuencia. La generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de argón a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente que oscila a alta frecuencia. Las partículas cargadas calientan el Ar hasta que el plasma alcanza una temperatura de 5500 - 8000 K. Esto lleva

a una vaporización casi completa del analito y a una alta eficiencia de atomización. La solución de la muestra es introducida vía nebulizador dentro de la antorcha utilizando un flujo transportador de Ar de 1 L/min. Para el gas que enfría se requiere de un flujo de gas mucho mayor, por lo general, 10 L/min. La técnica más común de introducción de la muestra es vía nebulizador.

Para espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente, se utilizó un equipo Thermo Fisher XSeries II o VISTA-MPX CCD Simultaneous ICP-OES – VARIAN, de la empresa HOLCIM S.A. Antes de los análisis los sólidos fueron previamente digeridos en soluciones ácidas utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF y/o HNO<sub>3</sub>.

### **2.2.8. Microanálisis con sonda de electrones (EPMA-EDS).**

El análisis de microsonda electrónica es una técnica no destructiva de análisis elemental, de gran precisión y sensibilidad, la cual permite el análisis químico cualitativo y cuantitativo de sólidos. Su principio de funcionamiento consiste en bombardear la superficie de una muestra con un fino haz de electrones focalizados en un diámetro que oscila entre 1 y 2 μm, con el fin de medir la longitud de onda e intensidad de los rayos X característicos emitidos, así como las intensidades de los electrones secundarios y electrones retrodispersados. Los rayos X característicos generados en la muestra son detectados por espectrómetros dispersores de longitud de onda (WDS) y, por lo tanto, un análisis cualitativo es fácil de obtener identificando las líneas de sus longitudes de onda. Comparando las intensidades de estas líneas con aquellas emitidas por los estándares (elementos puros o componentes de composición conocida) es posible también determinar las concentraciones de los elementos (análisis cuantitativo). También consta de un espectrómetro dispersivo en energías (EDS) para analizar simultáneamente todas las energías de los fotones de rayos X, lo cual es una ventaja para muchas aplicaciones tales como el mapeo composicional, el cual requeriría un largo tiempo usando el WDS.

En el presente trabajo se analizó la composición de las muestras utilizando una microsonda JEOL JXA 8230, con tres espectrómetros dispersivos en longitudes de onda (WDS) y un espectrómetro EDS integrado al sistema, perteneciente a la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF - UNC) y del Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG - UNC - CONICET).

### 2.2.9. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Espectroscopía Infrarroja con adsorción-desorción de molécula base: Piridina (FT-IR-Py).

La Espectroscopía Infrarroja (IR) es una de las técnicas de análisis instrumental más versátil para la caracterización cualitativa y cuantitativa de materiales sólidos. Recibe su nombre de la región del espectro electromagnético. El intervalo que abarca la espectroscopía infrarroja puede dividirse en tres regiones: infrarrojo lejano, medio y cercano.

El *infrarrojo lejano* ( $10 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopía rotacional.

El *infrarrojo medio* ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional.

El *infrarrojo cercano* ( $4000 - 14000 \text{ cm}^{-1}$ ) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

El fundamento de la técnica se basa, en que una fuente de luz IR emite una radiación, que es parcialmente absorbida por la muestra a estudiar, disminuyendo, por tanto, de intensidad al pasar a través de la misma. La radiación IR residual (radiación transmitida) se mide en un detector y se transforma electrónicamente en un espectro. Cada molécula presenta un espectro IR característico, debido a que todas las moléculas tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. Así, las frecuencias de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace.

La técnica de Espectroscopía infrarroja permite obtener información sobre la presencia de ciertos grupos funcionales orgánicos e inorgánicos, y es muy útil para la caracterización de catalizadores sólidos puesto que proporciona información estructural y superficial.

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) se han realizado en un espectrómetro JASCO 5300, del Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ - UTN - CONICET). Debido a que las muestras sólidas presentan demasiada absorción como para permitir la transmisión directa de la radiación de IR, previo al análisis es necesaria cierta preparación de la muestra. Para este análisis, se realizaron pastillas con una proporción de muestra con respecto al KBr de 0,5 % y los espectros de FT-IR se analizaron en la región de  $4600$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

Por otra parte, la adsorción de piridina por espectrometría infrarroja (FT-IR-Py) nos permite detectar el tipo de acidez presente en el sólido en función del tipo de interacción piridina-sólido. La piridina (Py) es una molécula básica cuya interacción con los centros ácidos tipo Brønsted da lugar a la formación del ión piridonio  $\text{HPy}^+$  y con los centros ácidos tipo Lewis a la especie  $\text{Py:L}$ ,

causando cambios vibracionales del anillo de la piridina los cuales se registran en diferentes longitudes de onda del espectro infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo de la piridina adsorbida en los sólidos se obtuvieron con un espectrómetro JASCO 5300 equipado con un detector DTGS. El rango y la resolución de los datos fueron 4600 - 400 y 4  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Se prepararon pastillas autosoportadas de las muestras ( $\sim 20$  mg de material y 13 mm de diámetro) las cuales se colocaron en una celda termostatzada con ventanas de  $\text{CaF}_2$ , conectadas a una línea de vacío, y evacuadas durante 7 h a 400 °C. El espectro del “fondo” con presión residual de  $10^{-3}$  Pa fue registrado después de enfriar la celda de las muestras a temperatura ambiente. Luego la pastilla de la muestra se expuso a vapores de piridina (99 % pureza, Sintorgan) en el sistema a temperatura ambiente hasta saturación ( $\sim 46$  mmHg), dejándola por un tiempo de contacto de 12 h. Luego se registró un espectro de IR de la piridina adsorbida a temperatura ambiente. Posteriormente se procedió a la desorción de Py y al registro de los distintos espectros a 25, 50, 100 y 200 °C luego de mantenerse una hora a cada temperatura. Por último, el espectro de diferencia para cada muestra se obtuvo restando el “fondo” grabado previamente.

#### **2.2.10. Espectroscopía Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa (UV-Vis).**

El principio de la Espectroscopía UV-Vis, involucra la absorción de la radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación incidente comprende el intervalo de 200 a 400 nm (UV cercano) y de 400 a 800 nm (visible). Las bandas de absorción en las regiones ultravioleta y visible se asocian con transiciones electrónicas en la capa de valencia. Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a aquéllos más débilmente atraídos por el conjunto de los núcleos atómicos que componen la molécula y cuyos estados pueden ser descritos a través de orbitales moleculares, que se expresan como combinaciones lineales de orbitales atómicos de la capa de valencia. Los enlaces  $\sigma$  son muy estables y los electrones situados en estos enlaces no se ven afectados por longitudes de onda mayores de 200 nm. Sin embargo, los electrones situados en enlaces de tipo  $\pi$  están menos sujetos a la acción atractiva del núcleo atómico y por ello pueden ser excitados más fácilmente que los electrones situados en orbitales  $\sigma$ , promocionándose a orbitales de mayor energía.

En la Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa se mide la luz reflejada en todas las direcciones (reflectancia difusa), como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, tras la incidencia de la radiación ultravioleta-visible sobre la muestra. Los espectrofotómetros UV-Vis de reflectancia difusa constan de una esfera integradora recubierta con una capa de material con alta reflexión (MgO o BaSO<sub>4</sub>) para aumentar la fracción de reflexión difusa que alcanza el detector (30 - 50 %), evaluándose el espectro por relación con una muestra sin absorción significativa. Debido a la complejidad de estos espectros, se han propuesto tratamientos semiempíricos de los datos, tales como la función de remisión de Kubelka-Munk, cuya ecuación es la siguiente:

$$F(R'_{\infty}) = \frac{(1-R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \alpha/S \quad \text{Ec. 2.12}$$

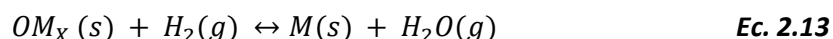
donde  $R'_{\infty} = R'_{\infty(\text{muestra})}/R_{\infty(\text{estándar})}$ ;  $R_{\infty} = I/I_0$  es la reflectancia difusa a una longitud de onda dada de una capa de espesor infinito (>2 nm) de material no transparente ( $0 < R_{\infty} < 1$ );  $\alpha$  es la absorbancia ( $\text{cm}^{-1}$ );  $S$  es el factor de dispersión que se supone independiente de la longitud de onda para partículas con tamaño mayor a la longitud de la onda de la luz, válido para partículas mayores a 5  $\mu\text{m}$ .

En esta Memoria se han realizado medidas de Espectroscopía UV-Vis DRS utilizando un espectrofotómetro Jasco 650 con una esfera integrada en el rango de 200 - 900 nm, perteneciente al Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ - UTN - CONICET).

### 2.2.11. Reducción a Temperatura Programada (RTP).

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible, que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno, en un rango de temperaturas determinado.

La reacción entre óxidos metálicos (MO<sub>x</sub>) e hidrógeno para formar metales M y vapor de agua, puede ser representada por la ecuación general:



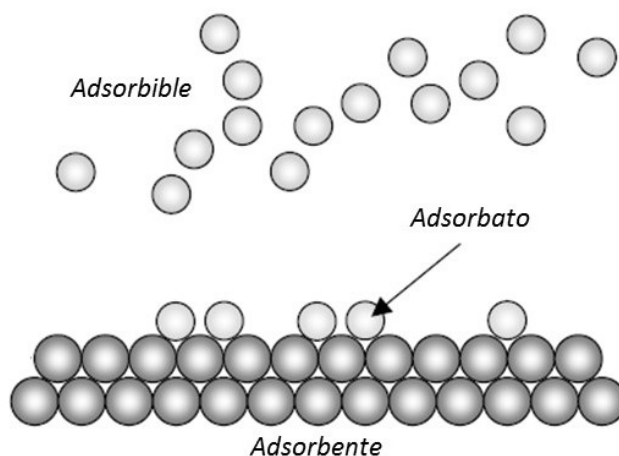
Permite la identificación de las diferentes especies metálicas presentes en la muestra a través de la facilidad con la cual dichas especies pueden ser reducidas. No se trata de una técnica

superficial, sino que la reducción que tiene lugar involucra a la totalidad de las especies reducibles del catalizador. En este tipo de ensayos, una corriente de gas inerte conteniendo una pequeña concentración del gas reductor (usualmente  $H_2$ ) atraviesa la muestra. La concentración del agente reductor es monitoreada en el efluente del reactor y graficada como una función de la temperatura de la muestra.

Para la realización de los experimentos de RTP se utilizó un equipo de la marca Micromeritic modelo ChemiSorb 2720, del Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ - UTN - CONICET). La muestra ( $\sim 100$  mg) es colocada en un portamuestra de cuarzo fundido que soporta hasta  $1100$  °C. Una vez secada a  $150$  °C en  $N_2$ , la muestra es calentada desde  $25$  a  $900$  °C con una rampa de calentamiento de  $10$  °C/min en presencia de una mezcla de  $5\%$   $H_2/N_2$  ( $20$  mL/min STP). Esta corriente de gas antes de llegar al detector pasa por una trampa fría para retener el agua. La trampa fría es un vaso de Dewar con una mezcla de agua-hielo con etilenglicol. El monitoreo del consumo de  $H_2$  a la salida del reactor se realiza empleando un detector de conductividad térmica.

### 2.3. Evaluación de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno: Generalidades y aspectos teóricos de la adsorción.

La adsorción es el fenómeno que se caracteriza por un aumento de la densidad de un gas en la superficie de un sólido, debido a la energía de interacción entre la superficie y las moléculas de gas. El material realmente adsorbido por el sólido (*adsorbente*) es llamado *adsorbato*, para distinguirlo del *adsorbible* término que se le da al material en la fase gas que es potencialmente capaz de ser adsorbido (Figura 2.9).



**Figura 2.9.** Esquema del proceso de adsorción y diferencia entre los términos involucrados.

En general, se identifican dos tipos básicos de adsorción: la adsorción física o fisisorción, y la adsorción química o quimisorción. La diferencia entre ellas radica en el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. En la adsorción física las interacciones predominantes son del tipo de van der Waals, mientras que la adsorción química se gobierna por la formación de enlaces químicos entre las especies adsorbidas y los átomos o iones superficiales del sólidos (tiene lugar la disociación de la molécula de hidrógeno y quimisorción del hidrógeno atómico). Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: alrededor de 20 kJ mol<sup>-1</sup> para la fisisorción y cerca de 200 kJ mol<sup>-1</sup> para la quimisorción. La distinción entre ambos procesos no es tan rígida como se ha señalado, ya que se suelen presentar unidos frecuentemente los dos procesos.

A temperatura ambiente el hidrógeno gaseoso se describe por la ecuación de van der Waals:

$$P(V) = \frac{n.R.T}{V-n.b} - a.\frac{n^2}{V^2} \quad \text{Ec. 2.14}$$

donde  $P$  es la presión del gas,  $V$  es el volumen,  $T$  la temperatura absoluta,  $n$  el número de moles,  $R$  la constante de los gases,  $a$  es la constante de interacción dipolo o repulsión y  $b$  es el volumen ocupado por las moléculas de hidrógeno [27].

El almacenamiento de hidrógeno, básicamente, implica la reducción del enorme volumen del gas de hidrógeno. Así, con el fin de aumentar la densidad de hidrógeno en un sistema de almacenamiento, se debe aplicar trabajo para comprimir el gas, disminuir la temperatura por debajo de la temperatura crítica, o reducir la repulsión por la interacción del hidrógeno con otro material. Además, el segundo criterio importante para un sistema de almacenamiento de hidrógeno es la reversibilidad de la adsorción, para obtener un sistema viable de almacenamiento de gases para vehículos. Es en éste punto donde la adsorción en sólidos porosos se presenta como una alternativa para aumentar la densidad del hidrógeno a presiones relativamente bajas.

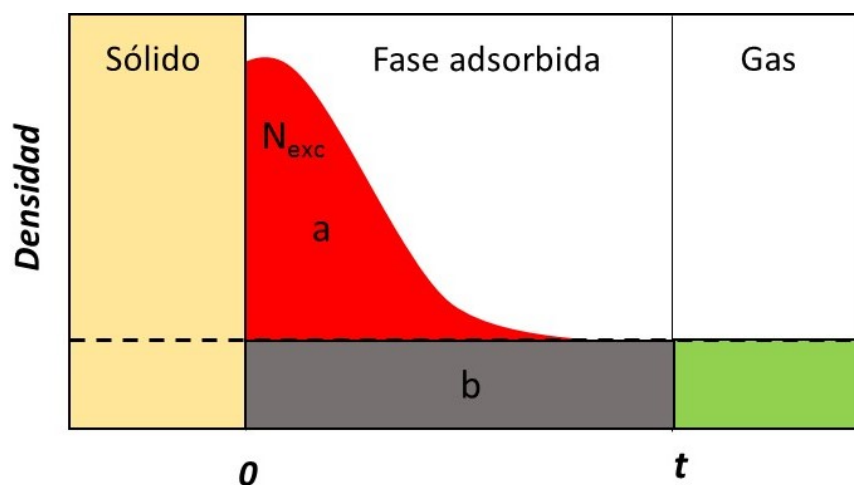
A diferencia de las isothermas tradicionales en las cuales se llega a una presión máxima de trabajo de 1 atm, en las isothermas a alta presión es de vital importancia diferenciar entre la llamada **cantidad adsorbida en exceso** y la **cantidad adsorbida absoluta**. Esta última se define como la cantidad de gas que se encuentra sobre la superficie total del adsorbente ocupando un volumen  $V_{ads}$  por efecto de la interacción adsorbato - adsorbente, más la cantidad de gas presente en el volumen  $V_{ads}$  por efecto de la presión. La primera en cambio, es únicamente la cantidad de gas que se encuentra sobre la superficie total del adsorbente ocupando un volumen  $V_{ads}$  por efecto de la interacción adsorbato - adsorbente, y es la que se determina experimentalmente. La

relación entre la cantidad adsorbida en exceso ( $N_{exc}$ ) y la cantidad adsorbida absoluta ( $N_{abs}$ ) se define mediante la siguiente expresión:

$$N_{exc} = N_{abs} - \rho_{bulk}V_{ads} \quad \text{Ec. 2.15}$$

donde  $\rho_{bulk}$  es la densidad de la fase gaseosa a la presión del sistema y la temperatura de la isoterma de adsorción.

La diferencia entre estas dos cantidades se hace más notable a medida que se aumenta la presión de trabajo, dado que aumenta la cantidad de gas presente en el volumen poroso debido a la presión, o dicho de otro modo, aumenta la densidad del gas no adsorbido. En la Figura 2.10 se representa esquemáticamente la relación entre la adsorción en exceso (**a**) y la cantidad absoluta adsorbida (**a+b**). Esto tiene como consecuencia que las isothermas experimentales (isothermas en exceso, también conocidas como isothermas en exceso de Gibbs) alcancen un máximo después del cual presentan una leve disminución en la cantidad adsorbida [28].



**Figura 2.10.** Representación esquemática de la adsorción y la relación entre la cantidad adsorbida en exceso y la cantidad absoluta.

Cuando la adsorción se realiza a presiones subatmosféricas la densidad del gas es muy baja, en el caso de la caracterización textural con  $N_2$  a 77 K o  $CO_2$  a 273 K, por lo que ambas cantidades ( $N_{exc}$  y  $N_{abs}$ ) son aproximadamente iguales y la isoterma experimental corresponde a la isoterma absoluta. Por el contrario, en el caso de la adsorción a altas presiones, no se puede realizar dicha



aproximación. A fin de aplicar modelos teóricos que ayuden a explicar los comportamientos observados es necesario trabajar con las cantidades adsorbidas absolutas. Por ello hay que determinar de algún modo cual es el valor del volumen  $V_{ads}$  (o la densidad) que ocupa la fase adsorbida dentro del volumen poroso, a fin de añadir al valor experimental el número de moles de gas que ocuparían ese mismo volumen debido solo a la presión [29].

Un aspecto importante a considerar en el estudio de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno, es que este gas se encontrará en estado supercrítico en las condiciones de almacenamiento. Los gases supercríticos (o fluidos supercríticos) a presiones suficientemente altas tienden a adsorberse muy cerca de la superficie de un sólido, formando una monocapa. En el caso de sólidos porosos, el incremento del potencial de interacción gas-sólido en el interior del poro, hace que puedan formarse hasta dos o tres capas de moléculas adsorbidas, de manera que en los microporos más estrechos, los poros estarán llenos del adsorbato y en los microporos más grandes y en los mesoporos, sólo se formará una monocapa cercana a la superficie, de manera que la fase adsorbida será una fracción del volumen de estos poros. Si bien se ha avanzado mucho en la comprensión del mecanismo de adsorción de gases y vapores en condiciones sub-críticas, aún hoy hay algunos aspectos de la adsorción en condiciones super-críticas que permanecen sin esclarecerse completamente y cuyos mecanismo de adsorción no son sencillos [30]. A pesar de los numerosos estudios sobre la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en carbones activados, zeolitas, nanotubos de carbono y MOF [31-32], la temática aún presenta posibilidades de estudio e innovación, puesto que la problemática principal continúa sin resolverse.

Existen numerosas técnicas para la medición de isothermas de adsorción siendo los más comunes los sistemas manométricos (llamados anteriormente volumétricos tipo Siervets) que mide el cambio en la presión de hidrógeno en respuesta a la adsorción de hidrógeno. Los equipos gravimétricos miden la variación de masa de la muestra utilizada durante la adsorción de hidrógeno. En el presente trabajo de investigación se estudió la adsorción de  $H_2$  en materiales mesoporosos de sílice y carbón, modificados con níquel por diferentes métodos de síntesis con el fin de evaluar la química superficial y estructura porosa en la adsorción de este gas a baja y alta presión y diferentes temperaturas. Para ello, se utilizaron dos equipos para determinar la adsorción de hidrógeno. La descripción de cada uno se muestra a continuación.

### 2.3.1. Equipo de adsorción manométricos.

Los sistemas manométricos (o tipo Sieverts) son ampliamente utilizados para las mediciones de adsorción, debido a la simplicidad de su utilización.

El principio de funcionamiento de estos equipos es cuantificar el número de moles de gas que dejan la fase gaseosa en un recipiente, para pasar a la fase adsorbida sobre un sólido, mediante la medición del cambio de presión en el recipiente (a condiciones isotérmicas).

En este trabajo la evaluación del almacenamiento de hidrógeno de los distintos materiales estudiados se realizó en un equipo volumétrico Micromeritics ASAP 2050, a 77 K y hasta 10 bar, perteneciente al Laboratorio de Sólidos Porosos, del Instituto de Física Aplica (INFAP - UNSL - CONICET). Las muestras fueron desgasadas previamente a una temperatura de 250 °C durante 12 h bajo vacío ( $5 \times 10^{-3}$  mmHg), para remover completamente la humedad adsorbida. En la Figura 2.11 se muestra una fotografía del equipo. El equipo está equipado con un transductor de presión que permite operar desde el vacío hasta 10 bar de presión. Posee dos sistemas independientes de vacío que permiten la preparación simultánea y automática de dos muestras y el análisis de otra. Además consta de mantas calefactoras especiales para la desgasificación de muestras antes de comenzar su ejecución, las cuales pueden utilizarse in situ en el puerto de análisis cuando las condiciones así lo requieren. Las temperaturas en cada puerto de desgasificación, y la tasa de



**Figura 2.11.** Fotografía del equipo experimental Micromeritics ASAP 2050 para la realización de isotermas de adsorción.

cambio de temperatura pueden ser configuradas y controladas de forma individual desde unos pocos grados por encima de la temperatura ambiental hasta 450 °C. Los portamuestras de acero inoxidable con paredes rectas aseguran el funcionamiento hasta 150 psia.

Los estudios de adsorción de H<sub>2</sub> a alta presión hasta 40 bar se llevaron a cabo en un equipo comercial de la empresa VTI, modelo HPVA-100 (actualmente estos equipos son comercializados por Particulate Systems, que es una rama de Micromeritics). En la Figura 2.12 se muestra una fotografía del equipo, perteneciente al Laboratorio de Sólidos Porosos, del Instituto de Física Aplica (INFAP - UNSL - CONICET).

El equipo consiste de un sistema de vacío (hasta aproximadamente 0,013 mbar) proporcionado por una bomba mecánica, dos transductores de presión (entre 0 a 65 bar), uno de alta presión ubicado en el manifold del sistema y otro de baja presión que mide la presión cerca del portamuestras. El manifold es un volumen conocido ( $V_m$ ) que se emplea para dosificar una cantidad conocida de gas (dado que es posible conocer la presión, temperatura y el volumen en el manifold) a la muestra. El manifold y los transductores se mantienen a una temperatura constante de 40 °C, mientras que el portamuestra se coloca dentro de un baño al cual se le puede controlar la temperatura, para fijarla a la temperatura que se desea realizar la isoterma de adsorción. Este baño está conectado a un baño termostático (que tiene un sistema de control de temperatura) y se recircula una mezcla de etilenglicol-agua (50:50) para poder trabajar a temperaturas cercanas e incluso menores a 0 °C sin tener problemas de congelamiento. Además, el sistema cuenta con un puerto para hacer el desgasado (o desgasificación) de las muestras, que está conectado al sistema de vacío y tiene un horno para calentamiento. En la Figura 2.13 se muestra un esquema del equipo.

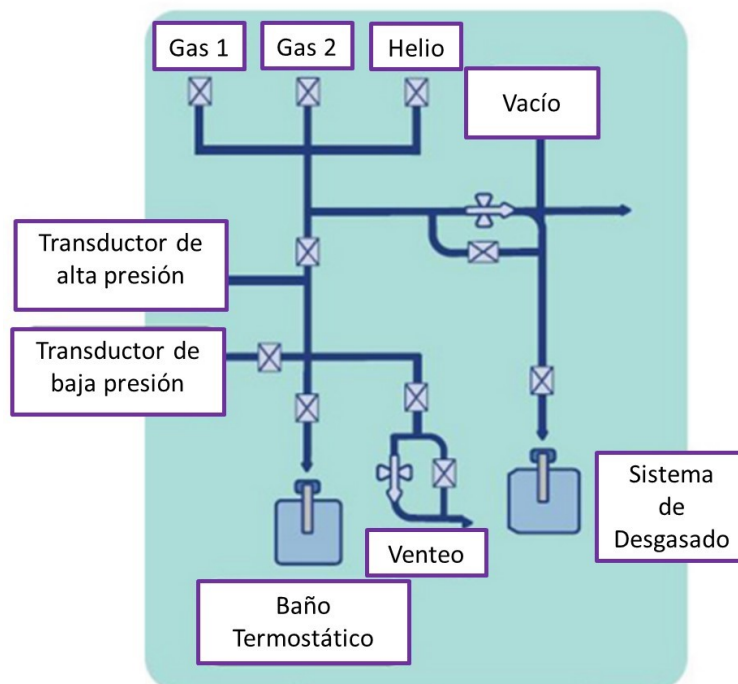
En algunos sistemas la cantidad adsorbida en las paredes del portamuestra puede no ser despreciable, lo cual puede introducir incertidumbre a las medidas. Para ello, antes de realizar la medición de una isoterma de adsorción, se realizaron experimentos de “blanco” sin muestra (es decir con los portamuestras vacíos), para analizar si este proceso ocurre y descontar la cantidad de gas que puede adsorberse sobre las paredes de los mismos.

Un paso importante es la medición de la masa con suficiente precisión y exactitud, ya que las mediciones de adsorción siempre están referidas a la masa del adsorbente. En los sistemas manométricos estas determinaciones deben realizarse por separado, fuera del equipo. Por lo que se pesa el portamuestra antes y después del desgasado. Además, la cantidad de la muestra



**Figura 2.12.** Fotografía del equipo VTI HPVA-100. Se observa el baño termostático (izquierda) y la parte frontal del equipo.

utilizada es otro factor determinante de la medición, debido a que no todos los sistemas manométricos tienen la misma sensibilidad, lo cual depende del tipo de sensores empleados y el diseño del sistema. Dado que la cantidad adsorbida se determina indirectamente cuantificando los cambios de presión en el sistema, es necesario que la variación en la cantidad adsorbida sea tal que pueda generar un cambio en la presión del sistema que sea detectable para el o los transductores. En el equipo de alta presión HPVA-100 se requirieron mayores cantidades de muestra a analizar (entre 500 - 1000 mg) a diferencia del equipo ASAP 2050, donde las cantidades empleadas fueron alrededor de 100 mg. Esto se debe a que los sistemas manométricos más modernos tienen diseños y transductores adecuados para poder medir la adsorción incluso con cantidades muy pequeñas de muestra.



**Figura 2.13.** Representación esquemática del equipo volumétrico de alta presión.

## Referencias

- [1] A. Pierre. Introduction to Sol Gel Processing, 1era edición, Kluwer Publishers, 1998.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [3] M. Ebelmen. *Chim. Phys.* 16 (1846) 129-166.
- [4] Y. Wan, D. Zhao. *Chem. Rev.* 107 (2007) 2821-2860.
- [5] S.K. Young. *Material Matters* 1(3) (2006) 8.
- [6] C. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan. *Adv. Mater.* 11 (1999) 579-585.
- [7] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [8] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Ósfão. *Carbon* 37 (1999) 1379-1389.
- [9] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun. *J Phys Chem B* 103 (1999) 7743-7746.
- [10] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712-10713.

- [11] B. E. Warren. X-ray diffraction. New York: Dover Publications Inc., 1990.
- [12] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari. Chem. Mater. 11 (1999) 492 - 500.
- [13] M. Kruk, M. Jaroniec, Ch. Ko, R. Ryoo. Chem. Mater. 12 (2000) 1961-1968.
- [14] J. C. Vickerman, I. S. Gilmore. Eds Surface Analysis. The principal techniques. Chichester: Wiley; 2009.
- [15] K. S. W. Sing, D. H. Everett., R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. Pure & Applied Chemistry 57 (4) (1985) 603-619. IUPAC.
- [16] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J.D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger. Pure & Applied Chemistry, 66 (8) (1994) 1739 - 1758. Pergamon Press. Printed in Great Britain. IUPAC.
- [17] D. H. Everett. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units- Appendix II. Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part I. IUPAC, 1971.
- [18] M. M. Dubinin. Chem. Rev. 60 (1960) 235-241.
- [19] S. Brunauer, P. H Emmett, E. Teller. J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
- [20] M. M Dubinin. In: Progress in Surface and Membrane Science, Academic Press, New York 9 (1975) 1.
- [21] K. S. W. Sing. Chem. Ind. 44 (1968) 1520-1521.
- [22] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Kluwer Academic Publishers. The Netherlands; 2004.
- [23] W. Zhang, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia. Chem. Mater. 9 (1997) 2491-2498.
- [24] R. L. Burwell. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units - Appendix II. Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part II: Heterogeneous catalysis. Pure & Applied Chemistry 46 (1976) 71 - 90. Pergamon Press. Printed in Great Britain. IUPAC
- [25] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes. Carbon 47 (2009) 1617-1628.
- [26] L. Reimer, H. Kohl. Transmission Electron Microscopy. Springer Series in Optical Sciences; 2008.
- [27] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, I. Chorkendorff, S. Suda. Properties of hydrogen, in Hydrogen as a future energy carrier. Eds. Wiley-VCH, Weinheim, Germany; 2008.
- [28] S. Sicar. Aiche Journal 47 (2001) 1169-1176.
- [29] M. Hirscher Handbook of Hydrogen Storage. Wiley-VCH; 2010.

- [30] J. Li, E. Wu. *J Supercrit Fluid* 49 (2009) 196-202.
- [31] K.M. Thomas. *Catal Today* 120 (2007) 389-398.
- [32] L. J. Murray, M. Dincă, J.R. Long. *Chem Soc Rev* 38 (2009) 1294-1314.



# Capítulo III





# Materiales Mesoporosos Ordenados (MMO) de Sílice MCM-41: modificación por impregnación húmeda

## RESUMEN

*En este capítulo se describen los métodos de síntesis para la obtención de materiales mesoporosos ordenados (MMO) de sílice tipo MCM-41. Este paso es de vital importancia para obtener materiales con una distribución estrecha de tamaño de poro, alta superficie específica y volumen de poro, para su posterior modificación con metales, con vistas a su aplicación como sistemas de almacenamiento de hidrógeno. Por lo cual, el material sintetizado fue caracterizado por diferentes técnicas, para corroborar su regularidad estructural y estudiar sus propiedades texturales. Luego con el fin de estudiar la metodología óptima de incorporación de níquel en materiales mesoporosos ordenados de sílice, el sólido MCM-41 se modificó con níquel por el método de impregnación, con el objetivo de no alterar las propiedades estructurales del material puro.*

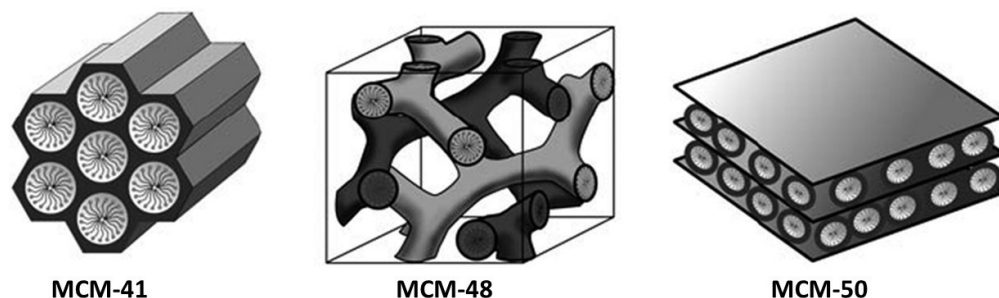
*Además estos materiales fueron evaluados en la adsorción de  $H_2$  a baja (hasta 10 bar) y alta presión (hasta 40 bar) y diferentes temperaturas (77 y 298 K). Se evalúa la influencia del níquel metálico en la adsorción de  $H_2$  y se correlaciona la capacidad de adsorción de  $H_2$  con las propiedades texturales y químicas de los materiales bajo estudio.*

## Introducción

Un gran número de procesos y reacciones químicas de interés (industria farmacéutica y de química fina, refinación de petróleo, procesos de adsorción y separación, etc) involucran a sólidos porosos. Este hecho conduce al desarrollo de metodologías específicas y controladas de síntesis para obtener materiales con porosidad adecuada, en función del comportamiento que se desee, además de poseer alta estabilidad térmica, química, hidrotérmica y mecánica. Catalizadores como el carbón activado y la alúmina son utilizados en números procesos industriales, aunque su amplia

distribución de tamaño de poro limita su aplicación. Por el contrario, una familia muy eficaz de aluminosilicatos denominados zeolitas, poseen un tamaño de poro de unos pocos nanómetros. Estos materiales porosos son los más empleados y relevantes en los procesos químicos que involucran a la catálisis heterogénea, como el refinado del petróleo, la petroquímica y la síntesis orgánica. A pesar de la enorme importancia industrial de las zeolitas, su aplicación también está limitada por el relativamente modesto tamaño de poro que poseen, inferior a un nanómetro.

En la búsqueda de materiales con poros mayores a los que presentan las zeolitas, en 1992 investigadores de la Mobil Corporation reportaron una nueva familia de materiales sintéticos, llamada M41S [1]. Entre las diferentes estructuras mesoporosas altamente ordenadas, el tamiz molecular MCM-41 (Mobil Composition of Matter N° 41) es sin duda, el más conocido y ampliamente estudiado. Las principales características de estos materiales son: elevado volumen de poro (1,3 mL/g), alta área específica ( $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), con un arreglo hexagonal de poros unidimensionales, cuyos diámetros de poro están comprendidos en el rango de 2-10 nm [2-3]. La síntesis de materiales mesoporosos ordenados combina el auto-ensamblado con reacciones del tipo sol-gel. Las principales ventajas del método sol-gel son: la obtención de materiales de alta homogeneidad, el control de la composición, la baja temperatura (proceso suave) que permite el ahorro de energía y la fácil adaptación para la fabricación. Estas condiciones de síntesis hacen a estos procesos interesantes puntos de partida para el desarrollo de materiales nanoestructurados. La aplicación del proceso sol-gel para hacer crecer sólidos inorgánicos alrededor de estructuras supramoleculares, obtenidas mediante auto-ensamblaje molecular, dio lugar a un nuevo concepto en la síntesis de materiales y a la creación de una nueva familia de materiales mesoestructurados porosos.

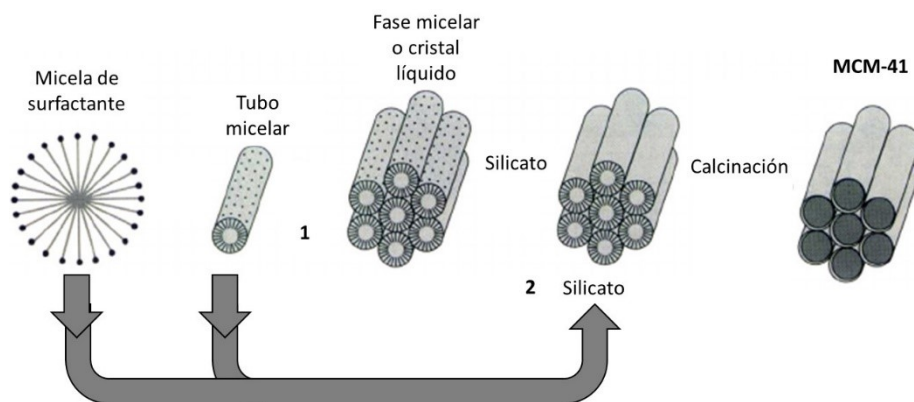


**Figura 3.1.** Estructuras de las diferentes fases de la familia de tamices moleculares M41S.

Tres diferentes fases de esta familia han sido identificadas: una hexagonal denominada MCM-41, una cúbica conocida como MCM-48 y una laminar MCM-50 [4]. En la Figura 3.1 se muestran las estructuras de poros correspondientes a las fases mencionadas.

La síntesis de los tamices M41S requiere el empleo de un surfactante iónico y una fuente de sílice. El tamaño de los poros de estos materiales puede ser modificado de 2 a 10 nm variando la longitud de la cadena del surfactante. En este proceso, cuando el tensoactivo (agente director de estructura) en disolución acuosa alcanza un valor umbral, concentración micelar crítica, las moléculas de éste forman micelas, cuya forma y tamaño depende de la naturaleza y composición química del surfactante, aunque también es sensible a ciertos factores como concentración, pH del medio, temperatura, tiempo de envejecimiento, naturaleza de los reactivos y presencia de co-solventes en la reacción. Los surfactantes utilizados constan de una cabeza hidrofílica cargada positivamente, y una cola hidrofóbica constituida por una cadena alquílica. Estos surfactantes permiten la interacción electrostática entre la parte polar y los oligómeros del silicato. Es así, que la fuente de sílice interactúa, condensando alrededor de las micelas formadas. Finalmente, como resultado de este proceso de auto-ensamblado, se obtiene un producto sólido que contiene una elevada cantidad de tensoactivo ocluido en su interior. La remoción del tensoactivo se realiza mediante calcinación, dejando una matriz silícea con un conjunto de cavidades, que son una réplica de la morfología de las micelas incorporadas.

Se han propuesto varios mecanismos de formación de los materiales MCM-41, sin embargo el mecanismo más aceptado es el propuesto por Beck y colaboradores [1,5]. Este mecanismo de plantillas de cristal líquido (LCT, liquid cristal templating) considera que las estructuras de cristal líquido de tensoactivo sirven como plantillas orgánicas que dan lugar a los poros de estos materiales, es decir, supone la preexistencia de la fase micelar como directora de estructura. Luego la fuente de silicio rodea a las micelas (debido a interacciones iónicas entre el surfactante y las especies de sílice cargadas negativamente) durante la etapa de envejecimiento. Por último, el template es eliminado por algún tratamiento (tratamiento térmico o extracción con solventes) dejando libres los poros cilíndricos que mantienen el ordenamiento del surfactante. Otra propuesta considera que la estructura ordenada que presenta este tipo de materiales no se forma antes de la adición de la fuente de silicio, sino que los silicatos interaccionan con las micelas de tensoactivo dando lugar a la formación de las distintas fases sólidas [6]. Ambos mecanismos se muestran en la Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Posible mecanismo de formación de MCM-41: (1) Fase cristal líquido (LCT) y (2) Inicio con aniones silicato.

Hay mayor evidencia que el mecanismo más usual sería el segundo. Por lo tanto, la interacción de los oligómeros de silicato con las micelas de tensoactivo en distintas condiciones de pH, concentración y temperatura sería lo que provoca la formación de uno u otro material. Esto demuestra, que las condiciones de síntesis resultan determinantes para la obtención de materiales mesoporosos ordenados.

En este contexto, si bien los materiales silicios tipo MCM-41 tienen múltiples aplicaciones, cuando se encuentran puros tienen ciertas limitaciones. Para obtener materiales catalíticamente activos es necesario modificar su estructura mediante la introducción de heteroátomos y/o la incorporación de diferentes funcionalidades en su superficie. El aluminio fue el primer heteroátomo [7-8] cuya incorporación se describió en materiales MCM-41 aportándole propiedades ácidas y, por tanto, haciéndolos activos en reacciones de interés en petroquímica, química fina y química farmacéutica. Es así, que la sustitución isomórfica del Si con distintos heteroátomos o el dopado con diferentes metales, ha permitido que estos materiales resulten ideales para actuar como soportes y presenten importantes actividades en diversas reacciones de interés o procesos de adsorción selectiva [9-11].

El principal problema que se presenta a la hora de sintetizar estos materiales es conseguir una buena dispersión de la fase activa sobre el soporte, ya que de ella dependerá en buena parte la actividad catalítica del material y sus propiedades como adsorbente. La modificación de la estructura de estos materiales mediante la carga de diversos MT (metales de transición) puede

llevarse a cabo durante la etapa de síntesis del sólido precursor “*in situ*” o mediante tratamientos “*post-síntesis*” del sólido mesoporoso final [12]. De acuerdo al método de síntesis empleado, los MT pueden ocupar sitios extra-red o pueden ser incorporados en la estructura del material. La metodología de síntesis de incorporación directa de iones metálicos, como precursores en la etapa inicial de la síntesis, puede dar lugar preferentemente a especies localizadas dentro de la red mesoporosa. En tanto, los métodos tradicionales *post-síntesis* más empleados son la impregnación, el intercambio iónico o precipitación, que tienen en común la necesidad de un material pre-existente como soporte para el depósito de componentes inorgánicos anclados a los metales u óxidos de los metales.

A continuación se describe el método de síntesis del sólido MCM-41 y su modificación con níquel por el método de impregnación húmeda para su posterior evaluación como adsorbentes de hidrógeno.

## Síntesis y caracterización de MMO de sílice: MCM-41.

### 3.1. Metodología de síntesis de MCM-41.

Se sintetizaron silicatos mesoporosos del tipo MCM-41 utilizando bromuro de cetil trimetil amonio “CTAB” ( $C_{19}H_{42}BrN$ , Merck 99 % de pureza) como plantilla, tetraetoxisilano “TEOS” ( $Si(OC_2H_5)_4$ , Aldrich 98 %) como fuente de silicio, agua ( $H_2O$ ) como solvente del surfactante y para la reacción de hidrólisis, y solución de hidróxido de sodio (NaOH) 2 M para hidrolizar y ajustar el pH, por el método ya reportado por Elías y otros [13]. En la Figura 3.3 se esquematiza el proceso de síntesis de los materiales mesoporosos tipo MCM-41.

En primer lugar se pesó la cantidad de agua necesaria, se le agregó un volumen calculado de solución de NaOH 2M. Luego, se adicionó una cantidad determinada de CTAB a la solución de NaOH a 40 °C, hasta disolver el surfactante. La composición del gel de síntesis fue: NaOH/Si = 0,50; surfactante/Si = 0,12;  $H_2O/Si = 132$ . Luego de enfriar se adicionó TEOS, agitando vigorosamente por 4 h a temperatura ambiente y luego a 70 °C durante 3 h. El sólido resultante se filtró, lavó con agua destilada hasta alcanzar pH 7 y se secó a 60 °C en estufa durante 12 h aproximadamente. El agente director de estructura de poros se evacuó de las muestras mediante calentamiento (2 °C/min) bajo flujo de  $N_2$  (5 mL/min) hasta 500 °C durante 6 h y posterior calcinación a 500 °C

durante 6 h bajo flujo de aire (5 mL/min). Finalmente, el sólido blanco obtenido denominado MCM-41 se calcinó en aire a 500 °C durante 9 h.

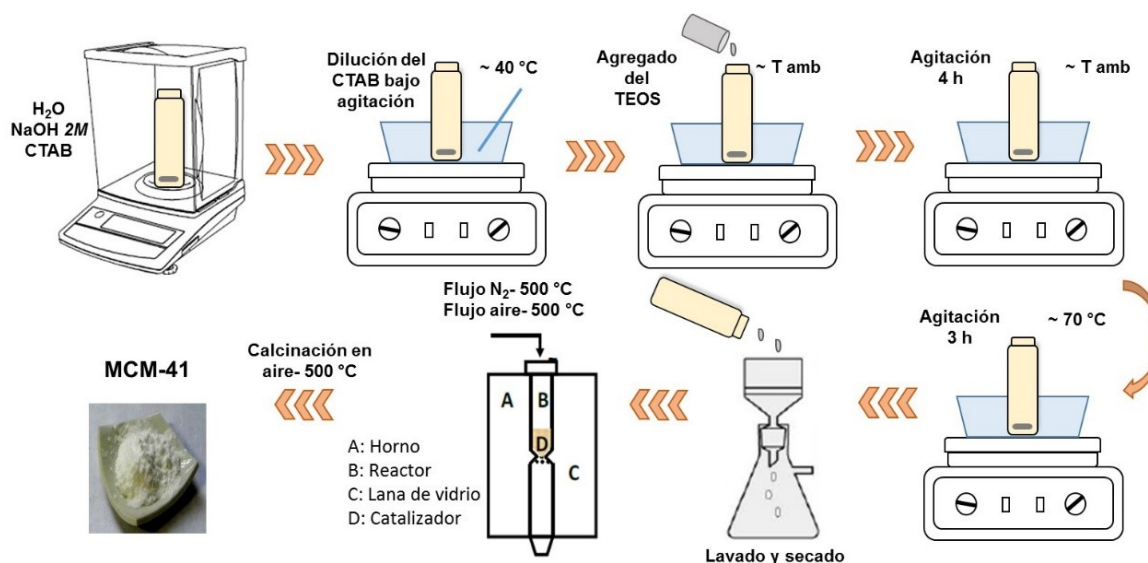
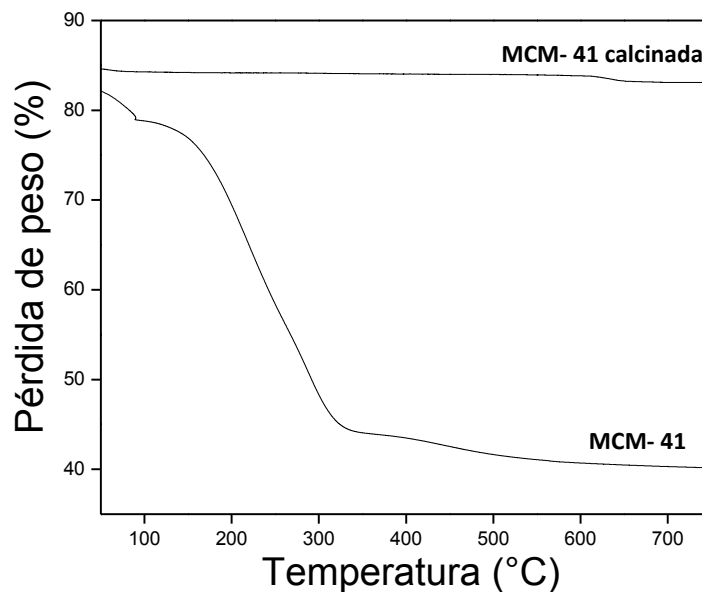


Figura 3.3. Esquema de síntesis del sólido MCM-41.

### 3.2. Caracterización del sólido MCM-41.

El análisis termogravimétrico del material sin calcinar MCM-41 se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 800 °C, el cual se muestra en la Figura 3.4. Se observan pérdidas de peso en tres pasos, en los siguientes rangos de temperatura: 1) el peso perdido a 100 °C debido a la desorción y remoción de agua fisisorbida, 2) la mayor pérdida de peso entre 200-300 °C correspondiente a la desorción de surfactante orgánico y 3) entre 300 y 550 °C relacionado con la condensación de los grupos silanoles. En tanto que para el mismo sólido MCM-41 luego del proceso de calcinación sólo se observa una leve pérdida de peso alrededor de 90-100 °C debido a la remoción de agua fisisorbida, lo cual da cuenta de la ausencia de surfactante dentro de los poros [5, 14].



**Figura 3.4.** Curvas de TGA del sólido MCM-41 con surfactante y luego de calcinado.

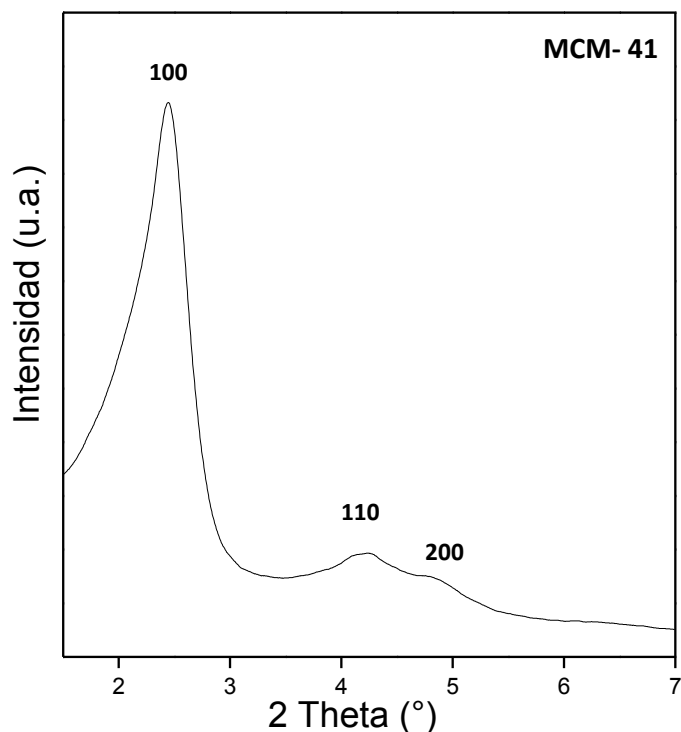
La estructura hexagonal porosa del sólido MCM-41 presenta un diagrama de DRX característico a bajos ángulos de difracción. Para este tipo de estructura usualmente se pueden observar cuatro o cinco picos de Bragg que son indexados como (100), (110), (200), (210) y (300) [1-2,13]. Estas señales de difracción son generadas por la periodicidad debida al ordenamiento de sus mesoporos primarios. Así, la Figura 3.5 muestra el patrón de DRX del sólido MCM-41 sintetizado. Como se puede observar, el sólido exhibe un intenso pico a  $2\theta = 2,4$  y otros dos picos de menor intensidad, los cuales son característicos de la sílice mesoporosa, indicando un ordenamiento hexagonal de largo alcance.

Con base a los resultados de DRX, en la Tabla 3.1 se presenta el valor del parámetro reticular  $a_0$ .

**Tabla 3.1** Propiedades texturales del sólido MCM-41.

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) <sup>a</sup>	$a_0$ (nm)	$D_p$ (nm)	$V_{TP}$ ( $cm^3/g$ )	$w_p$ (nm) <sup>b</sup>	$t_w$ (nm) <sup>c</sup>
MCM-41	940	4,16	3,5	0,70	3,4	0,67

<sup>a</sup> Determinado por BET. <sup>b</sup> Determinado por Ec 2.4. <sup>c</sup> Espesor de pared:  $t_w = a_0 - D_p$ .



**Figura 3.5.** Patrón de difracción a bajo ángulo del sólido MCM-41.

La isoterma de adsorción - desorción de  $N_2$  a 77 K se presenta en la Figura 3.6. El sólido MCM-41 presenta una isoterma del tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [15-17], característica de materiales porosos ordenados. En esta isoterma se pueden distinguir cinco regiones:

- La región I, observada a bajas presiones relativas ( $p/p^0$ ), muestra inicialmente un gran aumento en la cantidad de nitrógeno fisorbido. Este fenómeno se atribuye a la adsorción de una monocapa de nitrógeno en la superficie del material MCM-41, tanto en la superficie externa como dentro de los mesoporos.

- La región II, que se presenta a mayores presiones relativas de nitrógeno, es donde comienza la formación de multicapas sobre la superficie.

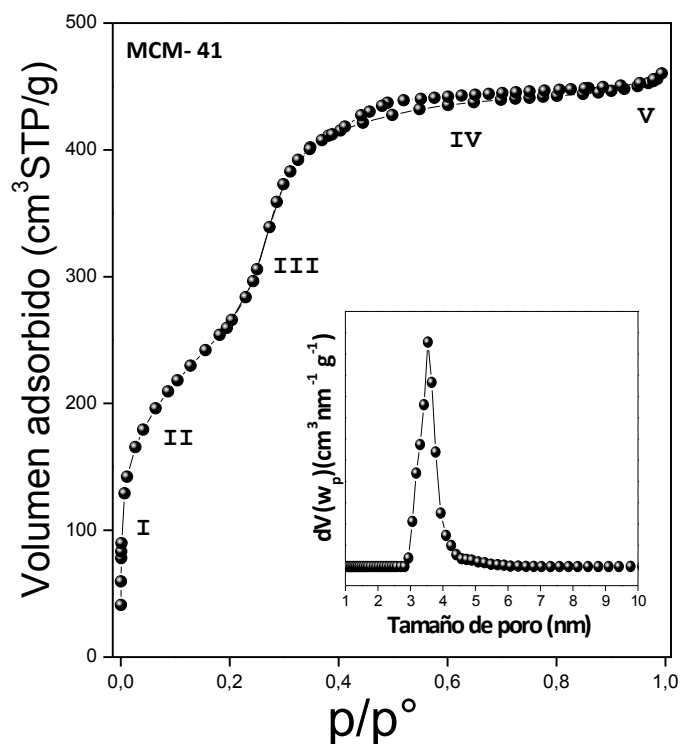
- En la etapa III se observa un aumento brusco de la cantidad de nitrógeno adsorbido y un bucle de histéresis, el cual está asociado con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos, a presiones relativas entre 0,2 y 0,3. Este aumento es causado por la condensación capilar de nitrógeno dentro de los mesoporos, los cuales se llenan bruscamente por nitrógeno



líquido, debido a que la interfase líquido-vapor en el interior de la partícula es termodinámicamente inestable a estas presiones. La existencia de esta estrecha región de condensación capilar indica un material con tamaños de poro bastante uniformes.

- La región IV está asociada con la adsorción de la multicapa de nitrógeno sobre la superficie externa del material MCM-41. Aquí los mesoporos ya están llenos completamente con nitrógeno y sólo la superficie externa permanece accesible para la adsorción y desorción de nitrógeno. La pendiente en esta región indica que el área de la superficie externa de MCM-41 es muy pequeña una vez que los mesoporos ya están llenos.

- Finalmente, en la región V la adsorción ocurre a presiones relativamente cercanas a 1. Aquí se adsorbe una cantidad de nitrógeno y se origina un pequeño ciclo de histéresis sobre la subsiguiente desorción de nitrógeno.



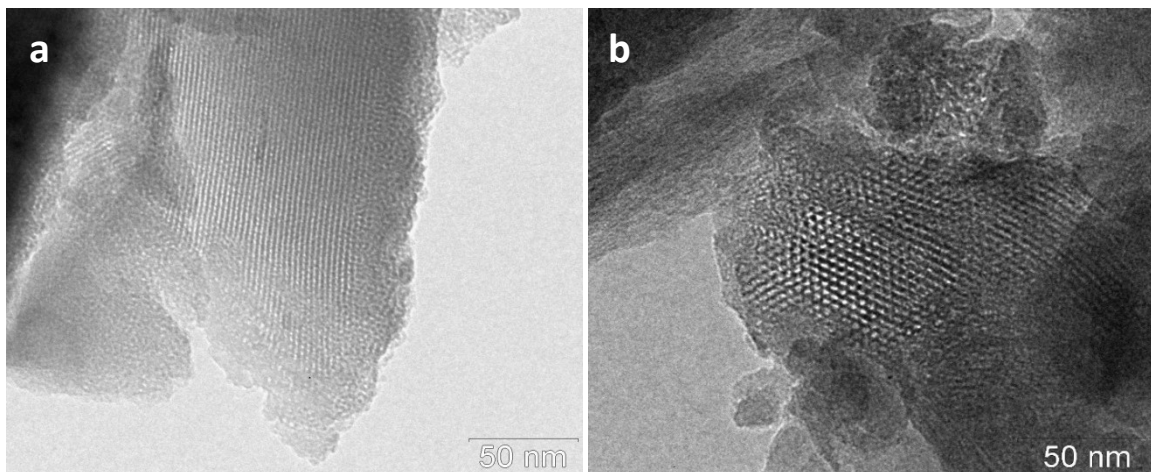
**Figura 3.6.** Isotherma de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro (inset).

En la Figura 3.6 (inset) se muestra la distribución de tamaños de poro (DTP) obtenida por el método de la teoría del funcional de la densidad “NLDFT” (Non-Local Density Functional Theory), el cual es uno de los más adecuados para poros cilíndricos ordenados [18-19]. Se utilizó el kernel

“N<sub>2</sub> at 77 K on silica, cylindrical pore, asorption branch” con el software ASiQwin de la empresa Quantachrome Instruments. El sólido MCM-41 presenta una estrecha distribución de tamaños de poro, con un tamaño medio de 3,5 nm, indicando un arreglo de poros uniforme.

Las propiedades texturales se muestran en la Tabla 3.1, donde se observa una alta área específica, característica de materiales mesoporosos del tipo MCM-41. Por otro lado, a partir del valor de la distancia interplanar  $d_{100}$  y los parámetros determinados a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, es posible estimar un valor de radio de poro promedio ( $w_p$ ) del sólido MCM-41. Se puede apreciar que el valor de  $w_p$  obtenido es similar al determinado en la DTP mediante el método NLDFT.

Por último, la regularidad estructural también fue corroborada por Microscopia de Transmisión Electrónica. Las imágenes TEM del sólido se presentan en la Figura 3.7. La muestra exhibe canales rectos y paralelos bien ordenados, característicos del ordenamiento hexagonal de poros del sólido MCM-41 [20-21], lo cual también fue inferido por DRX. La Figura 3.7.a corresponde principalmente a la vista perpendicular en dirección al arreglo de poros, observándose claramente la presencia de canales rectos a lo largo de su eje. La Figura 3.7.b muestra la vista frontal de los mismos, cuyo tamaño medio de poro estimado es de alrededor de 3,3 nm, valor que concuerda con aquél obtenido de los datos de la isoterma de N<sub>2</sub>.



**Figura 3.7.** Imágenes TEM del sólido MCM-41.

Luego de obtener y caracterizar al sólido MCM-41, se investigaron dos métodos de síntesis para obtener catalizadores mesoporosos ordenados modificados con Ni. Las metodologías estudiadas fueron: *impregnación húmeda* y *método hidrotérmico de incorporación directa*. En este capítulo se presenta la modificación por impregnación húmeda.

### 3.3. Metodología de obtención de materiales Ni/MCM-41 por el método impregnación húmeda.

El sólido caracterizado MCM-41 fue modificado con diferentes cargas de níquel (1; 2,5; 5; 10 y 15 % p/p) por el método de impregnación húmeda (Figura 3.8), mediante el siguiente procedimiento: se agregó el sólido previamente calcinado por 5 h a 500 °C, a un balón conteniendo una solución acuosa de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck pro análisis) con la concentración correspondiente a la carga de Ni deseada (% p/p). Para remover el agua remanente se utilizó un evaporador rotatorio durante 30 min a 50 °C. Luego, el material obtenido se secó en estufa a 60 °C por 12 h y se calcinó durante 9 h a 500 °C. Los materiales resultantes se nombraron de la siguiente manera: Ni/MCM-41(x), donde x es la porcentaje nominal de la carga del metal en % p/p. La barra indica que el método utilizado para incorporar el metal es impregnación húmeda.



**Figura 3.8.** Esquema de los pasos para la impregnación húmeda del sólido MCM-41.

### 3.4. Caracterización multitécnica de los materiales Ni/MCM-41.

#### 3.4.1. Análisis textural y estructural.

Las isothermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> de las muestras Ni/MCM-41 y la matriz MCM-41 pura se muestran en la Figura 3.9 y los parámetros físico-químicos correspondientes se recopilan en la Tabla 3.2. Todas las muestras presentaron isothermas de tipo IV, típicas de estructuras mesoporosas, las cuales presentan un bucle de histéresis tipo H4 de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, con ramas paralelas y casi horizontales [22-23]. Además, todas las muestras mostraron una inflexión en el intervalo de presiones relativas entre 0,1 a 0,25, característico de una estrecha región de condensación capilar dentro de los mesoporos. Esta característica proporciona evidencia de una estrecha distribución de tamaños de poro, indicando uniformidad en la disposición de los mismos. Sin embargo, mientras que la inflexión es aguda para el sólido MCM-41, (dando cuenta de una estrecha distribución de tamaños de poro), al aumentar la carga de níquel se hace menos pronunciada, lo que indica un rango más amplio en la distribución de tamaños de poro (D<sub>p</sub>) [23-24].

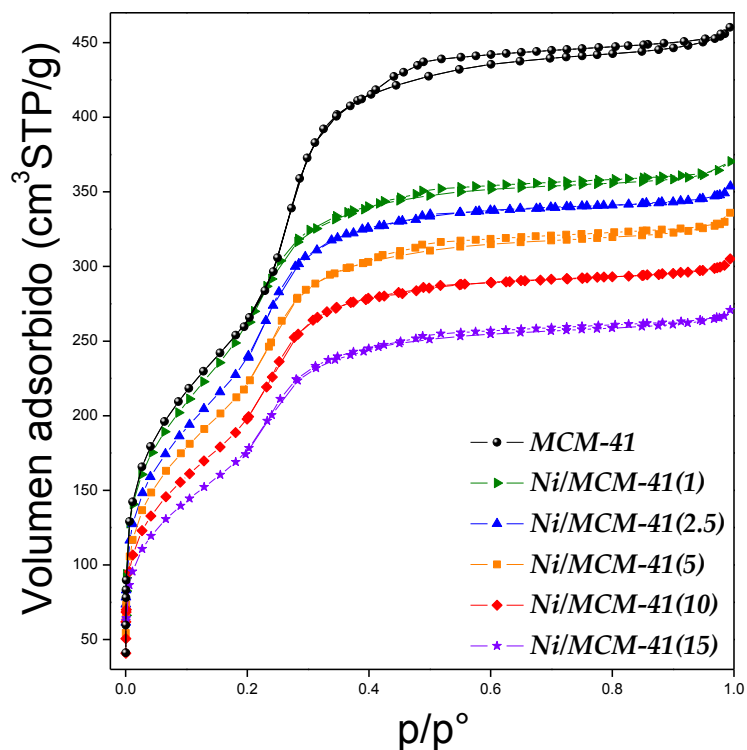
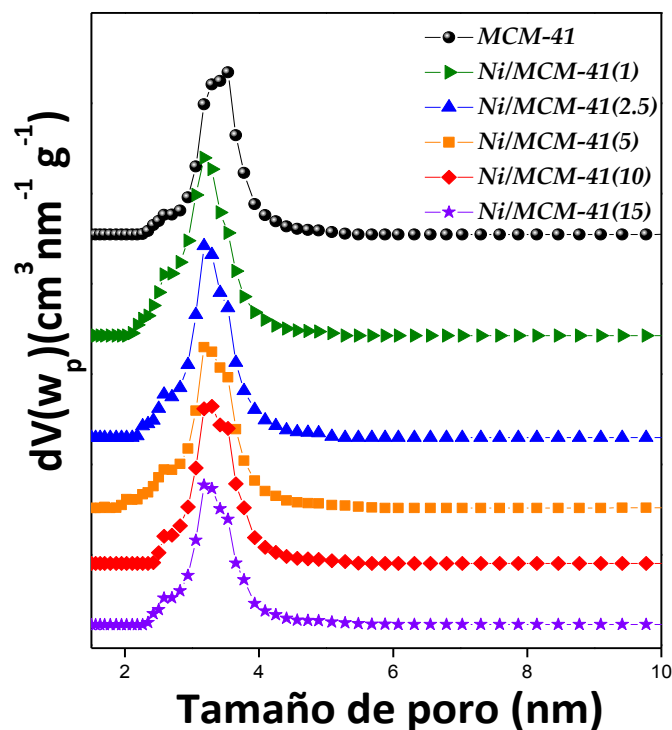


Figura 3.9. Isothermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los materiales sintetizados.

La distribución de tamaños de poro (DTP) determinada aplicando el método NLDFT se puede observar en la Figura 3.10. Los materiales modificados con níquel presentan una DTP definida y muy similar a la del sólido MCM-41. Además, todas las muestras presentaron alta superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) y volumen de poros ( $V_{\text{TP}}$ ), típicos de materiales mesoporosos. Sin embargo, una ligera disminución de estos valores se observa con el aumento en la carga de níquel, lo cual se puede atribuir al bloqueo de algunos poros debido al aumento en la presencia de clústers y/o pequeñas partículas de óxidos metálicos finamente dispersos dentro de los canales, como así también grandes partículas (detectables por DRX) en la superficie externa. Por último, se observa un aumento en el espesor de pared ( $t_w$ ) al aumentar la carga de Ni, lo que podría evidenciar un incremento en la cantidad de diferentes especies de níquel dentro de los canales mesoporosos [25].



**Figura 3.10.** Distribuciones de tamaños de poro de los materiales sintetizados obtenidas por el método NLDFT aplicado a los datos de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K.

En la Tabla 3.2 se pueden apreciar los valores  $w_p$  para las muestras modificadas con Ni, cuyos valores coinciden con los  $D_p$  observados en la DTP.

Por lo tanto, la variación en estos parámetros, nos permite inferir sobre la presencia de diferentes especies de níquel dentro de los canales mesoporosos de los materiales. Así, el alto volumen de poro sugiere que el espacio vacío en el mesoporo se encuentra abierto a la entrada de hidrógeno, aunque una pequeña parte de los canales están bloqueados con clústers o nanopartículas de óxido de níquel. Este espacio vacío es importante para que la molécula de hidrógeno pueda difundir dentro de la matriz de sílice e interactuar con las especies metálicas en el interior de los poros.

**Tabla 3.2.** Propiedades texturales y composición química de los materiales estudiados.

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) <sup>a</sup>	$a_0$ (nm)	Ni (%p/p) <sup>b</sup>	Ni (%p/p) <sup>c</sup>	$D_p$ (nm)	$V_{TP}$ ( $cm^3/g$ )	$w_p$ (nm) <sup>d</sup>	$t_w$ (nm) <sup>e</sup>
MCM-41	940	4,16	-	-	3,5	0,70	3,4	0,67
Ni/MCM-41(1)	910	4,25	0,81	0,83	3,2	0,56	3,3	1,05
Ni/MCM-41(2.5)	860	4,23	2,16	2,33	3,2	0,54	3,3	1,03
Ni/MCM-41(5)	825	4,37	4,01	4,13	3,2	0,53	3,3	1,17
Ni/MCM-41(10)	695	4,45	8,01	8,75	3,2	0,46	3,2	1,15
Ni/MCM-41(15)	695	4,50	11,34	10,54	3,2	0,41	3,3	1,30

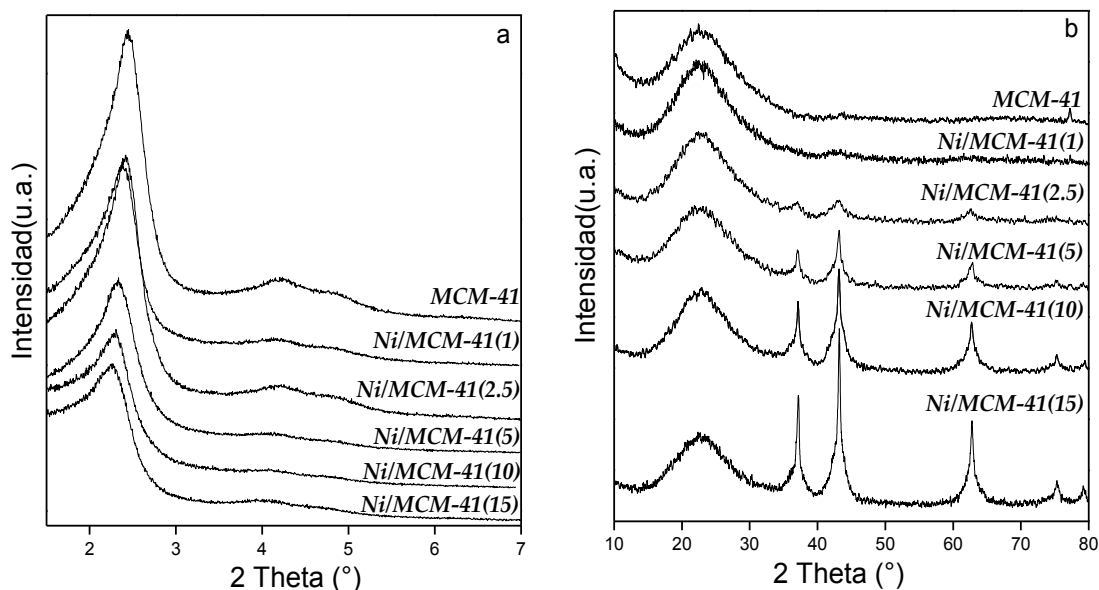
<sup>a</sup> Determinado por BET. <sup>b</sup> Determinado por ICP. <sup>c</sup> Determinado por EPMA-EDS. <sup>d</sup> Determinado por Ec 2.4

<sup>e</sup> Espesor de pared:  $t_w = a_0 - D_p$ .

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más importantes para la caracterización de la estructura de materiales cristalinos y/o materiales ordenados. Por lo cual, es ampliamente usado para el evaluar la estructura hexagonal de materiales MCM-41 y complementar el estudio de la adsorción de  $N_2$  a 77 K. Los patrones de difracción a bajo ángulo de los materiales en estudio se muestran en la Figura 3.11.a. Tres picos de difracción se observan para todas las muestras, que corresponden a los planos (100), (110) y (200), los cuales reflejan una estructura característica tipo MCM-41, altamente ordenada con poros distribuidos en arreglo hexagonal [26]. Estos resultados están en concordancia con los resultados de las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K. Los patrones de DRX de las muestras cargadas con níquel son similares a la de la matriz pura, lo que indica que la estructura MCM-41 se conservó después de la impregnación con Ni. Se puede observar una importante disminución en la intensidad y ensanchamiento del pico a  $2\theta = 2,2-2,4^\circ$ , acompañado

por un leve corrimiento a menores longitudes de onda, lo que indica una pérdida relativa del ordenamiento estructural. Por lo tanto, esta estructura permite hasta una carga de níquel real de  $\sim 10$  %p/p sin colapsar. Sin embargo, cuando la carga se incrementa de 4 a 10 % p/p (correspondiente a una carga nominal de 5 a 15 % p/p, ver tabla 3.2), los picos correspondientes a las reflexiones (100) y (200) aparecen menos definidos, lo cual indica que el grado de ordenamiento estructural se reduce.

La Figura 3.11.b muestra los patrones de DRX a alto ángulo de todas las muestras Ni/MCM-41, las cuales exhiben un pico ancho alrededor de  $23^\circ$  correspondiente a la sílice amorfa. Además, la muestra Ni/MCM-41(15) presenta cuatro picos a  $37^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $64^\circ$  y  $75^\circ$ , que son asignados a NiO (111), NiO (200), NiO (220) y NiO (311) respectivamente [27-28]. Las muestras Ni/MCM-41(10) y Ni/MCM-41(5) muestran picos más anchos y débiles en posiciones similares, indicando la presencia de NiO más pequeños. Las muestras con bajas cargas de Ni, solo muestran indicios de los picos mencionados, lo cual sugiere que los óxidos están en estado amorfo o son clústers/partículas demasiado pequeñas para ser determinadas con precisión por DRX. Esto es un indicio de una alta dispersión de la fase activa en estos materiales. Por otra parte, como se puede observar a través de las áreas relativas de los picos, una mayor carga de Ni favorece la formación de partículas de óxido en la superficie de los sólidos.

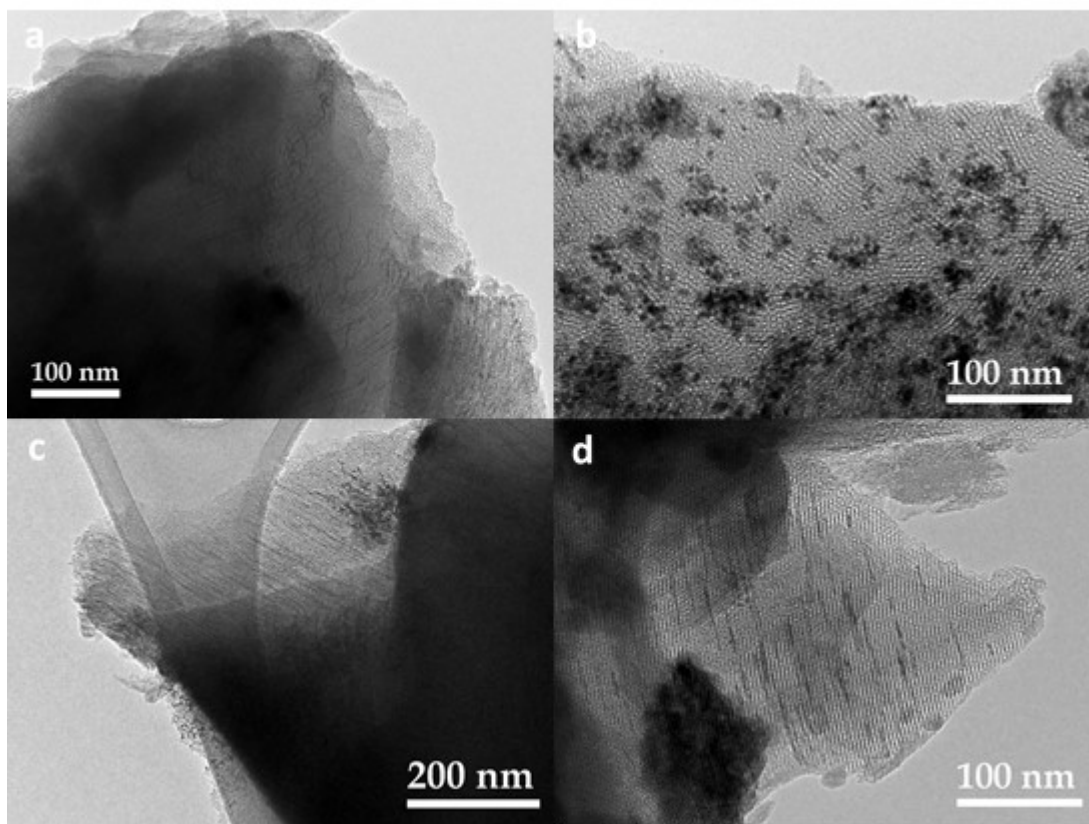


**Figura 3.11.** Patrones de DRX a bajo ángulo (a) y a alto ángulo (b) de los sólidos estudiados.



### 3.4.2. Análisis morfológico.

En las Figuras 3.12 y 3.13 se muestran las micrografías de las muestras en estudio, obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión (TEM). A partir de estas imágenes se pudo corroborar la regularidad estructural de los materiales sintetizados. Las muestras Ni/MCM-41 presentaron una estructura mesoporosa bien definida, exhibiendo canales rectos y paralelos bien ordenados, típicos del arreglo hexagonal de poros de los tamices MCM-41. Las Figuras 3.12.a-c-d y 3.13.a-c-d-e, corresponden principalmente a la vista perpendicular en dirección al arreglo de poro, observándose claramente la presencia de canales rectos arreglados a lo largo de su eje. En tanto, el arreglo hexagonal de poros unidireccionales es evidente en las Figuras 3.12.a-b-c-d y 3.13.a-b-d-e-f, las cuales muestran una vista frontal de los mismos. El diámetro medio de poro estimado por TEM es alrededor de 3,3 nm, lo cual está en concordancia con los resultados obtenidos a partir de la DTP de las isothermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub>.

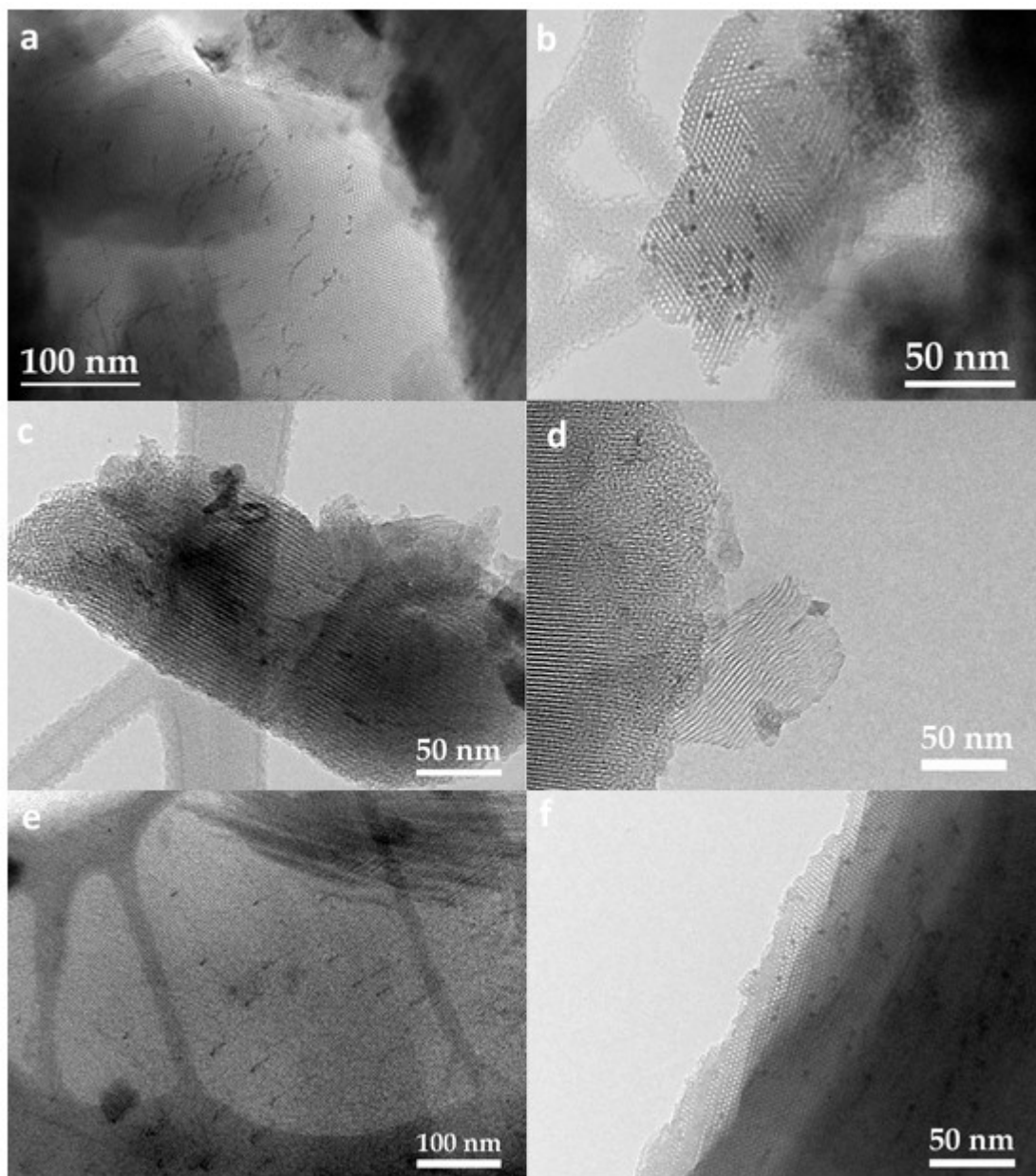


**Figura 3.12.** Imágenes TEM de las muestras (a-b) Ni/MCM-41(15) y (c-d) Ni/MCM-41(10).



Por otro lado, este estudio también revela la distribución de tamaño de los óxidos de níquel formados en la matriz. Dado que las zonas más oscuras en las imágenes de TEM representan las fases electrónicamente más densas, el óxido del metal se considera presente cuando se observa un contraste en las imágenes [29]. De este modo, las regiones de alto contraste, extendidas sobre más de un poro, que interrumpen el arreglo de poros característico de materiales mesoporosos, podría ser atribuido a la presencia de NiO. Estas áreas fueron observadas principalmente para las muestras con mayores cargas de Ni y corresponden a óxido de níquel segregado en la superficie externa del silicato. Esto último, está en concordancia con los picos asignados a estos óxidos de níquel en análisis de DRX. Estas partículas, con tamaño alrededor de 3-12 nm, parecen formar agregados en partículas secundarias más grandes, alrededor de 20-30 nm. Esta característica es previsible en materiales modificados con MT por el método de impregnación húmeda, ya que es esperable tanto la formación de óxidos del metal sobre la superficie del soporte, como así también confinados dentro de los mesoporos [30-31]. Así, se puede inferir la presencia de NiO óxido dentro de los canales debido a que los pequeños puntos negros, que tienen una medida del orden del tamaño del poro, se aíslan y a su vez se encuentran llenado algunos poros mientras que otros están vacíos. Esto se observó incluso para la muestra con la menor carga de Ni. La incorporación de NiO dentro de los canales mesoporosos, como clústers o nanopartículas muy pequeñas, también se pone de manifiesto por las regiones más oscuras a lo largo de los mesoporos al incrementar la carga de Ni (ver Fig 3.12.a-c-d y 3.13.a-c-e).

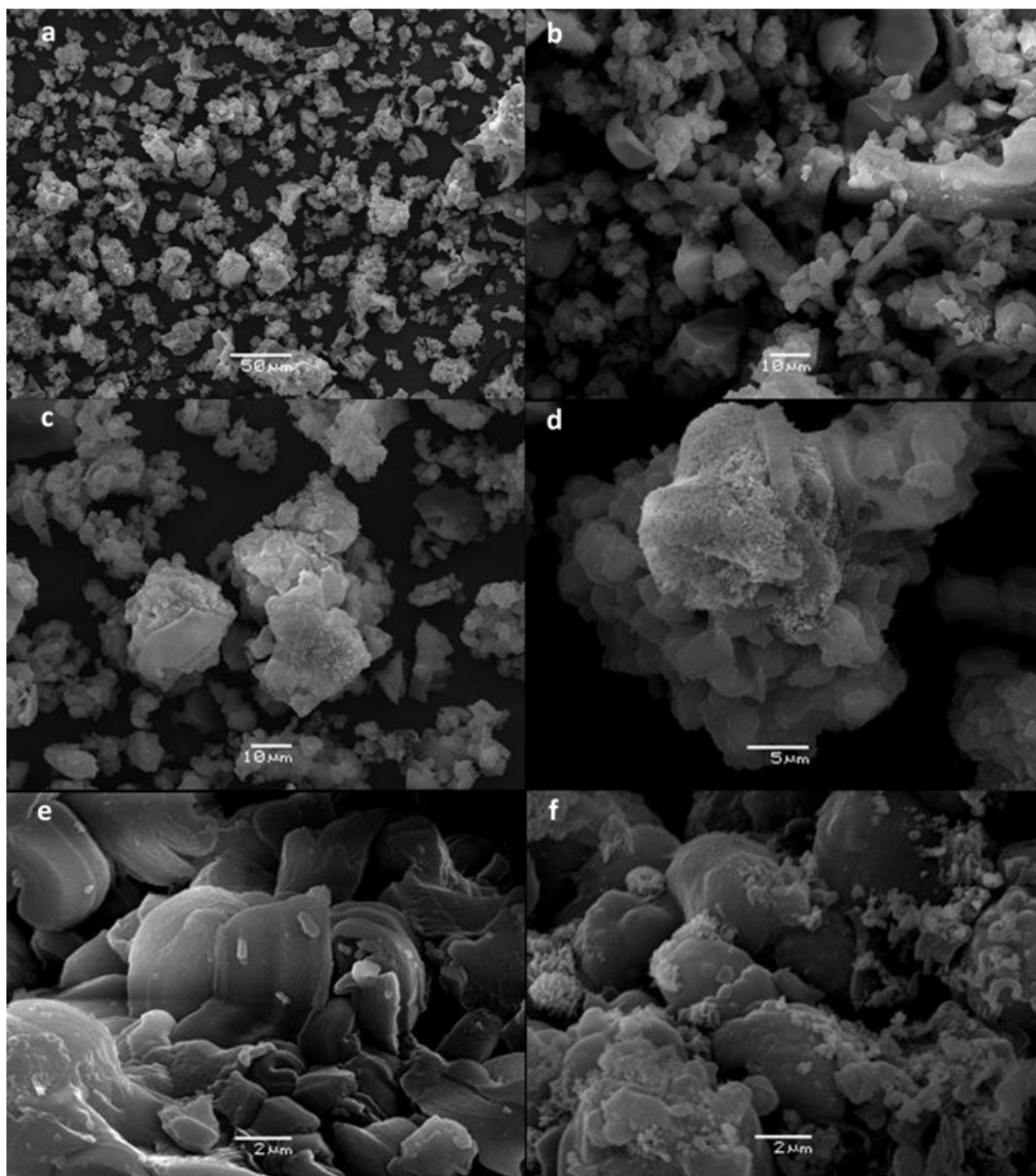
Por lo tanto, el método de síntesis, el precursor metálico y la carga del metal tienen gran influencia en las especies metálicas y en la dispersión de las mismas en el soporte. Si la interacción del metal-O-Si no es lo suficientemente fuerte, predomina la formación de grandes partículas sobre la superficie externa durante el tratamiento térmico. Sin embargo, debido al confinamiento de los canales mesoporosos de sílice, óxidos metálicos altamente dispersos pueden formarse dentro de los canales de la matriz MCM-41, cuyo diámetro de poro limita el tamaño de las especies metálicas formadas dentro de ellos.



**Figura 3.13.** Imágenes TEM de las muestras (a-b) Ni/MCM-41(5), (c-d) Ni/MCM-41(2.5) y (e-f) Ni/MCM-41(1).

La morfología y el tamaño de partícula de los materiales mesoporosos se investigaron por microscopía de barrido electrónico (SEM). Las micrografías SEM de algunas muestras tomadas como representativas se muestran en la Figura 3.14. Estas imágenes indican que las partículas no poseen una morfología particular, aunque se observan pequeñas partículas con forma esférica, las

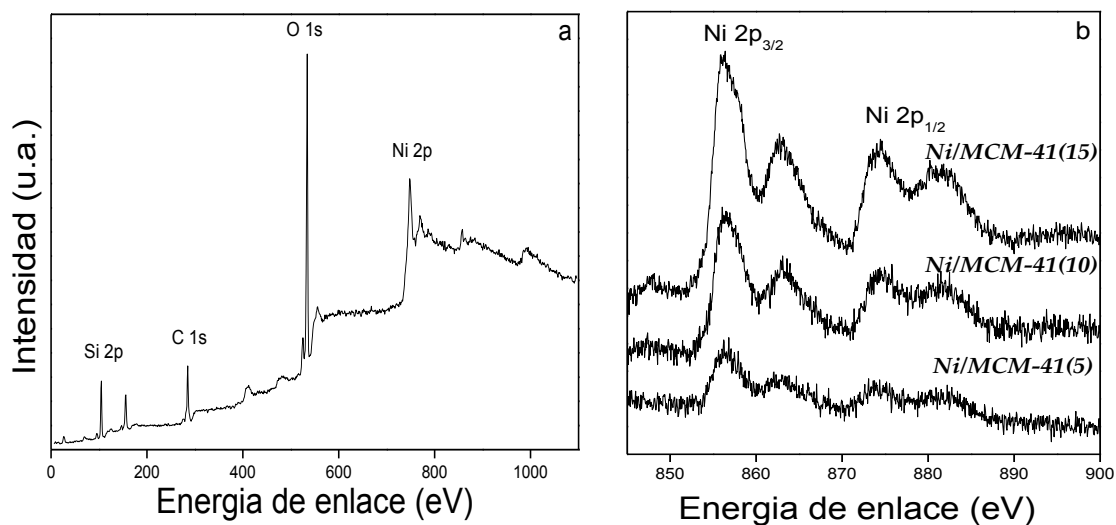
cuales se segregan formando aglomerados en un amplio rango de tamaños entre 3-5  $\mu\text{m}$  [30]. A pesar de que estas muestras poseen una estructura mesoporosa altamente ordenada, las partículas no presentan una morfología bien definida y existe una agregación de partículas de tamaños irregulares.



**Figura 3.13.** Imágenes SEM de las muestras (a-b) MCM-41, (c-d) Ni/MCM-41(5), (e) Ni/MCM-41(10) y (f) Ni/MCM-41(2.5).

### 3.4.3. Análisis químico.

El análisis de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) se empleó para obtener información sobre la composición superficial, la identificación de especies y el estado químico de los metales de transición en el soporte MCM-41. El espectro de XPS de una muestra Ni/MCM-41 tomada como representativa se muestra en la Figura 3.15.a. La energía de enlace del Si 2p en todas las muestras fue de 104,4 eV, la cual es característica de los silicatos mesoporosos MCM-41. Las energías de enlace del Ni 2p, del O 1s y del Si 2p se presentan en la Tabla 3.3. De los datos presentados en esta tabla se ve que la contribución del oxígeno en las muestras Ni/MCM-41 corresponde principalmente a la fotoemisión de O 1s de los átomos de oxígeno presentes en el soporte silíceo [32].



**Figura 3.15.** (a) Espectro de XPS tomado como representativo y (b) Espectro fotoelectrónico de Ni 2p de las muestras Ni/MCM-41.

Teniendo en cuenta que las energías del Si 2p no son muy útiles para la identificación química de catalizadores de níquel soportados sobre sílice, Coenen y colaboradores [33] emplearon la diferencia entre las energías de enlace de Ni 2p<sub>3/2</sub> y Si 2p ( $\Delta\text{Ni-Si}$ ) para distinguir los silicatos de níquel de otras especies de níquel. En la bibliografía, los valores de  $\Delta\text{Ni-Si}$  para los silicatos de níquel se encuentran entre 753,2 y 753,8 eV [34]. Los valores de  $\Delta\text{Ni-Si}$  para los materiales bajo estudio se presentan en la Tabla 3.3, los cuales son menores que el extremo

inferior del rango establecido, para ser considerados silicatos de níquel. Esto indica la presencia de otras especies de níquel, tales como óxidos de níquel.

**Tabla 3.3.** Energías de enlace de las muestras Ni/MCM-41 y óxido de níquel como referencia.

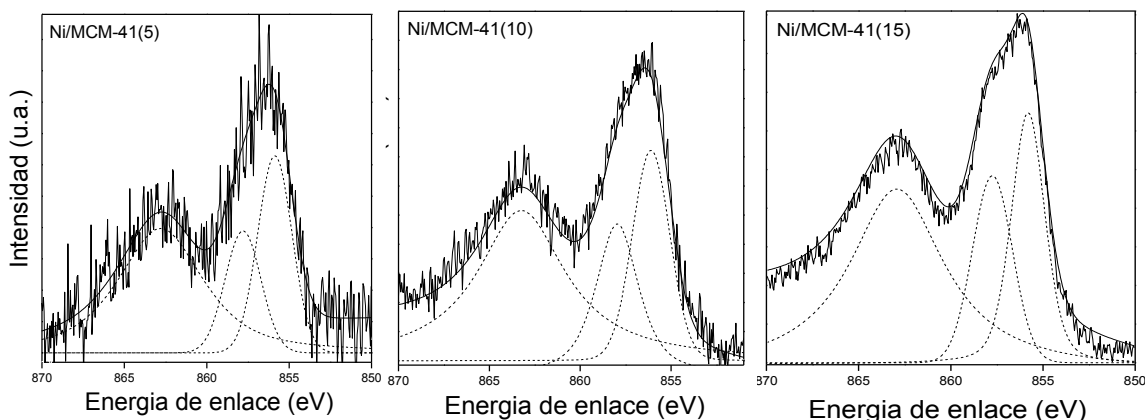
Muestra	Energía de enlace (eV)				
	Ni 2p <sub>3/2</sub> (Ni <sup>2+</sup> )	O 1s	Si 2p	$\Delta E_{Ni-Si}$ <sup>a</sup>	$\Delta E_{Sat}$ <sup>b</sup>
Ni/MCM-41(1)	855,6	533,7	104,4	751,2	-
Ni/MCM-41(2.5)	857,5	533,9	104,7	752,8	-
Ni/MCM-41(5)	856,8	533,7	104,3	752,5	6,410
Ni/MCM-41(10)	856,0	533,8	104,6	751,4	6,830
Ni/MCM-41(15)	856,4	533,7	104,4	752,0	6,690
NiO	854,0-854,9	529,6-530,4	-	-	6,500 -7,200

<sup>a</sup>  $\Delta E_{Ni-Si} = Ni\ 2p_{3/2} - Si\ 2p$ . <sup>b</sup> Diferencia de energía entre la línea principal y el satélite Ni 2p<sub>3/2</sub>.

Luego, el espectro del Ni 2p, el cual contiene líneas de emisión del Ni 2p<sub>1/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub>, se presenta en la Figura 3.15.b para todos las muestras Ni/MCM-41. La posición del pico principal, la forma del satélite, y las intensidades relativas del pico principal y del satélite son fuertemente dependientes de la naturaleza de los ligandos y del tipo de enlace químico con los elementos objeto de la investigación. Los valores del pico principal (Ni 2p<sub>3/2</sub>), asignado al estado de oxidación del Ni<sup>2+</sup>, se sitúan entre 855,6 y 857,5 eV. Este pico puede ser deconvolucionado como se muestra en la Figura 3.16, indicando la existencia de dos componentes. La contribución de menor energía (855,8-856 eV) se puede asignar a Ni<sup>2+</sup> octaédrico presente en clústers o nanopartículas de NiO. A pesar de que aparece desplazado a mayores energías de enlace, los valores de  $\Delta E_{SAT}$  (Tabla 3.3) se pueden atribuir a NiO. Por otro lado, la existencia de un segundo componente a mayores energías de enlace (857,7-857,9 eV) puede ser debido a la presencia de algunos iones Ni<sup>2+</sup> aislados o clústers de muy pequeño tamaño dentro de los canales mesoporosos.

Por otra parte, la Tabla 3.4 detalla la relación atómica superficial (Ni/Si) y las concentraciones atómicas superficiales de Ni determinadas por XPS, además de las concentraciones del bulk (Ni/Si) y las concentraciones de Ni determinadas por ICP, para todos los materiales. Generalmente, la relación atómica superficial MT/Si puede considerarse como una medida relativa de la dispersión de los iones metálicos en la superficie del soporte poroso [34]. En este sentido, se compararon los valores de la relación atómica Ni/Si del bulk (ICP) con aquellas determinadas por XPS correspondientes a la superficie.





**Figura 3.16.** Espectro fotoelectrónico deconvolucionado de Ni  $2p_{3/2}$  de las muestras Ni/MCM-41.

Para las muestras Ni/MCM-41, la relación superficial Ni/Si se incrementa conforme aumenta la relación Ni/Si (ICP) y la carga de metal en el material. Sin embargo, la relación superficial Ni/Si es notablemente menor que la relación Ni/Si bulk, lo cual podría ser debido a la incorporación de níquel dentro de los canales mesoporos. Esto último fue corroborado por TEM, donde se evidencia la incorporación de óxido de níquel dentro de los mesoporos, como clústers o nanopartículas muy pequeñas.

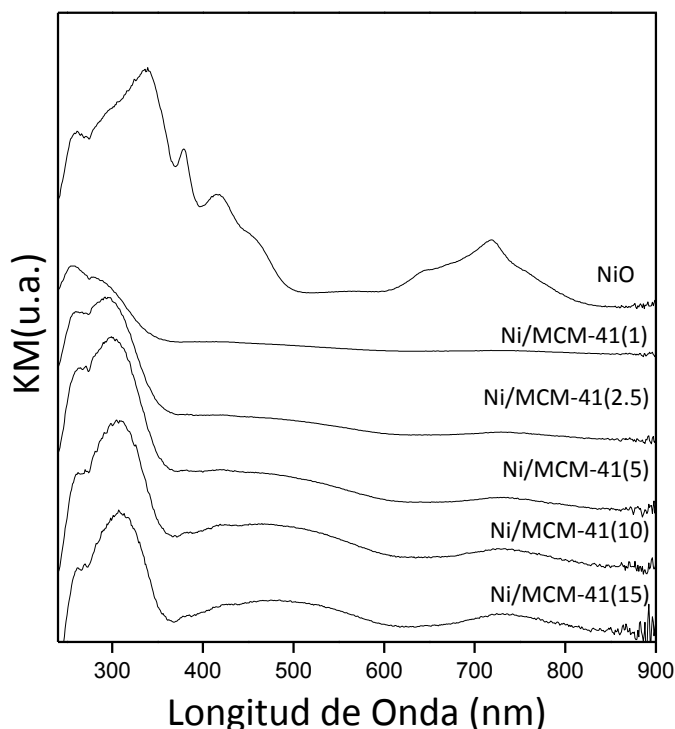
**Tabla 3.4.** Relaciones atómicas y concentraciones de níquel de las muestras Ni/MCM-41.

Muestra	Ni/Si <sup>a</sup>	Ni superficial (% at) <sup>a</sup>	Ni bulk (% p/p) <sup>b</sup>	Ni/Si <sup>b</sup>
Ni/MCM-41(1)	0,002	0,068	0,810	0,008
Ni/MCM-41(2.5)	0,012	0,415	2,163	0,022
Ni/MCM-41(5)	0,023	0,790	4,005	0,042
Ni/MCM-41(10)	0,049	1,615	8,009	0,089
Ni/MCM-41(15)	0,076	2,252	11,34	0,130

<sup>a</sup> Determinado por XPS, <sup>b</sup> Determinado por ICP.

La técnica de UV-Vis con reflectancia difusa es muy utilizada para caracterizar el estado de coordinación de metales de transición en estructuras mesoporosas, así como, para inferir sobre la presencia de diferentes especies de níquel en los materiales mesoporosos sintetizados. Es posible correlacionar la posición de la banda de absorción con la naturaleza de coordinación de las

especies de  $\text{Ni}^{2+}$ . En la Figura 3.17 se muestran los espectros de UV-Vis de las muestras Ni/MCM-41 y del NiO como referencia. La principal característica de estas muestras es una intensa banda de absorción en la región UV. Esta banda aparece en el rango de 270 - 350 nm, la cual se asocia a la transferencia de carga entre  $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(3d)$ , de especies octaédricas  $\text{Ni}^{2+}$  [36]. Esta banda aumenta su intensidad y se desplaza a mayor longitud de onda con el incremento de la carga de Ni. La posición del borde de absorción de polvos semiconductores es afectada significativamente por el tamaño de partícula, desplazándose a menores longitudes de onda por la disminución del tamaño de las mismas. Así, podemos observar un corrimiento de estas bandas a menor longitud de onda a medida que disminuye el contenido de Ni, debido al efecto cuántico de tamaño de partícula, lo que indica una disminución en el tamaño de las mismas [36-37]. De acuerdo a esto, el tamaño y la forma de las partículas de NiO, influyen en la absorción en la región UV. Por lo tanto, el desplazamiento de la posición de la banda UV observada sugiere que los clústers o nanopartículas de NiO, predominantes en las muestras con mayores cargas de níquel, podrían ser de tamaño mayor y con una débil interacción con la matriz. Por otro lado, la muestra con carga de



**Figura 3.17.** Espectro de UV-vis RD del NiO y las muestras sintetizadas Ni/MCM-41.

níquel mayor a 1 % p/p también muestra bandas de absorción alrededor de 400 -550 y 700 - 850 nm, las cuales aumentan a medida que se incrementa la carga de metal. Estas absorciones en la región visible corresponden a transiciones d-d de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  en entornos octaédricos locales como NiO [37-38]. La última banda, más notable para las muestras con altas cargas, se relaciona con  $\text{Ni}^{2+}$  octaédrico en NiO, indicando la presencia de esta fase.

En conclusión, esta técnica sugiere que en nuestros materiales, dependiendo de la carga de Ni, existen clústers o nanopartículas con una estructura local similar a la de NiO, pero con diferentes tamaños e interacción con la matriz. La cantidad de estas especies como así también su tamaño, se incrementa al aumentar la carga de metal. Por último, la presencia de especies de  $\text{Ni}^{2+}$  aisladas interactuando con el oxígeno de la estructura mesoporosa (relacionada con la transferencia de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$  puede ser asociada con la banda a 260 nm), no debe ser descartada.

#### **3.4.4. Reducción a Temperatura Programada (RTP).**

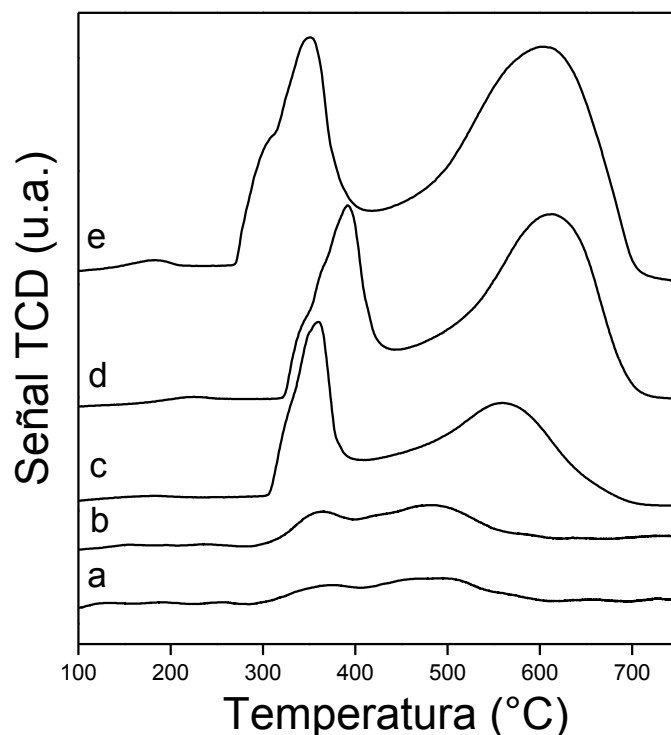
La Reducción Térmica Programada es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de las especies metálicas en el sólido, con el fin de determinar el número de estas especies y la temperatura a la cual ocurre la reducción. Es conocido que la reducción de las especies de óxidos de metal depende del tamaño de partícula y de la interacción de estas con el soporte. No se trata de una técnica superficial, sino que la reducción que tiene lugar involucra la totalidad de las especies reducibles del catalizador, aunque no todas las partículas están expuestas al hidrógeno al mismo tiempo. Por lo tanto, una disminución en el tamaño de partícula del óxido del metal acelera la reducción debido a la gran relación superficie/volumen aunque estas pequeñas partículas pueden interactuar más intensamente con el soporte, por lo que esto último disminuye el proceso de reducción. Por lo tanto, la reducibilidad de los materiales sería el resultado de la competencia de estos dos factores.

Los perfiles de RTP de las muestras presentadas en este estudio se muestran en la Figura 3.18, en el que dos regiones de reducción se pueden distinguir, una a bajas temperaturas y la otra a altas temperaturas, las cuales indican la diferente reducibilidad de las especies de óxido de metal con diferente dispersión e interacción con el soporte. Un primer pico aparece a 340 - 400 °C, el cual podría atribuirse a nanopartículas de NiO dispersas en la superficie y cuya interacción con la estructura es débil [40-41]. Además de un incremento en intensidad, se observó un ligero



desplazamiento de este pico a bajas temperaturas con el aumento de la carga de níquel, indicando una mayor cantidad y una menor interacción de estas especies en las muestras con mayor carga de metal. Por otra parte, un segundo pico en la región de altas temperaturas aparece alrededor de 480 - 620 °C, el cual puede asignarse a pequeños clústers o nanopartículas de NiO altamente dispersos dentro de los canales mesoporosos e interactuando con el soporte más fuertemente. Por lo tanto, este pico más intenso a medida que se incrementa la carga de níquel, indicaría la menor reducibilidad de estas especies de óxido (de mayor interacción con el soporte) en comparación con aquellos clústers o nanopartículas de NiO de mayor tamaño sobre la superficie externa [40-41]. Dado que por XPS no se detectó la presencia de silicatos de níquel, es probable que la reducibilidad de los óxidos a altas temperaturas sea debido a una combinación del tamaño y morfología de las partículas del óxido y la interacción de éstas con la sílice del soporte.

Finalmente, los resultados de RTP son consistentes con el análisis de XPS, proveyendo información sobre la naturaleza e interacción de las diferentes especies de níquel en el soporte.

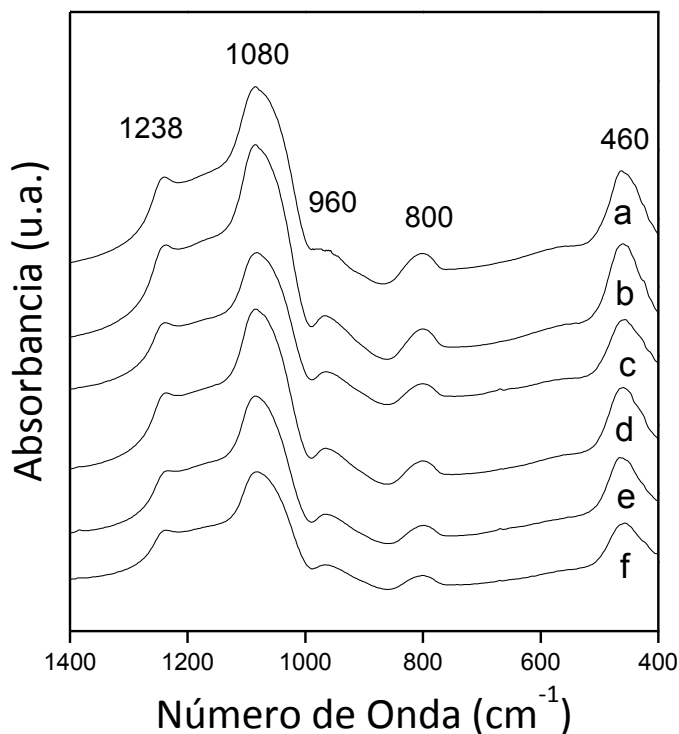


**Figura 3.18.** Perfiles de RTP de (a) Ni/MCM-41(1), (b) Ni/MCM-41(2.5), (c) Ni/MCM-41(5), (d) Ni/MCM-41(10) y (e) Ni/MCM-41(15).

### 3.4.5. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Espectroscopía Infrarroja con adsorción - desorción de molécula base: Piridina (FT-IR-Py).

Los espectros infrarrojos en el rango de 400 - 1600  $\text{cm}^{-1}$  de las muestras Ni/MCM-41, se muestran en la Figura 3.19. Dos bandas en torno a 1080 y 1238  $\text{cm}^{-1}$  pueden asociarse a los modos óptico transversal y longitudinal de estiramiento asimétrico del enlace Si-O, mientras que las bandas a 460 y 800  $\text{cm}^{-1}$  son asignadas al estiramiento simétrico y la flexión de los enlaces tetraédricos Si-O, respectivamente [42-43]. Por otra parte, una banda característica a 960  $\text{cm}^{-1}$  es claramente visible en todos los espectros. Para materiales zeolíticos que contienen Ti, se cree que la banda a 960  $\text{cm}^{-1}$  es una consecuencia de la vibración de estiramiento de unidades Si-O unidos a átomos de Ti [2,44]. Varios autores han asignado esta banda a la incorporación de heteroátomos en la estructura de los materiales mesoporosos de sílice. Sin embargo, se requiere precaución en la asignación de esta banda ya que el sólido MCM-41 puro también exhibe tal banda alrededor de 960  $\text{cm}^{-1}$  y se atribuyen a la vibración de estiramiento Si-O (grupos Si-OH) en los sitios de defectos presentes en la estructura mesoporosa. Por lo tanto, esta banda puede ser interpretada en términos de superposición de las vibraciones de estiramiento Si-OH y Si-O-Ni. Además, un ligero desplazamiento de la banda centrada a 1080  $\text{cm}^{-1}$  hacia menores longitudes de onda de acuerdo con el incremento en la carga de Ni, puede ser atribuido a un incremento de la distancia Si-O en la paredes, causada por la sustitución de iones Si por iones  $\text{Ni}^{2+}$  posiblemente en coordinación con el oxígeno en la red de sílice. Sin embargo, el corrimiento de esta banda observado es demasiado pequeño para permitirnos afirmar la sustitución de iones Si por Ni. En este sentido, la incorporación de Ni en la red de sílice no es tan esperable dado el método utilizado de síntesis.

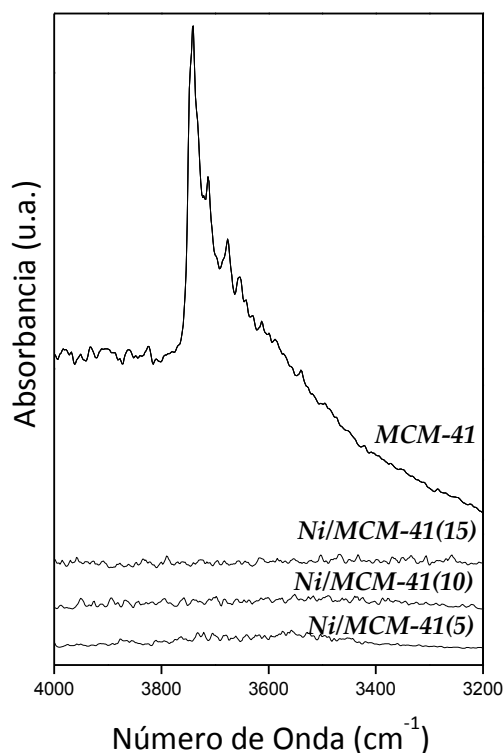
Los espectros de FT-IR en el rango de hidroxilo de las muestras Ni/MCM-41 y la matriz MCM-41 pura, previamente desgasadas a 400 °C durante 7 h, se comparan en la Figura 3.20. En el espectro de la muestra MCM-41 se observa una banda a 3740  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, asignado al estiramiento de las vibraciones O-H de los grupos de silanoles terminales. Las muestras Ni/MCM-41, no presentan esta banda, probablemente debido a la coordinación de los grupos Si-OH con los iones de Ni, dando lugar a enlaces Si-O-Ni. Esta característica ya ha sido observada por Chanquía y otros [45], quienes sugieren el bloqueo de grupos Si-OH luego de la condensación con especies de Cu.



**Figura 3.19.** Espectros de FT-IR en el rango de 400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  para (a) MCM-41, (b) Ni/MCM-41(1), (c) Ni/MCM-41(2.5), (d) Ni/MCM-41(5), (e) Ni/MCM-41(10) y (f) Ni/MCM-41 (15).

La quimisorción de piridina seguida de estudios de IR es generalmente una técnica útil para detectar la presencia y la naturaleza de los sitios ácidos sobre la superficie de un catalizador. La piridina, puede interactuar a través del par de electrones libre del nitrógeno con estos sitios ácidos, dando lugar a bandas características. Luego la información sobre la fuerza de los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted se puede también obtener de la termodesorción de piridina a diferente temperatura.

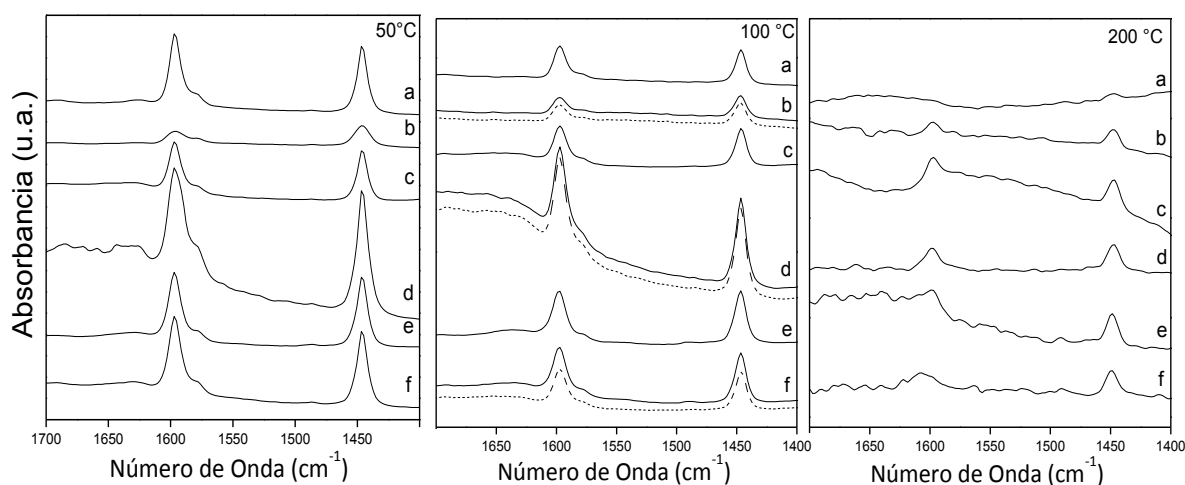
Los espectros IR de piridina adsorbida a temperatura ambiente sobre las muestras MCM-41 y Ni/MCM-41 y posteriormente desorbida a 50, 100 y 200 °C por una hora son mostrados en la Figura 3.21. Con el fin de hacer un análisis semi cuantitativo y comparativo, todas las curvas se vieron afectadas por la masa de la pastilla. Se sabe que la piridina puede formar enlaces de hidrógeno con los grupos silanoles presentes en la estructura cuyos hidroxilos no son capaces de protonar la piridina. Así, las bandas correspondientes a piridina enlazada a hidrógeno a 1446 y 1596  $\text{cm}^{-1}$  son las únicas bandas encontradas en la muestra MCM-41 pura, las cuales desaparecen



**Figura 3.20.** Espectros de FT-IR en el rango de 4000 a 3200 cm<sup>-1</sup> para algunas muestras sintetizadas.

completamente tras la evacuación a 200 °C, indicando la interacción débil entre la piridina y los grupos SiOH. Sin embargo, de acuerdo con la literatura, la formación de un aducto de tipo Lewis con piridina adsorbida se identifica por bandas de adsorción IR a aproximadamente 1600 - 1620 y 1445 - 1455 cm<sup>-1</sup> [46-48]. En este sentido, la presencia de bandas piridina a 1446 y 1596 cm<sup>-1</sup> en las muestras modificadas con níquel, resultaría del solapamiento entre la banda de piridina coordinada a hidrógeno y la banda atribuida a piridina enlazada a sitios ácidos de Lewis (aductos tipo Lewis). Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos para la región de adsorción de OH, para estas muestras los grupos Si-OH podrían estar bloqueados luego de la condensación de las especies de níquel (enlace Si-O-Ni). Consecuentemente, la presencia de las bandas mencionadas a 1446 y 1596 cm<sup>-1</sup> en las muestras impregnadas con níquel, podría solamente atribuirse a la formación de un fuerte aducto “donador-aceptor de electrones” entre los sitios Lewis del material y la piridina, probablemente debido a una interacción entre los orbitales moleculares desocupados de Ni y la molécula sonda [48-49]. 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 en la Figura 3.21 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.



**Figura 3.21.** Espectros de FT-IR de piridina adsorbida y subsecuente evacuación a diferentes temperaturas en (a) MCM-41, (b) Ni/MCM-41(1), (c) Ni/MCM-41(2.5), (d) Ni/MCM-41(5), (e) Ni/MCM-41(10) y (f) Ni/MCM-41(15). Los espectros correspondientes a las muestras reducidas desorbidas a 100 °C se muestran en línea de puntos.

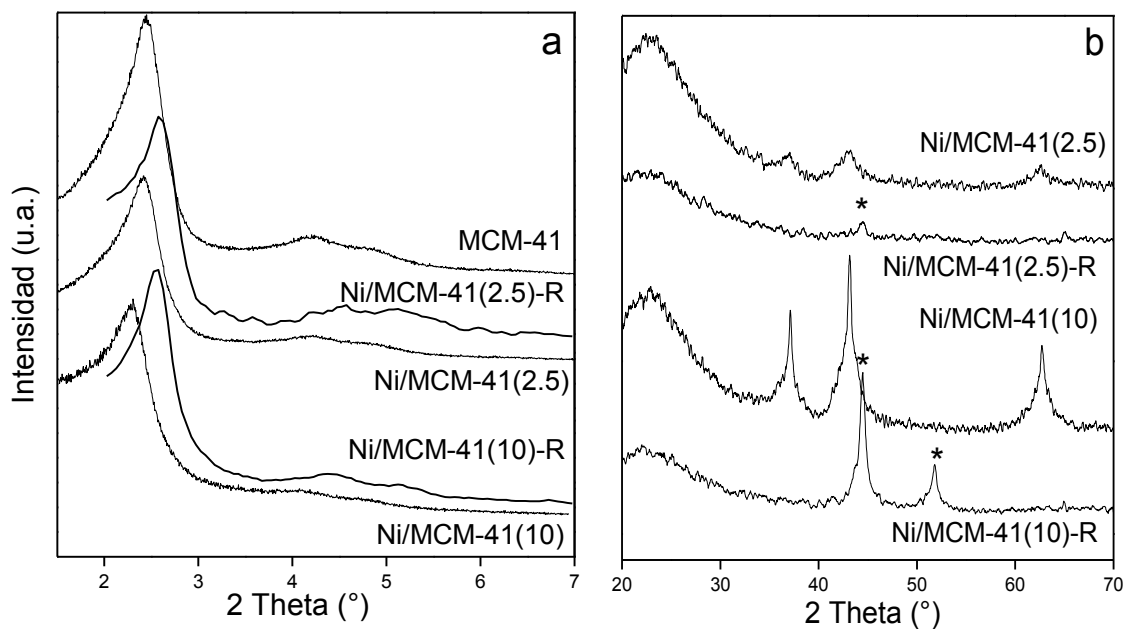
A fin de corroborar el origen de tal acidez de Lewis, se midió la acidez de las muestras luego de un tratamiento de reducción. Las condiciones de reducción empleadas (flujo de  $H_2 = 70$  mL/min y 500 °C) permiten una completa reducción de clústers o nanopartículas de NiO, de acuerdo al análisis de RTP. Por lo tanto, la Figura 3.21 muestra los espectros de FT-IR de algunas muestras reducidas, registrados luego de la adsorción de piridina y la posterior evacuación a 100 °C. Como se observa, los espectros de las muestras reducidas son muy similares a lo de las muestras sin reducir. Por lo tanto, esta característica nos permite reiterar que los sitios ácidos de Lewis generados por la incorporación de níquel en la sílice puede ser atribuido principalmente a la presencia de especies de níquel altamente dispersas coordinados al oxígeno de la estructura, los cuales no pueden ser reducidos a 500 °C.

### 3.5. Influencia del proceso de reducción en las propiedades texturales de los materiales Ni/MCM-41.

Con el objetivo de estudiar la contribución del níquel metálico a la capacidad de adsorción de  $H_2$ , las muestras fueron sometidas a un tratamiento de reducción. A partir de los resultados de RTP y teniendo en cuenta la estabilidad térmica de este tipo de materiales, las muestras Ni/MCM-41(2.5) y Ni/MCM-41(10) fueron reducidas bajo flujo de hidrógeno puro por 5 horas con una rampa de calentamiento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  a  $450$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Los materiales resultantes se denotaron como Ni/MCM-41(2.5)-R y Ni/MCM-41(10)-R, donde R indica el tratamiento de reducción. Los materiales obtenidos fueron caracterizados para corroborar su regularidad estructural y especies de metal presentes luego del proceso de reducción.

#### 3.5.1. Análisis textural y estructural.

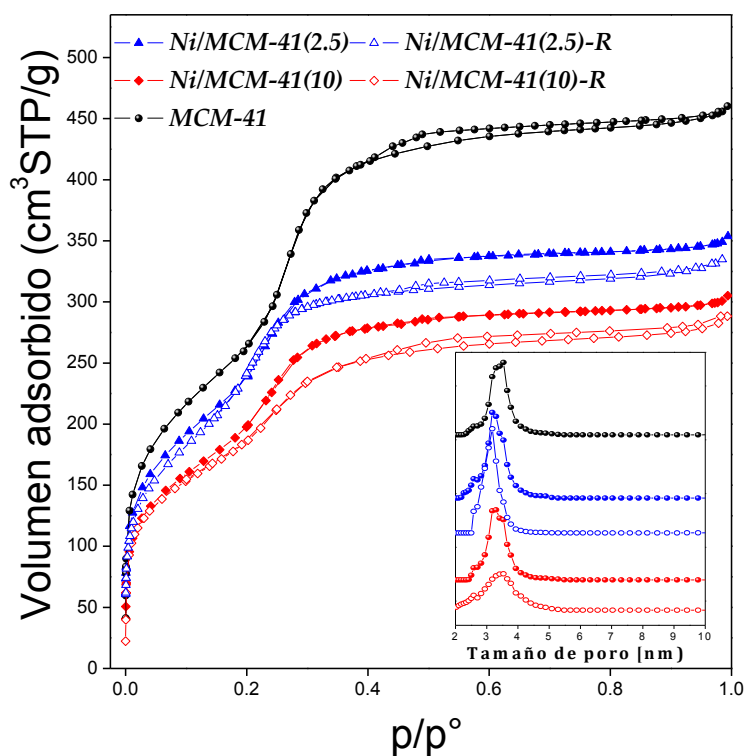
Los patrones de DRX a bajo ángulo de las muestras reducidas y sin reducir se presentan en la Figura 3.22.a. A modo comparativo se presenta el patrón de difracción de la muestra MCM-41 pura. Todos los patrones muestran un pico principal (100) y dos reflexiones débiles atribuidas a los planos (110) y (200), que son típicos de estructuras MCM-41 altamente ordenadas. Estos resultados indican que la estructura se conservó después del tratamiento de reducción.



**Figura 3.22.** Patrones de difracción a bajo ángulo (a) y a alto ángulo (b) de los sólidos estudiados.

La Figura 3.22.b muestra los patrones de DRX a alto ángulo de las muestras en estudio. Las muestras no reducidas exhiben los picos correspondientes a los planos de difracción del óxido de níquel NiO [27]. Luego del proceso de reducción, estos picos de difracción atribuibles a óxido de níquel cristalino desaparecen y picos de difracción más estrechos de alta intensidad aparecen a 44,4 y 51,7°, correspondientes a níquel metálico (Ni<sup>0</sup>). Esto indica la reducción del NiO a Ni<sup>0</sup> [50]. Sin embargo, es importante tener en cuenta que para ambas muestras reducidas, la presencia de clústers o nanopartículas de NiO de tamaños muy pequeños (no detectable por XRD) no se puede descartar.

Las isothermas de las muestras Ni/MCM-41(2.5)-R y Ni/MCM-41(10)-R se muestran en la Figura 3.23, las cuales son muy similares a las isothermas de las muestras no reducidas. Estas isothermas son características de materiales mesoporosos, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, lo cual fue confirmado también por DRX. Una ligera disminución en la cantidad adsorbida (y por consiguiente en la S<sub>BET</sub>) podría sugerir cierto grado de agregación de las partículas de Ni debido a la reducción. Sin embargo, la forma de las isothermas de estas muestras indica que la estructura ordenada de poros de las muestras no reducidas se mantiene luego del tratamiento reductor.



**Figura 3.23.** Isothermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de las muestras reducidas y sin reducir y distribución de tamaño de poro (inset).

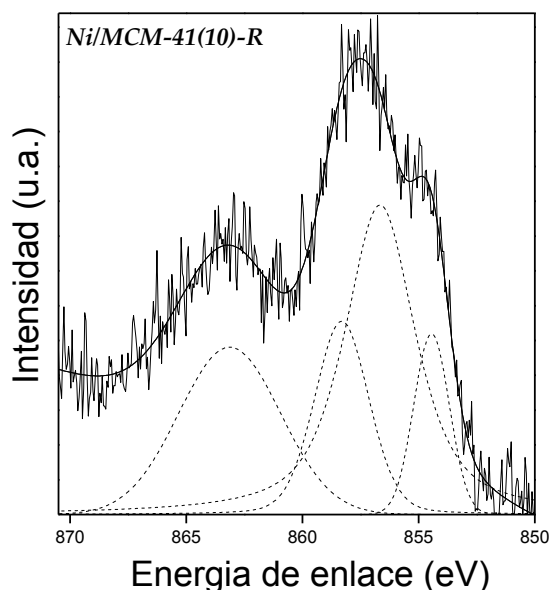
En la tabla 3.5 se presentan las propiedades texturales de las muestras reducidas y sin reducir, a fin de comparar los valores de  $S_{\text{BET}}$  y volumen de poro. Es posible afirmar que el tratamiento de reducción no afecta considerablemente las propiedades texturales del material.

**Tabla 3.5.** Propiedades texturales de las muestras estudiadas.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$a_0$ (nm)	$V_{\text{TP}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
MCM-41	940	4,16	0,70
Ni/MCM-41(2.5)	860	4,23	0,54
Ni/MCM-41(2.5)-R	837	3,95	0,46
Ni/MCM-41(10)	695	4,45	0,46
Ni/MCM-41(10)-R	650	3.99	0,41

### 3.5.2. Análisis químico.

El espectro del Ni 2p de las muestras reducidas se presenta en la Figura 3.24, el cual contiene las líneas de emisión del Ni 2p<sub>1/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub>. Este último pico, asignado al estado de oxidación del Ni<sup>2+</sup>, es deconvolucionado, donde se observan dos picos a 856 y 858 eV, correspondiente al NiO. Además, aparece una nueva señal a 854 eV debido a la existencia de níquel metálico [51], dando cuenta de la efectiva reducción de aquellas especies más fácilmente reducibles identificadas por el pico a bajas temperaturas en el análisis de RTP.



**Figura 3.24.** Espectro fotoelectrónico deconvolucionado de Ni 2p<sub>3/2</sub> de Ni/MCM-41(10)-R.



## Estudio de la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> en MMO: Ni/MCM-41.

Es importante tener en cuenta que la temperatura crítica del hidrógeno es muy baja (33 K) (ver Figura 1.4, Capítulo I), lo que influye en la adsorción de este gas a temperatura ambiente, haciendo que la cantidad adsorbida a esta temperatura sea muy baja (a 298 K,  $T/T_c = 9$ ) y mostrando usualmente un comportamiento lineal tipo isoterma de Henry [52]. Es por esto, que el estudio de la adsorción a 77 K resulta interesante a fin de apreciar diferencias en la adsorción de H<sub>2</sub> en materiales nanoporosos. Adicionalmente, a esta temperatura ( $T/T_c = 2,3$ ) se han encontrado valores de almacenamiento de H<sub>2</sub> aceptables y que eventualmente podrían ser empleados en sistemas de almacenamiento de H<sub>2</sub>, ya que los valores de almacenamiento a temperatura ambiente continúan siendo muy bajos en la actualidad.

Los estudios de adsorción de H<sub>2</sub> se llevaron a cabo en un equipo volumétrico Micromeritics, ASAP 2050, a 77 K hasta una presión de 10 bar; y en un equipo comercial de la empresa VTI, modelo HPVA-100 a temperatura ambiente y alta presión (hasta 40 bar). Previamente, los materiales se desgasaron a una temperatura de 250 °C durante 12 h bajo condiciones de vacío ( $5 \times 10^{-3}$  mmHg) (ver Capítulo II).

### 3.6. Estudios de la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> a bajas presiones y 77 K en Ni/MCM-41.

La Figura 3.25 muestra las isotermas de adsorción en exceso de hidrógeno a 77 K de los materiales Ni/MCM-41 y MCM-41 puro. Como se mencionó anteriormente, el hidrógeno es un gas supercrítico a la temperatura de interés y sigue un mecanismo de adsorción diferente en comparación con los gases en estado sub-crítico. Por lo general, las isotermas en exceso tienden a un máximo (punto de saturación), después de lo cual la cantidad en exceso tiende a disminuir [53-54]. Este máximo se produce en un punto donde la diferencia entre la densidad de la fase adsorbida y la fase adsorbida absoluta es máxima. Más allá de este punto, es decir, para presiones más altas, la diferencia entre estas dos cantidades se hace más pequeña y en consecuencia, disminuye la cantidad en exceso. La posición de este punto depende básicamente de la interacción adsorbato - adsorbente como también del estado termodinámico de la adsorción [55]. En las isotermas de adsorción de H<sub>2</sub> medidas de las muestras MCM-41, Ni/MCM-41(10) y Ni/MCM-41(15)

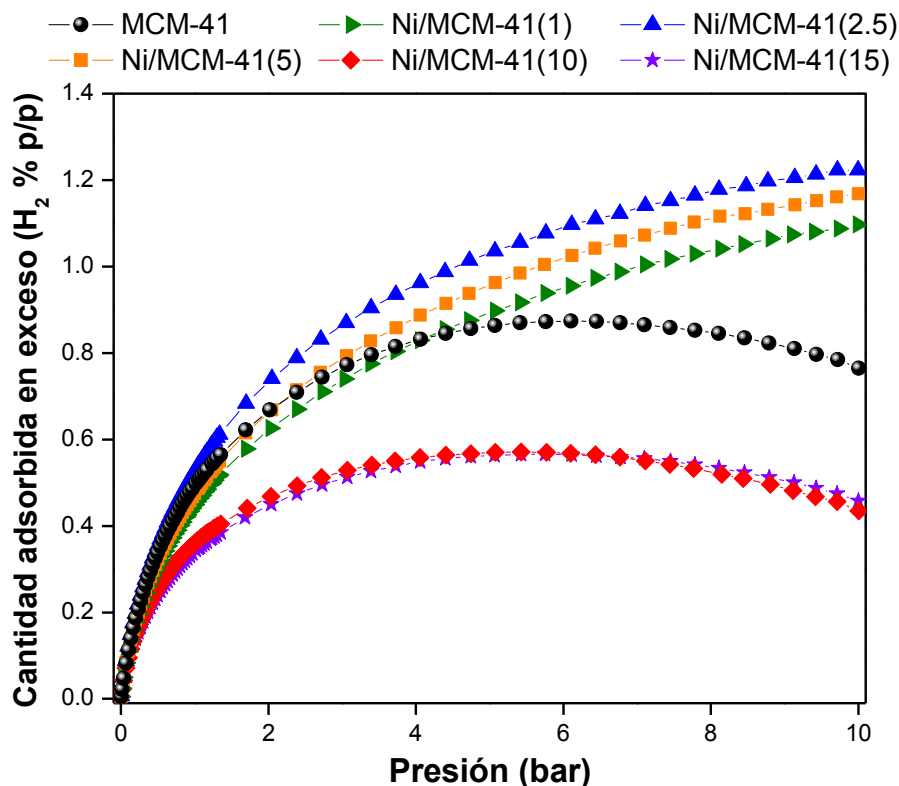


Figura 3.25. Isotermas de adsorción de  $H_2$  a 77 K y 10 bar.

se observa un incremento en la cantidad adsorbida en exceso hasta un punto máximo alrededor de 5 bar, a partir del cual disminuye. Estos materiales llegan muy rápido al punto de saturación de los sitios de adsorción disponibles, por lo que se puede considerar que los sitios de adsorción presentes son pocos y por lo tanto la capacidad de almacenamiento de estos materiales es menor. Este comportamiento no se observa para las muestras con baja carga de Ni. Luego, la muestra Ni/MCM-41(2.5) presenta la mayor capacidad de almacenamiento de  $H_2$  a 77 K, alcanzando un máximo de 1,23% p/p alrededor de 10 bar, seguido por la muestra Ni/MCM-41(5) con un máximo de 1,10 % p/p a la misma presión.

Es interesante observar que a bajas presiones (hasta 1 bar), las muestras modificadas con las cargas más altas de níquel presentan capacidades de almacenamiento de hidrógeno inferiores a la matriz pura MCM-41 (Figura 3.26). Probablemente, la presencia de grandes cantidades de diferentes especies de níquel en la estructura podría estar obstruyendo el acceso del hidrógeno hacia los canales mesoporosos. Por otro lado, la capacidad de almacenamiento de  $H_2$  ligeramente mayor observada para la muestra Ni/MCM-41(2.5) da cuenta de alguna interacción entre el  $H_2$  y

las especies de níquel finamente dispersas en la estructura. Esta interacción entre el níquel y el  $H_2$ , incluso a altas presiones, resultaría en un aumento de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de las muestras impregnadas con níquel con respecto a la MCM-41 pura, incluso para un contenido de níquel nominal de 5 % en peso. Por lo tanto, una baja carga de níquel en estos materiales MCM-41 tiene un efecto positivo sobre la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, probablemente debido a la alta dispersión de especies de Ni, lo cual promueve la presencia de sitios favorables al hidrógeno [56-57].

De acuerdo con la bibliografía, una transferencia de carga desde el metal a la superficie de soporte y una interacción dipolo inducido podrían tomar lugar para mantener juntos los átomos de Ni y las moléculas de  $H_2$  [56, 58-59]. En las muestras bajo estudio, especies de Ni aisladas (las cuales fueron inferidas a través de la adsorción de piridina seguida de FT-IR) podrían polarizar las moléculas de  $H_2$  en la superficie (sin transferencia de carga desde el  $H_2$  a los átomos de Ni) dando lugar a la interacción.

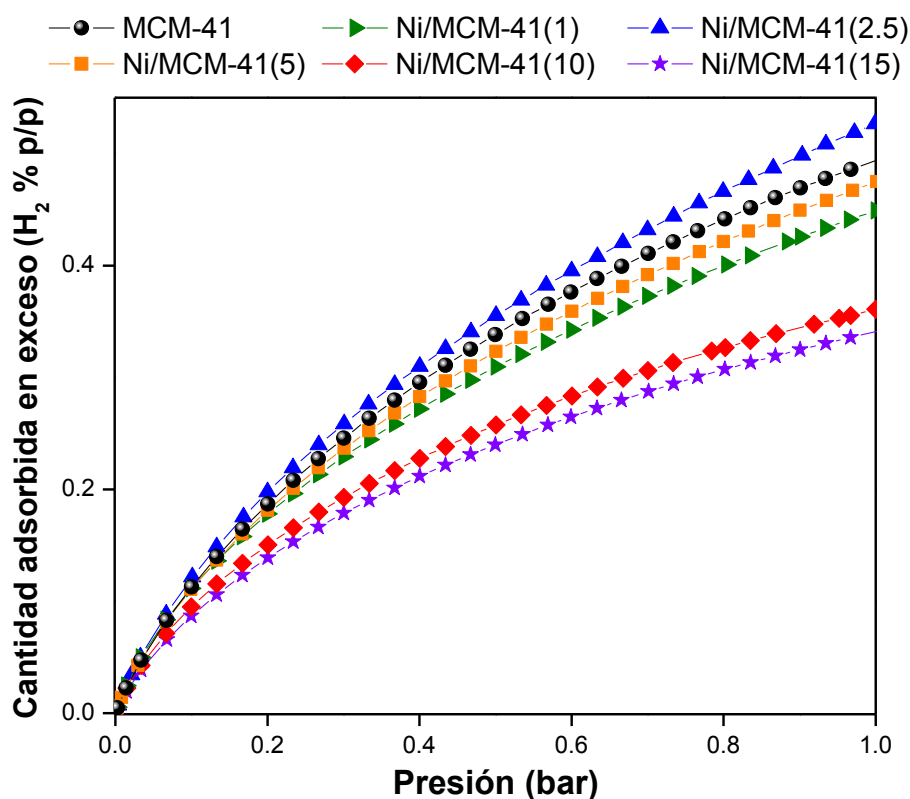


Figura 3.26. Isotermas de adsorción de  $H_2$  a 77 K y 1 bar.

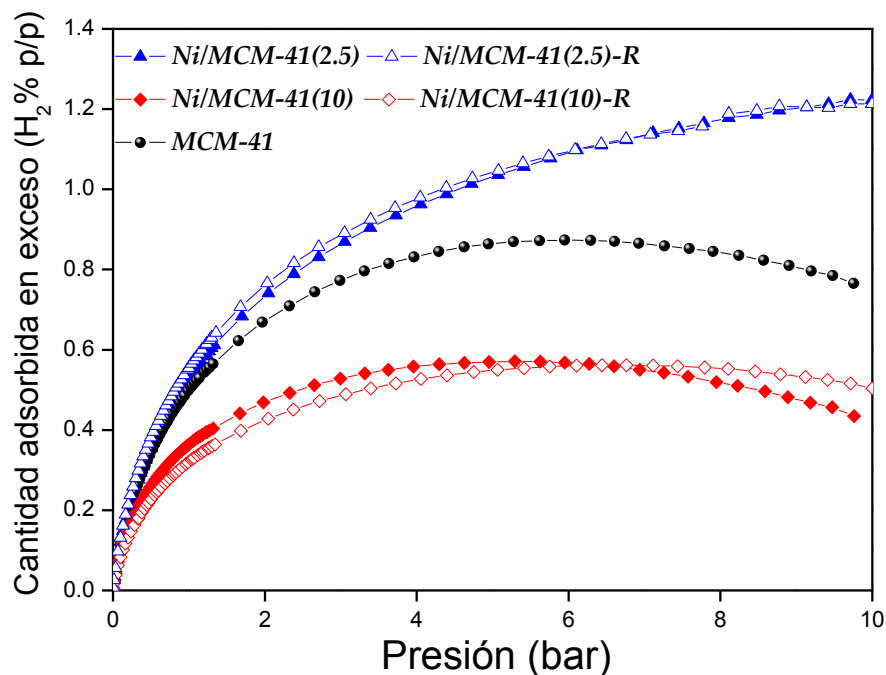
Por lo tanto, estas especies de Ni altamente dispersas podrían interactuar con el H<sub>2</sub> a 77 K a través de la formación de aductos Ni<sup>2+</sup>- H<sub>2</sub>, incrementando la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de los materiales mesoporosos MCM-41 [60-62].

Por otra parte, al aumentar la carga de níquel, se observa una disminución en la adsorción de hidrógeno. Este hecho podría ser debido, tanto al deterioro gradual de la estructura, evidenciado por DRX, como así también a la disminución de la superficie específica. Del mismo modo, es probable que la mayor formación de clústers o nanopartículas de NiO podrían estar evitando el acceso de hidrógeno hacia el interior de los canales. En concordancia con nuestros resultados Saha [63] y Zeilinski [64] han reportado que para carbones dopados con níquel, la adsorción de hidrógeno es máxima para bajos contenidos de metal y luego disminuye con el aumento de la carga de níquel en los carbones.

### **3.7. Influencia del proceso de reducción en la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> a bajas presiones y 77 K de los materiales Ni/MCM-41.**

Las muestras Ni/MCM-41(2.5) y Ni/MCM-41(10) fueron reducidas bajo flujo de H<sub>2</sub> con el objetivo de estudiar la contribución del níquel metálico a la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> de los materiales estudiados. Luego del tratamiento de reducción, las muestras Ni/MCM-41(2.5)-R y Ni/MCM-41(10)-R fueron evaluadas en la adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K. A fines comparativos, la Figura 3.27 representa las isotermas de adsorción de hidrógeno a 77 K y presiones de hasta 10 bar de las muestras Ni/MCM-41 no reducidas y reducidas. Se observa que el tratamiento de reducción no afecta la adsorción H<sub>2</sub> en estos materiales, sugiriendo que las especies de níquel implicadas en la adsorción de H<sub>2</sub> no son quizás reducibles en las condiciones utilizadas en el tratamiento reductor. Esta característica podría ser debido a que estas especies se encuentran altamente dispersadas y estabilizadas por la alta interacción entre ellas y la superficie del soporte. Así, la quimisorción de piridina seguida por espectroscopía IR para estas muestras, nos permitió confirmar la presencia de estas especies de Ni altamente dispersas, evidenciada por la formación de aductos de sitios de piridina-Lewis atribuidas a la interacción entre los orbitales moleculares no ocupados del Ni y la piridina. Por otra parte, el rol de estos sitios en la adsorción de H<sub>2</sub> fue evidenciada por los cálculos DFT (ver anexo), donde la mejora de la interacción de H<sub>2</sub> se observó para los átomos de Ni con baja coordinación. Este hecho ayuda a explicar el comportamiento mostrado por la muestra Ni/MCM-41(2.5) a 77 K, donde dichos sitios de Ni podrían interactuar fuertemente con las

moléculas de  $H_2$ , aumentando su adsorción. Además, un comportamiento similar ha sido reportado por Forster [65], donde demostró la existencia de sitios  $Ni^{2+}$  insaturados en zeolitas, como así también su efecto en la adsorción de hidrógeno en materiales VSB-1 y VSB-5.

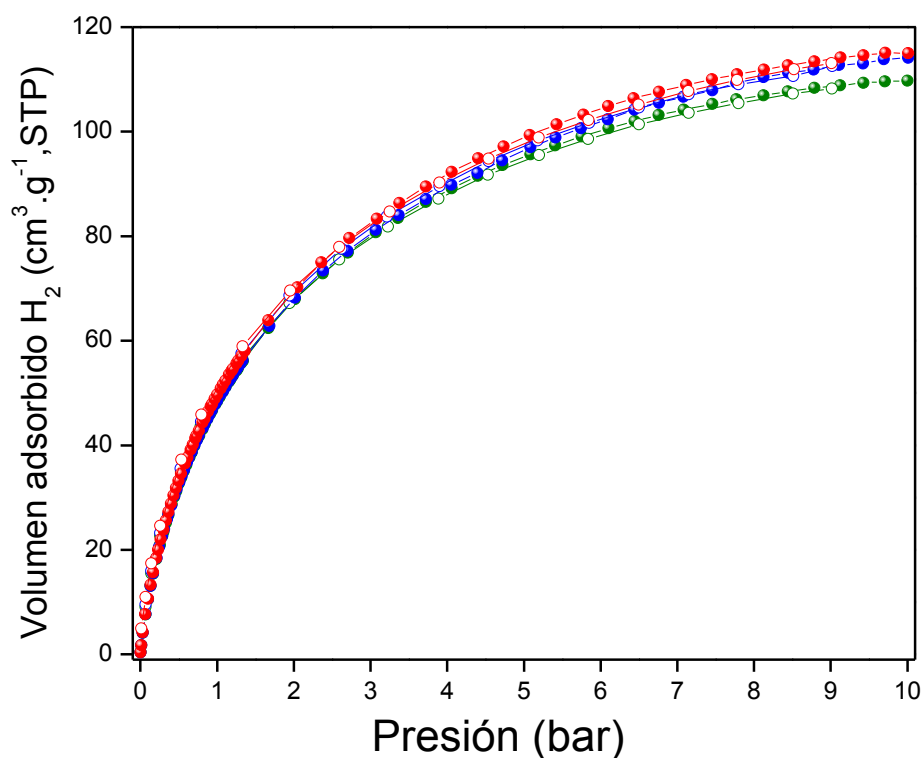


**Figura 3.27.** Isothermas de adsorción de  $H_2$  a 77 K y 10 bar.

Uno de los mecanismos propuestos para la adsorción de hidrógeno en condiciones supercríticas, que tiene en cuenta la no condensabilidad del hidrógeno a esas condiciones, sugiere que la fase adsorbida tiende a formarse en los alrededores de algunos sitios localizados en la superficie. De esta manera, la presencia de sitios insaturados de Ni podría beneficiar la adsorción de  $H_2$  en los alrededores, como indican los resultados de los cálculos DFT.

Por otra parte, como se explicó anteriormente, la muestra modificada con una mayor carga de níquel, Ni/MCM-41(10), presenta la menor capacidad de almacenamiento de hidrógeno a 77 K, incluso después del tratamiento de reducción. Estos resultados sugieren que esta carga de níquel no favorece la adsorción de  $H_2$  a 77 K, debido a la formación de partículas NiO de mayor tamaño, lo cual disminuye el número de sitios de Ni de baja coordinación. Además, estas especies de NiO pueden causar el bloqueo de los poros y la consiguiente disminución de la  $S_{BET}$  y el volumen de poro de la muestra, disminuyendo la capacidad de adsorción de  $H_2$  a 77 K.

Sucesivos ciclos de adsorción - desorción de  $H_2$  a 77 K y 10 bar de una muestra Ni/MCM-41 se presentan en la Figura 3.28. No se observa ningún cambio en la forma de la isoterma de adsorción - desorción después de varios ciclos, indicando que el hidrógeno se almacena de forma reversible en estos materiales mesoporosos. En efecto, cada etapa de adsorción se ha obtenido de forma independiente de la anterior después del proceso de desgasado de la muestra en vacío.



**Figura 3.28.** Ciclos de adsorción - desorción de  $H_2$  a 77 K y 10 bar de una muestra Ni/MCM-41.

### 3.8. Estudios de la capacidad de almacenamiento de $H_2$ a altas presiones y temperatura ambiente en Ni/MCM-41 y Ni/ MCM-41-R.

Las mediciones de la adsorción de hidrógeno en exceso a 293 K y hasta 40 bar se presentan en la Figura 3.29. Se puede observar que bajo estas condiciones, las muestras no reducidas Ni/MCM-41 almacenan menos  $H_2$  que el sólido puro MCM-41, a diferencia del comportamiento mostrado a 77 K. El hecho de que las muestras Ni/MCM-41 no reducidas almacenan menos  $H_2$  a estas condiciones podría ser atribuido a un efecto entrópico debido al aumento de la temperatura

del sistema. Bajo estas condiciones, el aumento en la adsorción de H<sub>2</sub> en el entorno de los sitios de Ni de baja coordinación, no se vería favorecido debido a la alta movilidad de las moléculas de H<sub>2</sub> a esta temperatura, lo cual explica el comportamiento de las isothermas a 77 K. En este caso, el S<sub>BET</sub> sería el factor determinante para el almacenamiento de H<sub>2</sub>, que explica por qué el orden de almacenamiento de H<sub>2</sub> está directamente relacionada con la S<sub>BET</sub>, MCM-41 > Ni/MCM-41(2.5) > Ni/MCM-41(10), para las muestras no reducidas.

Las muestras reducidas Ni/MCM-41-R muestran un importante aumento de la capacidad de almacenamiento H<sub>2</sub>, lo que indica la aparición de un nuevo mecanismo que favorece el almacenamiento de H<sub>2</sub> a 293 K en las muestras que contienen Ni en su fase metálica, el cual no está presente a 77 K. Como se ha mencionado antes, en estas condiciones, la posibilidad de un efecto spillover ha sido sugerida. Sin embargo, este fenómeno no se ha demostrado todavía en muestras con metales sobre soportes no reducibles, tales como sílice [66]. Además, los cálculos DFT mostraron que esta ruta es energéticamente desfavorable para el sistema Ni/SiO<sub>2</sub> [67].

Por otro lado, la isoterma de adsorción de la muestra Ni/MCM-41(2.5)-R presenta un comportamiento particular con un fuerte aumento a presiones cercanas a 10 bar y una meseta superior a 25 bar, a pesar de que las isothermas para este tipo de materiales y en estas condiciones, por lo general siguen una tendencia lineal.

Con el fin de explicar el comportamiento observado, es posible considerar la formación de hidruro sobre metales, donde el paso inicial implica la formación de una solución sólida (fase  $\alpha$ ) y la cantidad de hidrógeno absorbida es proporcional a la presión de hidrógeno (Ley de Sievert). Entonces, cuando se ha completado la formación de la fase  $\alpha$ , se forma una segunda fase (fase  $\beta$ ) debido a la migración de hidrógeno desde la superficie exterior a la superficie interior de la partícula. Luego, aparece una meseta cuando se ha completado la formación de la fase  $\beta$  [68]. Considerando que la formación de una fase  $\beta$ -hidruro ha sido reportada para el níquel [69], y que el tamaño de partícula afecta a la cinética y la entalpía de formación del hidruro [70-72], es posible sugerir un mecanismo de formación de hidruro en nanopartículas de Ni altamente dispersas sobre la muestra Ni/MCM-41(2.5)-R. Como ha sido discutido previamente, el sólido MCM-41 es un soporte que favorece la estabilización de las nanopartículas de níquel (debido a su alta superficie y sus propiedades químicas), cuyo tamaño podría favorecer la formación de la fase  $\beta$ -hidruro en las condiciones de adsorción de la isoterma de la muestra Ni/MCM-41(2.5)-R.

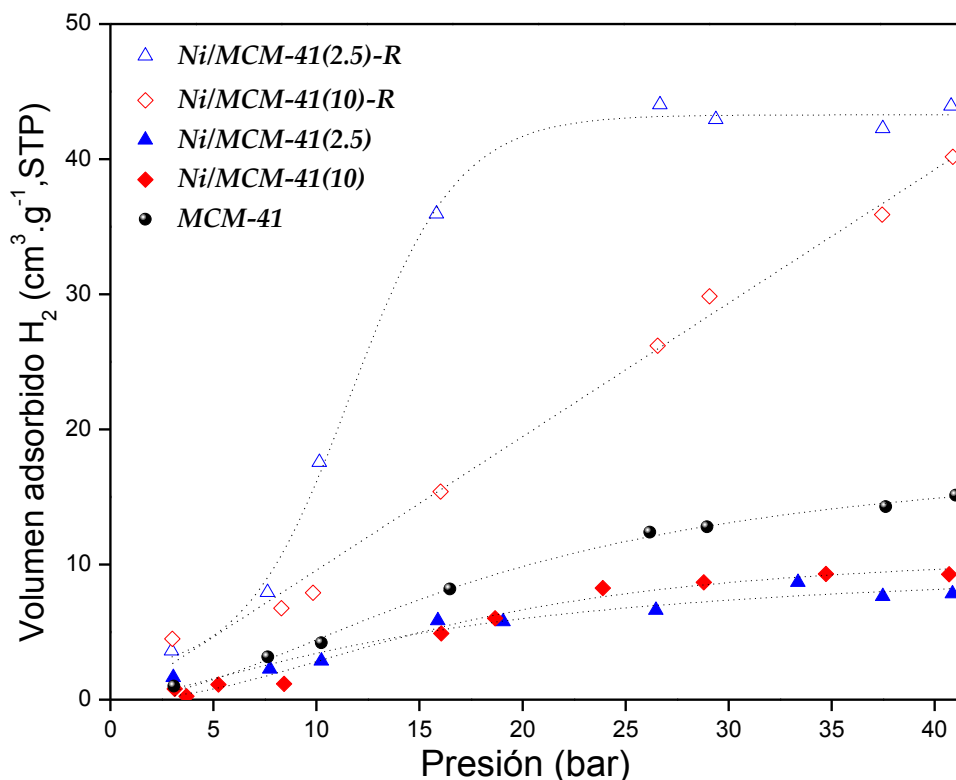


Figura 3.29. Isotermas de adsorción de H<sub>2</sub> a 293 K y 40 bar.

Luego, la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la muestra Ni/MCM-41(2.5)-R en comparación con la muestra Ni/MCM-41(10)-R, se puede atribuir a la presencia de nanopartículas de níquel finamente dispersas. Además, el aumento de tamaño de las especies de níquel sobre la muestra Ni/MCM-41(10)-R podría estar obstruyendo el acceso de hidrógeno hacia el interior de los canales. Como se mencionó anteriormente, hay varios informes en la literatura que indican que la adsorción de hidrógeno es máxima a bajas cargas de metal y luego disminuye con el aumento de la carga del mismo sobre el soporte [73-74].

### 3.9. Conclusiones Parciales

En este capítulo se presentó la síntesis del material mesoporoso de sílice MCM-41, para ser utilizado como soporte. Este material fue caracterizado textural y estructuralmente, obteniendo características similares a las reportadas en la bibliografía.



Se evaluó el método de impregnación húmeda con diferentes cargas de níquel para la incorporación de níquel en el soporte MCM-41.

Los sólidos Ni/MCM-41 obtenidos por el método de impregnación húmeda presentaron alto ordenamiento estructural. Las imágenes de TEM de estos materiales, en concordancia con los resultados de DRX e isothermas de  $N_2$ , confirmaron la presencia de un arreglo hexagonal altamente ordenado de canales unidireccionales, incluso para el material modificado con las mayores cargas de níquel. Se evidenció que estos materiales Ni/MCM-41 permiten hasta una carga de níquel real de  $\sim 10\%$  p/p sin colapsar; así como que el proceso de reducción no afecta las propiedades texturales de los materiales Ni/MCM-41. Adicionalmente, del análisis conjunto de los resultados de UV-Vis, RTP y XPS pudo inferirse la presencia de diferentes especies de níquel como clústers o nanopartículas con diferentes tamaños e interacción con la matriz. La cantidad de estas especies como así también la presencia de grandes partículas, probablemente con baja interacción con la matriz mesoporosa, se incrementa al aumentar la carga de metal. Estas partículas de mayor tamaño bloquean el acceso a los canales, imposibilitando que la molécula de hidrógeno pueda difundir dentro de la matriz de sílice e interactuar con las especies metálicas en el interior de los poros. Además, se pudo confirmar la presencia de especies de Ni altamente dispersadas a juzgar por la formación de aductos de sitios piridina-Lewis atribuidos a la interacción entre los orbitales moleculares no ocupados del Ni y la molécula de piridina.

Por otra parte, en el estudio para el almacenamiento de  $H_2$ , se encontró que la baja carga de níquel favorece la adsorción de hidrógeno a 77 K. Este comportamiento se correlacionó con la presencia de las especies de  $Ni^{2+}$  altamente dispersas en la estructura mesoporosa de estos materiales. Además, se demostró la reversibilidad en el proceso de adsorción a 77 K sobre estos materiales.

La comparación del comportamiento de los materiales Ni/MCM-41 en la adsorción de  $H_2$  a 77 y 293 K, indica diferentes mecanismos de adsorción a estas temperaturas. A 77 K, se observó que el tratamiento de reducción no afecta la adsorción  $H_2$  en estos materiales, sugiriendo que las especies de níquel obtenidas luego del proceso de reducción, no son las implicadas en la adsorción de  $H_2$ . En tanto, una baja carga de níquel en los materiales Ni/MCM-41 sin reducir tiene un efecto positivo sobre la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, probablemente debido a la alta dispersión de especies de Ni, lo cual promueve la presencia de sitios favorables al hidrógeno. Estos sitios insaturados de Ni (evidenciados por los cálculos de DFT, ver anexo) son determinantes para

el mejoramiento de la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> bajo estas condiciones. Los sucesivos ciclos de adsorción - desorción de H<sub>2</sub> indicaron que el hidrógeno se almacena de forma reversible en estos materiales mesoporosos. Además, se comprobó que el aumento de la carga de níquel es el soporte MCM-41 conlleva a una disminución en la adsorción de hidrógeno. Este hecho es consecuencia de la disminución de la superficie específica debido a la pérdida de la regularidad estructural. Asimismo, es probable que la mayor formación de clústers o nanopartículas de NiO podrían estar evitando el acceso de hidrógeno hacia el interior de los canales.

Los métodos computacionales (DFT) se utilizaron con el fin de interpretar los resultados y contribuir a la comprensión de la adsorción de hidrógeno sobre materiales Ni/MCM-41. Los cálculos de DFT (ver anexo) indicaron la fuerte interacción entre el hidrógeno y las especies de níquel insaturadas.

A 293 K, las muestras reducidas Ni/MCM-41-R presentan las mayores capacidades de almacenamiento de hidrógeno a altas presiones. Los cálculos de DFT descartaron la posibilidad de un efecto spillover, como posible mecanismo de almacenamiento en estos materiales. Por lo cual, se consideró la posible formación de hidruro de níquel en nanopartículas de Ni altamente dispersas sobre la muestra Ni/MCM-41(2.5)-R. Nuevamente, la muestra Ni/MCM-41(10)-R presentó una menor adsorción de H<sub>2</sub> en estas condiciones, probablemente debido al aumento de tamaño de las especies de níquel que podría estar obstruyendo el acceso de hidrógeno hacia el interior de los canales.

Por lo tanto, la alta dispersión de níquel en el soporte es importante en la interacción con el hidrógeno, para mejorar el almacenamiento de este gas. En este contexto la estructura MCM-41 puede ser considerada un buen soporte para ser modificado con bajas cargas de níquel, alcanzando una buena dispersión de las especies activas. De esta manera, propiedades únicas, que no se dan en los soportes puros, pueden ser observadas en este tipo de estructura.

## Referencias

[1] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.

- [2] A. Corma. Chem. Rev. 97 (1997) 2373-2419.
- [3] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck. Nature 359 (1992) 710-712.
- [4] P. Behrens, A. Glaue, C. Haggemüller, G. Schechner. Solid State Ionics 101-103 (1997) 255-260.
- [5] J. Vartuli, K. Schmidt, C. Kresge, W. Roth, M. Leonowicz, S. McCullen, S. Hellring, J. Beck, J. Schlenker, D. Olson, E. Sheppard. Chem Mater. 6 (1994) 2317-2326.
- [6] C. Chen, S. Burkett, H. Li, M. Davis. Micropor. Mater. 2 (1993) 27-29.
- [7] W. Kolodziejski, A. Corma, M. Navarro, J. Pérez Pariente. Solid State Nucl. Magn. Reson. 2 (1993) 253-259.
- [8] P. Tanev, M. Chibwe, T. Pinnavaia. Nature 368 (1994) 321-323.
- [9] C. Wu, T. Bein. Science 264 (1994) 1757-1759.
- [10] K. Moller, T. Bein. Chem. Mater. 10 (1998) 2950-2963.
- [11] C. Wu, T. Bein. Chem. Mater. 6 (1994) 1109-1112.
- [12] A. Taguchi, F. Schüth. Micropor. Mesopor. Mater. 77 (2005) 1-45.
- [13] V. Elías, M. Crivello, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer. J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 1269-1273.
- [14] C. Chen, H. Li, M. E. Davis. Microporous Mater. 2 (1993) 17-26.
- [15] A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch. Micropor. Mesopor. Mat. 44-45 (2001) 697-707.
- [16] D.H. Everett. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units- Appendix II. Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part I. (1971) (IUPAC).
- [17] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications. Academic Press, New York, 1999.
- [18] M. Thommes. Chem-Ing-Tech 82 (2010) 1059-1073.
- [19] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark. Langmuir 18 (2002) 1550-1560.
- [20] A. Chenite, Y. Le Page. Chem. Mater. 7 (1995), 1015-1019.
- [21] E. G. Vaschetto, G. A. Pecchi, S. G. Casuscelli, G. A. Eimer. Micropor. Mesopor. Mater. 200 (2014) 110-116.
- [22] P. I. Ravikovitch, D. Wei, W.T. Chueh, G. L. Haller, A. V. Neimark. J Phys Chem B 101 (1997) 3671-3679.
- [23] P. J. M. Carrott, K. S. W. Sing. Stud. Surf. Sci. Catal. 39 (1988) 77-87.

- [24] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 187-188 (2001) 11-21.
- [25] P. M. Carraro, V. R. Elías, A. A. García Blanco, K. Sapag, S. Moreno, M. I. Oliva, G. A. Eimer. *Micropor. Mesopor. Mater.* 191 (2014) 103-111.
- [26] Y. Do, J. Kim, J. Park, S. Park, S. Hong, C. Suh, G. Lee. *Catal. Today* 101 (2005) 299-305.
- [27] D. Lensveld, J. Gerbrand Mesu, A. Dillen, K. Jong. *Micropor. Mesopor. Mater.* 401-407 (2001) 44-45.
- [28] International Centre for Diffraction Data, JCPDS Nº 78-0429. <http://www.icdd.com>
- [29] J. Bengoa, M. Cagnoli, N. Gallegos, A. Alvarez, L. Mogni, M. Moreno, S. Marchetti. *Micropor. Mesopor. Mater.* 84 (2005) 153-160.
- [30] V. Elías, E. Sabre, E. Winkler, M. Satuf, E. Rodriguez-Castellón, S. Casuscelli, G. Eimer. *Micropor. Mesopor. Mater.* 163 (2012) 85-95.
- [31] W. Wang, M. Song, Z. Zhang, M. Richardson. *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 2180-2186.
- [32] S. Shen, J. Chen, R. T. Koodali, Y. Hu, Q. Xiao, J. Zhou, X. Wang, L. Guo. *Appl. Catal. B Environ.* 150-151 (2014) 138-146.
- [33] J. W. E. Coenen. *Appl. Catal.* 75 (1991) 193-223.
- [34] T. Lehmann, T. Wolff, C. Hamel, P. Veit, B. Garke, A. Seidel-Morgenstern. *Micropor. Mesopor. Mater.* 151 (2012) 113-125.
- [35] A. Ungureanu, B. Dragoi, A. Chiriac, C. Ciotonea, D. Duprez, A.S. Mamede, E. Dumitriu. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 3010-3025.
- [36] A. Tirsoaga, D. Visinescu, B. Jurca, A. Ianculescu, O. Carp. *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 6397-6408.
- [37] V. Volkov, Z. Wang, B. Zou. *J. Phys. Chem. Lett.* 337 (2001) 117-124.
- [38] K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, D. Klissurski, P. Stefanov, N. Abadjieva, E. Vassileva, L. Mintchev. *J. Catal.* 185 (1999) 314.
- [39] J. Escobar, J. De Los Reyes, T. Viveros. *Appl. Catal. A* 253 (2003) 151-163.
- [40] D. Liu, R. Lau, A. Borgna, Y. Yang. *Appl. Catal. A Gen.* 358 (2009) 110-118.
- [41] C. Wu, L. Wang, P.T. Williams, J. Shi, J. Huang. *Appl. Catal. B Environ.* 108-109 (2011) 6-13.
- [42] E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, G. Kordas. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 12499-12505.
- [43] G. Eimer, S. Casuscelli, G. Ghione, M. Crivello, E. Herrero. *Appl. Catal. A* 298 (2006) 232-242.
- [44] M. Boccuti, K. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 48 (1989) 133-144.

- [45] C. Chanquía, L. Andrini, J. Fernández, M. Crivello, F. Requejo, E. Herrero, G. Eimer. *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 12221-12229.
- [46] V. Elías, M. Crivello, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2008) 9076-9082.
- [47] E. Vaschetto, G. Monti, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer. *Appl. Catal. A* 453 (2013) 391-402.
- [48] G. Eimer, S. Casuscelli, C. Chanquía, V. Elías, M. Crivello, E. Herrero. *Catal. Today* 133-135 (2008) 639-646.
- [49] B. Chakraborty, B. Viswanathan. *Catal. Today* 49 (1999) 253-260.
- [50] H. Arbag, S. Yasyerli, N. Yasyerli, G. Dogu. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 2296-2304.
- [51] D. Eliche-Quesada, J. Merida-Robles, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez- Castellón, A. Jimenez-Lopez. *Langmuir* 19 (2003) 4985-4991.
- [52] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. *Adsorption by powders and porous solids*. London: Academic Press; 1999.
- [53] J. Moellmer, A. Moeller, F. Dreisbach, R. Glaeser, R. Staudt. *Micropor. Mesopor. Mater.* 138 (2011) 140-148.
- [54] S. Sircar. *AIChE J.* 47 (5) (2001) 1169-1176.
- [55] M. Bastos-Neto, C. Patzschke, M. Lange, J. Mollmer, A. Moller, S. Fichtner, C. Schrage, D. Lassig, J. Lincke, R. Staudt, H. Krautscheid, R. Glaser. *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8294-8303.
- [56] S. Park, S. Lee. *J. Colloid Interface Sci.* 346 (2010) 194-198.
- [57] C. Wu, Q. Gao, J. Hu, Z. Chen, W. Shi. *Micropor. Mesopor. Mater.* 117 (2009) 165-169.
- [58] G. E. Froudakis. *Nano Lett.* 1 (2001) 531-533.
- [59] K. R. S. Chandrakumar, S. K. Ghosh. *Nano Lett.* 8 (2008) 13-19.
- [60] M. Hirscher, B. Panella, B. Schmitz. *Micropor. Mesopor. Mater.* 129 (2010) 335-339.
- [61] E. Poirier, A. Dailly. *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 420-425.
- [62] K. Prasanth, M. Raj, H. Bajaj, T. Kim, R. Jasra. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 2351-2360.
- [63] D. Saha, S. Deng. *Langmuir* 25 (2009) 12550-12560.
- [64] M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1024-1032.
- [65] P. M. Forster, J. Eckert, B. D. Heiken, J. B. Parise, J. W. Yoon, S. H. Jhung, J. Chang. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 16846-16850.

- [66] R. Prins. *Chem. Rev.* 112 (2012) 2714-2738.
- [67] 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.
- [68] A. Anani, A. Visintin, K. Petrov, S. Srinivasan, J. J. Reilly, J. R. Johnson. *J. Power Sources* 47 (1994) 261-275.
- [69] W. Palczewska. *Adv. Catal.* 24 (1975) 245-291.
- [70] V. Berube, G. Chen, M.S. Dresselhaus. *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4122-4131.
- [71] L. Zaluski, A. Zaluska, J. Strom-Olsen. *J. Alloys Compd.* 253-254 (1997) 70-79.
- [72] C. Langhammer, V.P. Zhdanov, I. Zoric, B. Kasemo. *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 2-5.
- [73] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D.J. Siegel. *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 656-675.
- [74] S. Bakker. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 6784-6793.

# Capítulo IV



# Materiales Mesoporosos Ordenados (MMO) de Sílice MCM-41: modificación por incorporación directa del metal.

## RESUMEN

*En este capítulo se describe el método de síntesis para la obtención de materiales mesoporosos ordenados (MMO) de sílice tipo MCM-41 modificados con níquel por el método de incorporación directa seguido de tratamiento hidrotérmico. Se evaluaron diferentes variables de síntesis como la relación mola Si/Ni y tiempo de tratamiento hidrotérmico, con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas para obtener el material deseado. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas y evaluados en la adsorción de hidrógeno, correlacionando las propiedades texturales de los mismos.*

## Introducción

Como se mencionó en capítulos anteriores, la preparación de materiales nanoestructurados se ha convertido en un área de investigación de gran interés, debido a que estos materiales tienen aplicaciones en catálisis, electrónica, medicina, entre otros. Los materiales mesoporosos ordenados (MMO) han jugado un rol muy importante en la tecnología moderna debido a sus diversas aplicaciones desempeñándose como soportes catalíticos y adsorbentes, particularmente en reacciones que involucran moléculas grandes. En particular, materiales mesoporosos de sílice han atraído una gran atención en la ciencia de materiales debido a sus propiedades texturales y morfológicas [1-3]. Como consecuencia, estas estructuras de sílice permiten el acceso a moléculas de gran tamaño y presentan mejores actividades catalíticas y capacidades de adsorción en comparación con los materiales microporosos. Además de la optimización de la síntesis del sólido MCM-41 y la búsqueda de nuevas arquitecturas en sólidos relacionados, la comunidad científica y tecnológica viene realizando un esfuerzo importante en desarrollar materiales con funcionalidades



bien definidas. Una vez que la forma y el tamaño de poro son controlados, los trabajos se centran en adicionar funciones a la superficie interna de los materiales manteniendo la estructura, por lo cual adquieren propiedades específicas en función del heteroátomo incorporado. Este método consiste en usar las interacciones deseadas, durante la formación in situ de los materiales de sílice funcionalizados, para asegurarse de que la funcionalidad química se incorpora en las paredes de la sílice y no en su superficie. De esta forma, se limita la movilidad de los centros activos y, en consecuencia, se puede limitar la lixiviación y/o la aglomeración de las partículas metálicas.

En este capítulo se evalúa esta metodología para obtener una serie de materiales mesoporosos MCM-41 modificados con níquel, para su posterior evaluación como adsorbentes de hidrógeno. Los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 modificados con níquel serán denominados como Ni(x)y, donde “x” es la relación molar Si/Ni e “y” es el tiempo de tratamiento hidrotérmico.

## **Síntesis y caracterización de MMO de sílice: Ni(x)y.**

### **4.1. Metodología de obtención de materiales Ni(x)y por síntesis hidrotérmica: incorporación directa del metal.**

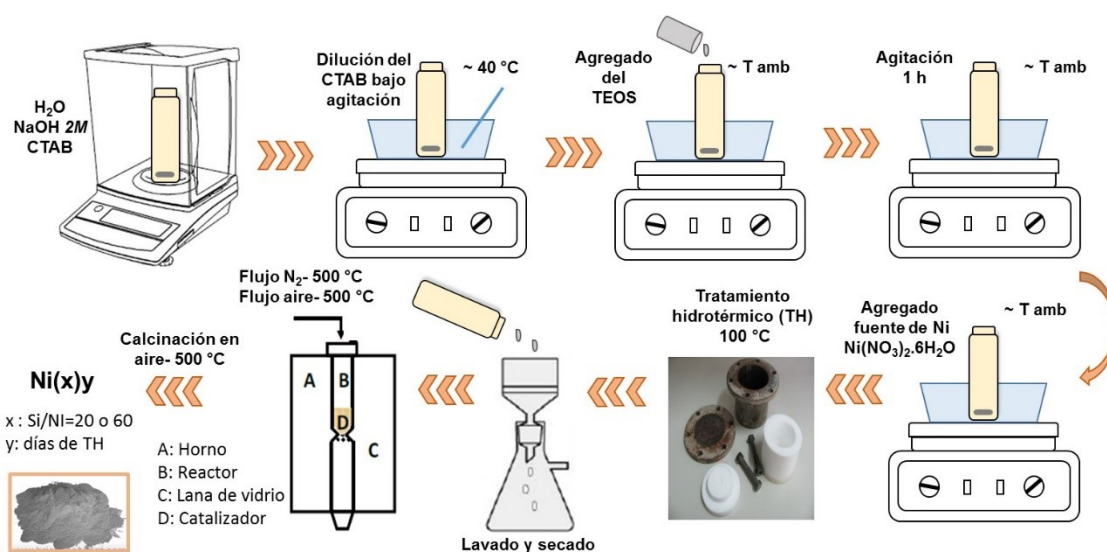
Los materiales mesoporosos se modificaron con Ni por el método de incorporación directa del metal seguido de tratamiento hidrotérmico (TH), variando el tiempo de envejecimiento y la relación molar Si/Ni [8]. A continuación se esquematiza el proceso de síntesis para ambas relaciones Si/Ni = 20 y 60 (Figura 4.1).

Se utilizaron los siguientes reactivos: como agente plantilla bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB, Merck 99 %), tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich 98 %) como precursor de silicio, como solvente del surfactante y para la reacción de hidrólisis se utilizó agua (H<sub>2</sub>O), para hidrolizar y ajustar el pH se utilizó un hidróxido inorgánico (hidróxido de sodio 2M) y nitrato de níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Merck pro análisis) como fuente de metal. Se sintetizaron materiales con dos relaciones molares Si/Ni = 20 y 60, donde esta última corresponde a una menor cantidad de Ni.

En primer lugar se pesó la cantidad necesaria de agua y se adicionó la solución de hidróxido de sodio 2M, para ajustar el pH. A continuación se agregó el CTAB, y se disolvió por calentamiento a 40 °C aproximadamente. Luego se le incorporó la fuente de silicio (TEOS) y se mantuvo bajo

agitación por 1 h. Por último se adicionó la fuente de metal de acuerdo a cada relación molar y la mezcla se agitó por 7 h a temperatura ambiente. La composición molar del gel de partida fue la siguiente: Si/Ni = 60 o 20, OH/Si = 0,5, surfactante/Si = 0,12, H<sub>2</sub>O/Si = 120. El gel resultante se colocó en un reactor recubierto con teflón bajo presión autógena a 100 °C por 0, 1, 3, 5 y 7 días (0 corresponde al material sin tratamiento hidrotérmico).

El sólido resultante extraído del autoclave se filtró, lavó con agua destilada hasta alcanzar pH 7 y secó a 60 °C en estufa durante 12 h. Finalmente, el agente plantilla se evacuó de las muestras mediante calentamiento (2 °C/min) bajo flujo de N<sub>2</sub> (5 mL/min) hasta 500 °C durante 6 h y posterior calcinación a 500 °C durante 6 h bajo flujo de aire (5 mL/min).



**Figura 4.1.** Esquema de la síntesis del método de incorporación directa con tiempos de tratamiento hidrotérmico.

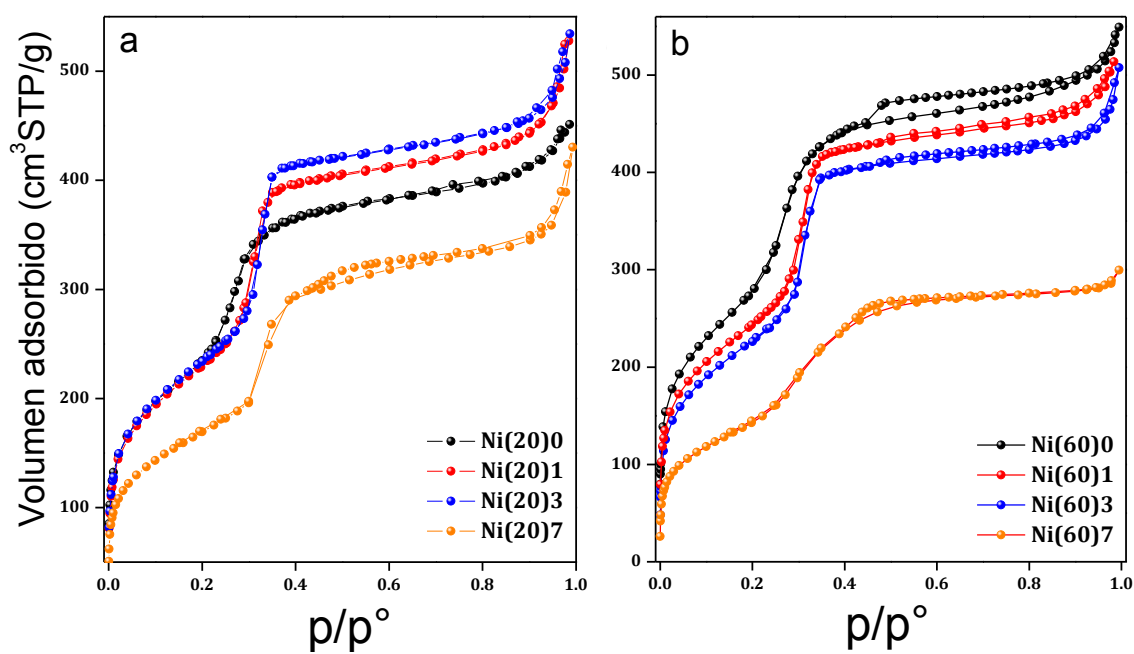
## 4.2. Caracterización multitécnica de los materiales Ni(x)y.

### 4.2.1. Análisis textural y estructural.

Los materiales sintetizados con relación molar Si/Ni = 20 y 60 se caracterizaron mediante adsorción - desorción de N<sub>2</sub> a 77 K con el fin de obtener información sobre la superficie específica, el volumen total de poros y el tamaño medio de poro. En la Figura 4.2.a y b se presentan las

isotermas de adsorción - desorción de  $N_2$  de los materiales bajo estudio y la distribución de tamaño de poro DTP, junto con el volumen acumulado de poro en la Figura 4.3.a y b.

Según la clasificación de la IUPAC, las isotermas de adsorción - desorción de  $N_2$  de las muestras analizadas son del tipo IV [9-10], típicas de materiales mesoporosos ordenados. Las mismas presentan una forma similar a la isoterma de la matriz sílicea pura MCM-41 (Figura 3.6), sugiriendo que se mantiene el ordenamiento típico de estos materiales y exhiben un escalón bien definido a valores de presión relativa entre 0,25 y 0,35, debido a la condensación capilar de  $N_2$  dentro de los mesoporos.



**Figura 4.2.** Isotermas de adsorción - desorción de  $N_2$  a 77 K para las relaciones Si/Ni (a) 20 y (b) 60.

En la Tabla 4.1 se recogen los valores de algunas de las propiedades de los sólidos sintetizados como el área específica ( $S_{BET}$ ), el diámetro de poro ( $D_p$ ) y el volumen de poro ( $V_p$ ). Todos los materiales presentan altas áreas específicas y gran volumen de poro, típico de materiales mesoporosos del tipo MCM-41.

Las isotermas de las muestras Ni(20)7 y Ni(60)7 presentan una importante disminución en la cantidad adsorbida, lo cual concuerda con la disminución del valor de área  $S_{BET}$ . Además, la mayor amplitud del intervalo de presiones parciales en el que se produce el llenado de los mesoporos

está dando cuenta de una amplia distribución de tamaño de poros, lo cual es también evidente en la DTP.

Es de destacar que la muestra Ni(60)O exhibe un pronunciado ciclo de histéresis de tipo H4, con una fuerte disminución de la rama de desorción a  $P/P^0 \approx 0,45-0,5$ , que podría relacionarse con la presencia de poroso interconectados y a un efecto de percolación, aunque la suave caída en la curva en estos valores de presión relativa, descartan la existencia de poros en forma de tintero (ink-bottle pore). Además, luego de días de tratamiento hidrotérmico, la forma del ciclo de histéresis cambia, dando cuenta que el tratamiento hidrotérmico permite la formación de poros más uniformes.

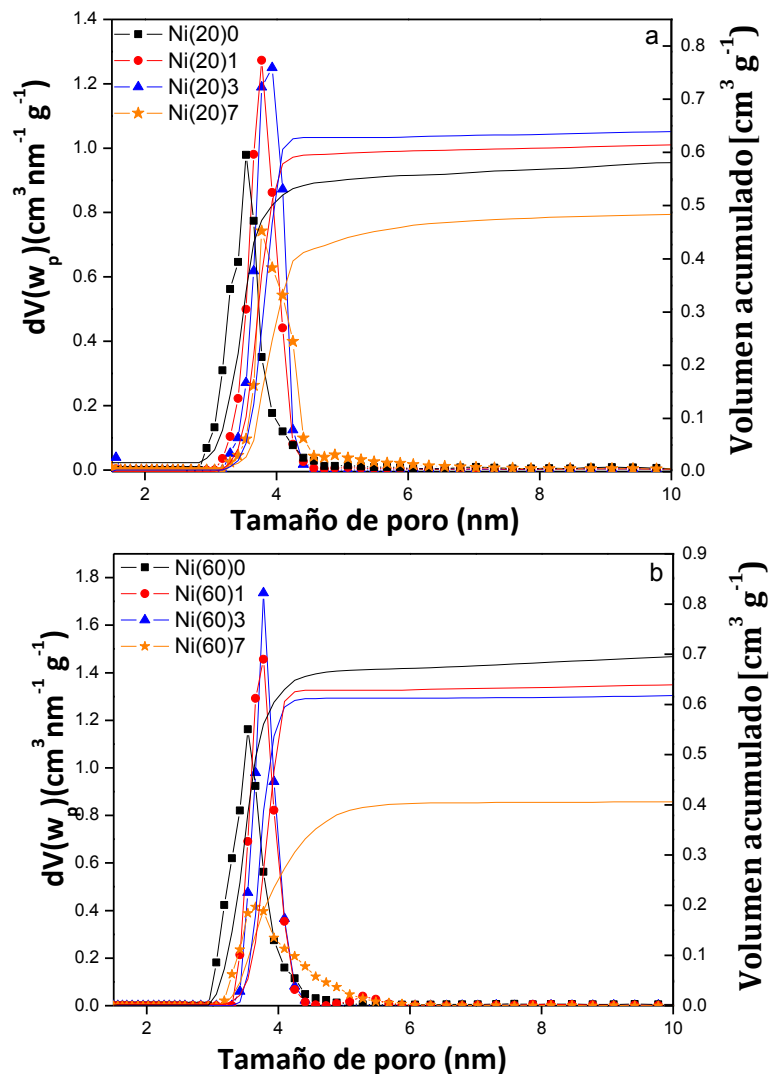
Por otro lado, las isotermas para las muestras con ambas relaciones Si/Ni presentan un comportamiento particular a altas presiones relativas. Se aprecia un salto a presiones relativas mayores a 0,9 lo cual se puede atribuir a defectos en la estructura y/o debido a la condensación capilar en mesoporos secundarios, que suelen ser poros intersticiales. Esta formación de mesoporosidad secundaria podría ser resultado de la incorporación directa del metal en el gel de síntesis y posterior tratamiento hidrotérmico. Díaz y colaboradores [11] han reportado que un cambio en el tamaño micelar, causado por la presencia de especies metálicas en el medio de síntesis, podría favorecer la formación de agregados más complejos que las micelas cilíndricas. Estos agregados serían responsables de la construcción de tal mesoporosidad. Por lo tanto, el agregado de metal al gel de síntesis podría interferir con la formación de las micelas, modificando la fuerza iónica y dando como resultado la formación de estos agregados complejos.

**Tabla 4.1.** Propiedades texturales y composición química para la relación Si/Ni = 20 y 60.

Muestra	Si/Ni <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>b</sup>	a <sub>0</sub> (nm)	Ni (%p/p) <sup>c</sup>	Si/Ni	D <sub>p</sub> (nm)	V <sub>TP</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	w <sub>p</sub> (nm) <sup>d</sup>	t <sub>w</sub> (nm) <sup>d</sup>
Ni(20)0	20	845	4,21	3,4	26,9	3,5	0,70	3,4	0,71
Ni(20)1	20	840	4,35	-	-	3,7	0,82	3,6	0,66
Ni(20)3	20	855	4,52	6,6	13,4	3,8	0,83	3,8	0,72
Ni(20)7	20	608	4,45	3,9	23,4	3,9	0,48	3,2	0,28
Ni(60)0	60	966	4,09	1,6	58,4	3,5	0,81	3,3	0,59
Ni(60)1	60	875	4,40	-	-	3,7	0,80	3,7	0,69
Ni(60)3	60	836	4,44	2,6	38,6	3,8	0,73	2,4	0,64
Ni(60)7	60	518	4,45	1,9	49,0	3,8	0,41	2,2	0,56

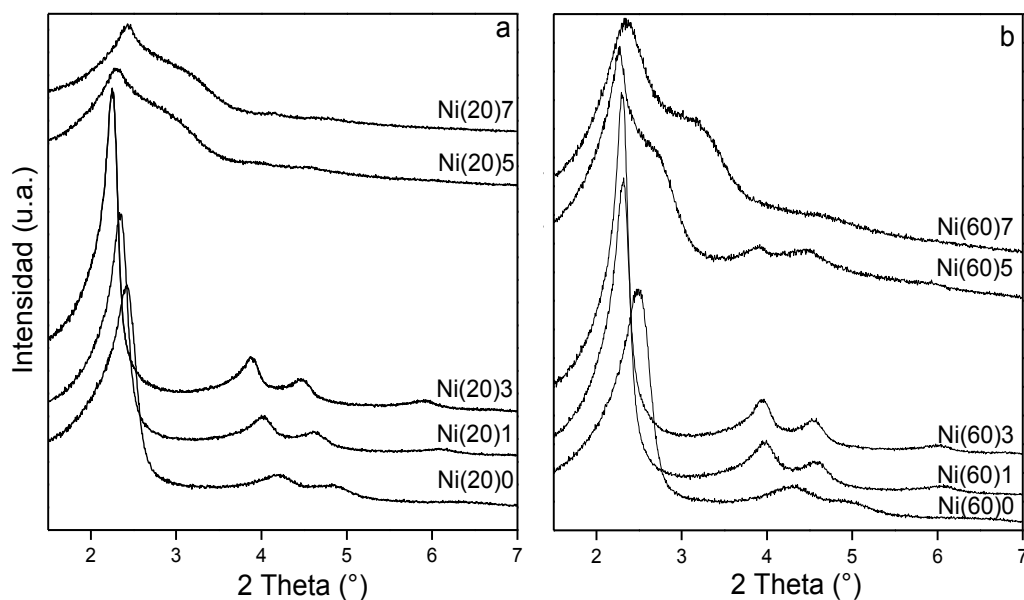
<sup>a</sup> Relación molar teórica <sup>b</sup> Determinado por BET. <sup>c</sup> Determinado por ICP. <sup>d</sup> Espesor de pared: t<sub>w</sub> = a<sub>0</sub> - D<sub>p</sub>

En la DTP (Figura 4.3) de los materiales estudiados se observa una distribución uniforme de poros, centrada en un tamaño de poro de 3,5 nm aproximadamente. Como se mencionó anteriormente, se observa en las muestras sin tratamiento hidrotérmico que la curva de PSD se ensancha, dando cuenta de una distribución más amplia de poros. Cuando se aplica tratamiento hidrotérmico, un aumento en el tamaño de poro medio (Tabla 4.1) es observado, lo cual es consistente con la incorporación del heteroátomo en la estructura. Este hecho podría ser la causa del incremento del parámetro  $a_0$  al aumentar los días de TH, lo cual se ve reflejado en el aumento en el espesor de pared.



**Figura 4.3.** Distribuciones de tamaños de poro de las muestras con relaciones Si/Ni (a) 20 y (b) 60 obtenidas por el método NLDFT aplicado a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77 K.

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados con relación Si/Ni = 20 y 60 en el gel inicial y tiempo de síntesis de 0 a 7 días se muestran en la Figura 4.4.a y b. Se observan claramente cuatro picos de difracción correspondientes a las reflexiones de los planos (100), (110), (200) y (210), que reflejan la presencia de una estructura mesoporosa altamente ordenada tipo MCM-41, con poros distribuidos en arreglo hexagonal [12]. Sin embargo, la disminución en la intensidad del primer pico, además de un evidente ensanchamiento de todos los picos, en el caso de las muestras con relación Si/Ni = 20 y 60, y 5-7 días de TH, puede ser atribuido a una pérdida relativa del ordenamiento estructural. Así la incorporación de níquel en la estructura sílice provocaría una reestructuración y reorganización de la red. Este hecho podría estar conduciendo a una transformación de fases, evidenciado por el hombro observado a aproximadamente  $2\theta = 3$  [13]. Por otro lado, a pesar de que la mesoestructura se formó sin tratamiento hidrotérmico (0 días), una mejora notable en el orden estructural se logró cuando las muestras fueron tratadas hidrotérmicamente. Un tiempo de tratamiento hidrotérmico de 3 días parece ser el óptimo para obtener una mejor estructura. Así, el tiempo de síntesis tiene un efecto considerable sobre la regularidad estructural.

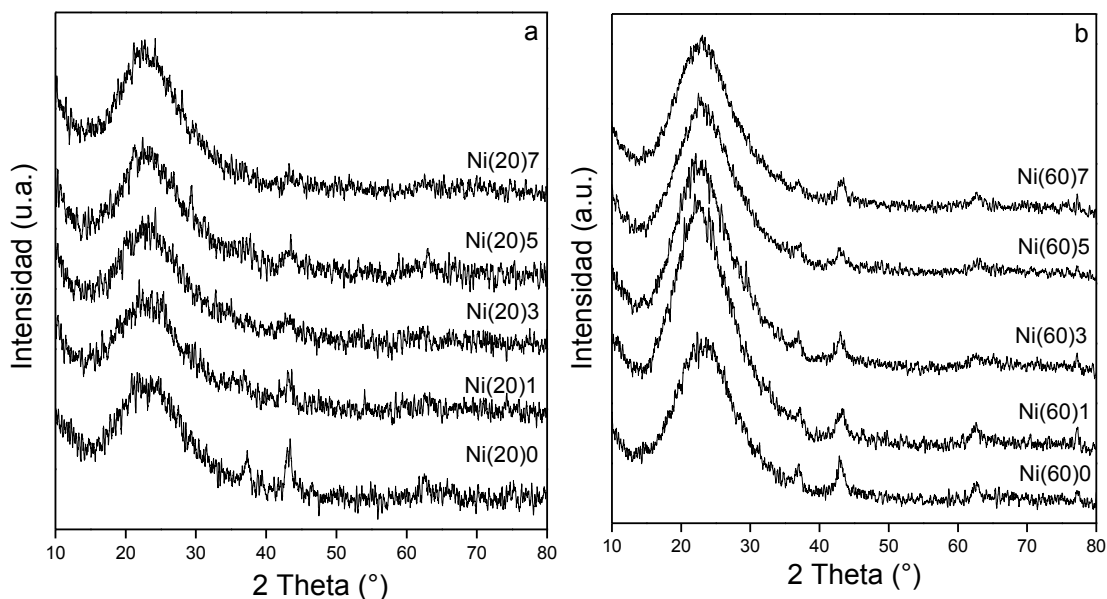


**Figura 4.4.** Patrones de difracción a bajo ángulo para las relaciones Si/Ni (a) 20 y (b) 60.

En la Tabla 4.1 se presenta el parámetro reticular  $a_0$  a fines comparativos. Es esperable que por la introducción de diferentes elementos distintos al Si, el parámetro de red se vea afectado, a causa de una expansión de los canales mesoporosos. La sustitución de átomos de  $\text{Si}^{4+}$  por iones  $\text{Ni}^{2+}$  podría distorsionar el arreglo de poros debido a un incremento en la distancia de los enlaces. En efecto, este valor aumenta significativamente con el incremento de los días de tratamiento hidrotérmico para ambas relaciones molares, lo cual estaría sugiriendo la posible incorporación del metal sustituyendo al Si en posiciones de la red mesoporosa.

Los patrones de DRX a alto ángulo para ambas relaciones Si/Ni se muestran en la Figura 4.5.a y b. Todas las muestras exhiben un pico ancho alrededor de  $23^\circ$  correspondiente a la sílice amorfa. Además, se observan pequeños picos a  $2\theta = 37, 43$  y  $64^\circ$ , los cuales son asignados a óxido de níquel NiO [14]. Las intensidades de estos picos disminuyen con el aumento de los días de tratamiento hidrotérmico, lo cual sugiere que estas especies están finamente dispersas en la superficie externa o dentro de los canales mesoporosos. Es importante aclarar, que los picos característicos del óxido de níquel están atenuados debido a la intensidad del pico correspondiente a la sílice amorfa.

En contraste con estos resultados, cuando el sólido MCM-41 fue modificado con níquel por el método de impregnación húmeda con contenidos similares del metal, se formaron nanopartículas de NiO mayor tamaño.

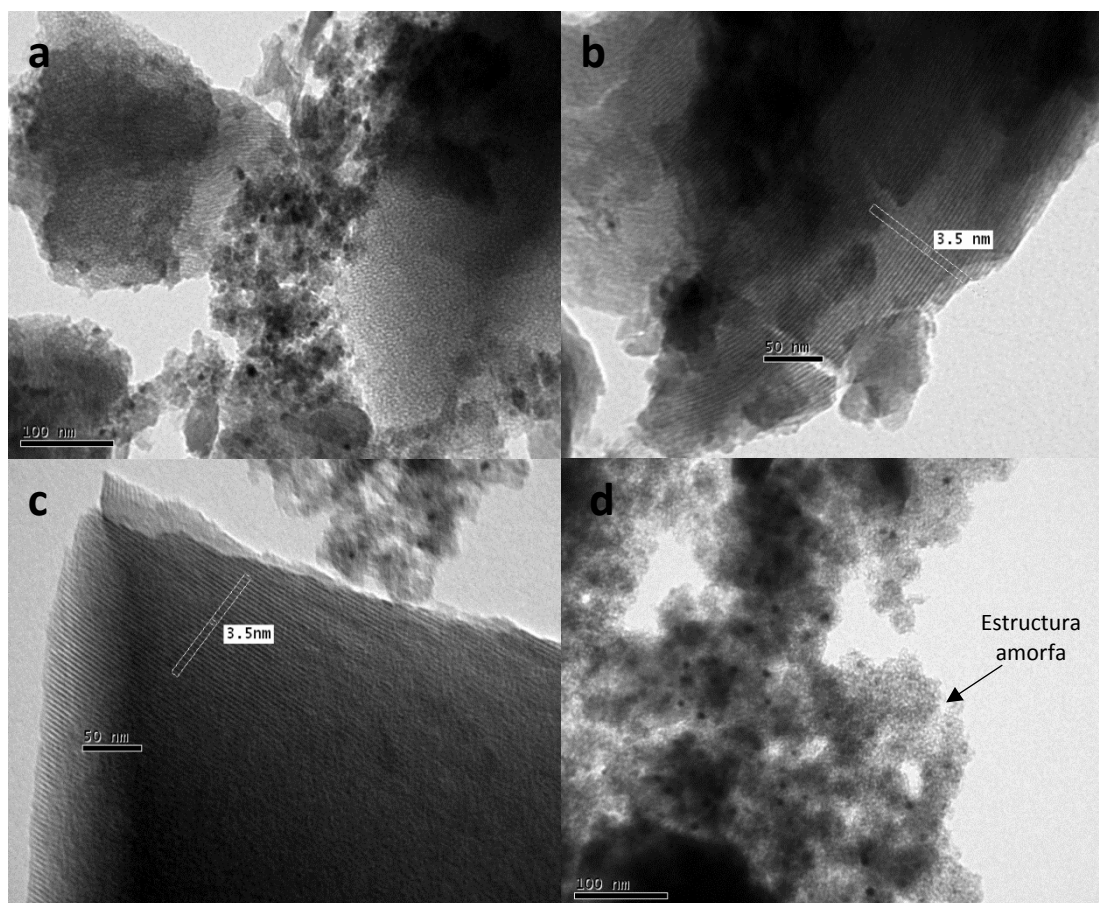


**Figura 4.5.** Patrones de difracción a alto ángulo para las relaciones Si/Ni (a) 20 y (b) 60.



#### 4.2.2. Análisis morfológico.

Para examinar la regularidad estructural de los materiales estudiados se realizaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión. En la Figura 4.6 se muestran las micrografías TEM de los sólidos con ambas relaciones molares Si/Ni, donde se puede observar el ordenamiento típico de materiales MCM-41, exhibiendo canales rectos y paralelos, lo que concuerda con los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos X. El diámetro promedio estimado es de 3,5 nm (Figura 4.6.b-c), muy semejante a los resultados ya obtenidos por las isotermas de N<sub>2</sub>.

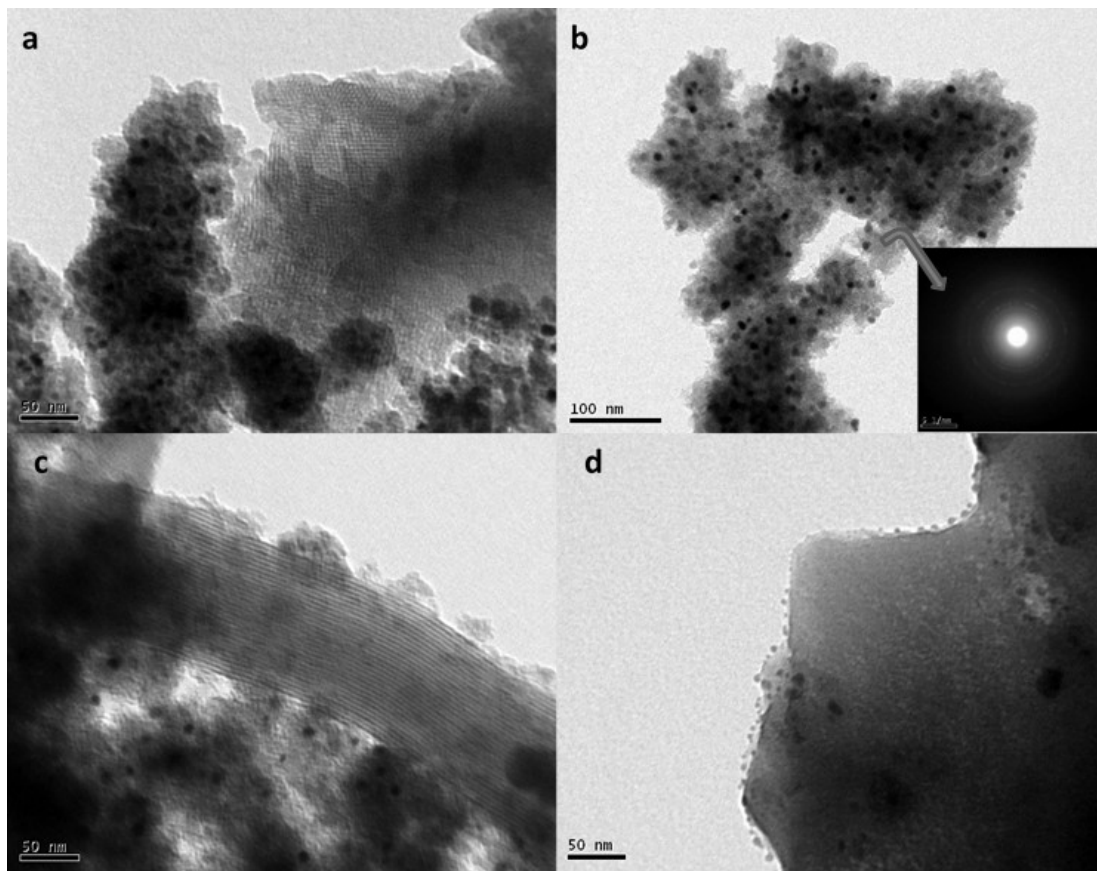


**Figura 4.6.** Imágenes TEM de las muestras con relación Si/Ni = 20: (a) Ni(20)0, (b) Ni(20)1, (c) Ni(20)3 y (d) Ni(20)7.

Es importante mencionar que las imágenes de TEM muestran zonas con estructura mesoporosa altamente ordenada y otras zonas con estructura desordenada y óxido de níquel altamente disperso. Los puntos negros dispersos, representados por las áreas más oscuras,

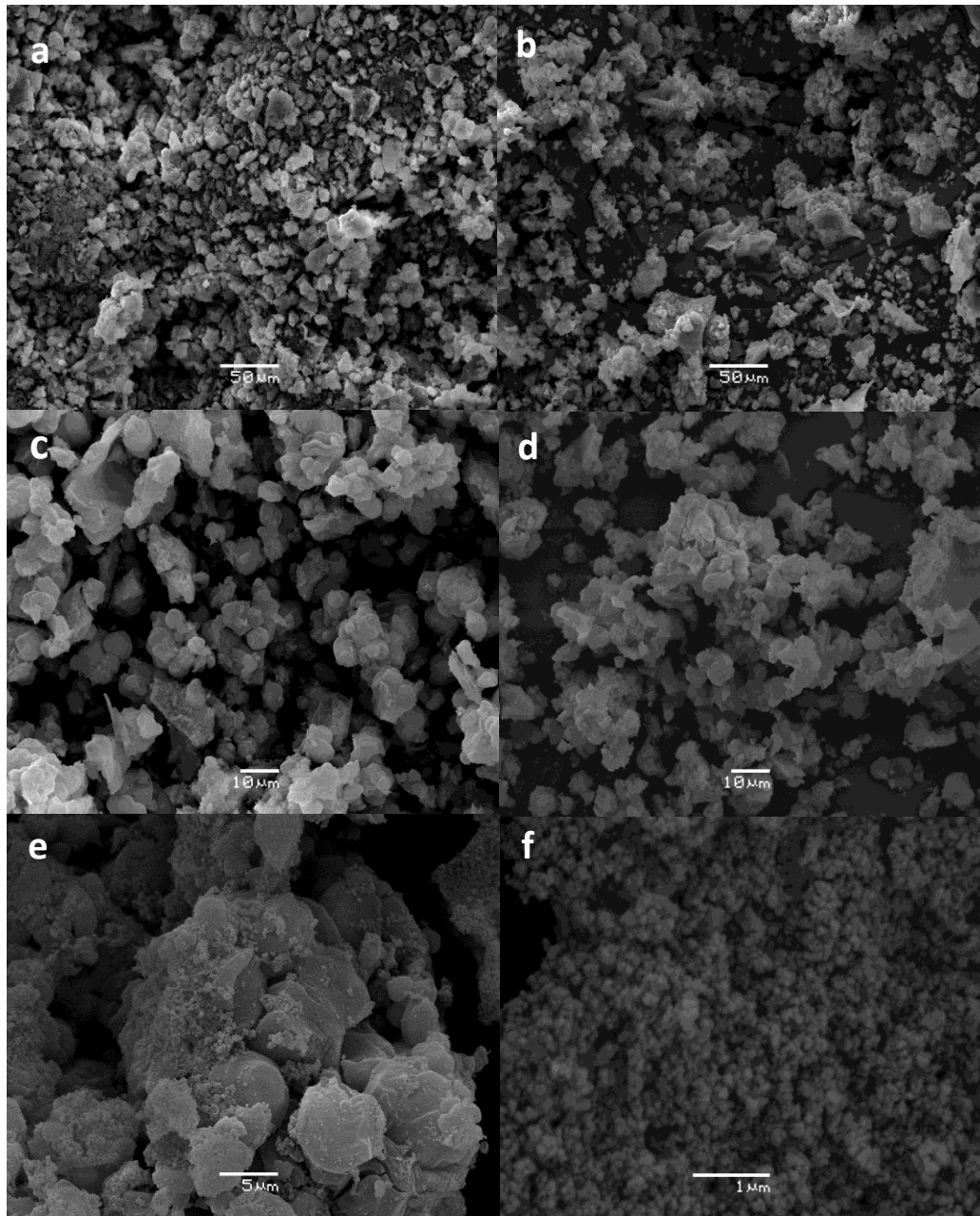


constituyen las fases electrónicamente más densas. Estas regiones se pueden asignar a óxido de níquel, sobre la superficie externa del material, como se observa en la Figura 4.6.a y 4.7.a-b. Así, el níquel tiende a depositarse mayoritariamente sobre la sílice desordenada. Este comportamiento puede deberse a que la adición de altas cantidades de cationes a la solución puede afectar la interacción entre las micelas del surfactante y la fuente de sílice. Por lo tanto este método de incorporación directa permite obtener pequeñas cantidad de óxidos de níquel, no aglomeradas y aparentemente ocluido en la sílice amorfa. Además, en la Figura 4.7.d se pueden ver una mesoestructura más desordenada, la cual corresponde a las muestras con más días de tratamiento hidrotérmico [15].



**Figura 4.7.** Imágenes TEM de las muestras con relación Si/Ni = 60: (a) Ni(60)0, (b) Ni(60)1, (c) Ni(60)3 y (d) Ni(60)7.

Se concluye que mediante esta metodología de síntesis, se obtiene un material con algunas partes de sílice con un arreglo de mesoporos hexagonales tipo MCM-41 y otras partes con sílice desordenada, donde se deposita el níquel, por lo que se forman estructuras amorfas ricas en metal.



**Figura 4.8.** Imágenes SEM de las muestras (a) Ni(20)3, (b) Ni(60)1, (c) Ni(60)7, (d) Ni(20)0, (e) Ni(60)0 y (f) Ni(20)7.

Las micrografías SEM de las muestras estudiadas se muestran en la Figura 4.8. Estas imágenes indican que las partículas no poseen una morfología particular, aunque se observan pequeñas partículas primarias con forma esférica agregadas en partículas secundarias de mayor tamaño (amplio rango de tamaños entre 3-5  $\mu\text{m}$ ). A pesar de que estas muestras poseen una estructura mesoporosa altamente ordenada, las partículas no presentan una morfología bien definida y existe una agregación de partículas de tamaños irregulares. Estos resultados están en concordancia con la incorporación de heteroátomos en materiales mesoporos [8,16].

#### 4.2.3. Análisis químico.

La cantidad de Ni presente en las muestras determinada por ICP se detalla en la Tabla 4.1. Se observa que las relaciones molares teóricas Si/Ni = 20 y 60 en los materiales varían de las relaciones Si/Ni obtenidas. La cantidad de Ni efectivamente incorporada es levemente menor a la planteada en el caso de las muestras con 0 y 7 días de tratamiento hidrotérmico. Esto puede deberse a que parte del Ni se eliminó en el agua de lavado o por un proceso de redisolución. Por otro lado, en el caso de las muestras con 3 días de TH la relación final Si/Ni obtenida es menor a la relación teórica, lo cual sugiere que se han sustituido algunos átomos de silicio por  $\text{Ni}^{2+}$  en la red mesoporosa. Esto indicaría que 3 días de tratamiento hidrotérmico favorecen la incorporación de níquel en la red.

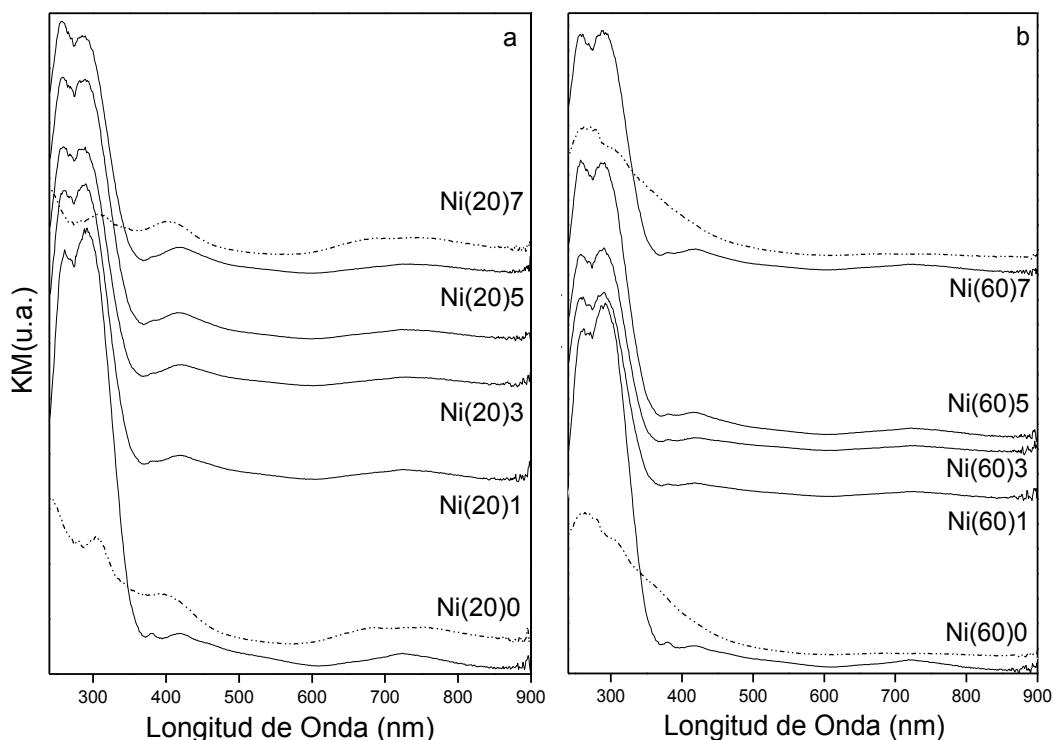
Los espectros UV-Vis RD de las muestras calcinadas y sin calcinar, sintetizadas con diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmico y relación Si/Ni = 20 y 60, se muestran en la Figura 4.9.a y b. Las muestras sin calcinar presentan una ancha banda de absorción, con un máximo a 260 nm junto con un hombro a 296 nm, y luego una larga cola hacia mayores longitudes de onda. Los espectros de UV-Vis RD de las muestras calcinadas exhiben una intensa banda de absorción en el rango de longitudes de onda de 250 - 350 nm, con un máximo a 260 nm y otro a 296 nm. Esta zona es asociada generalmente en la bibliografía a la transferencia de carga entre  $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(3d)$  de especies octaédricas  $\text{Ni}^{2+}$  en NiO. Sin embargo, el primer máximo a 260 nm también podría atribuirse a Ni aislado incorporado en la estructura [17]. Esto coincide con los resultados presentados en el Capítulo III.

Por lo tanto, comparando los espectros de las muestras calcinadas y sin calcinar es posible observar la preponderancia del pico a 260 nm en las muestras sin calcinar y un incremento en el

pico a 296 nm para las muestras calcinadas. Este comportamiento está indicando la segregación del Ni desde la estructura mesoporosa y formación de clústers o nanopartículas de óxido durante el proceso de calcinación.

Luego se puede observar que sin tratamiento hidrotérmico existiría una mayor segregación de clústers de óxido de níquel (observándose en una proporción relativa mayor que el Ni aislado). Conforme aumentan los días de tratamiento, el níquel logra anclarse más a la estructura y se produce una menor segregación de los óxidos durante la calcinación (observándose una mayor proporción relativa de Ni aislado).

También se observan en las muestras calcinadas dos bandas de absorción algo solapadas a 378 y 420 nm, y una zona de absorción en el rango de 700 - 800 nm, que se hace ligeramente menos intensa con los días de TH. Estas absorciones en la región visible corresponden a transiciones d-d de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  en entornos octaédricos locales como NiO [18-19].



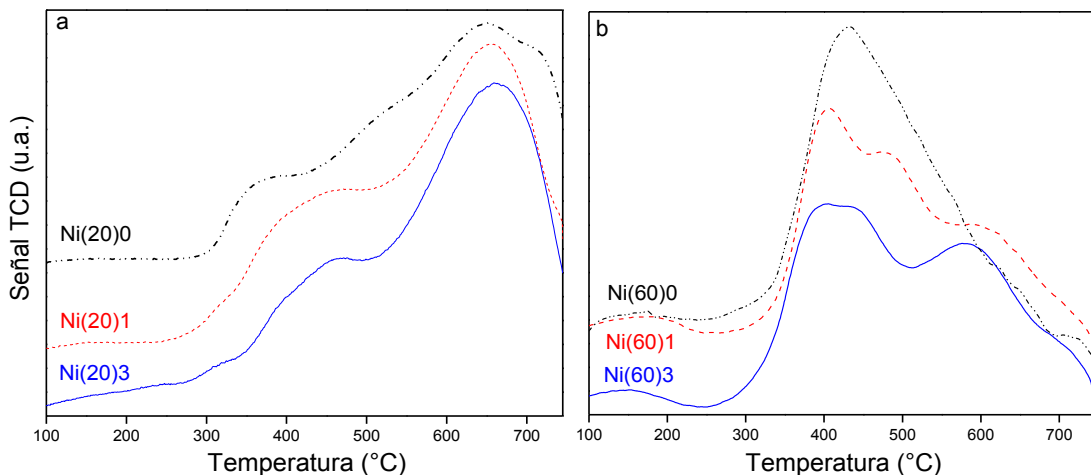
**Figura 4.9.** Espectro de UV-Vis RD de las muestras con relación Si/Ni (a) 20 y (b) 60.

#### 4.2.4. Reducción a Temperatura Programada (RTP).

La reducibilidad de las especies de níquel formadas fue investigada por experimentos de RTP. Se espera que estas muestras sintetizadas por el método de incorporación directa en el gel de síntesis presenten diferente comportamiento de reducción con respecto a aquellos materiales donde las especies metálicas son incorporadas por un método post-síntesis.

Los perfiles de RTP de las muestras preparadas en este estudio con relación molar Si/Ni = 20 y 60, se ilustran en la Figura 4.10.a y b, respectivamente. En la muestra Ni(60)0 se observa un único gran pico con una temperatura máxima de reducción de 450 °C. Conforme aumentan los días de tratamiento hidrotérmico, este pico se hace asimétrico comenzando en 350 °C hasta elevadas temperaturas, llegando a separarse en dos picos en el caso de la muestra Ni(60)3. Esto sugiere que sin tratamiento hidrotérmico existiría una mayor presencia de clústers de óxido de níquel sobre la superficie del soporte, y al incrementar los días de TH, se logra una mejor dispersión de las especies de Ni<sup>2+</sup>, con una gran interacción con el soporte, evidenciada por la mayor definición del pico a alta temperatura [20-21]. En el caso de las muestras con relación Si/Ni = 20 se observa un primer pico alrededor de 450 °C, seguido de un pico de mayor intensidad a 650 °C. Estos anchos picos pueden indicar la presencia de especies de níquel con diferente reducibilidad e interacción con el soporte. Así, a juzgar por la intensidad del pico a mayor temperatura se puede concluir que las muestras con relación Si/Ni = 20 son más difícilmente reducibles y con alta interacción con el soporte, en comparación con las muestras con relación Si/Ni = 60, probablemente debido a la mayor carga de níquel. Los resultados obtenidos en los experimentos de RTP, coinciden con las observaciones de UV-Vis.

Comparando el níquel depositado por esta metodología con las muestras Ni/MCM-41, este tiende a presentar una elevada interacción con el soporte, formando especies de níquel difícilmente reducibles, probablemente localizadas en el interior de los canales mesoporosos. Estas especies de níquel, probablemente sean silicatos u otro tipo de óxidos con alta interacción con el soporte de sílice debido a su alta dispersión, como resultado del método de incorporación del metal [11].



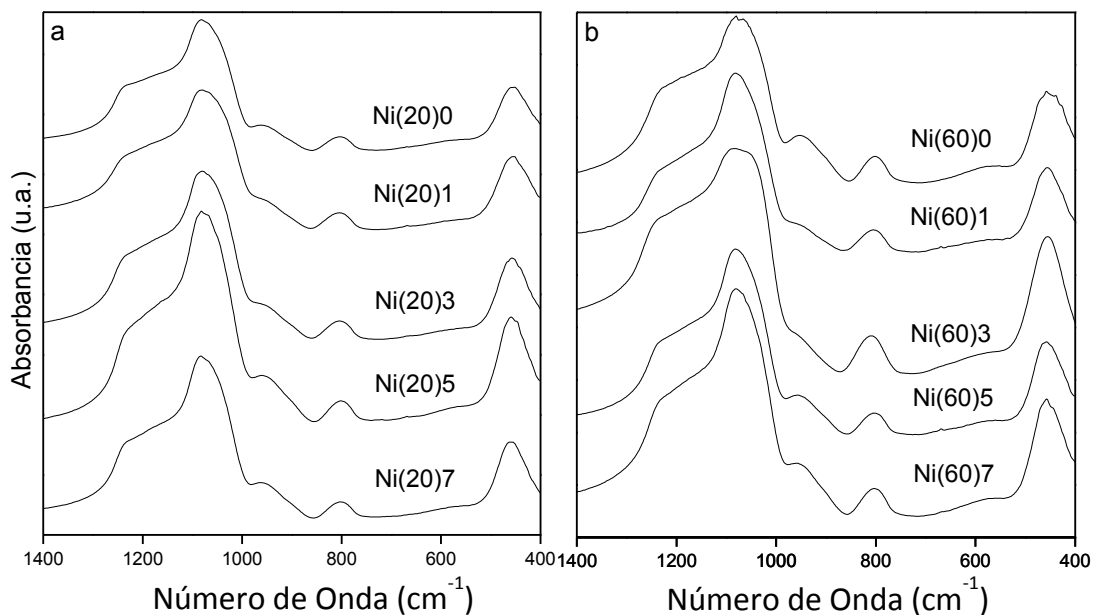
**Figura 4.10.** Perfiles de RTP de las muestras con relación Si/Ni (a) 20 y (b) 60.

#### 4.2.5. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Espectroscopía Infrarroja con adsorción - desorción de molécula base: Piridina (FT-IR-Py).

La espectroscopía infrarroja se ha utilizado ampliamente para la caracterización de grupos funcionales superficiales de catalizadores sólidos. La Figura 4.11.a y b exhibe los espectros IR en la región de 400 - 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Aquí se pueden observar las principales bandas descritas en la literatura para materiales del tipo MCM-41: dos bandas a alrededor de 1080 y 1238  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a modos de estiramiento asimétrico interno y externo del enlace Si-O, y dos bandas a 460 y 800  $\text{cm}^{-1}$  asignadas al estiramiento simétrico y flexión de los enlaces Si-O, respectivamente [22-23].

Por otra parte, una intensa banda a 960  $\text{cm}^{-1}$  es claramente visible en los espectros de las muestras y podría ser interpretada como la superposición de las señales de dos grupos: Si-O-H y Si-O-Ni. Sin embargo, esta banda aumenta su intensidad con la incorporación de metales, lo que se puede considerar una prueba adicional de la incorporación del heteroátomo en la estructura [24]. Además, un ligero desplazamiento de la banda centrada a 1080  $\text{cm}^{-1}$  hacia menores longitudes de onda de acuerdo con el aumento en los días de TH puede ser atribuido a un incremento de la distancia Si-O en la paredes, causada por la sustitución de iones Si por iones  $\text{Ni}^{2+}$  posiblemente en coordinación con el oxígeno en la red de sílice.



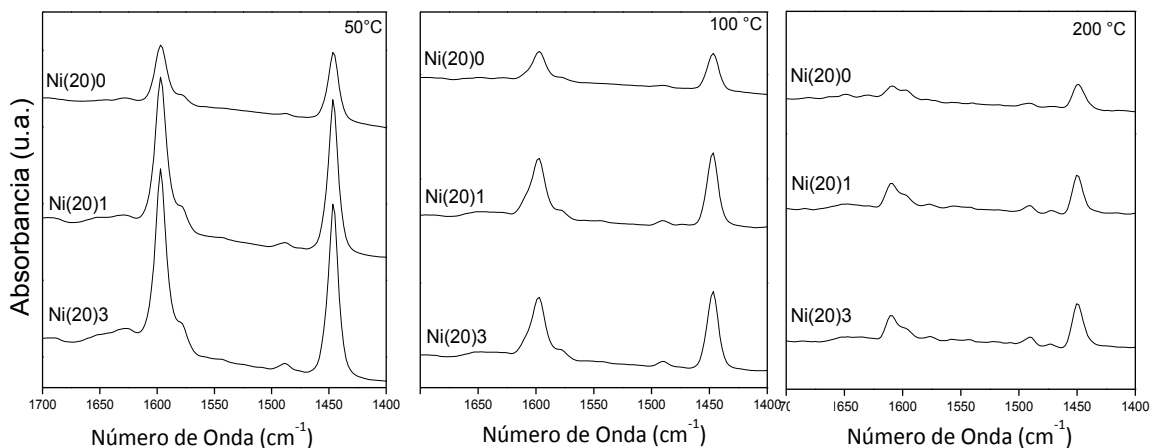


**Figura 4.11.** Espectros de FT-IR en el rango de 400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  para las relaciones Si/Ni (a) 20 y (b) 60.

La información sobre la fuerza de los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted se puede obtener de la termodesorción de piridina. En la Figura 4.12 y 4.13 se muestran los espectros de FT-IR de las muestras de ambas relaciones Si/Ni = 20 y 60 respectivamente. Estos espectros fueron registrados después de la adsorción de piridina a temperatura ambiente y subsecuente evacuación a 50, 100 y 200 °C, manteniendo por una hora a cada temperatura. Con el fin de hacer un análisis semi cuantitativo y comparativo, todas las curvas fueron afectadas por la masa de la pastilla.

Como se indicó en el Capítulo III, las bandas a 1446 y 1596  $\text{cm}^{-1}$  son asignadas a piridina enlazada a hidrógeno de grupos hidroxilos incapaces de protonarlas (grupos Si-OH), mientras que las bandas a 1445 - 1455 y 1600 - 1620  $\text{cm}^{-1}$  son asignadas a piridina coordinada con sitios ácidos de Lewis. Por otro lado, las bandas a 1540 y 1636  $\text{cm}^{-1}$  son asignadas a sitios ácidos de Brønsted, generados a partir de la protonación de la piridina [25-27].

Se observan dos bandas características a 1597 y 1447  $\text{cm}^{-1}$ , que usualmente se atribuyen a la piridina enlazada a hidrógeno, debido a que la piridina puede formar enlaces hidrógeno con los grupos silanoles presentes en la estructura. Asimismo, bandas a 1445 - 1455  $\text{cm}^{-1}$  y 1600 - 1620  $\text{cm}^{-1}$  son frecuentemente atribuidas a la acidez de Lewis del material [15,25, 28]. De acuerdo a los

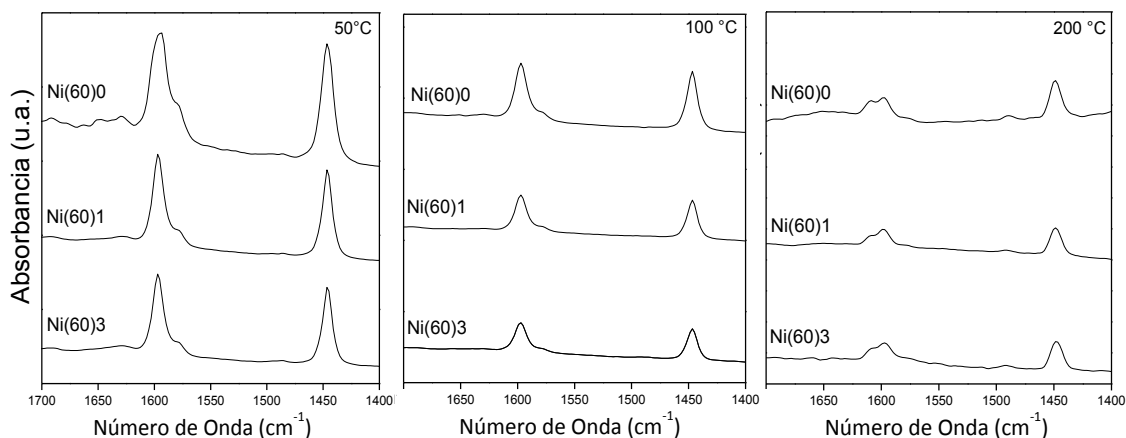


**Figura 4.12.** Espectros de FT-IR de piridina adsorbida y subsecuente evacuación a diferentes temperaturas para la relación Si/Ni = 20.

resultados obtenidos para la región de adsorción de OH para estas muestras, los grupos Si-OH podrían estar bloqueados luego de la condensación con las especies de níquel (enlace Si-O-Ni). Así, las bandas mencionadas anteriormente a 1597 y 1447  $\text{cm}^{-1}$  pueden ser solamente atribuidas a la formación de un fuerte aducto “donador-aceptor de electrones” entre los sitios de Lewis del material y la piridina, probablemente debido a una interacción entre los orbitales moleculares desocupados de Ni y la molécula sonda. 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, nuestros materiales no exhibieron bandas a aproximadamente 1636  $\text{cm}^{-1}$ , característicos de sitios de Brönsted, por lo que la banda a 1597  $\text{cm}^{-1}$  se adjudicaría solamente a la presencia de sitios de Lewis. Se puede observar que para ambas relaciones Si/metal, la acidez alcanza el máximo cuando el tiempo de síntesis es de 3 días. Por lo tanto, es posible sugerir que la incorporación de níquel en la red de sílice genera sitios ácidos de Lewis que puede atribuirse principalmente a la presencia de Ni aislado incorporado en la estructura. A continuación, la termodesorción de piridina a 50, 100 y 200 °C durante una hora nos permitió inferir sobre la fuerza de los sitios ácidos de Lewis. Si bien las intensidades de las bandas de todas las muestras disminuyen cuando la temperatura aumenta, estos sitios de Lewis son lo suficientemente fuertes para retener las moléculas de piridina hasta 200 °C.





**Figura 4.13.** Espectros de FT-IR de piridina adsorbida y subsecuente evacuación a diferentes temperaturas para la relación Si/Ni = 60.

### Estudio de la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> en MMO: Ni(x)y.

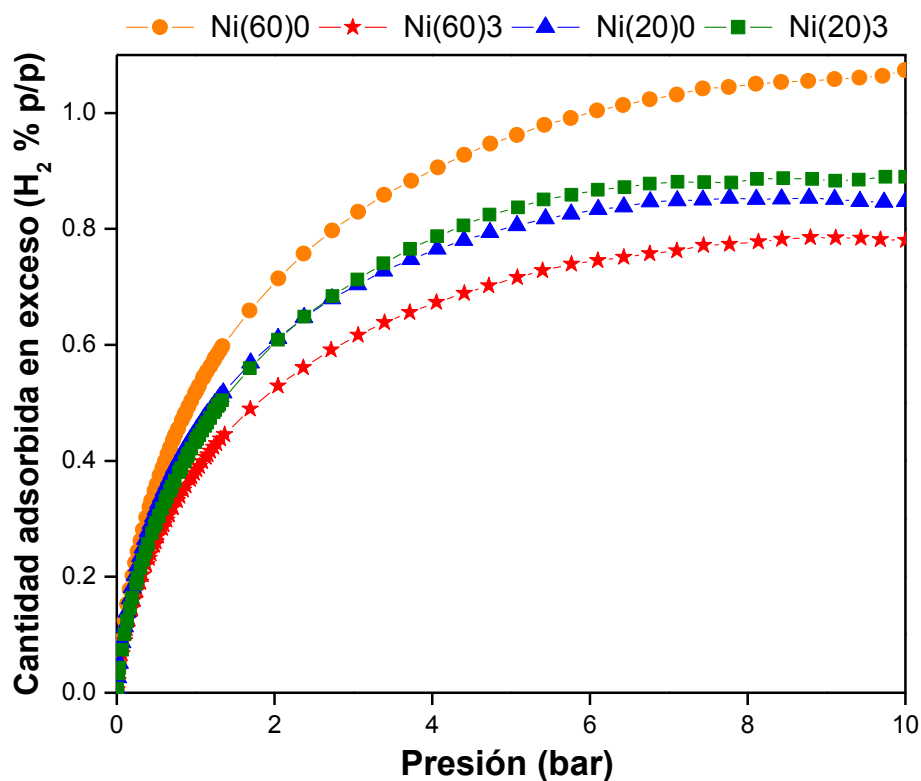
#### 4.3. Estudio de la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> a bajas presiones y 77K K en materiales Ni(x)y.

De los materiales obtenidos por síntesis hidrotérmica, se eligieron aquellos con mejores propiedades estructurales, con el fin de evaluar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de los mismos. La Figura 4.14 muestra las isotermas de adsorción en exceso medidas a 77 K de las muestras representativas para ambas relaciones molares Si/Ni = 20 y 60. Como ya fue mencionado en el Capítulo III, por lo general, las isotermas en exceso tienden a un máximo después del cual la cantidad en exceso tiende a disminuir [29-30]. El punto en el que se alcanza la saturación puede relacionarse con la geometría y el tamaño de los poros, siendo probable que los poros de menor tamaño se llenen a presiones más bajas, y si no hay un aumento en la densidad de la fase adsorbida, se llegue al punto máximo adsorbido. En las isotermas de las muestras presentadas en este capítulo, este máximo se observó aproximadamente a 10 bar. Este comportamiento es de gran importancia, ya que si se diseñan sistemas de almacenamiento a 77 K utilizando estos material, a 10 bar ya se habría alcanzado la máxima capacidad de almacenamiento.

La muestra Ni(60)0 presenta la mayor capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> (tanto con respecto a la

MCM-41 pura como con respecto al resto de las muestras modificadas con Ni por incorporación directa), alcanzando un máximo de aproximadamente 1 % p/p. Es de destacar que esta muestra presenta la mayor área  $S_{\text{BET}}$ , parámetro que aparentemente resulta determinante en la adsorción de  $\text{H}_2$  a 77 K. Además, por FT-IR-Py pudimos confirmar en la misma la presencia de especies de níquel altamente dispersas, evidenciadas por la formación de aductos piridina-Lewis atribuidas a la interacción entre los orbitales moleculares no ocupados de Ni y la piridina. Estos sitios serían responsables de la mayor adsorción de hidrógeno, junto con el área  $S_{\text{BET}}$ , parámetro que resulta aparentemente determinante en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a 77 K. Sin embargo, la disminución en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno conforme aumentan los días de tratamiento hidrotérmico, para esta muestra, podría estar relacionado con la incorporación de tales sitios de Ni dentro de las paredes de los poros, lo cual disminuiría la accesibilidad de estos sitios frente al hidrógeno.

Finalmente, los resultados obtenidos en la adsorción de  $\text{H}_2$  a 293 K hasta altas presiones no fueron mejoradores de los resultados mostrados hasta aquí por lo cual no se presentan en este manuscrito.



**Figura 4.13.** Isotermas de adsorción de  $\text{H}_2$  a 77 K y 10 bar de las muestras con relación Si/Ni = 20 y 60.

#### **4.4. Conclusiones Parciales.**

En este capítulo silicatos mesoporosos con diferentes contenidos de níquel fueron sintetizados por el método de incorporación directa en el gel de síntesis. Se evaluaron sistemáticamente diferentes parámetros como el tiempo de tratamiento hidrotérmico (de 0 a 7 días) y el contenido de Ni en la red mesoporosa. Los materiales obtenidos fueron caracterizados exhaustivamente por diferentes técnicas instrumentales, encontrando que las propiedades fisicoquímicas de los materiales varían de manera importante. Se observó una mejora notable en el orden estructural cuando las muestras fueron tratadas hidrotérmicamente, lográndose un alto ordenamiento estructural y una adecuada incorporación de níquel con 3 días de TH. Tiempos de tratamiento mayores al óptimo ocasionan una distorsión de la estructura, probablemente debido a que la incorporación de níquel provocaría una reestructuración y reorganización de la red, conduciendo a una transformación de fases. En tanto las imágenes de TEM muestran zonas con estructura mesoporosa altamente ordenada, y otras zonas de sílice amorfa con estructura desordenada y óxido de níquel altamente disperso. Los resultados de UV-Vis indican que sin tratamiento hidrotérmico existe una mayor segregación de clústers de óxido de níquel y conforme aumentan los días de tratamiento, el níquel logra anclarse más a la estructura y se produce una menor segregación de los óxidos durante la calcinación, observándose una mayor proporción relativa de Ni aislado. Los resultados de RTP mostraron que por este método de síntesis se han formado especies de níquel más difícilmente reducibles que en las muestras obtenidas por impregnación. Así, el tiempo de síntesis tiene un efecto considerable sobre la regularidad estructural y formación de especies de níquel en el material.

Comparando los resultados obtenidos con aquellos de los materiales sintetizados por impregnación húmeda (Capítulo III), se concluye que el método de incorporación del metal influye en las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos. En las muestras sintetizadas por el método de incorporación directa, las especies de níquel obtenidas son más difícilmente reducibles debido a la fuerte interacción con el soporte y a su incorporación dentro de las paredes de los poros. Por lo tanto, el método de síntesis, el precursor metálico y la carga del metal tienen gran influencia en las especies metálicas y dispersión de las mismas en el soporte.

En el estudio de almacenamiento de H<sub>2</sub>, la muestra Ni(60)O presentó la mayor adsorción de hidrógeno a 77 K y 10 bar, similar a la presentada por la muestra Ni/MCM-41(5). Nuevamente, este comportamiento se correlacionó con la presencia de especies de níquel altamente dispersas

en la estructura mesoporosa de estos materiales. Además, los resultados mostraron que para obtener una alta capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> a 77 K, la contribución de la superficie externa de los materiales es relevante.

Comparando la máxima cantidad adsorbida de las muestras obtenidas por síntesis hidrotérmica con los resultados obtenidos para las muestras Ni/MCM-41 sintetizadas por impregnación húmeda, podemos indicar que el método de incorporación directa no permite desarrollar, tanto química como estructuralmente, materiales más eficientes en el almacenamiento de hidrógeno.

## Referencias

- [1] A. Taguchi, F. Schüth. *Micropor. Mesopor. Mat.* 77 (2005) 1-45.
- [2] X. S. Zhao, G. Q. Lu, G. J. Millar. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2075-2090.
- [3] M. Vallet-Regi, A. Rámila, R. P. del Real, J. Pérez-Pariente. *Chem. Mater.* 13 (2001) 308-311.
- [4] B. Y. Jibril, S. Ahmed. *Catalysis Communications* 7 (2006) 990-996.
- [5] P. Tanev, M. Chibwe, T. Pinnavaia. *Nature* 368 (1994) 321-323.
- [6] C. Wu, T. Bein. *Science* 264 (1994) 1756.
- [7] A. A. García Blanco, M. G. Amaya, M. E. Jalil, M. Nazzarro, M. I. Oliva, K. Sapag. *Top Catal* 54 (2011) 190-200.
- [8] E. G. Vaschetto, G. A. Pecchi, S. G. Casuscelli, G. A. Eimer. *Micropor. Mesopor. Mater.* 200 (2014) 110-116.
- [9] P. I. Ravikovitch, D. Wei, W. T. Chueh, G.L. Haller, A. V. Neimark. *J Phys Chem B* 101 (1997) 3671-3679.
- [10] P. J. M. Carrott, K. S. W. Sing. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 39 (1988) 77-87.
- [11] I. Díaz, J. Pérez-Pariente. *Chem. Mater.* 14 (2002) 4641.
- [12] Y. Do, J. Kim, J. Park, S. Park, S. Hong, C. Suh, G. Lee. *Catal. Today* 101 (2005) 299-305.
- [13] K. W. K. Gallis, C. C. C. Landry. *Chem. Mater.* 9 (1997) 2035-2038.
- [14] D. Lensveld, J. Gerbrand Mesu, A. Dillen, K. Jong. *Micropor. Mesopor. Mater.* 401-407 (2001) 44-45.
- [15] C. Chanquía, L. Andrini, J. Fernández, M. Crivello, F. Requejo, E. Herrero, G. Eimer. *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 12221-12229.

- [16] V. R. Elías, E. V. Sabre, E. L. Winkler, S. G. Casuscelli, G. A. Eimer. *Applied Catalysis A*: 467 (2013) 363-370.
- [17] A. Tirsoaga, D. Visinescu, B. Jurca, A. Ianculescu, O. Carp. *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 6397-6408.
- [18] J. Escobar, J. De Los Reyes, T. Viveros. *Appl. Catal. A* 253 (2003) 151-163.
- [19] D. Liu, R. Lau, A. Borgna, Y. Yang. *Appl. Catal. A Gen.* 358 (2009) 110-118.
- [20] A. Szegedi, M. Popova, V. Mavrodinova, M. Urbán, I. Kiricsi, C. Minchev. *Mesopor. Mater.* 99 (2007) 149-158.
- [21] C. Wu, L. Wang, P.T. Williams, J. Shi, J. Huang. *Appl. Catal. B Environ.* 108-109 (2011) 6-13.
- [22] E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, G. Kordas. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 12499-12505.
- [23] G. Eimer, S. Casuscelli, G. Ghione, M. Crivello, E. Herrero. *Appl. Catal. A* 298 (2006) 232-242.
- [24] M. Selvaraj, A. Pandurangan, K.S. Seshadri, P.K. Sinha, K.B. Lal. *Appl. Catal. A* 242 (2003) 264-347.
- [25] V. Elías, M. Crivello, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2008) 9076-9082.
- [26] E. Vaschetto, G. Monti, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer. *Appl. Catal. A* 453 (2013) 391-402.
- [27] G. Eimer, S. Casuscelli, C. Chanquia, V. Elias, M. Crivello, E. Herrero. *Catal. Today* 133-135 (2008) 639-646.
- [28] M. Boccuti, K. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 48 (1989) 133-144.
- [29] J. Moellmer, A. Moeller, F. Dreisbach, R. Glaeser, R. Staudt. *Micropor. Mesopor. Mater.* 138 (2011) 140-148.
- [30] S. Sircar. *AIChE J.* 47 (5) (2001) 1169-1176.

# Capítulo V



# Materiales Mesoporosos Ordenados (MMO) de Sílice SBA-15: modificación por impregnación húmeda.

## RESUMEN

*En este capítulo se describe la síntesis del silicato mesoporoso SBA-15 y su modificación con 2,5 y 10 % en peso de níquel por el método de impregnación húmeda. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados textural, estructural y morfológicamente mediante las diferentes técnicas descritas en el Capítulo II. Asimismo se presentan los resultados de la adsorción de  $H_2$  a 77 K y 293 K, evaluándose la influencia del níquel metálico en tal capacidad de adsorción.*

## Introducción

Posterior a la publicación del artículo de Beck y colaboradores [1], y dada la relevancia y novedad de los materiales M41S, numerosas investigaciones se llevaron a cabo sobre caracterización, estudio del mecanismo y aplicaciones de esta nueva familia de materiales porosos. Años después, investigadores de la Universidad de Santa Bárbara [2] reportaron un nuevo tipo de material hexagonal de la familia de los MMO, denominado SBA por *Santa Bárbara Amorphous*. Este material presenta un arreglo hexagonal de poros unidimensionales entre 2 nm y 30 nm, y además posee un sistema de microporos, cuyo diámetro es menor a 2 nm, que conectan entre si los canales mesoporosos [3-5]. Estas interconectividades se deben al entrecruzamiento de los co-polímeros, utilizados como template. Estos bloques de co-polímeros de bajo peso molecular son más baratos y ecológicamente favorables a las sales de amonio cuaternario empleadas en la síntesis de los materiales tipo MCM-41. Adicionalmente, el empleo de estos co-polímeros hace que en la organización del mismo con la fuente de sílice, este se entrecruce formando conectividades entre los “tubos” alineados (que se rodean de la fuente de sílice). Al eliminar el co-polímero, queda una estructura porosa de cilindros (los mesoporos primarios) con

interconectividades entre ellos (microporos intra-pared), como se muestran en la Figura 5.1.

Stucky y colaboradores [2,6] han hecho notables contribuciones en la síntesis de materiales SBA-15 utilizando co-polímeros en tribloques, del tipo EOnPOmEOn (EO: óxido de polietileno - PO: óxido de polipropileno - EO: óxido de polietileno) y surfactantes oligoméricos. En especial estos autores reportan el uso del co-polímero en tribloque denominado Pluronic P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ), como surfactante. Ryoo y colaboradores [7-8] reportan por primera vez la presencia y localización de cierta cantidad de microporos en estos materiales, mediante las técnicas de adsorción de nitrógeno y otros métodos basados en el bloqueo selectivo de poros vía organosilanos. La presencia de microporos se debe a la penetración de las cadenas de los óxidos de polietileno pertenecientes a los co-polímeros de bloques. En consecuencia, cada uno de estos cilindros puede hallarse intercomunicados con sus vecinos a través de canales de dimensiones microporosas.

Entre los MMO, 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 que pueden ser obtenidos en este tipo de materiales empleando condiciones apropiadas de síntesis. Adicionalmente, la estabilidad térmica de estos materiales está fuertemente relacionada con el espesor de las paredes de sílice, por lo cual el diseño de los mismos con un espesor de pared controlado puede ser importante para su aplicación industrial, especialmente para tratamiento en atmósferas muy exigentes [9-10]. Además, 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. Es así que la coalescencia de las partículas de metal durante la síntesis debe evitarse a fin de obtener



**Figura 5.1.** Esquema ilustrativo del sistema de poros del sólido SBA-15.



un material de soporte con centros metálicos bien dispersados. Como ya se describió en capítulos anteriores, la incorporación de metales a la estructura de estos materiales puede ser durante la etapa de síntesis del sólido precursor in situ o mediante tratamientos post-síntesis del material mesoporoso final [11-12]. Bouazizi y col. [13] han reportado que la alta dispersión de finas partículas metálicas promueve la afinidad hacia el hidrógeno molecular. Mientras tanto, Lee y col. [14] han informado de que la cantidad de hidrógeno adsorbido aumentó luego de dopar con Pt un catalizador, manteniendo su estructura mesoporosa. Han y col. [15] estudiaron la influencia de diferentes cargas de Ti sobre el sólido SBA-15 en la adsorción de hidrógeno. Los resultados sugieren que la adsorción de hidrógeno fue afectada no sólo por el titanol generado y grupos hidroxilo puente, sino también por el aumento en el número de microporos. Además, Acatrinei y col. [12] informaron que la adsorción de hidrógeno sobre Ti-SBA-15 se produjo en grupos titanoles, generados en torno al Ti. Por otro lado, Prasanth y col. [16] reportaron que un aumento de la carga de níquel en el marco de sílice mesoporosa (SBA-15, MCM-41, MCM-48) disminuye la adsorción de hidrógeno a 77 K (hasta 112 kPa) y a 303 K (hasta 4000 kPa).

En este capítulo se describe el método de síntesis del material mesoporoso ordenado tipo SBA-15, el cual es modificado con níquel para su posterior evaluación como adsorbente de H<sub>2</sub>. El método de incorporación de níquel elegido fue el método de impregnación húmeda, debido a las observaciones reportadas en el Capítulo III, donde los materiales Ni/MCM-41 presentaron los mejores resultados en la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub>. A fines comparativos, se prepararon por el método mencionado, muestras de SBA-15 con las mismas cantidades de níquel que el sólido MCM-41, puesto que el interés se centra en analizar el papel de las propiedades porosas del soporte y la dispersión de especies de níquel sobre el mismo.

## **Síntesis y caracterización de MMO de sílice: SBA-15.**

### **5.1. Metodología de síntesis de SBA-15.**

En la Figura 5.2 se esquematiza el proceso de síntesis del sólido SBA-15. Para la síntesis se utilizó Pluronic P123 (co-polímero tribloque polietilenglicol, Aldrich) como surfactante, tetraetoxisilano "TEOS" (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Aldrich 98 %) como fuente de silicio y solución de ácido clorhídrico (HCl) 2 M, siguiendo la metodología descrita por Ferrero y col. [17]. El proceso de

síntesis consistió en disolver 12 g de P123, en 305 g de agua y 60 g de HCl, bajo agitación vigorosa a 40 °C durante 24 h. Luego se adicionó gota a gota 25,2 g de TEOS a la solución anterior bajo agitación a 40 °C por 4 h. La mezcla fue envejecida a 40 °C toda la noche, sin agitación, incrementándose la temperatura hasta 80 °C durante 48 h adicionales. El sólido resultante se filtró, lavó con agua destilada hasta alcanzar pH 7 y se secó a 60 °C en estufa durante 12 h aproximadamente. La calcinación fue llevada a cabo en flujo de aire con una rampa de calentamiento de 1 °C/min a 500 °C por 9 h, para eliminar completamente el surfactante.

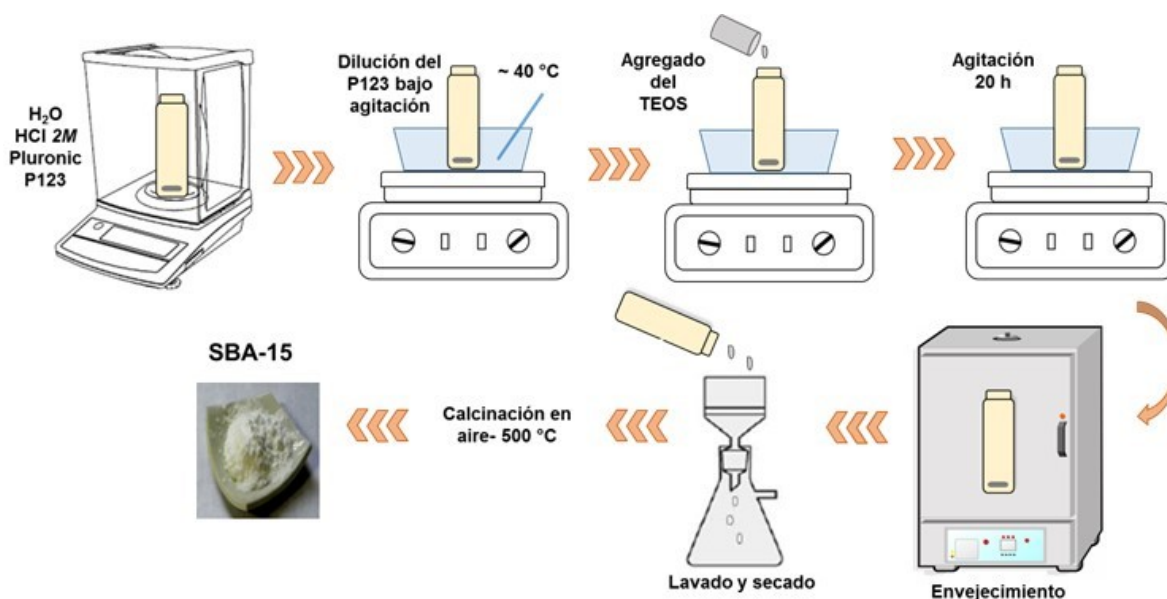
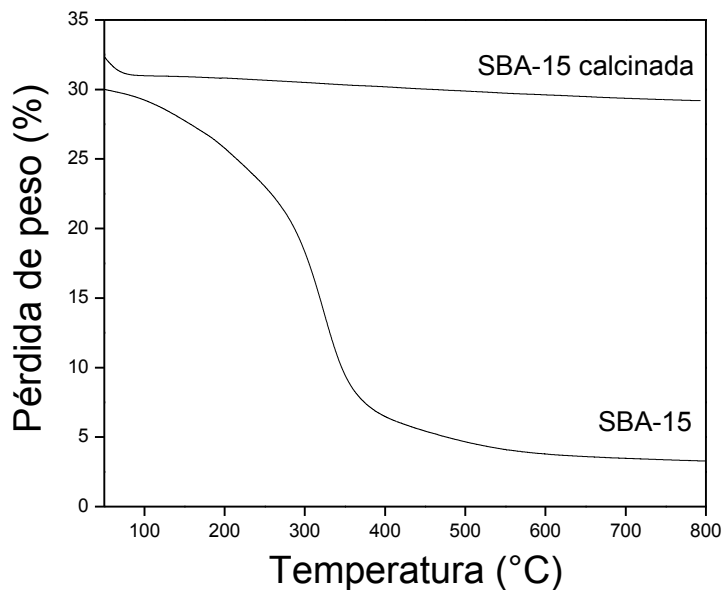


Figura 5.2. Esquema de síntesis del sólido SBA-15.

## 5.2. Caracterización del sólido SBA-15.

Los análisis termogravimétricos (TGA) de los materiales SBA-15 (tanto con surfactante ocluido en los poros como luego de ser sometido al proceso de calcinación) se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno. La Figura 5.3 muestra las curvas de TGA desde temperatura ambiente hasta 800 °C para cada uno de los materiales. Los datos muestran para la muestra sin calcinar dos zonas de pérdida de peso: una asociada a la desorción de agua fisisorbida y remoción del surfactante, y la segunda se relaciona con la condensación de los grupos silanoles. En el caso del sólido SBA-15 calcinado, sólo se observa una leve pérdida de peso alrededor de 90-100 °C debido a



**Figura 5.3.** Curvas de TGA del sólido SBA-15 con surfactante y luego de calcinado.

la remoción de agua fisisorbida, lo cual da cuenta de la ausencia por completo de surfactante dentro de los mesoporos [18].

En la Figura 5.4 se presenta la isoterma de adsorción - desorción de  $N_2$  a 77 K. La estructura mesoporosa del sólido SBA-15 posee isotermas de adsorción de  $N_2$  del tipo IV según la clasificación de la IUPAC [19-20], característica de materiales mesoporosos ordenados. Se puede observar que el salto debido a la condensación capilar (rama de adsorción) ocurre a una presión relativa cercana a 0,75 (debido a que el diámetro de los mesoporos primarios en este material es mayor que al de la MCM-41), con una pronunciada inflexión indicando el tamaño de mesoporos primarios. La isoterma presenta un ciclo de histéresis de tipo H1, bien definido, característico de materiales con poros cilíndricos ordenados. Además, presenta una alta cantidad adsorbida a presiones relativas muy bajas, por debajo de 0,05, debido al llenado de los microporos (o por una fuerte interacción adsorbato - adsorbente).

En la Figura 5.4 (inset) se presenta la distribución de tamaño de poro (DTP) obtenida por el método NLDFT. Se observa que la muestra posee un tamaño de poro definido en el rango de los mesoporos, con un diámetro de poro promedio de 7,4 nm. Se puede apreciar en la DTP una mínima presencia de microporos, característico de este tipo de materiales. Adicionalmente, se muestra el volumen acumulado de poros, que muestra la evolución de del volumen de poros del

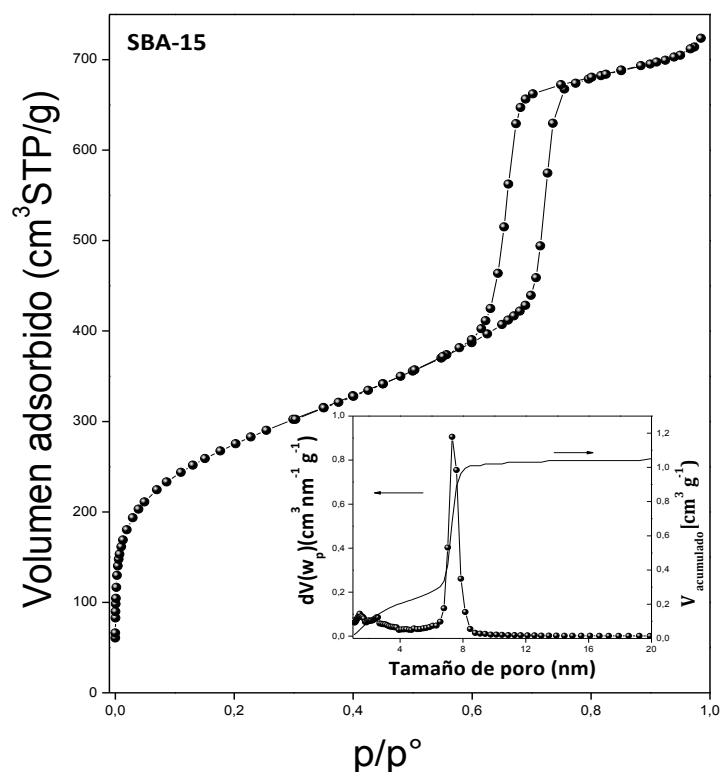


Figura 5.4. Isotherma de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro (inset).

material en función del tamaño de los mismos.

En la tabla 5.1 se presentan las propiedades texturales de este material. Se puede observar que posee una elevada área específica y gran volumen de poro ( $V_{TP}$ ). El  $V_{MP}$  está relacionado con el volumen correspondiente a los mesoporos generados por la eliminación del template empleado, mientras que el  $V_{TP}$  cuantifica los microporos y mesoporos, tanto los mesoporos ordenados, como aquellos poros debidos a defectos en la estructura del material. El  $V_{MP}$  y  $V_{\mu P}$  se determinó mediante el método  $\alpha$ -plot [21-23]. Como se observó anteriormente en la DTP, la muestra SBA-15 presenta algo de microporosidad.

Tabla 5.1. Propiedades texturales del sólido SBA-15.

Muestra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	Dp (nm)	$V_{TP}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\mu P}$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	$V_{MP}$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>
SBA-15	992	7,42	1,2	0,064	0,797

<sup>a</sup> Determinado por BET. <sup>b</sup> Determinado por método  $\alpha$ -plot.

En la Figura 5.5 se muestra el difractograma de DRX correspondiente al sólido SBA-15. Se puede apreciar la presencia de los picos correspondientes a los planos cristalográficos (100), (110) y (200), los cuales reflejan la presencia de un arreglo hexagonal 2-D (P6mm) con alto grado de ordenamiento estructural [2].

El espaciamiento  $d_{100}$  (Ec. 2.2) da una idea del tamaño de los poros de la SBA-15 obtenida y este será más grande cuanto más pequeño sea el valor de  $2\theta$  de la primera línea de difracción. El valor de  $d_{100}$  y del parámetro reticular  $a_0$  se presentan en la tabla 5.2. A partir del valor del espaciado  $d_{100}$  y usando otros parámetros determinados a partir de las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K del sólido SBA-15, es posible estimar un valor de radio de poro promedio ( $w_p$ ), empleando la Ecuación 2.4.

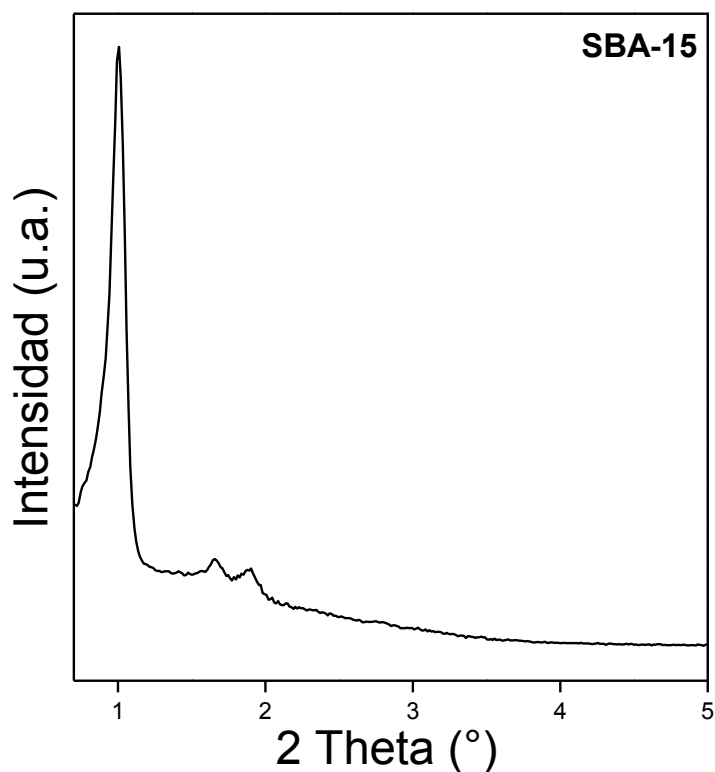


Figura 5.5. Patrón de difracción a bajo ángulo del sólido SBA-15.

Además, al analizar el espesor de pared, se observa que las paredes del material SBA-15 son más gruesas que las del sólido MCM-41. Esta característica lo hace un material más resistente, versátil y con mayor potencial de aplicación.

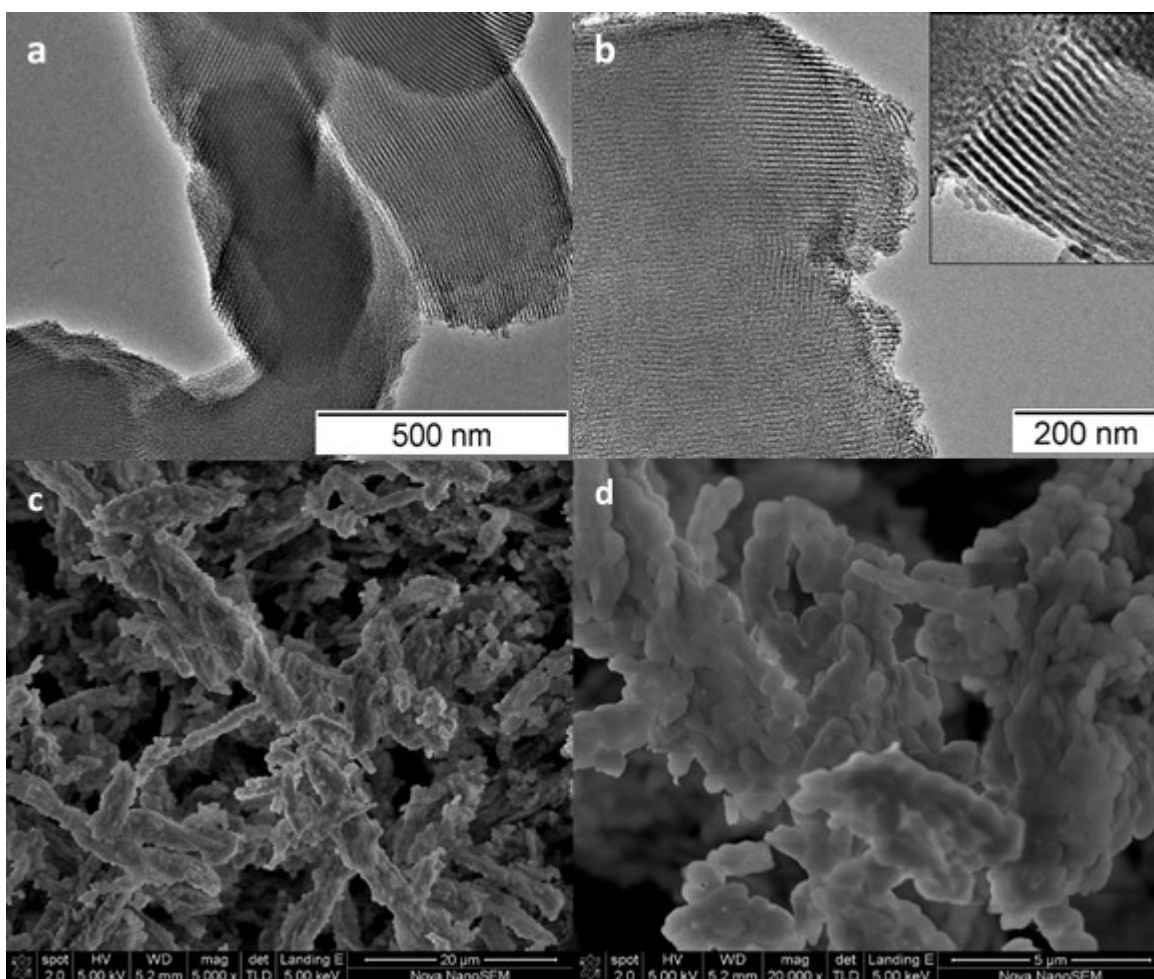
**Tabla 5.2** Distancia interplanar  $d_{100}$ , parámetro reticular  $a_0$ , tamaño de poro promedio  $w_p$  y espesor de pared  $t_w$  del sólido SBA-15.

Muestra	$d_{100}$ (nm)	$a_0$ (nm)	$w_p$ (nm) <sup>a</sup>	$t_w$ (nm) <sup>b</sup>
SBA-15	8,84	10,02	8,34	2,75

<sup>a</sup> Determinado por Ec 2.4. <sup>b</sup> Espesor de pared:  $t_w = a_0 - D_p$ .

Las imágenes TEM del sólido SBA-15 se presentan en la Figura 5.6.a-b. En ambas imágenes se pueden distinguir canales uniformes, característicos del sólido SBA-15 [24]. Las partes más oscuras corresponden a las paredes de los canales mencionados. Se aprecia una gran uniformidad en los tamaños de los canales y una marcada linealidad de éstos, en concordancia con los resultados de la isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  y DRX.

Además, la Figura 5.6.c-d muestra las micrografías SEM del soporte SBA-15. La muestra presenta una morfología en forma de barra (rod-like), similar a las reportadas previamente para este tipo de materiales.

**Figura 5.6.** Imágenes TEM y SEM del sólido SBA-15.

Luego de la caracterización del sólido SBA-15, se sintetizaron catalizadores mesoporosos ordenados SBA-15 modificados con Ni a partir del método de *impregnación húmeda*. En base a los resultados de los Capítulos III y IV, se eligió el método de impregnación húmeda y se fijaron dos cantidades de níquel: 2,5 y 10 % en peso.

### **5.3. Metodología de obtención de materiales Ni/SBA-15 por el método de impregnación húmeda.**

El sólido mesoporoso SBA-15 fue modificado con dos cargas de níquel diferentes (2,5 y 10 % p/p) por el método de impregnación húmeda (Figura 3.8), mediante el procedimiento explicado en el Capítulo III, sección 3.3. El sólido fue previamente calcinado por 5 h a 500 °C y se utilizó nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck) como fuente de metal. Para remover el agua remanente se utilizó un evaporador rotatorio durante 30 min a 50 °C. Luego, el material se secó en estufa a 60 °C por 12 h y se calcinó durante 9 h a 500 °C. Los materiales resultantes se nombraron como Ni/SBA-15(2.5) y Ni/SBA-15(10). Y se procedió a caracterizarlos por las técnicas ya mencionadas.

Con el fin de estudiar la contribución del níquel metálico a la capacidad de adsorción de  $\text{H}_2$ , las muestras fueron sometidas a un tratamiento de reducción. Las muestras Ni/SBA-15(2.5) y Ni/SBA-15(10) fueron sometidas a un proceso de reducción utilizando las mismas condiciones que en el caso de las muestras Ni/MCM-41. La misma se llevó a cabo 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.

### **5.4. Caracterización multitécnica de los materiales Ni/SBA-15.**

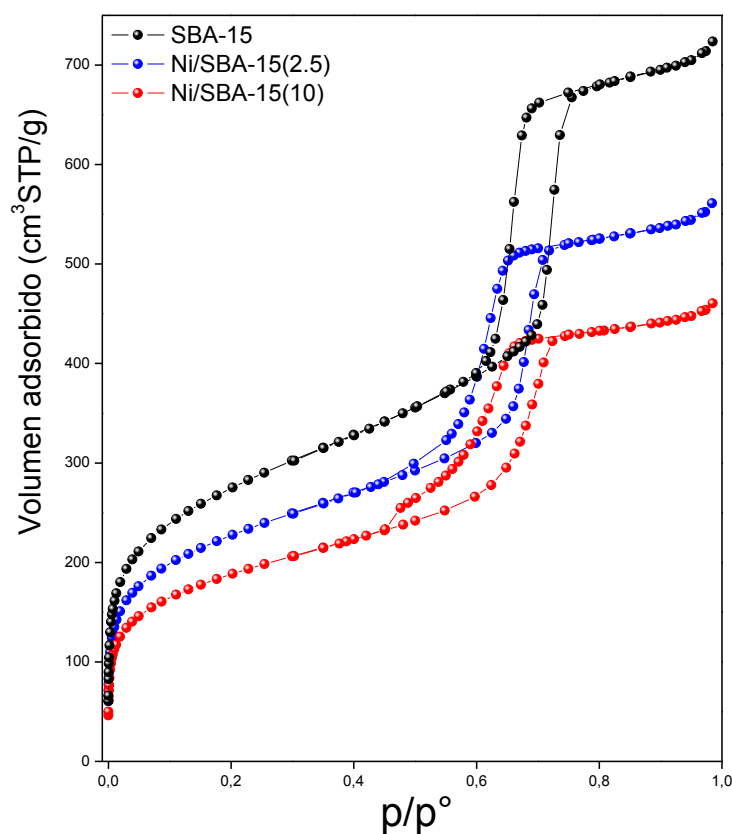
#### **5.4.1. Análisis textural y estructural.**

En la Figura 5.7 se presentan las isothermas de adsorción - desorción de  $\text{N}_2$  de los diferentes soportes dopados con níquel, junto con el sólido SBA-15 puro a modo comparativo. La forma de las isothermas es característica de materiales mesoporosos ordenados, con una histéresis bien definida del tipo H1, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [19-20]. Las ramas de adsorción y desorción de los bucles de histéresis son paralelas, característico de materiales con geometría

cilíndrica y tamaño de poro uniforme.

Por otro lado, se aprecian cambios en la forma de las isothermas de los materiales modificados con níquel respecto del sólido SBA-15 empleado como soporte. Se observa que el salto debido a la condensación capilar se desplaza ligeramente a presiones más bajas, lo que podría correlacionarse con un cambio en el tamaño de los poros o con un efecto debido al cambio de la interacción adsorbato-adsorbente al estar presentes los óxidos de níquel en la superficie del material.

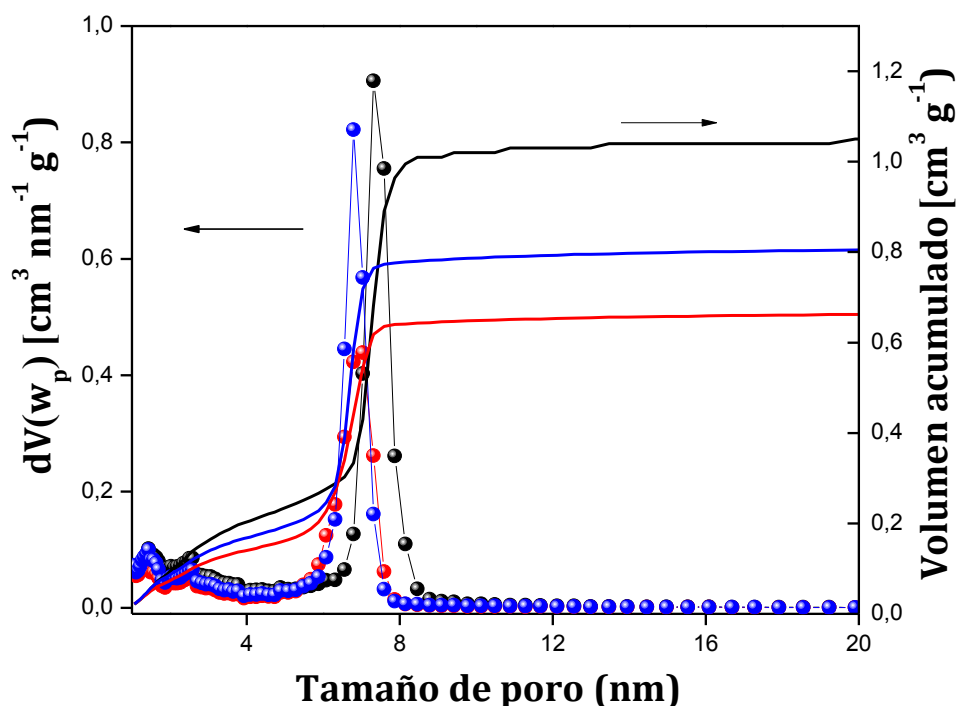
Las muestras modificadas con níquel presentan una menor cantidad adsorbida, lo cual se puede atribuir al bloqueo de algunos poros debido a la presencia de óxidos metálicos finamente dispersos dentro de los canales, como así también en la superficie externa, restringiendo el acceso al nitrógeno.



**Figura 5.7.** Isothermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los materiales sintetizados.



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 en la Figura 5.8, 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.



**Figura 5.8.** Distribuciones de tamaños de poro de los catalizadores obtenidos por el método NLDFT aplicado a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77 K.

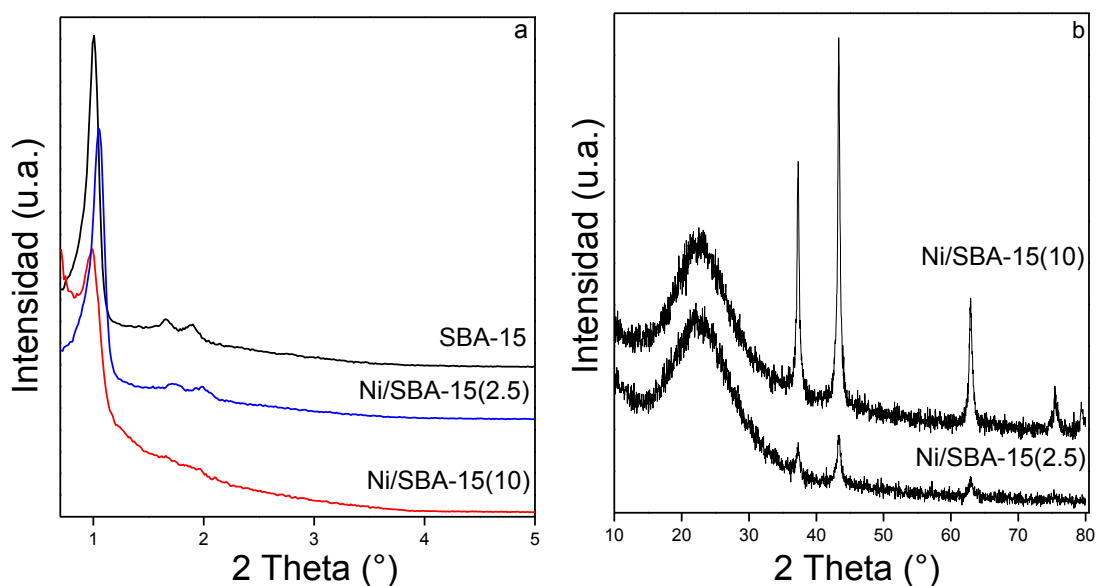
Adicionalmente, en la Tabla 5.3 se presenta el volumen de mesoporos primarios  $V_{MP}$  y el volumen de microporos  $V_{MP}$  (inferido por la DTP), calculados usando el método  $\alpha$ -plot. La suma de estos valores se compara con el valor del volumen de poro acumulado. Además, se observa una disminución en los valores de  $S_{BET}$  y en el volumen de poro  $V_{TP}$ , con el aumento de la carga de níquel. Esto indica que los óxidos de níquel en el material Ni/SBA-15 bloquean el acceso a poros que antes contribuían a la  $S_{BET}$  del material, y la mayor disminución de la  $S_{BET}$  en la muestra con la mayor carga de níquel, se debe a la presencia incrementada de estos óxidos.

**Tabla 5.3** Propiedades texturales de las muestras Ni/SBA-15.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	Ni (%p/p) <sup>b</sup>	$D_p$ (nm)	$V_{\text{TP}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\mu\text{P}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>c</sup>	$V_{\text{MP}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>c</sup>
SBA-15	992	-	7,42	1,20	0,064	0,79
Ni/SBA-15(2.5)	819	2,13	6,82	0,87	0,067	0,66
Ni/SBA-15(10)	678	12,9	6,92	0,71	0,054	0,52

<sup>a</sup> Determinado por BET. <sup>b</sup> Determinado por ICP. <sup>c</sup> Determinado por  $\alpha$ -plot.

Los difractogramas a bajo ángulo de las tres muestras sintetizadas se muestran en la Figura 5.9.a. En los tres casos puede diferenciarse el pico de difracción característico correspondiente al plano (100), cuya intensidad nos permite determinar que los sólidos han mantenido su alta simetría. Así mismo se puede observar dos picos de menor intensidad correspondientes a los planos (110) y (200), típicos de materiales con un arreglo hexagonal, que evidencian una alta periodicidad en la estructura luego de la carga de níquel [2]. 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. Estos resultados se corresponden con la disminución en la regularidad estructural determinada por las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$ . Además, la posición del pico principal muestra un leve corrimiento hacia ángulos mayores respecto al soporte sin dopar. Debido a que la posición de este pico se relaciona con el

**Figura 5.9.** Patrones de difracción a bajo ángulo (a) y a alto ángulo (b) de las muestras sintetizadas.

espaciamiento interplanar, se puede concluir que al dopar con metales, la estructura mesoporosa ordenada de estos materiales se ha afectado. En este sentido, debido al método de síntesis empleado no es esperable la incorporación de Ni en la estructura.

En la Tabla 5.4 se presentan los valores de los parámetros de los materiales mesoporosos obtenidos a partir de los valores del espaciado interplanar  $d_{100}$ . Se puede apreciar que los valores de  $w_p$  difieren de los valores de  $D_p$  obtenidos de la DTP, debido a que la variación de los parámetros texturales por la presencia de óxidos o defectos en la estructura luego de la impregnación con níquel, hace que la Ecuación 2.4 no resulta tan adecuada en materiales de sílices modificados con metales.

**Tabla 5.4** Propiedades texturales de las muestras Ni/SBA-15.

Muestra	$a_0$ (nm)	$w_p$ (nm) <sup>a</sup>	$t_w$ (nm) <sup>b</sup>
SBA-15	10,2	8,34	2,75
Ni/SBA-15(2.5)	9,72	7,65	2,87
Ni/SBA-15(10)	10,3	7,71	3,35

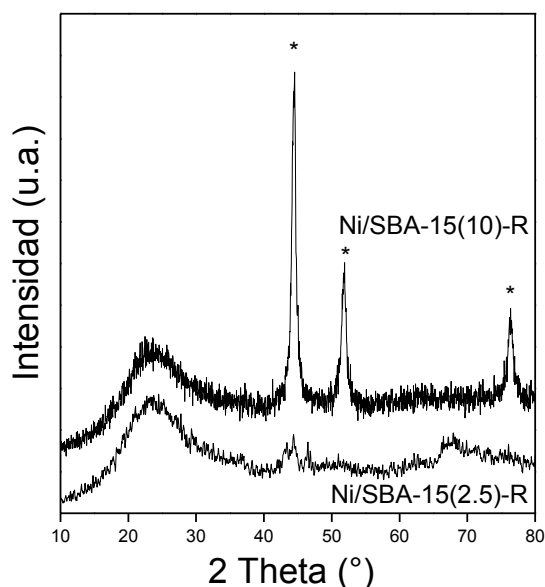
<sup>a</sup> Determinado por Ec 2.4. <sup>b</sup> Espesor de pared:  $t_w = a_0 - D_p$

Por otra parte, comparando el espesor de pared de los poros de las muestras Ni/SBA-15, se puede observar un incremento en el mismo con respecto a la matriz SBA-15, lo que daría cuenta de la mayor presencia de especies de níquel finamente dispersas dentro de los canales.

La Figura 5.9.b muestra los patrones de DRX a alto ángulo de las muestras Ni/SBA-15, con el fin de estudiar las señales debido a los óxidos de níquel presente en el soporte. Ambos materiales exhiben un pico ancho alrededor de  $23^\circ$  correspondiente a la sílice amorfa y tres picos a  $2\theta = 37$ ,  $43$  y  $64^\circ$ , que son asignados a NiO (111), NiO (200) y NiO (220), respectivamente [25-26]. Además, la muestra Ni/SBA-15(10) también exhibe picos a  $75,5$  y  $80^\circ$  correspondientes a los planos (311) y (222) del NiO. 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 pequeño tamaño y la fase activa se encuentra mejor dispersa en éstos materiales.

Además, en la Figura 5.10 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  $44,6^\circ$ . De acuerdo a esto, luego del proceso empleado, los óxidos de níquel detectables por RX fueron reducidos a níquel metálico.



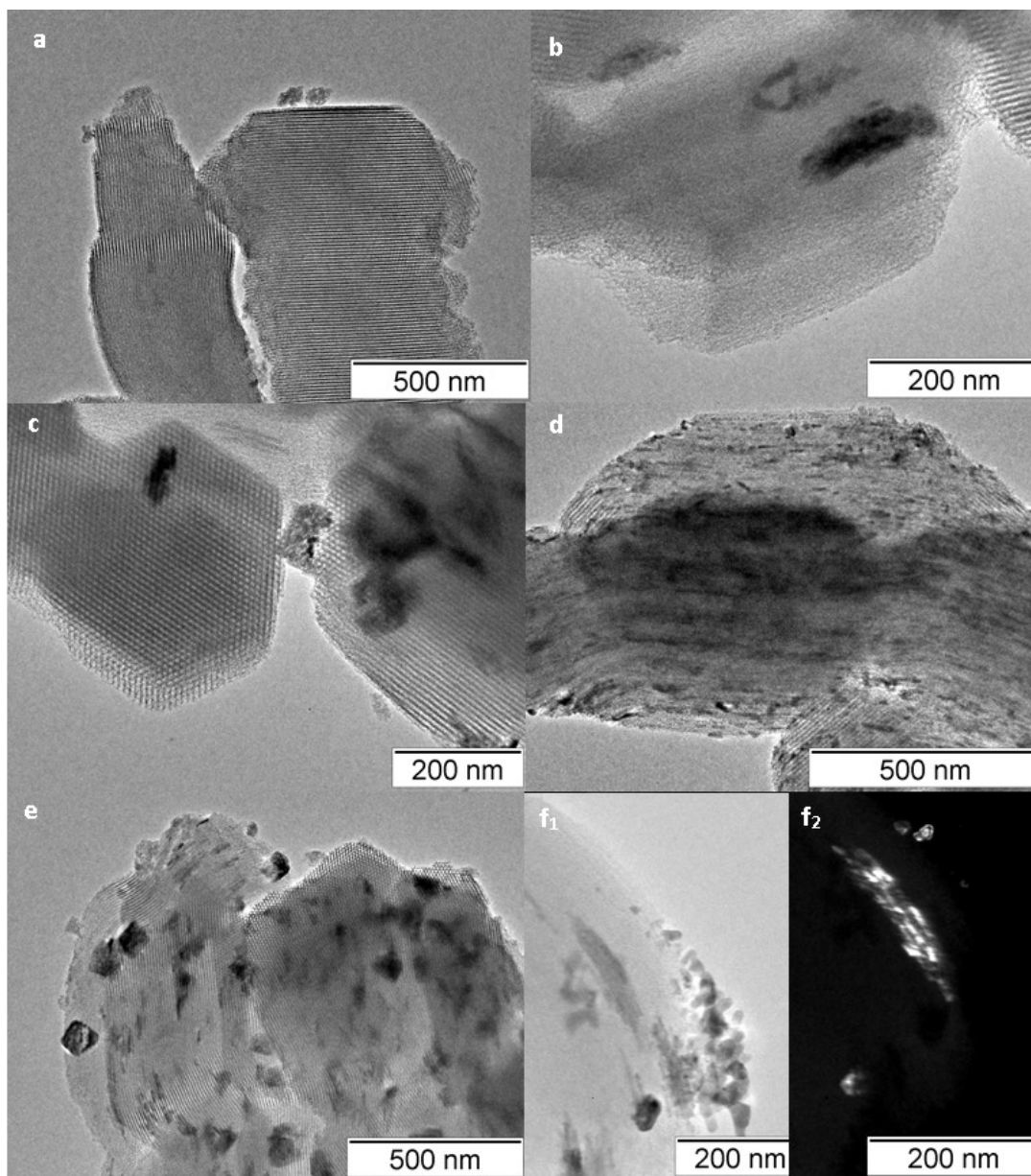
**Figura 5.10.** Patrones de difracción a alto ángulo de las muestras reducidas.

#### 5.4.2. Análisis morfológico.

En la Figura 5.11 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las muestras Ni/SBA-15. Se puede identificar en la Figura 5.11.a-c que ambas exhiben poros paralelos bien organizados entre sí, típico de materiales mesoporosos tipo SBA-15 [27-29]. El tamaño promedio de poro es de 7 nm, lo cual está en concordancia con el obtenido con las isoterma de  $N_2$  a 77 K. Claramente se observa en las micrografías que luego de la impregnación con níquel, el soporte SBA-15 mantuvo el ordenamiento del material mesoporoso. Esta técnica es determinante para precisar hasta qué nivel se mantuvo el ordenamiento del material.

Por otro lado, en las Figura 5.11.d-e se presentan áreas de alto contraste irregularmente distribuidas, que evidencian la presencia de especies de níquel segregados en la superficie externa del soporte. Resulta llamativo que estos óxidos se agruparon en regiones específicas. Es probable que la inter-conectividad de poros ayude a la migración de estas especies de níquel, debido a su baja interacción con la sílice, formando este tipo de agrupamiento durante la calcinación. Esta característica se observó en mayor proporción en la muestra con la mayor carga de níquel, donde

se distinguen regiones más oscuras, indicando la presencia de partículas de óxidos de níquel fuera de los canales del soporte. Con el fin de corroborar las nanopartículas y/o clústers de NiO en el soporte, se obtuvo una imagen en campo oscuro (Figura 5.11.f<sub>2</sub>) de la Figura 5.11.f<sub>1</sub>, donde especies de níquel dispersas en el material se evidenciaron por las zonas más brillantes.

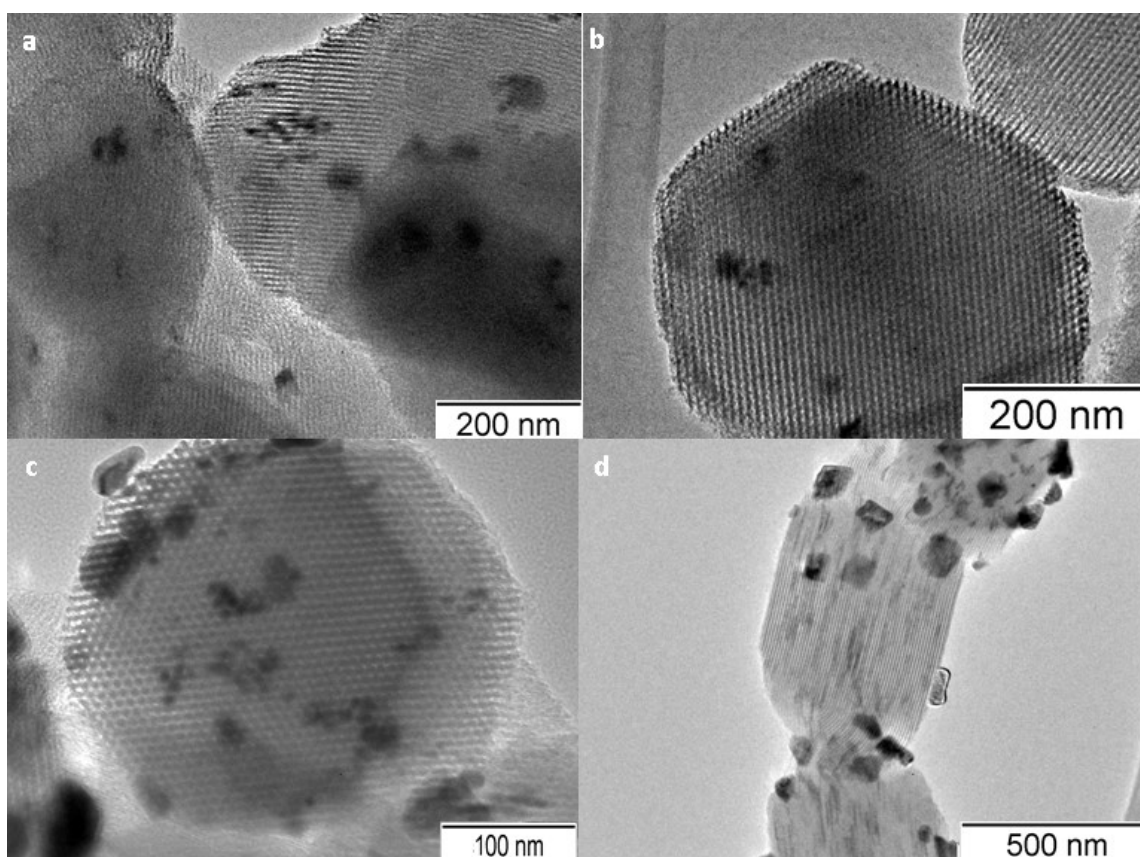


**Figura 5.11.** Imágenes TEM de las muestras (a-b-c) Ni/SBA-15(2.5) y (d-e- f<sub>1</sub>- f<sub>2</sub>) Ni/SBA-15(10).



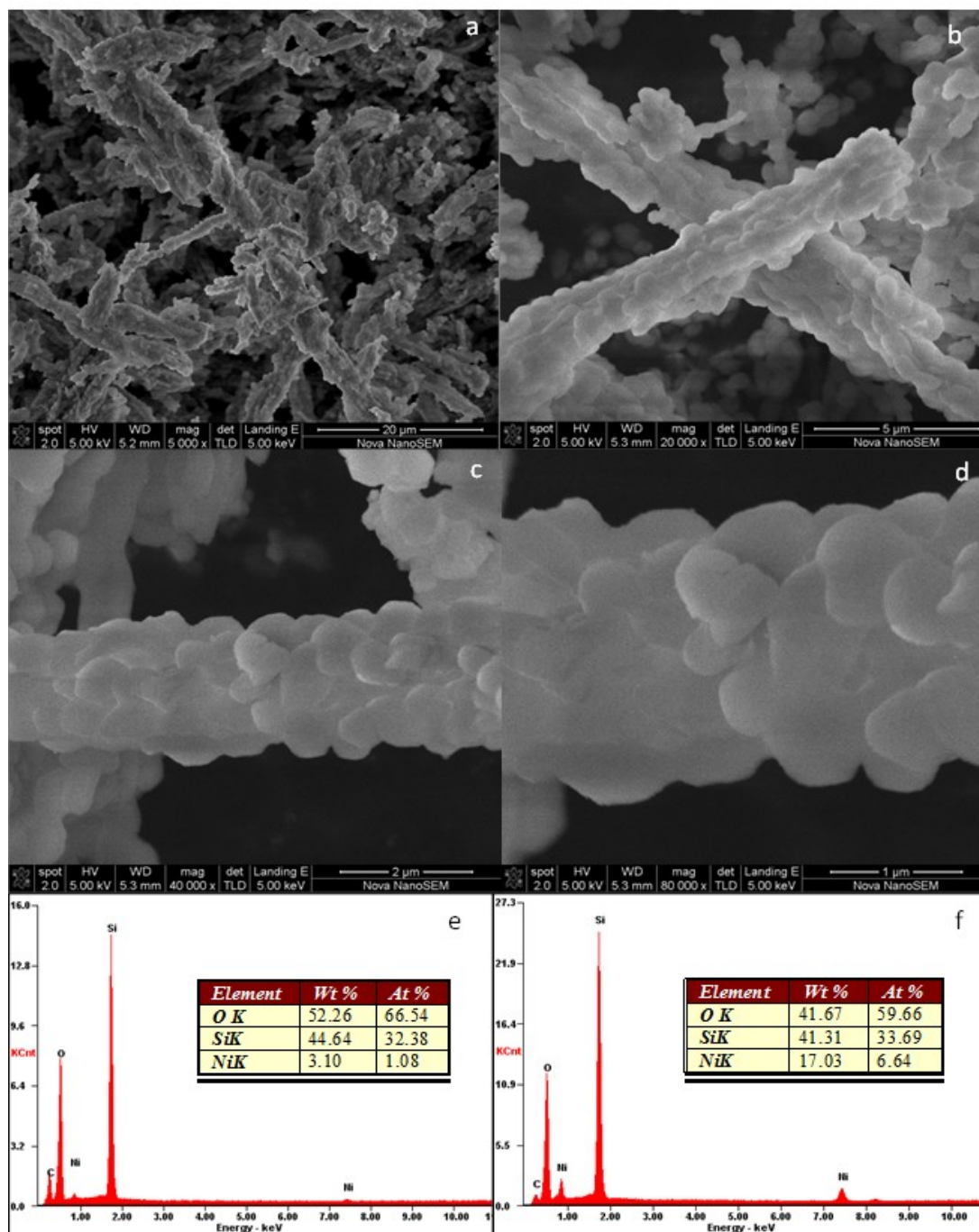
Comparando estos resultados con los obtenidos en el Capítulo III, resulta importante destacar que el tamaño de poro más pequeño del sólido MCM-41 permite estabilizar pequeñas nanopartículas o nanoclústers de óxido de níquel en la superficie como así también en el interior de los canales mesoporosos. Este hecho pone de manifiesto el efecto refinador llevado a cabo por la estructura de soporte, cuyo diámetro de poro limita el tamaño de las nanoespecies metálicas formadas dentro de ellos. Así, el mayor tamaño de partículas del óxido de níquel obtenido aquí fue permitido por el tamaño de poro del soporte SBA-15.

Por otro lado, se pudo corroborar la regularidad estructural de las muestras luego del tratamiento de reducción, como se muestran en las imágenes de TEM en las Figuras 5.12. Se pueden observar dominios de mesoporos ordenados en forma hexagonal, además de canales rectos, indicando que las muestras reducidas mantuvieron la periodicidad del arreglo hexagonal de los mesoporos rectos, ordenados y regulares característicos de estos materiales.



**Figura 5.12.** Imágenes TEM de las muestras (a-b) Ni/SBA-15(2.5)-R y (c-d) Ni/SBA-15(10)-R.

La Figura 5.13 muestra las micrografías SEM con diferente magnificación de los materiales Ni/SBA-15(2.5) y Ni/SBA-15(10), obtenidas en un microscopio electrónico de barrido, dotado con un detector EDS. Estas imágenes muestran la misma morfología que el soporte puro SBA-15, en forma de barras cortas (rod-like) de tamaño uniforme [29]. Además, aparecen formando agregados, lo cual concuerda con materiales de este tipo reportados previamente por otros autores [29-30]. En las imágenes con mayor magnificación, se observa que las partículas parecen tender a una forma esférica y se aglomeran constituyendo agregados en forma de barras. Con el fin de determinar la presencia de níquel, se realizó un análisis de EDS, como se indica en las Figuras 5.13.e-f, indicando las composiciones elementales de O, Si y Ni. La relación atómica superficial (Ni/Si) para las muestras Ni/SBA-15(2.5) y Ni/SBA-15(10) es 0,03 y 0,19 respectivamente.



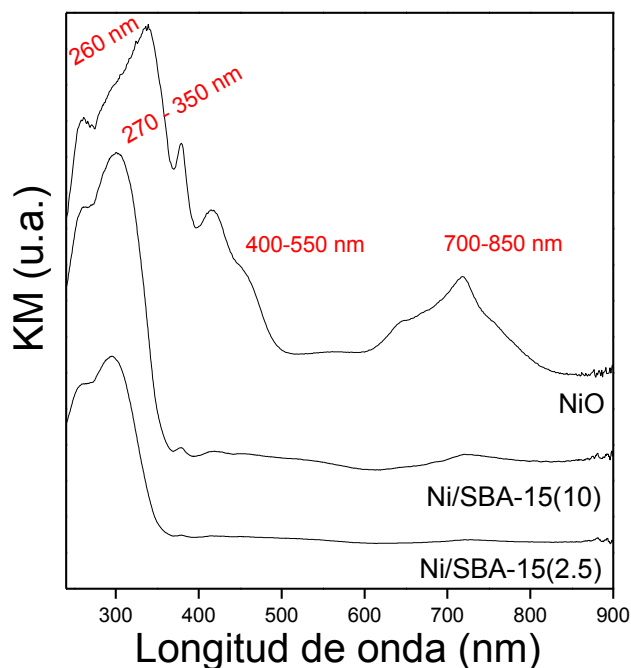
**Figura 5.13.** Imágenes SEM de las muestras (a-c) Ni/SBA-15(2.5) y (b-d) Ni/SBA-15(10). Parte inferior: Espectros EDS de (e) Ni/SBA-15(2.5) y (f) Ni/SBA-15(10).



### 5.4.3. Análisis químico.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras Ni/SBA-15 junto con el NiO tomado como referencia, se muestran en la Figura 5.14. Se observan cuatro regiones de absorción, al igual que para las muestras Ni/MCM-41 (Capítulo III). Una intensa banda de absorción en el rango de 270 - 350 nm, la cual se asocia a la transferencia de carga entre  $O^{2-}(2p) \rightarrow Ni^{2+}(3d)$ , de especies octaédricas  $Ni^{2+}$  [31], y otras dos bandas de absorción alrededor de 400 - 550 y 700 - 850 nm, las cuales corresponden a transiciones d-d de los iones  $Ni^{2+}$  en entornos octaédricos locales como NiO [32-33]. Finalmente una banda inicial a 260 nm puede ser asociada con la presencia de especies de  $Ni^{2+}$  aisladas interactuando con el oxígeno de la estructura mesoporosa.

Como se puede observar en la Figura 5.14, la banda a 270 - 350 nm aumenta su intensidad y se desplaza a mayor longitud de onda con el incremento de la carga de Ni. Se sabe que la posición del borde de absorción de polvos semiconductores es afectada por el tamaño de partícula. Así, el corrimiento de esta banda hacia mayores longitudes de onda, indica un aumento en el tamaño de partículas [31-32]. Por lo tanto, clústers o nanopartículas de NiO, predominantes en la muestra Ni/SBA-15(10) podrían ser de tamaño mayor y con una débil interacción con la matriz. Esto concuerda con los resultados obtenidos por DRX.



**Figura 5.14.** Espectro de UV-Vis RD del NiO y las muestras sintetizadas Ni/SBA-15.

Teniendo esto en cuenta, se puede 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. Estos resultados están en concordancia con materiales mesoporosos MCM-41 modificados con Ni por el método de impregnación húmeda [34].

#### 5.4.4. Reducción a Temperatura Programada (RTP).

Como se mencionó, de los perfiles de reducción térmica programada se puede obtener información sobre la naturaleza de las diferentes fases activas en la superficie de los materiales, interacción de los óxidos con el soporte, reducibilidad, etc. Como también se informó en el Capítulo III, la temperatura de reducción depende de diferentes factores tales como el tamaño de partícula, la interacción con el soporte y el óxido de metal sintetizado. En la Figura 5.15 se presentan los perfiles de RTP de ambas muestras bajo estudio, donde se observan dos zonas de reducción. De acuerdo a la literatura, el Ni<sup>2+</sup> se reduce a Ni<sup>0</sup> sin pasar por etapas intermedias, por lo que la presencia de varios picos a diferentes temperaturas indica la existencia de especies de níquel de diferente reducibilidad. El NiO puro presenta un único consumo de H<sub>2</sub> alrededor de 295 °C [35].

Para ambas muestras Ni/SBA-15, solo un pico de reducción puede ser distinguido alrededor de 390 °C asignado a la reducción de Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>0</sup> de NiO sobre la superficie externa del soporte SBA-15 [36]. Este pico, a mayor temperatura para estas muestras modificadas con níquel, indicaría la menor reducibilidad de estas especies de óxido con mayor interacción con el soporte, en comparación con el óxido bulk. Este pico es más intenso para la muestra Ni/SBA-15(10), indicando que el tamaño de estos óxidos es mayor en esta muestra. Además, esta muestra presenta un hombro a 550 °C, lo cual podría estar asociado a la reducción de pequeñas nanopartículas de NiO probablemente confinadas dentro de los canales mesoporos e interactuando fuertemente con el soporte [37].

Los perfiles de RTP de las muestras Ni/MCM-41 presentadas en el Capítulo III, mostraron temperaturas de reducción más altas que las de las muestras Ni/SBA-15, indicando una mayor dispersión de estas especies con mayor interacción con el soporte. Esta elevada temperatura de reducción las muestras Ni/MCM-41, puede ser debido al efecto de apantallamiento del marco mesoporoso sobre las especies de níquel al ataque del H<sub>2</sub> [38].

Así, las especies de níquel sobre el soporte SBA-15 no solo son más fácilmente reducibles, sino también más fácilmente sinterizadas durante la calcinación, dando como resultado partículas de tamaño más grande. Este tipo de partículas y la proporción de ellas juega un rol decisivo a la hora de conseguir una buena dispersión del metal sobre el soporte para sistemas de adsorción de hidrógeno.

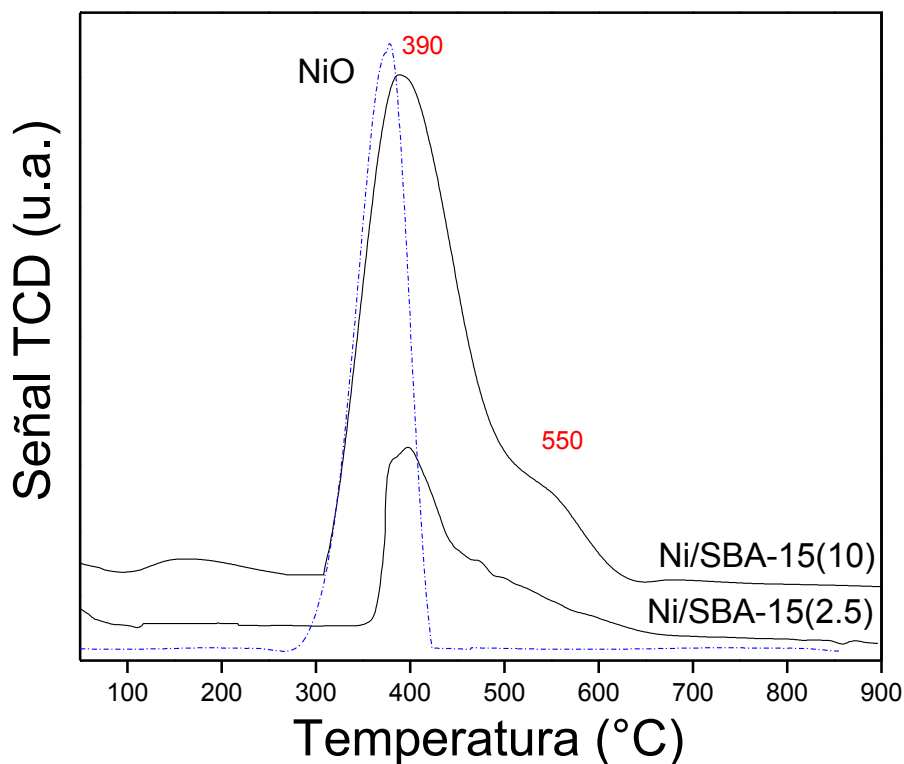


Figura 5.15. Perfiles de RTP de las muestras Ni/SBA-15 y el NiO.

## Estudio de la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> en MMO: Ni/SBA-15.

### 5.5. Estudios de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a bajas presiones y 77 K en materiales Ni/SBA-15 y Ni/SBA-15-R.

La capacidad de almacenamiento de hidrógeno a 77 K se evaluó a bajas y altas presiones para las muestras Ni/SBA-15 tanto para aquellas calcinadas como sometidas a un proceso de reducción. La Figura 5.16 muestra las isotermas en exceso de hidrógeno a 77 K y 10 bar de todos

los sólidos. Las isothermas de adsorción de  $H_2$  de todas las muestras resultaron ser completamente reversibles, sin fenómeno de histéresis. Las isothermas son del tipo I de acuerdo con la clasificación IUPAC, 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 [39].

La Figura 5.17 muestra el comportamiento a bajas presiones, hasta 1 bar. A presiones más bajas, la absorción de hidrógeno depende principalmente de la fuerza de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente. Es interesante observar que las muestras SBA-15 y Ni/SBA-15(2.5) tienen un comportamiento similar a bajas presiones, lo que sugiere una interacción mínima entre las especies de níquel y el  $H_2$ . Sin embargo, una mejora pronunciada se observa para la muestra Ni/SBA-15(2.5) a altas presiones, alcanzando un máximo de 1,2 % p/p de hidrógeno (Figura 5.16). 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  $H_2$ . Esto indica que la adsorción de  $H_2$  no está dependiendo de la porosidad de la muestra por sí sola, sino de la composición o naturaleza del material y la presencia de especies de metal sobre el soporte. Así, como ya se mencionó en el Capítulo III, las especies de Ni altamente dispersas podrían interactuar con el hidrógeno a través de la formación de aductos  $Ni^{2+}-H_2$ , incrementando la adsorción de hidrógeno en estos materiales.

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. Estudios previos sugirieron que la carga de níquel apropiada sobre diferentes soportes (tales como carbones, sílice mesoporosa, etc) debe ser baja para lograr una importante adsorción de hidrógeno [34, 40-41].

Generalmente se observa una tendencia a correlacionar la cantidad máxima de hidrógeno adsorbido con el área  $S_{BET}$  [39], sin embargo estos materiales no muestran ninguna correlación con el área específica. Además, es bien conocido que el volumen total de microporos puede contribuir a mejorar la adsorción de hidrógeno, ya que en los poros estrechos ocurren interacciones más fuertes con las moléculas de hidrógeno debido a la superposición de los potenciales en las superficies opuestas de las paredes de los poros. De acuerdo con esto, la muestra Ni/SBA-15(2.5) presenta la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno junto con el mayor volumen de

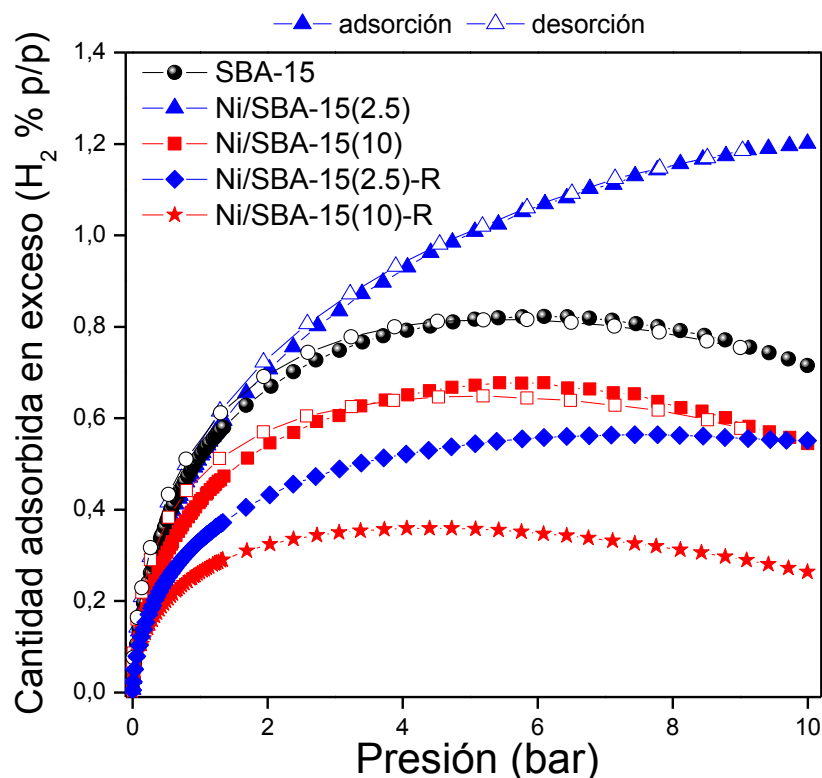


Figura 5.16. Isotermas de adsorción de  $H_2$  a 77 K y 10 bar.

microporos, a pesar de que esta contribución es muy leve.

Por su parte, las muestras luego del proceso de reducción (Figura 5.16) presentan menor capacidad de almacenamiento de  $H_2$ , dando cuenta que el tratamiento de reducción afecta negativamente a la adsorción de  $H_2$  a 77 K. Como se mencionó anteriormente, según cálculos de DFT (anexo I), es importante para una alta capacidad de adsorción de  $H_2$  que los átomos de Ni presenten bajo grado de coordinación [34]. 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, Richardson y colaboradores [42] establecieron que el grado de reducción de las partículas de NiO depende fuertemente del tamaño y morfología de la partícula, debido a dos factores: las limitaciones difusivas debido al tamaño de partícula y las diferencias en la microestructura de las mismas debido al proceso de reducción de  $H_2$  [43]. Demostraron que cristalitos de NiO de alrededor de 3 nm fueron transformados en cristalitos de Ni de más de 20 nm, lo que implica que el transporte de

iones  $\text{Ni}^0$  seguido de la reducción fue muy rápido debido a la estrecha proximidad de los cristalitas de  $\text{NiO}$  que son reducidos.

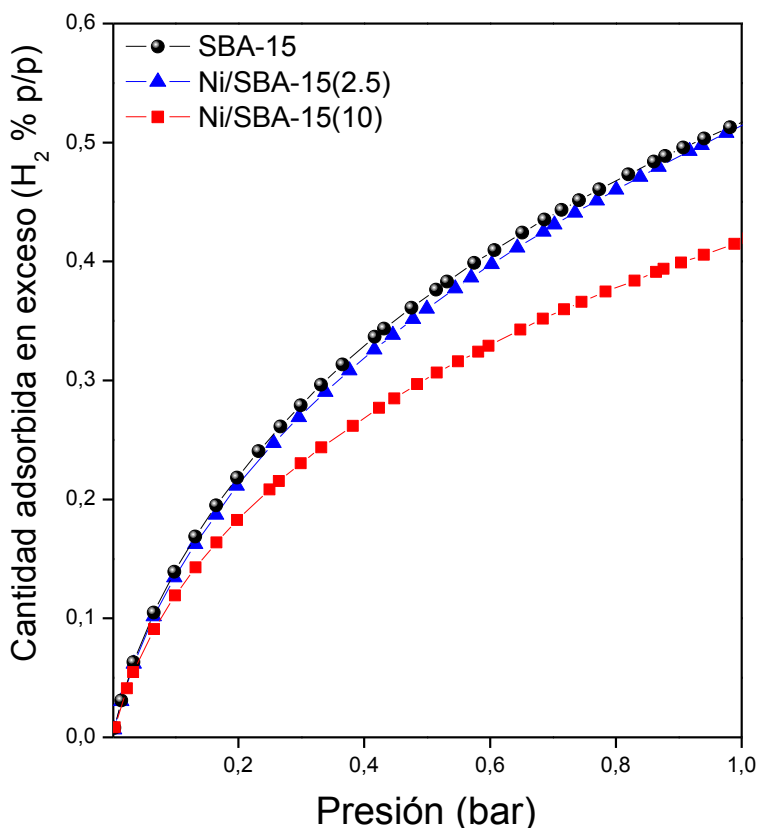


Figura 5.17. Isotermas de adsorción de  $\text{H}_2$  a 77 K y 1 bar.

### 5.6. Estudios de la capacidad de almacenamiento de $\text{H}_2$ a altas presiones y temperatura ambiente en materiales Ni/SBA-15 y Ni/SBA-15-R.

Las isotermas de adsorción de  $\text{H}_2$  a 293 K hasta 40 bar se presentan en la Figura 5.18. De acuerdo a estas condiciones experimentales, se observó el siguiente orden en la adsorción de  $\text{H}_2$ :  $\text{Ni/SBA-15(2.5)} > \text{Ni/SBA-15(2.5)-R} > \text{SBA-15} > \text{Ni/SBA-15(10)} \approx \text{Ni/SBA-15(10)-R}$ . La muestra  $\text{Ni/SBA-15(2.5)}$  presenta la mayor adsorción de  $\text{H}_2$ , con un volumen de hidrógeno adsorbido de  $21,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ , que corresponde a  $0,2 \text{ \% p/p}$  de  $\text{H}_2$ . Además, se puede observar que el tratamiento de reducción no mejora la adsorción de hidrógeno. Este hecho no concuerda con los resultados obtenidos en el Capítulo III, donde las muestras reducidas  $\text{Ni/MCM-41-R}$  presentaron mayores capacidades de almacenamiento de  $\text{H}_2$  que las muestras sin reducir. Aunque se sabe que los

materiales mesoporosos son buenos candidatos para estabilizar nanopartículas en su estructura, este hecho indica que las especies de níquel no se encuentran lo suficientemente dispersas en este soporte SBA-15. La leve dispersión de metal lograda, probablemente debido a los grandes tamaños de partícula, disminuye la presencia de sitios favorables al hidrógeno y consecuentemente reduce la capacidad de adsorción de hidrógeno de las muestras reducidas [44]. Como se mencionó anteriormente, las imágenes de TEM (sección 5.4.2) tanto de las muestras reducidas y sin reducir, presentan grandes áreas oscuras sobre los canales mesoporosos que corresponden a nanopartículas de NiO o Ni<sup>0</sup> aglomeradas sobre la superficie externa. Así, la interconectividad de los mesoporos y las dimensiones del canal del soporte de sílice puede favorecer la aglomeración de nanopartículas de NiO o Ni<sup>0</sup>. Al mismo tiempo, la interacción débil con el soporte favorece la aglomeración de las partículas de óxido de níquel, las cuales a su vez cuando se someten al proceso de reducción, se produce la coalescencia de las nanopartículas formando partículas de mayor tamaño.

En el Capítulo III, sugerimos la formación de una fase  $\beta$ -hidruro en nanopartículas de Ni<sup>0</sup> altamente dispersas sobre el soporte MCM-41. Este mecanismo de formación de hidruros depende del tamaño de partícula debido a que afecta la cinética y la entalpía de formación del hidruro [45-46]. Numerosos reportes indican que en todos los hidruros de metales la cinética de absorción-desorción puede ser mejorada reduciendo el tamaño de grano del metal. Este hecho nos permitió afirmar que el tamaño de partícula de Ni generado en el soporte Ni/MCM-41 podría ser el responsable de la formación de hidruro. En el caso de las muestras Ni/SBA-15, este mecanismo no sería favorecido debido al gran tamaño de partícula obtenido.

Por otro lado, la adsorción de hidrógeno en la muestra Ni/SBA-15(10) a 293 K presenta el mismo comportamiento que a 77 K. El incremento de la carga de metal promueve la formación de partículas más grandes de NiO, las cuales causan un bloqueo de la porosidad y consiguiente disminución del  $S_{BET}$ . Por lo tanto, la carga de metal óptima en el soporte, logra una alta dispersión de las nanopartículas de metal manteniendo la superficie específica del mismo, y aumentando la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en materiales porosos.

Por último, comparando los resultados de estas muestras con los obtenidos en la adsorción de H<sub>2</sub> de las muestras MCM-41, Ni/MCM-41(2.5) y Ni/MCM-41(10), podemos observar que a 77 K las cantidades adsorbidas son muy similares, indicando el mismo mecanismo de adsorción independientemente del soporte. Sin embargo, cuando ambas muestras son reducidas los

resultados obtenidos tanto a 77 K como a 293 K difieren enormemente, presentando capacidades de adsorción ampliamente superiores los materiales Ni/MCM-41. Este hecho podría deberse a la migración de las nanopartículas de níquel formando grandes aglomerados durante el proceso de reducción, probablemente por la inter-conectividad de poros en el soporte SBA-15.

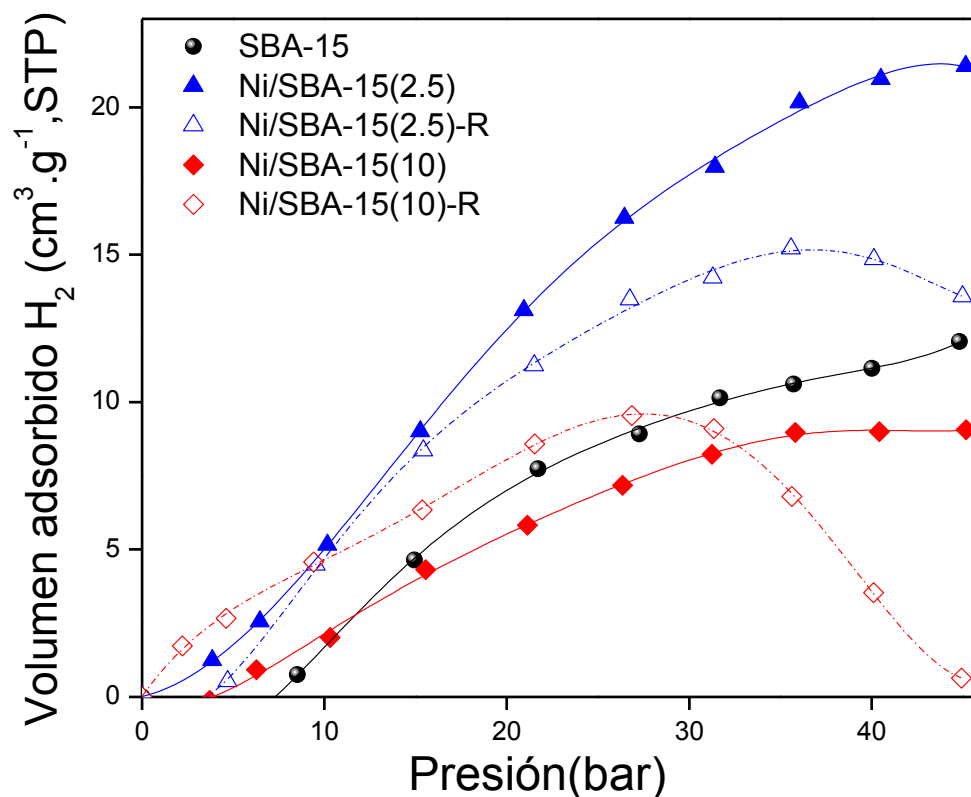


Figura 5.18. Isotermas de adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K y 40 bar.

### 5.7. Conclusiones Parciales.

En este capítulo se presentó la síntesis y caracterización del sólido mesoporoso de sílice SBA-15, para ser utilizado como soporte para la obtención de materiales mesoporosos modificados con níquel y como plantilla en la síntesis de carbones nanoporosos, los cuales serán estudiados en el Capítulo VI.

El soporte SBA-15 se modificó con níquel 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. Los materiales sintetizados son mesoporosos altamente ordenados con una pequeña contribución de microporos.

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. Así estos óxidos de níquel formados se localizaron en su mayor parte sobre la superficie externa, y no en el interior de los poros, que era lo deseado.

Los resultados de las diferentes técnicas de caracterización mostraron que no se alcanzó una alta dispersión de estas especies, como en el caso de los sólidos Ni/MCM-41, ya que el menor diámetro de poro limita el tamaño de las especies metálicas 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<sub>2</sub> tanto a 77 K como a 293 K, probablemente debido a la baja dispersión de metal lograda. 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.

Finalmente los resultados muestran que la localización y dispersión de las especies de níquel, su tamaño e interacción con el soporte varían de manera significativa de acuerdo al soporte utilizado, lo cual influye en las propiedades de adsorción de hidrógeno tanto a 77 K como a 293 K.

## Referencias

[1] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.

- [2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science* 279 (1998) 548-552.
- [3] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark. *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 6817-6823.
- [4] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo. *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961-1968.
- [5] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choib, F. Fajula. *New J. Chem.* 27 (2003) 73-79.
- [6] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.* 1998 (120) 6024-6036.
- [7] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo. *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961-1968.
- [8] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11465-11471.
- [9] A. Galarneau, D. Desplandier-Giscard, F. Di Renzo, F. Fajula. *Catal. Today* 68 (2001) 191-200.
- [10] D. Liu, X. Y. Quek, H. H. A. Wah, G. Zeng, Y. Li, Y. Yang. *Catalysis Today* 148 (2009) 243-250.
- [11] R. Gómez-Reynoso, J. Ramírez, R. Nares, R. Luna, F. Murrieta. *Catalysis Today* 107-108 (2005) 926-932.
- [12] A. I. Acatrinei, M. A. Hartl, J. Eckert, E.H.L. Falcao, G. Chertkov, L. L. Daemen. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 15634-15638.
- [13] N. Bouazizi, R. Ouargli, S. Nousir, R. Ben Slama, A. Azzouz. *J. Phys. Chem. Solids* 77 (2015) 172-177.
- [14] S. H. Lee, T. Park, W. Yi, J. Kim. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 8922-8925.
- [15] Y. Han, H. Kim, J. Park, S. H. Lee, J. Y. Kim. *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 14240-14247.
- [16] K. P. Prasanth, M. C. Raj, H. C. Bajaj, T. H. Kim, R. V. Jasra. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 2351-2360.
- [17] G. O. Ferrero, H. J. Rojas, C. E. Argaraña, G. A. Eimer. *J. of Clean. Prod.* 139 (2016) 495-503.
- [18] L. P. Wang, G. Li, W.Z. Li, C. L. Ban, Y.C. Li, C. Guo, M. M. Zhang, L. Y. Liu, N. N Lu, M. Z Zheng. *Chin. Chem. Lett.* 25 (2014) 1620-1624.
- [19] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark. *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 6817-6823.
- [20] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo. *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961-1968.
- [21] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. *Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications.* Academic Press, New York, 1999.
- [22] K. S. W. Sing. *Chem. Ind.* 44 (1968) 1520-1521.
- [23] J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, A.A. García Blanco, M.E. Roca Jalil, K. Sapag. *Adsorpt. Sci.*

Technol. 29 (2013) 165-183.

[24] L. Wang, G. Li, W. Li, C. Ban, Y. Li, C. Guo, M. Zhang, L. Liu, N. Lu, M. Zheng. *Chin. Chem. Lett.* 25 (2014) 1620-1624.

[25] D. Lensveld, J. Gerbrand Mesu, A. Dillen, K. Jong. *Micropor. Mesopor. Mater.* 401-407 (2001) 44-45.

[26] International Centre for Diffraction Data, JCPDS N° 78-0429. <http://www.icdd.com>

[27] R. Ojeda-López, I. J. Pérez-Hermosillo, J. Marcos Esparza-Schulz, A. Cervantes-Urbe, A. Domínguez-Ortiz. *Adsorption* 21 (2015) 659-669.

[28] J. Liu, Y. Liu, W. Yang, H. Guo, H. Zhang, Z. Tang, F. Fang. *Mater. Lett.* 128 (2014) 15.

[29] Y. M. Liu, Y. Cao, N. Yi, W. L. Feng, W. L. Dai, S. R. Yan, H. Y. He, K. N. Fan. *J. Catal.* 224 (2004) 417-428.

[30] S. Shen, F. P. S. Chen, Chow, P. Phanapavudhikul, K. Zhu, R. B. H. Tan. *Micropor. Mesopor. Mater.* 92 (2006) 300-308.

[31] A. Tirsoaga, D. Visinescu, B. Jurca, A. Ianculescu, O. Carp. *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 6397-6408.

[32] V. Volkov, Z. Wang, B. Zou. *J. Phys. Chem. Lett.* 337 (2001) 117-124.

[33] K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, D. Klissurski, P. Stefanov, N. Abadjieva, E. Vassileva, L. Mintchev. *J. Catal.* 185 (1999) 314-323.

[34] P. M. Carraro, V. R. Elías, A. A. García Blanco, K. Sapag, S. Moreno, M. I. Oliva, G. A. Eimer. *Micropor. Mesopor. Mater.* 191 (2014) 103-111.

[35] L. Zhang, J. Li, Y. Chen. *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 88 (14) (1992) 2075-20178.

[36] M. Tao, X. Meng, Y. Lv, Z. Bian, Z. Xin. *Fuel* 165 (2016) 289-297.

[37] A. Ungureanu, B. Dragoi, A. Chirieac, C. Ciotonea, D. Duprez, A.S. Mamede, E. Dumitriu. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 3010-3025.

[38] S. He, S. He, L. Zhang, X. Li, J. Wang, D. He, J. Lu, Y. Luo. *Catal. Today* 258 (2015) 162-168.

[39] M. Bastos-Neto, C. Patzschke, M. Lange, J. Mollmer, A. Moller, S. Fichtner, C. Schrage, D. Lassig, J. Lincke, R. Staudt, H. Krautscheid, R. Glaser. *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8294-8303.

[40] D. Saha, S. Deng. *Langmuir* 25 (2009) 12550-12560.

[41] M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M. M. Bettahar. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1024-1032.

[42] J. T. Richardson, R. Scatesa, M. V. Twigg. *Appl. Catal. A: General* 246 (2003) 137-150.

- [43] D. Potoczna-Petru, L. Kepinski. *Catal. Letters* 73 (2001) 41-46.
- [44] T. Tsoncheva, L. Ivanova, J. Rosenholm, M. Linden. *Appl. Catal. B: Environmental* 89 (3-4) (2009) 365-374.
- [45] V. Berube, G. Chen, M. S. Dresselhaus. *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4122-4131.
- [46] L. Zaluski, A. Zaluska, J. Ström-Olsen. *J. Alloys Compd.* 253-254 (1997) 70-79.

# Capítulo VI



# Materiales Mesoporosos Ordenados (MMO) de Carbón CMK-3: modificación por impregnación húmeda.

## RESUMEN

*En este capítulo se describe la síntesis para la obtención de materiales nanoporosos de carbón tipo CMK-3. Los materiales CMK-3 fueron sintetizados a partir del sólido SBA-15 utilizado como plantilla inorgánica. El carbón obtenido fue modificado con níquel con 2,5 y 10 % p/p por el método de impregnación húmeda. Se presenta la caracterización estructural, textural y morfológica de los carbones sintetizados, para luego ser evaluados en la adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K y 10 bar.*

*En resumen, en este capítulo se describirán algunos avances en la síntesis de carbones nanoporosos modificados con Ni y su evaluación en la adsorción de hidrógeno a 77 K.*

## Introducción

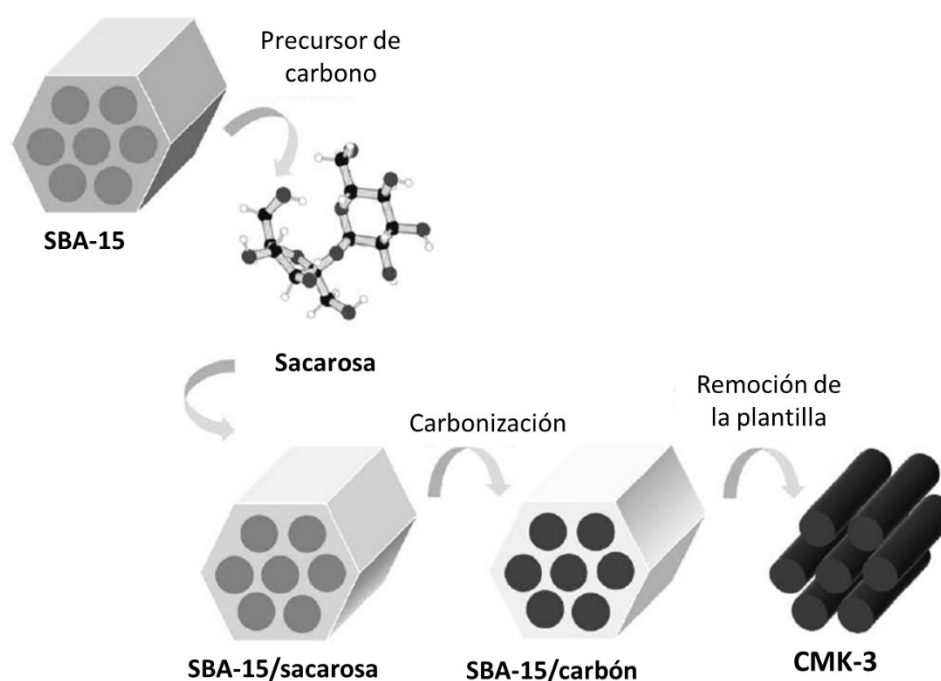
Los problemas ambientales y energéticos actuales han promovido el diseño de nuevos materiales para ser utilizados en procesos más eficientes y amigables con el medio ambiente. Los materiales porosos ordenados son de gran interés científico y tecnológico principalmente debido a su capacidad para interactuar con átomos, iones y moléculas no sólo en la superficie sino también en el interior del material [1]. Como ya se mencionó en el capítulo III, de acuerdo a la definición de la IUPAC [2] los materiales porosos pueden clasificarse en materiales microporosos (diámetro de poro < 2 nm), mesoporosos (tamaño de poro en un rango entre 2 y 50 nm) y macroporosos (tamaño de poro > 50 nm). Entre ellos, los materiales microporosos y mesoporosos son los más ampliamente estudiados para ser utilizados en diferentes aplicaciones, tales como sensores, en el campo de la catálisis, en separaciones químicas, y en captura y almacenamiento de gases, entre otros [3-4].

Hasta el momento se han discutido en esta tesis sistemas nanoporosos relacionados con la

química del silicio, pero existe otro campo de igual importancia que gira alrededor de la química del carbono. En los últimos años se han estudiado numerosos métodos de síntesis junto con un amplio rango de precursores para la obtención de materiales porosos de carbón con interesantes propiedades texturales. El control de la superficie específica, la flexibilidad en la variación del tamaño de poro y diversidad estructural de materiales carbonosos mesoporosos, los hace buenos candidatos en diversas aplicaciones en procesos de adsorción y separación de compuestos moleculares orgánicos voluminosos. Es así que los carbones nanoestructurados (NC) han atraído rápidamente la atención de los investigadores debido a sus propiedades fisicoquímicas para ser utilizados en muchas aplicaciones como: procesos de separación de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2/\text{O}_2$ , almacenamiento de hidrógeno y metano, captura de  $\text{CO}_2$  [5], almacenamiento de energía (electrodos en baterías de litio) [6] y procesos electroquímicos (condensadores de doble capa) [7]. Los silicatos mesoporosos, de los cuales ya hemos hablado en capítulos anteriores, poseen varias características para ser usados como moldes a escala nanométrica, para la síntesis de nuevas estructuras de carbono mesoporoso con altas áreas específicas y un arreglo periódico de poros con diámetros uniformes. Las rutas de carbonización permiten la preparación de materiales de carbón con una “arquitectura” controlada y una distribución de tamaño de poro relativamente pequeña [8].

Cuando se busca obtener materiales porosos con un alto grado de control de porosidad y estructura ordenada, el método “nanocasting” resulta un proceso prometedor [9]. Hay dos formas de sintetizar materiales mesoporosos de carbono: “*hard-template*” y “*soft-template*”. En 1999, los grupos de Ryoo and Hyeon sintetizaron carbones mesoporosos ordenados (OMCs) [10] empleando el método de “*hard-template*”, utilizando silicatos mesoporosos como plantillas. Luego de la incorporación del precursor de carbono (tales como sacarosa, alcohol furfúrico, acetileno, resina fenólica, etc.) dentro de los mesoporosos, este material compuesto se seca, se piroliza en atmósfera inerte y alta temperatura, y la plantilla se remueve con ácido fluorhídrico o lixiviación de hidróxido de sodio. Por lo tanto, estos materiales mesoporosos ordenados de carbono exhiben una gran variedad de estructuras, forma y tamaño de poros, conectividad y espesor de pared, dependiendo de la plantilla utilizada. Una serie de OMCs llamados materiales CMK (carbon mesostructures from Korea, por sus siglas en inglés) han sido reportados utilizando diferentes plantillas, los cuales se detallan a continuación: CMK-1 y CMK-4 a partir de MCM-48 (Ia3d), CMK-2 a partir de SBA-1 (Pm3n), CMK-3 y CMK-5 a partir de SBA-15 (P6mm), y CMK-8 y CMK-9 a partir de KIT-6 (Ia3d) [10-13]. Sin embargo, el sólido CMK-3 [12] fue el primer material sintetizado como verdadera réplica de la

mesoestructura del material altamente ordenado SBA-15, utilizado como plantilla y sacarosa como fuente de carbono. En la Figura 6.1 se muestra un esquema general del proceso de síntesis de los carbones nanoporosos. El material resultante es una réplica negativa exacta de la estructura porosa SBA-15 formada por “nanorods” de carbón interconectados en paralelo. Este material se convirtió en atractivo debido a sus propiedades texturales, estructurales y morfológicas. En comparación con la plantilla correspondiente, el material de carbono sintetizado exhibe un carácter más hidrófobo, excelente resistencia mecánica y estabilidad térmica, lo que lo hace aún más interesante para determinadas aplicaciones [14-15].



**Figura 6.1.** Esquematación del proceso de síntesis del carbón nanoporoso CMK-3.

El método de obtención de estos carbones permite “diseñar” diferentes materiales con propiedades interesantes para el estudio del almacenamiento de gases, como el hidrógeno. En este sentido, la incorporación de metales en carbones nanoporosos contribuye en gran medida a mejorar la capacidad de almacenamiento de este gas [16]. Como ya se mencionó anteriormente, la incorporación de metales a la estructura de estos compuestos puede realizarse a través de diferentes procedimientos: en primer lugar, la adición de iones metálicos durante la síntesis del



carbón mesoporoso “in-situ”, y en segundo lugar, la incorporación “post-síntesis” de los metales en la red mesoporosa.

A continuación se describe el método de síntesis del carbón mesoporoso CMK-3 a partir del sólido SBA-15 utilizado como plantilla inorgánica y sacarosa como fuente de carbón, la cual fue elegida teniendo en cuenta factores económicos y ambientales. En base a los resultados de Capítulos anteriores y a modo comparativo, la metodología de incorporación de níquel elegida es el método de impregnación húmeda utilizando 2,5 y 10 % en peso de níquel para modificar el sólido CMK-3.

### **Síntesis y caracterización de MMO de carbón: CMK-3.**

#### **6.1. Metodología de síntesis de CMK-3.**

La síntesis del carbón nanoestructurado tipo CMK-3 se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en detalle por Barrera y colaboradores [17]. La síntesis “hard template” involucra principalmente las siguientes 4 etapas: (I) preparación de un “template” poroso con porosidad controlada; (II) introducción de un precursor de carbón adecuado dentro de los poros del “template” mediante impregnación húmeda; (III) polimerización y carbonización del carbón precursor para generar un “composite” orgánico-inorgánico, y finalmente (IV) la remoción del “template” inorgánico para obtener el carbón poroso final [18].

El sólido SBA-15 utilizado como plantilla se impregnó con una solución acuosa de sacarosa (fuente de carbón) disuelta en ácido sulfúrico y agua en una relación de masa de 1:1,3:0,14:5 (SBA-15: Sacarosa:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O). La mezcla se agitó por 1 h a temperatura ambiente y luego se secó a 100 °C durante 6 h. Posteriormente, la temperatura se elevó a 160 °C durante 6 h. El material compuesto de color marrón oscuro resultante se impregnó una segunda vez con una mezcla de solución acuosa de sacarosa, ácido sulfúrico y agua con una relación de masas de 0,8:0,09:5. El material resultante se secó bajo las mismas condiciones de secado para completar la etapa de polimerización. El proceso de pirólisis se llevó a cabo por calentamiento de la mezcla desde temperatura ambiente hasta 900 °C, en un flujo de N<sub>2</sub> de 180 mL/min con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. La temperatura final se mantuvo durante 6 h y luego se enfrió hasta temperatura ambiente. El “template” fue eliminado del material carbonoso por lixiviación con una solución de ácido fluorhídrico 5 % p/p a temperatura ambiente durante 24 h. El carbón obtenido, sin plantilla, se filtró

y se lavó varias veces con agua desionizada y etanol (50: 50 % v/v) hasta que el valor de la conductividad fue menor a 10 S/cm. Por último, el carbón nanoestructurado se secó a 80 °C. En la Figura 6.2 se muestra el esquema de la síntesis para la obtención de los carbones mesoporosos CMK-3.

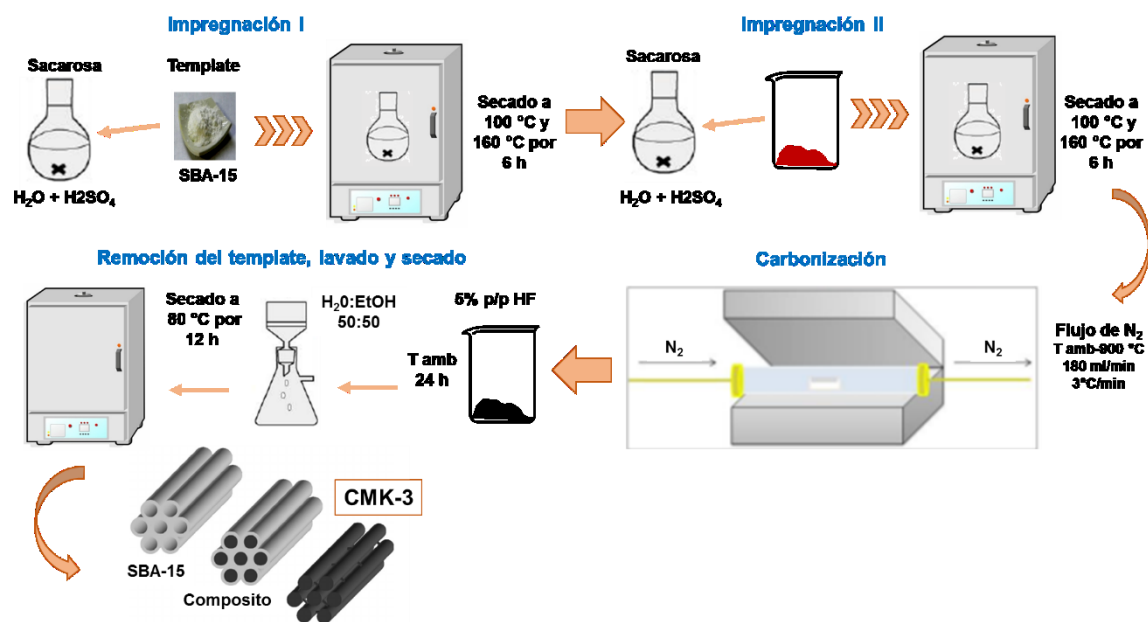


Figura 6.2. Esquema de síntesis del carbón nanoporoso CMK-3.

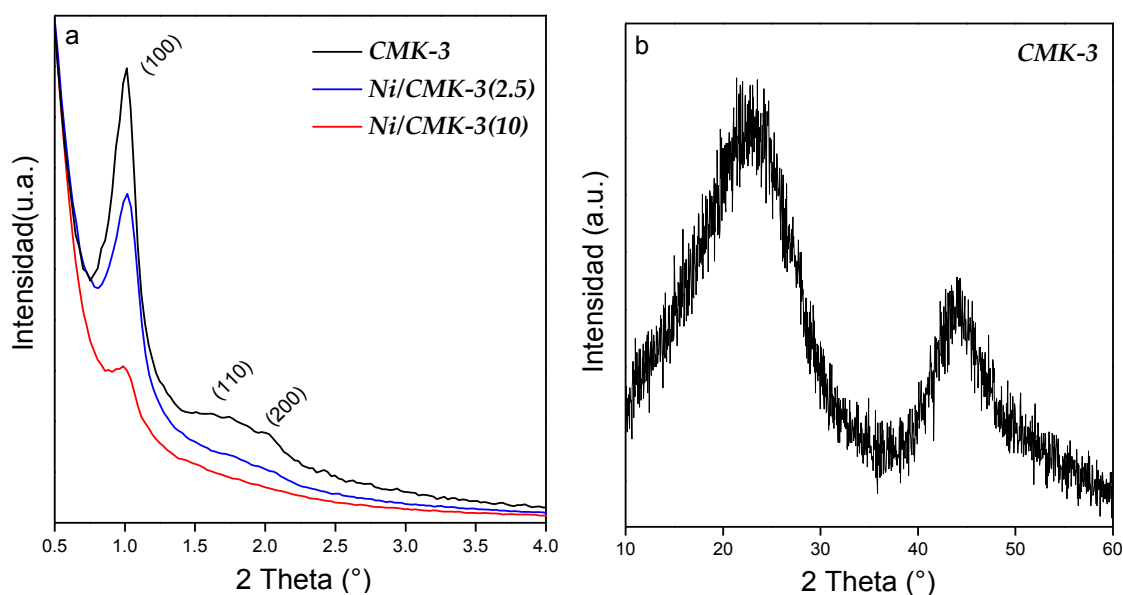
## 6.2. Metodología de obtención de materiales Ni/CMK-3 por el método de impregnación húmeda.

El carbón nanoestructurado CMK-3 fue modificado con dos cargas de níquel (2,5 y 10 % p/p) por el método de impregnación húmeda, mediante el siguiente procedimiento: se agregó el sólido CMK-3 a un balón conteniendo una solución de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck) en etanol con la concentración correspondiente a la carga de Ni deseada (% p/p). El etanol fue vaporizado lentamente a 50 °C bajo agitación, utilizando un evaporador rotatorio. Luego, el material se secó en estufa a 60 °C por 12 h y se calcinó bajo flujo de  $\text{N}_2$  (25 mL/min) a 200 °C durante 5 h y luego a 500 °C por 5 horas más, con una rampa de calentamiento de 4 °C/min. Los materiales resultantes se nombraron de la siguiente manera: Ni/CMK-3(x), donde x es la porcentaje nominal de la carga del metal en % p/p.

### 6.3. Caracterización multitécnica de materiales nanoporosos de carbón Ni/CMK-3.

Los carbones nanoporos se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos X a bajo y alto ángulo, texturalmente mediante adsorción – desorción de  $N_2$  a 77 K, morfológicamente por microscopías electrónicas de barrido (SEM) y transmisión (TEM); luego por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y por reducción térmica programada (RTP) se infirió en las distintas especies de níquel y su interacción con el soporte.

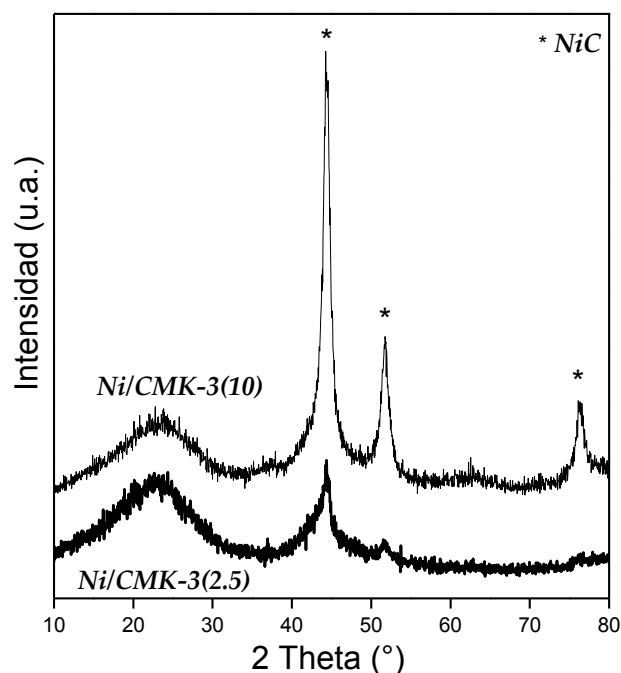
En la Figura 6.3.a se presentan los difractogramas a bajo ángulo del carbón CMK-3 puro y las muestras modificadas con níquel Ni/CMK-3(2.5) y Ni/CMK-3(10). En el caso del carbón puro CMK-3 se observa la presencia de los picos característicos de este tipo de materiales, correspondientes a los planos (100), (110) y (200), consistentes con la simetría hexagonal 2-D ( $p6mm$ ) derivada del orden estructural del sólido SBA-15 [19]. Así, los espaciados correspondientes a estos picos están relacionados con el grado de ordenamiento de los carbones, evidenciando la simetría hexagonal de este tipo de materiales, información que se complementó mediante las micrografías electrónicas de transmisión e isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$ . Luego de la incorporación de níquel en la estructura, se produce una disminución de la intensidad y ensanchamiento del pico principal correspondiente al plano de difracción (100), y la desaparición de los picos correspondientes a los planos (110) y (200), indicando una pérdida relativa del ordenamiento estructural luego de la incorporación de Ni.



**Figura 6.3** Patrón de difracción a bajo ángulo(a) y a alto ángulo (b) de los sólidos estudiados.

Por otro lado, se llevaron a cabo mediciones de difracción de rayos X a ángulos mayores, para identificar los picos correspondientes a la estructura del grafito y a las especies de níquel formadas. En la Figura 6.3.b se muestra el patrón de difracción a ángulos mayores del carbón CMK-3, donde se pueden apreciar dos picos característicos del carbono tipo grafito, un pico alrededor de  $2\theta = 23^\circ$  correspondiente al espaciado basal  $d_{002}$  y un segundo pico de menor intensidad en  $2\theta = 43^\circ$ .

Además, en la Figura 6.4 se presentan los patrones de difracción a alto ángulo de las muestras modificadas con níquel. Se puede apreciar el pico del carbono tipo grafito ( $2\theta = 23^\circ$ ) y se observan tres picos a  $2\theta = 44,4; 51,7$  y  $76,5^\circ$  para la muestra Ni/CMK-3(10), los cuales pueden ser asignados a la fase de carburo de níquel NiC (JCPDS N° 45-0979). En el caso de la muestra Ni/CMK-3(2.5) solo aparecen indicios de estos picos [20]. Además, teniendo en cuenta que picos correspondientes a níquel metálico aparecen muy cerca de las señales del NiC, pudiendo presentarse solapados, algunos trabajos sugieren la aparición de níquel metálico al calcinar a elevadas temperaturas ( $> 500^\circ\text{C}$ ) en ausencia de  $\text{H}_2$ , debido a que el carbono actúa como agente reductor [21], aun cuando las muestras no se someten a un tratamiento de reducción. Sin embargo, Nagakura [22] ha encontrado que la descomposición del carburo de níquel se lleva a cabo a elevadas temperaturas. Además, Cao y col. [23] sugieren que el soporte de carbono podría reducir la energía superficial del NiO, y pasivar y estabilizar las nanopartículas de NiO, sin que se forme níquel metálico. Por lo tanto, se podría



**Figura 6.4** Patrón de difracción a alto ángulo de los carbones Ni/CMK-3.

descartar la presencia de Ni<sup>0</sup> en estos carbones mesoporosos debido a la temperatura de calcinación empleada. Asimismo, no se observan picos correspondientes al óxido de níquel, los cuales no han podido ser detectados por ninguna otra técnica complementaria.

La Figura 6.5 muestra las isotermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> a 77 K del carbón CMK-3 y de las muestras Ni/CMK-3(2.5) y Ni/CMK-3(10). Este tipo de materiales carbonosos exhiben isotermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC [17,24] con una condensación capilar a presiones relativas cercanas a 0,45 y un bucle de histéresis con características del tipo H2, donde la rama de desorción es un poco más pronunciada que la rama de adsorción. Este comportamiento puede estar relacionado con el efecto del bloqueo de poros afectando la presión donde ocurre la evaporación - desorción del poro. Debido a esto la distribución de tamaño de poro para estos materiales debe ser calculada a partir de los datos de la rama de adsorción de la isoterma, ya que los efectos del bloqueo de poros no están presentes. Luego, por la forma de las isotermas se puede inferir que estos materiales presentan distribuciones de tamaño de poros estrechas y además el incremento en la adsorción a bajas presiones relativas está asociado a la presencia de microporos o a una fuerte

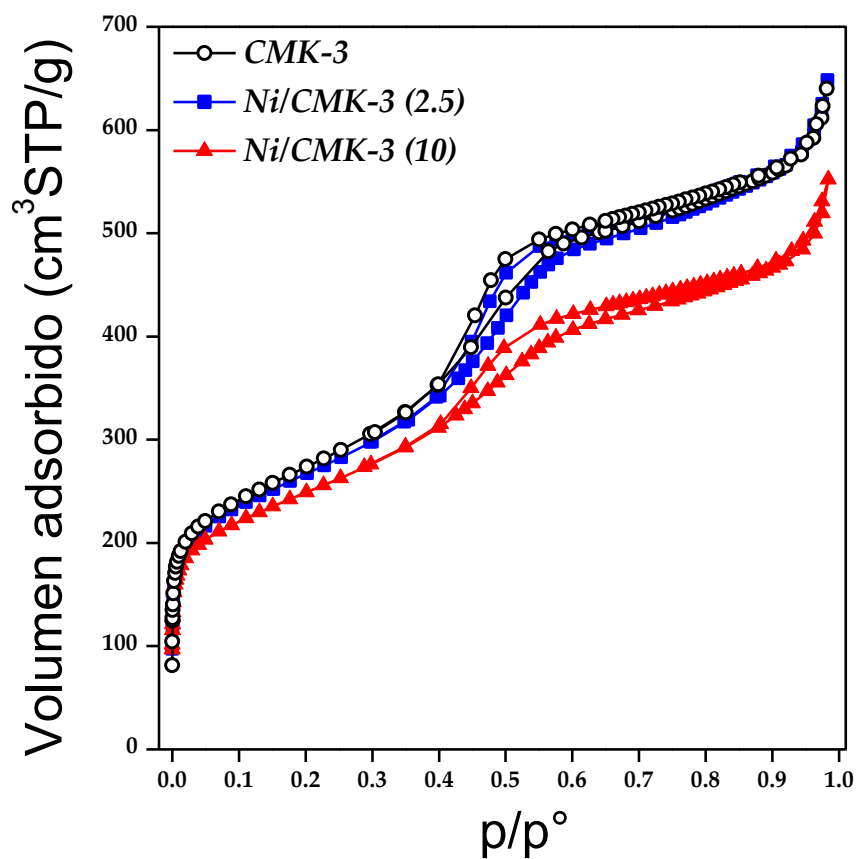


Figura 6.5 Isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los carbones.

interacción adsorbato - adsorbente. Finalmente, se observa que la forma de las isothermas no se ven afectadas luego de la impregnación con níquel sobre el soporte CMK-3, especialmente la isoterma de la muestra Ni/CMK-3(2.5).

En la Figura 6.6 se muestra la distribución de tamaño de poro del material carbonoso CMK-3, junto con los carbones mesoporosos modificados con níquel, las cuales fueron obtenidas con el modelo microscópico QSDFT (Quenched Solid State Functional Theory, por sus siglas en inglés), utilizando la rama de adsorción (Modelo slit/cyl). Se observa que los materiales presentan una distribución definida y bimodal, centrada alrededor de 4,7 nm (7,4 nm en el caso de la SBA-15 - Capítulo V, Figura 5.4). Esta diferencia en el tamaño medio de poro puede estar relacionada con la contracción estructural que sufre el sólido CMK-3 durante el proceso de carbonización y quizás a la existencia de una cierta distancia entre las paredes de los poros de la SBA-15 y la estructura del carbón [19].

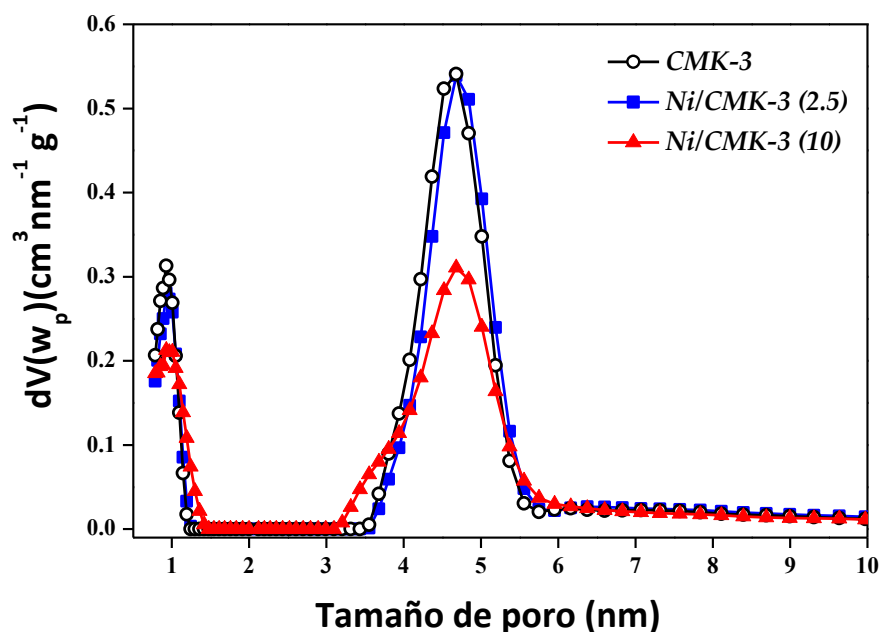


Figura 6.6 Distribución de tamaño de poro de los carbones.

En la Tabla 6.1 se muestran las propiedades texturales de estos materiales. La superficie específica ( $S_{BET}$ ) del carbón CMK-3 se obtuvo utilizando el método Brunauer - Emmet y Teller, usando la rama de adsorción en el rango de presión relativa entre 0,05 y 0,18, donde las condiciones de linealidad y condiciones relacionadas con el método son cumplidas [25]. El volumen de microporos ( $V_{\mu P}$ ), volumen de mesoporos primarios ( $V_{MP}$ ) y superficie externa ( $S_{Ext}$ ) se obtuvieron

mediante el método de  $\alpha$ -plot utilizando la isoterma estándar GCB-1 [24-25]; el volumen total de poros ( $V_{TP}$ ) se obtuvo mediante la regla de Gurvich a una presión relativa ( $p/p^0$ ) de 0,98.

Todas las muestras presentaron alta superficie específica  $S_{BET}$  y volumen de poro  $V_{TP}$ , típicos de materiales mesoporosos, observándose una disminución de estos valores en la muestra con la mayor carga de níquel (Ni/CMK-3(10)). Es importante destacar que tanto la isoterma como la DTP de la muestra Ni/CMK-3(2.5) no se ve afectada por la impregnación con níquel, ya que son casi idénticas a la del carbón puro CMK-3.

**Tabla 6.1.** Propiedades texturales de los materiales carbonosos CMK-3.

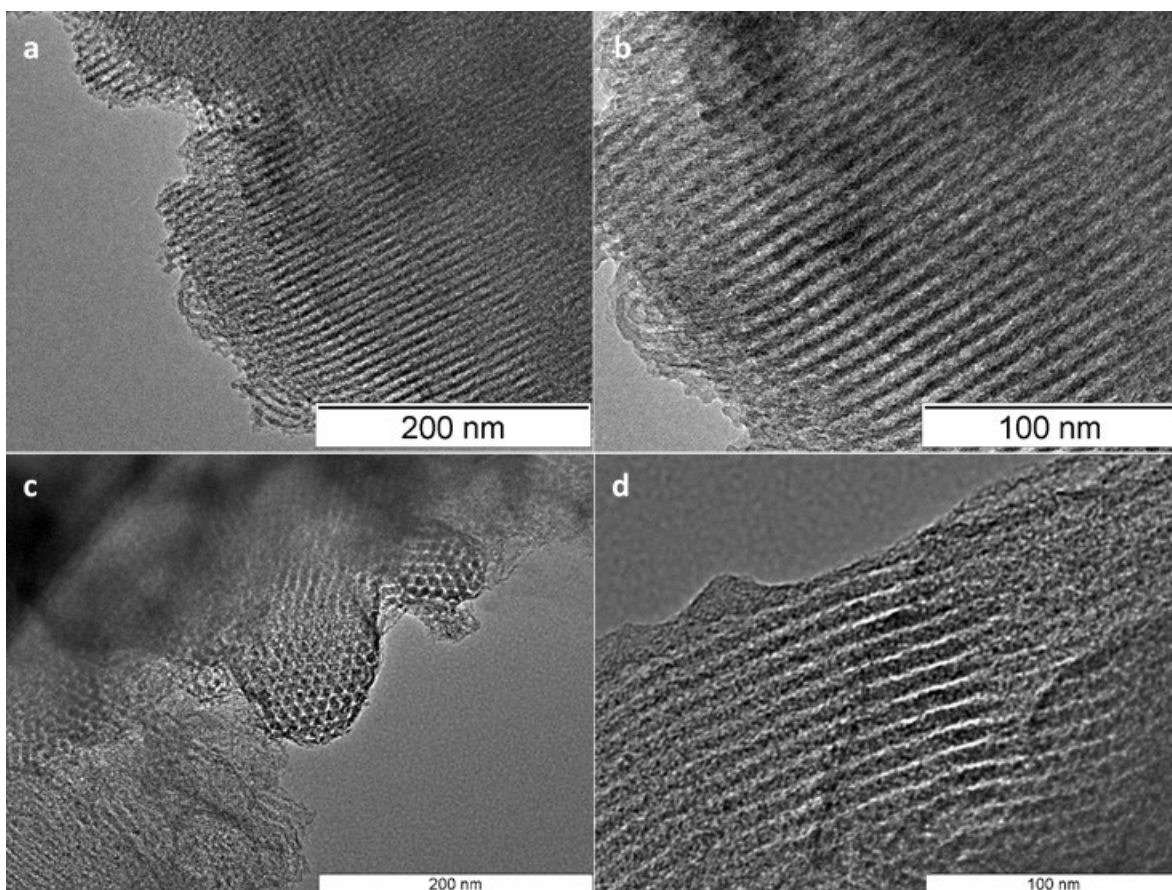
Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{TP}$ ( $cm^3/g$ )	$S_{EXT}$ ( $m^2/g$ )	$V_{\mu P}$ ( $cm^3/g$ )	$S_{Ext}$ ( $m^2/g$ )	$V_{MP}$ ( $cm^3/g$ )
CMK-3	972	0,99	224	0,16	224	0,42
Ni/CMK-3(2.5)	948	0,99	224	0,16	224	0,57
Ni/CMK-3(10)	884	0,84	216	0,12	216	0,33

En la Figura 6.7 se observan las micrografías TEM del sólido SBA-15 utilizado como plantilla, y del carbón CMK-3. En la imagen de la Figura 6.7.c se presenta una vista frontal a la dirección de los canales mesoporosos arreglados hexagonalmente del carbón CMK-3. El tamaño medio de poro estimado es de 5 nm, el cual coincide con los datos de adsorción - desorción de  $N_2$ . La Figura 6.7.d corresponde a una vista en dirección perpendicular al arreglo hexagonal de poros. Se puede apreciar el ordenamiento de los poros, bien organizados entre sí, que es muy similar al del sólido SBA-15. Puede notarse además, que las líneas blancas corresponden a los mesoporos generados en el espacio ocupado previamente por las paredes del “template” SBA-15 [26].

En las imágenes correspondientes a la muestra Ni/CMK-3(2.5) (Figuras 6.8.a-b) pueden observarse canales rectos y paralelos, indicando que se mantuvo la estructura mesoporosa ordenada, típica del arreglo hexagonal de poros de los carbones CMK-3. Además, en estas imágenes se pueden distinguir puntos más oscuros distribuidos de forma homogénea que interrumpen el arreglo de los mesoporos, los cuales se pueden atribuir a especies de níquel distribuidas sobre el soporte. El espectro de EDS mostrado en la Figura 6.8 ayuda a fortalecer esta hipótesis. Como se mencionó anteriormente, estas especies de níquel podrían ser NiC. Se observan partículas entre 4 y



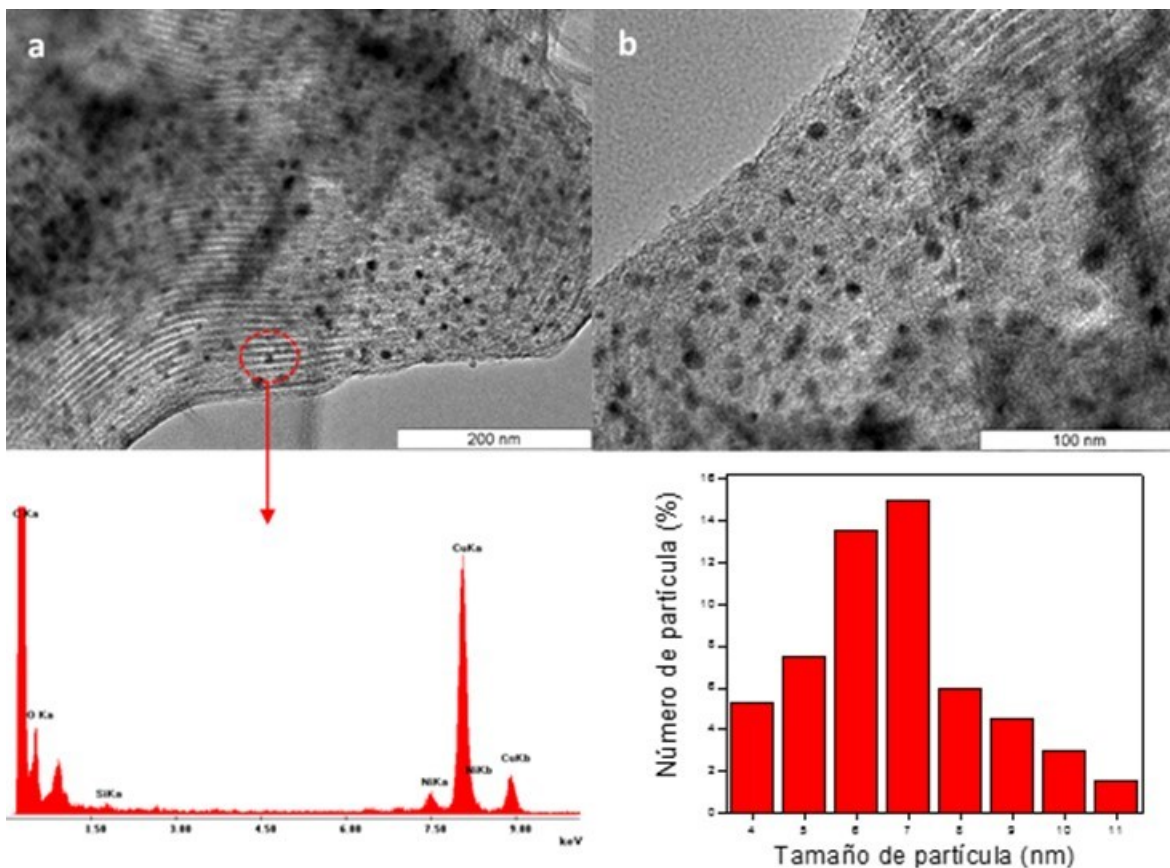
10 nm, interrumpiendo el arreglo de los mesoporos. Lo anterior es un fuerte indicio que existen especies de níquel dentro de los poros del material mesoporoso.



**Figura 6.7.** Micrografías TEM del “template” (a-b) SBA-15 y del carbón (c-d) CMK-3.

En la Figura 6.9 se presentan imágenes de TEM de la muestra Ni/CMK-3(10), observándose claramente que el arreglo hexagonal de poros del material CMK-3 se mantuvo luego de una carga de níquel del 10 % p/p. Aquí también se observan regiones de alto contraste, correspondientes a partículas de níquel distribuidas tanto en el interior de los poros, como en la superficie externa del soporte. Se pueden observar partículas con un tamaño promedio de alrededor de 10 nm, formando agregados de mayor tamaño [26-27]. La Figura 6.9.c muestra una magnificación de la región remarcada, donde se observa pequeñas partículas de las especies de níquel del tamaño del poro, llenando el interior de los canales.

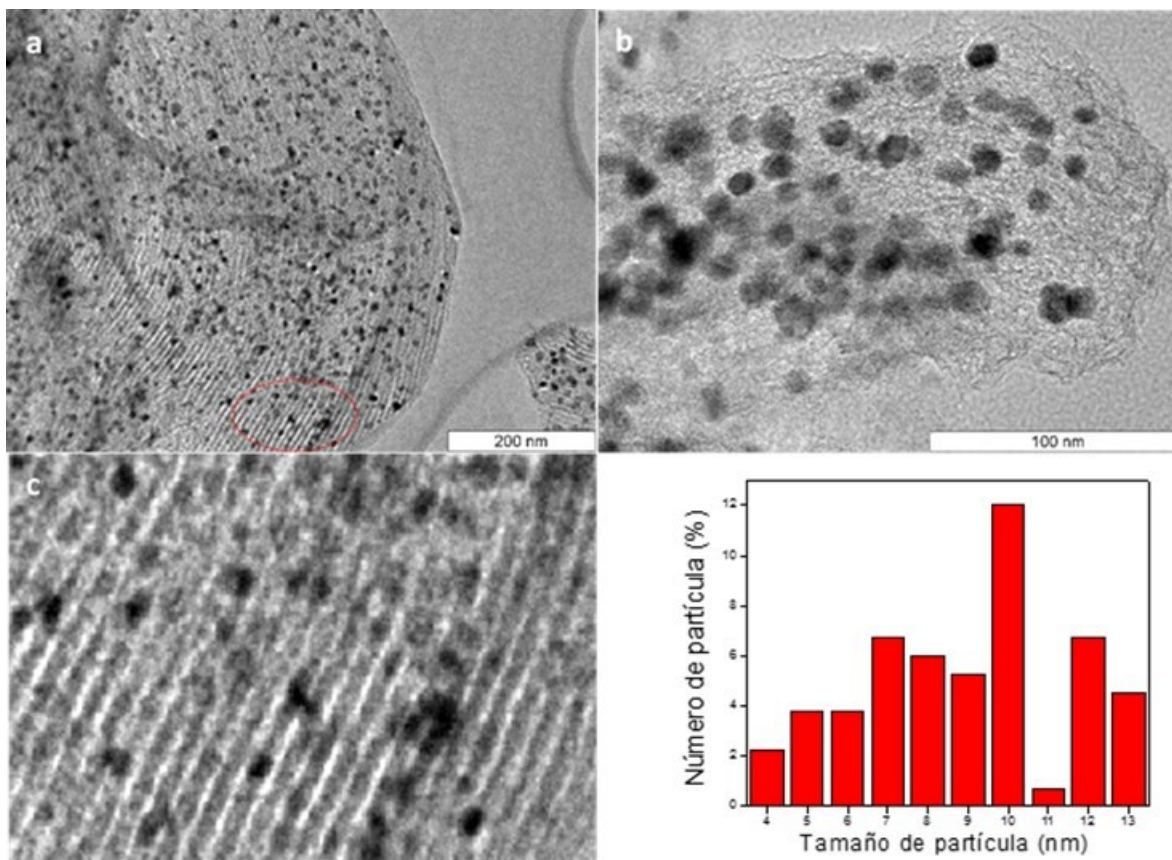




**Figura 6.8.** Micrografías TEM de la muestra (a-b) Ni/CMK-3(2.5), espectro EDS de las zona indicada y distribución de tamaño de partícula.

En la Figura 6.10 se muestran las micrografías SEM del carbón tipo CMK-3 y las muestras modificadas con níquel Ni/CMK-3(2.5) y Ni/CMK-3(10). Todos los sólidos presentan morfologías en forma de barra (rod-like). Estos materiales exhiben morfologías similares, con partículas micrométricas (rod-like) uniformes, las cuales concuerdan con materiales de este tipo reportados previamente por otros autores [17,28].

Las especies de níquel en estos materiales no solo fueron detectadas por TEM, sino también por SEM. Las imágenes se tomaron en un modo retro-difundido donde los elementos más pesados aparecen más brillantes. La Figura 6.10.f muestra una magnificación de la imagen 6.10.e, donde se observan las barras con pequeños puntos brillantes de tamaño regular y distribuidos uniformemente.

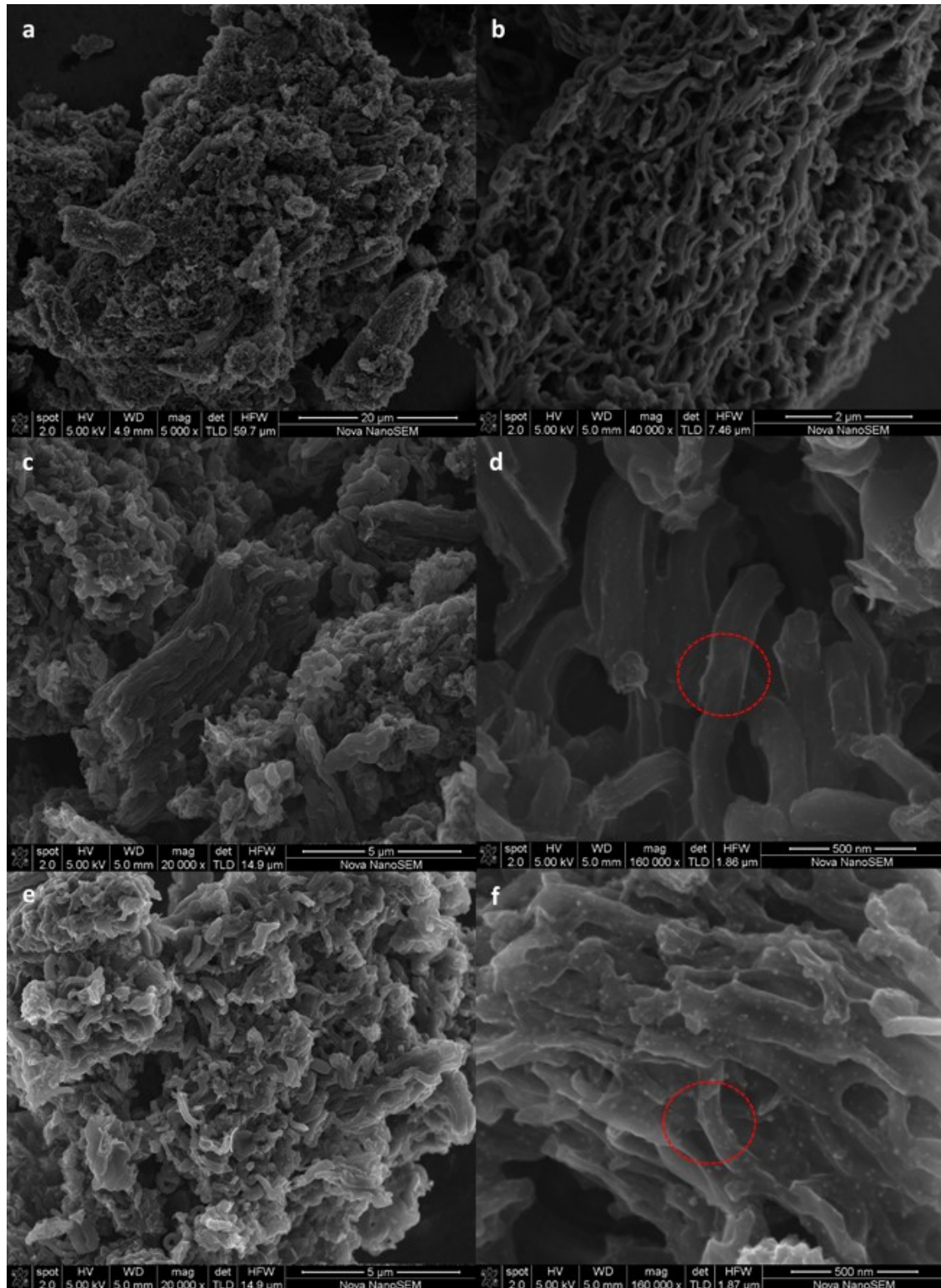


**Figura 6.9.** Micrografías TEM de la muestra (a-b-c) Ni/CMK-3(10) y distribución de tamaño de partícula.

A partir de los análisis por sonda de electrones sobre las regiones señaladas en la Figura 6.10.d-f de ambas muestras modificadas con níquel, se comprobó la formación de carbono en más de un 90 % y la ausencia de silicio proveniente de la matriz inorgánica usada como plantilla. El análisis de EDS se muestra en la tabla 6.2

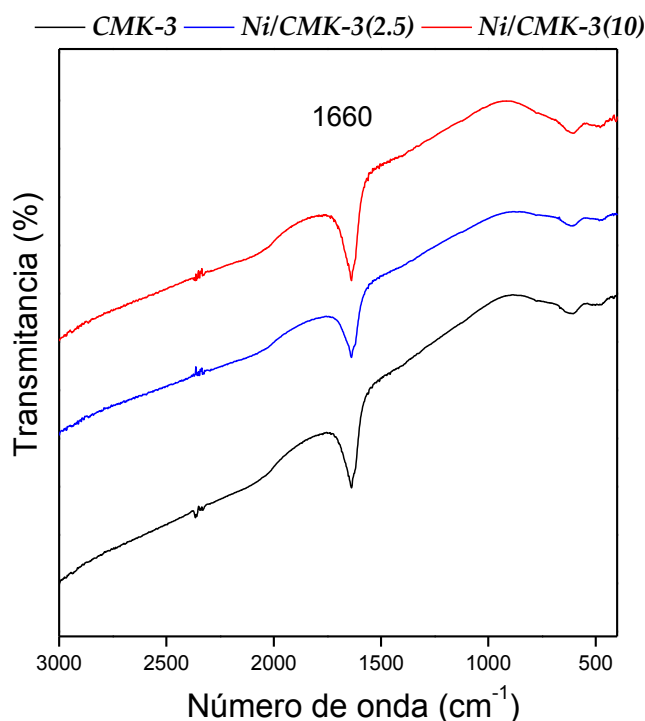
**Tabla 6.2.** Análisis elemental de las muestras Ni/CMK-3.

Muestra	C (%)	Si (%)	Ni (%)
Ni/CMK-3(2.5)	98,0	0,01	1,04
Ni/CMK-3(10)	97,0	0,00	2,09



**Figura 6.10.** Micrografías SEM de las muestras (a-b) CMK-3, (c-d) Ni/CMK-3(2.5) y (e-f) Ni/CMK-3(10).

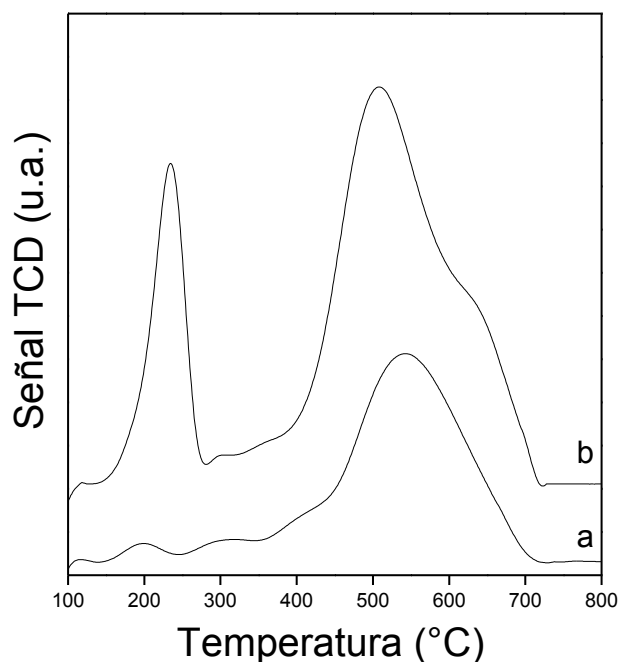
En la Figura 6.11 se presentan los espectros infrarrojos en el rango de 400 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Como se puede apreciar en los espectros del carbón puro y de las muestras modificadas con níquel, una intensa banda a 1634  $\text{cm}^{-1}$  es claramente visible, la cual puede asignarse a la vibración de estiramiento de C=C [16,29-30]. Por otra parte, las bandas correspondientes al material silíceo desaparecen, indicando que el mismo fue eliminado en el proceso de síntesis del carbón. Lo mismo ocurre con la banda IR del  $\text{NO}_3^-$  a 1380  $\text{cm}^{-1}$ , la cual desaparece luego del proceso de calcinación [31].



**Figura 6.11.** Espectros de FT-IR en el rango de 3000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  para los carbones bajo estudio.

Los perfiles de RTP de los carbones modificados con níquel se presentan en la Figura 6.12. La muestra con la mayor carga de níquel presenta dos picos a diferente temperatura, indicando la diferente localización de las especies de Ni en el soporte. Un primer pico aparece a 235  $^{\circ}\text{C}$ , el cual puede atribuirse a especies de Ni con baja interacción con la matriz. Además, se observa un segundo pico a mayor temperatura, alrededor de 510  $^{\circ}\text{C}$ , el cual puede asignarse a especies de Ni altamente dispersos dentro de los canales mesoporosos interactuando fuertemente con la matriz. Este mismo pico menos intenso aparece para la muestra Ni/CMK-3(2.5). Estos resultados indican una alta

dispersión de especies de Ni en los canales mesoporosos del soporte CMK-3 interactuando fuertemente con el mismo. Estas temperaturas de reducción son más bajas que las obtenidas para las muestras usando los sólidos MCM-41 y SBA-15 como soporte, indicando una interacción menor de las especies de níquel con la superficie del carbono, comparado con los soportes silíceos [32].



**Figura 6.12.** Perfiles de RTP de las muestras (a) Ni/CMK-3(2.5) y (b) Ni/CMK-3(10).

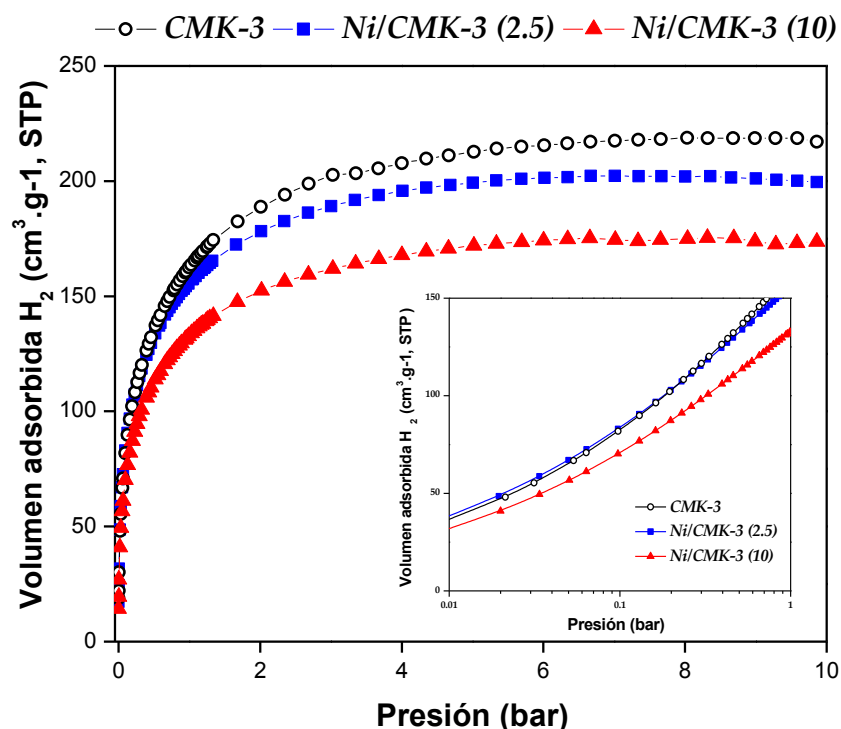
#### 6.4. Estudios de la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> a bajas presiones y 77 K en materiales Ni/CMK-3.

En la Figura 6.13 se presentan las isotermas de adsorción de H<sub>2</sub> en exceso a 77 K y 10 bar de los carbones mesoporosos. En esta figura se pueden apreciar las diferencias en la adsorción de los distintos materiales carbonosos estudiados en este rango de presiones. Estas diferencias, que generalmente se deben a los tamaños de poro y a la interacción adsorbato - adsorbente, se observan mejor al graficar las isotermas en escala logarítmica (Figura inset). Se observa que a bajas presiones el carbón puro y la muestra Ni/CMK-3(2.5) presentan capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> similares, comportamiento que se modifica a mayores presiones, presentando el sólido CMK-3 la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Así, la adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K disminuye con la incorporación de níquel en la estructura de los carbones mesoporosos y la disminución del volumen



de poro accesible al hidrógeno. Esta disminución en la adsorción de  $H_2$  al incorporar metal a carbones CMK-3, ya fue observado por otros autores [16, 33].

De acuerdo a estos resultados y teniendo en cuenta que no se espera un efecto spillover a 77 K, las especies de níquel formadas en este soporte de carbón no son las involucradas en la adsorción de  $H_2$  a 77 K, dando cuenta que las propiedades textuales del material sería el factor determinante de la capacidad de almacenamiento de  $H_2$  de estos materiales.

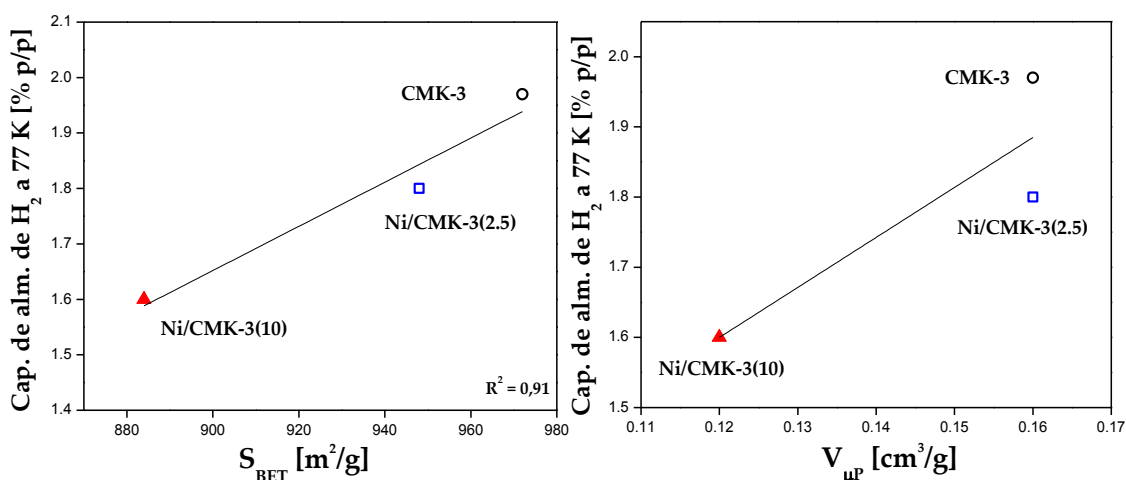


**Figura 6.13.** Isoterma de adsorción de  $H_2$  a 77 K y 10 bar. Inset: isoterma de  $H_2$  a 77 K y presiones menores a 1 bar en escala logarítmica.

Así, la capacidad de almacenamiento de  $H_2$  se analizó correlacionando la cantidad máxima adsorbida con las propiedades textuales de los materiales bajo estudio. Debido a que los materiales evaluados en este estudio son micro-mesoporosos, propiedades como la superficie específica ( $S_{BET}$ ) y el volumen de microporos ( $V_{\mu P}$ ) resultan relevantes en la adsorción de  $H_2$ . En la Figura 6.14 se muestra la correlación entre estas dos propiedades con la capacidad de almacenamiento del  $H_2$  a 77 K y 10 bar. Se observa un comportamiento lineal entre la superficie específica y la capacidad de almacenamiento de  $H_2$  (Figura 6.14.a). La tendencia lineal indicaría que el mecanismo de adsorción

es similar en los materiales bajo estudio y que la naturaleza química, geometría y tamaño de poro no está afectando de manera importante la cantidad máxima adsorbida en estas muestras.

Al analizar la correlación de la cantidad máxima adsorbida con el volumen de microporos se observa una mayor dispersión de los datos, sugiriendo que los microporos no son el único factor responsable de la adsorción de  $H_2$ . Es importante tener en cuenta que la dispersión observada puede deberse a que las propiedades texturales calculadas a partir de la adsorción de  $N_2$  no se han determinado correctamente [34]. Por lo tanto, el parámetro que aparentemente resulta más determinante es la superficie específica total de los materiales CMK-3, sugiriendo que la adsorción de  $H_2$  a 77 K no está dada únicamente por la presencia de microporos sino también por el área  $S_{BET}$ .

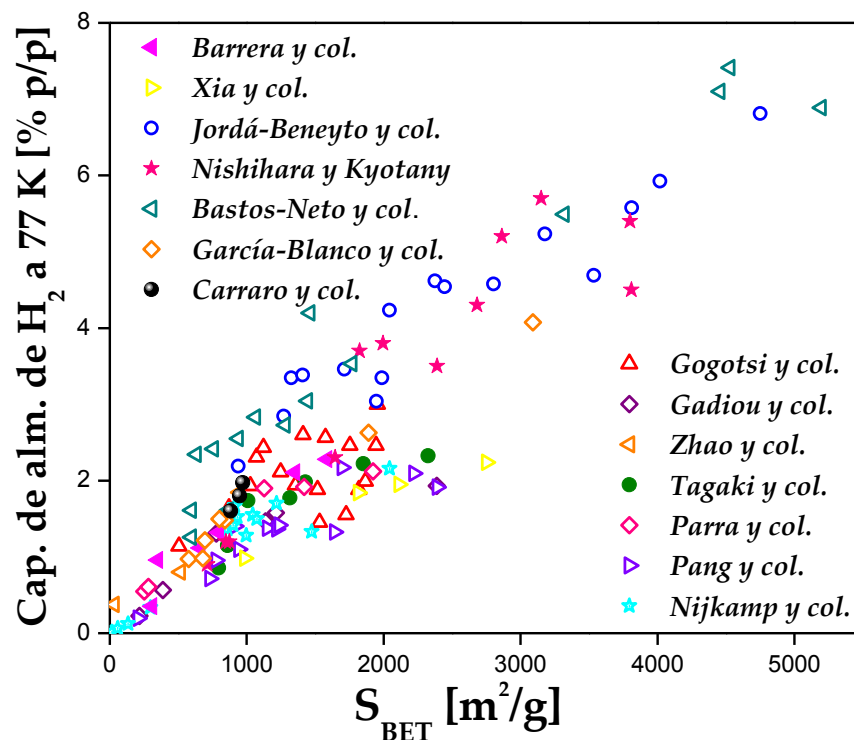


**Figura 6.14.** Correlación entre la cantidad de  $H_2$  adsorbida en exceso a 77 K y las propiedades texturales de los carbones bajo estudio.

Comparando estos resultados con los resultados de los Capítulos III y IV, las especies de Ni que fueron identificadas como las responsables de la adsorción a 77 K, en los silicatos mesoporosos, no se formarían sobre la superficie de carbón. En tanto, la superficie de silicio mesoporoso (MCM-41) con bajas cargas de metal, permite lograr una buena dispersión de especies de níquel responsables del aumento de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a 77 K.

Finalmente, para realizar una verdadera comparación entre las capacidades de almacenamiento de hidrógeno de diferentes materiales, las condiciones de medición (temperatura, presión, etc) deben ser las mismas. Sin embargo, es difícil encontrar exactamente las mismas condiciones en los estudios de diferentes publicaciones. En la Figura 6.15 se presenta una

comparación de los resultados obtenidos en este estudio, con los datos reportados en bibliografía por varios autores de diferentes materiales de carbón.



**Figura 6.14.** Comparación entre la cantidad máxima de H<sub>2</sub> adsorbido a 77 K y la S<sub>BET</sub> de diferentes materiales de carbón reportado por varios autores: Nishihara y Kyotany [15], Nijkamp y col. [35], Parra y col. [36], Takagi y col. [37], Zhao y col. [38], Gadiou y col. [39], Gogotsi y col. [40], Jordá-Beneyto y col. [41], Bastos-Neto y col. [34], García Blanco y col. [42]. Carbones templados: Barrera y col. [17], Pang y col. [43], Xia y col. [46].

Es importante destacar que la evaluación de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de estos materiales se encuentra bajo estudio y los resultados presentados son aun preliminares. Un estudio más profundo de las propiedades fisicoquímicas en relación con la adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K, además de un análisis de adsorción a mayores presiones y temperatura ambiente, serán objeto de próximas investigaciones.



## 6.5. Conclusiones Parciales.

Se obtuvo un carbón ordenado mesoporoso (OMCs) utilizando un material micro-mesoporoso como “template”. La síntesis se realizó utilizando sacarosa como fuente de carbón y como plantilla el sólido SBA-15. El soporte obtenido se modificó con dos cargas de níquel (2,5 y 10 % p/p) por el método de impregnación húmeda. Los materiales obtenidos presentaron características de materiales mesoporosos del tipo CMK-3 con valores de superficie específica, volumen de microporos y volumen de mesoporos bastante elevados. Del análisis de los resultados de DRX a alto ángulo y RTP, pudo inferirse la presencia de NiC con distinta interacción con el soporte.

Por otra parte, en el estudio de la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> a 77 K y 10 bar, los resultados mostraron que la contribución de la superficie específica de los materiales es relevante, más allá de la presencia de microporos. Además, se evidenció que no se formaron sobre la superficie de estos materiales especies de Ni responsables de la adsorción a 77 K, por lo que no se obtuvieron resultados similares a los logrados con los soporte de sílice de los sólidos MCM-41 y SBA-15. Por lo tanto, solamente las propiedades texturales del material jugaron un rol relevante en la adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K en los materiales sintetizados.

## Referencias

- [1] M. E. Davis. Nature 417 (2002) 813-821.
- [2] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul., L. Moscou., R. A. Pierotti., J. Rouquerol, T. Siemieniewska. Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
- [3] A. Taguchi, F. Schüth. Ordered mesoporous materials in catalysis. Micropor. Mesopor. Mat. 77 (2005) 1-45.
- [4] M. Thommes. Physical adsorption characterization of ordered and amorphous mesoporous materials. In: Lu GQ, Zhao XS (eds) Nanoporous material. Science and Engineering, Imperial College Press, London, ch 11 (2004).
- [5] D. Saha, S. J. Deng. Colloid. Interf. Sci. 345 (2010) 402-409.
- [6] P. G. Bruce, S.A. Freunberger, L. T. Hardwick, J. M. Tarascon. Nat. Mater. 11 (2012) 19-29.
- [7] G. Sandi, K. A. Carrado, R. E. Winans, J. R. Brenner, G. W. Zajac. Micropor. Mesopor. Mater. 431 (1996) 39-44.
- [8] A. B. Fuertes. J. Mater. Chem. 13 (2003) 3085-3088.

- [9] A. H. Lu, F. Schüth. *Chimie* 8 (2005) 609-620.
- [10] S. H. Joo, S. Jun, R. Ryoo. *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45 (2001) 153-158.
- [11] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, T. Tsubakiyama, O. Terasaki. *Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Zeolite Conference* 135 (2001) 150.
- [12] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712-10713.
- [13] H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, T-W. Kim, R. Ryoo. *Chem. Mater.* 15 (17) (2003) 3300-3307.
- [14] J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann. *Chem. Mater.* 18 (2006) 4151-4156.
- [15] H. Nishihara, T. Kyotani. *Adv. Mater.* 24 (2012) 4473-4498.
- [16] D. Giasafaki, A. Bourlinos, G. Charalambopoulou, A. Stubos, Th. Steriotis. *Micropor. Mesopor. Mater.* 154 (2012) 74-81.
- [17] D. Barrera, M. Dávila, V. Cornette, J. C. A Oliveira, R. López, K. Sapag. *Micropor. Mesopor. Mater.* 180 (2013) 71-78.
- [18] Y. Xia, Z. Yang, R. Moyaka. *Nanoscale* 2 (2010) 639-659.
- [19] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712-10713.
- [20] J. Kang, R. Han, J. Wang, L. Yang, G. Fan, F. Li. *Chem. Eng. J.* 275 (2015) 36-44.
- [21] H. Li, S. Zhu, H. Xi, R. Wang. *Micropor. Mesopor. Mater.* 89 (2006) 196-203.
- [22] S. Nagakura. *J. Phys. Soc. Jpn* 12 (1957) 428-294.
- [23] Y. Cao, J. Cao, M. Zheng, J. Liu, G. Ji. *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 792-798.
- [24] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. *Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications.* Academic Press, New York, 1999.
- [25] A. Sayari, P. Liu, M. Kruk, M. Jaroniec. *Chem. Mater.* 9 (1997) 2499-2506.
- [26] H. Li, S. Zhu, H. Xi, R. Wang. *Micropor. Mesopor. Mater.* 89 (2006) 196-203.
- [27] M-Y. Cheng, B-J. Hwang. *J. Power Sources* 195 (2010) 4977-4983.
- [28] L. Hua, S. Dang, X. Yang, J. Dai. *Micropor. Mesopor. Mater.* 147 (2012) 188-193.
- [29] K. Chenga, V. V. Ordonskya, B. Legras, M. Virginie, S. Paul, Y. Wang, A. Y. Khodakov. *Appl. Catal. A: Gral* 502 (2015) 204-214.
- [30] L. Tang, G-D Yang, G-M Zeng, Y. Cai, S-S Li, Y-Y Zhou, Y. Pang, Y-Y Liu, Y. Zhang, B. Luna. *Chem. Eng. J.* 239 (2014) 114-122.
- [31] H. Huwe, M. Froba. *Carbon* 45 (2007) 304-314.

- [32] 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.
- [33] S. Giraudet, Z. Zhu. *Carbon* 49 (2011) 398-405.
- [34] M. Bastos-Neto, C. Patzschke, M. Lange, J. Mollmer, A. Moller, S. Fichtner, C. Schrage, D. Lassig, J. Lincke, R. Staudt, H. Krautscheid, R. Glaser. *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8294-8303.
- [35] M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. Van Dillen, K. P. de Jong. *Appl. Phys. A: Mater.* 72 (2001) 619-623.
- [36] J. B. Parra, C. O. Ania, A. Arenillas, F. Rubiera, J. M. Palacios, J. J. Pis. *J. Alloys Compd.* 379 (2004) 280.
- [37] H. Takagi, H. Hatori, Y. Soneda, N. Yoshizawa, Y. Yamada. *Mater. Sci. Eng. B* 108 (1-2) (2004) 143-147.
- [38] X. B. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8880-8888.
- [39] R. Gadiou, S. Saadallah, T. Piquero, P. David, J. Parmentier, C. Vix-Guterl. *Micropor. Mesopor. Mater.* 79 (2005) 121-128.
- [40] Y. Gogotsi, R.K. Dash, G. Yushin, T. Yi. *Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16006-16007.
- [41] M. Jordá-Beneyto, D. Lozano-Castelló, F. Suarez-García, D. Cazorla-Amorós, A. Linares Solano. *Micropor. Mesopor. Mat.* 112 (2008) 235-242.
- [42] A. A. García Blanco, J. C. Alexandre de Oliveira, R. López, J. C. Moreno-Piraján, L. Giraldo, G. Zgrablich, K. Sapag. *Colloids Surf. A.* 357 (2010) 74-83.
- [43] J. Pang, J. E. Hampsey, Z. Wu, Q. Hu, Y. Lu. *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4887-4889.
- [44] K. Xia, Q. Gao, Ch. Wu, S. Song, M. Ruan. *Carbon* 45 (2007) 1989-1996.

# Capítulo VII



# Influencia del tipo de metal en la Capacidad de Adsorción de H<sub>2</sub> de Materiales Mesoporosos Ordenados (MMO) de sílice.

## RESUMEN

*En este capítulo se muestran los resultados de la evaluación de la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> a 77 K de materiales MCM-41 modificados con diferentes metales. En base a los resultados del Capítulo III, se eligió el método de impregnación húmeda para modificar el soporte MCM-41 y se fijó la cantidad de metal en un 2,5 % p/p. Los materiales sintetizados previos a su evaluación en la adsorción de H<sub>2</sub> fueron caracterizados mediante difracción de rayos X y adsorción - desorción de N<sub>2</sub>, para corroborar su regularidad estructural.*

### **7.1. Síntesis de materiales MCM-41 modificados con diferentes metales por el método de impregnación húmeda.**

De acuerdo a los resultados obtenidos en el Capítulo III, se decidió emplear el método de impregnación húmeda y se fijó la cantidad de metal para obtener materiales con un 2,5 % en peso (Figura 7.1). La matriz se sintetizó según lo detallado en el Capítulo III y se modificó con cobalto, hierro, titanio, magnesio de acuerdo al procedimiento explicado en el Capítulo III - sección 3.3. Para ello se prepararon soluciones acuosas con una carga teórica de metal de 2,5 % p/p, utilizando las siguientes sales: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Aldrich 98 %), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Riedel-de Haën 98 %), n-butóxido de titanio (Fluka 97 %) en isopropanol (Cicarelli 99,5 %), y Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Anedra 99 %).



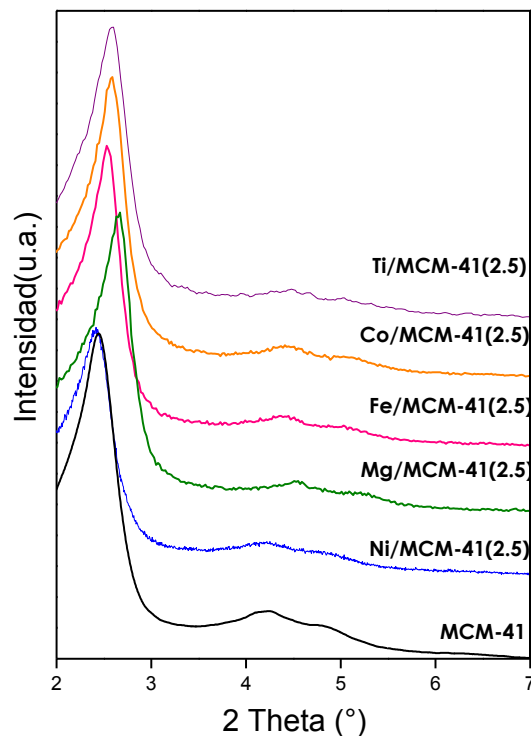
**Figura 7.1.** Esquema del proceso de impregnación húmeda del sólido MCM-41.

Los materiales resultantes se nombraron de la siguiente forma: M/MCM-41(2.5), donde M corresponde a cada metal.

Los sólidos obtenidos se caracterizaron por DRX a bajo ángulo e isothermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub>.

## 7.2. Caracterización y evaluación de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a 77 K y 10 bar de los materiales M/MCM-41.

En la Figura 7.2 se presentan los patrones de difracción a bajo ángulo de los diferentes materiales, junto con la matriz MCM-41 pura. Como ya fue mencionado, el patrón de DRX de la muestra MCM-41 presenta reflexiones correspondientes a los planos (100), (110) y (200) típicas de las estructuras mesoporosas MCM-41, con un arreglo hexagonal de poros unidimensionales. Todos los sólidos presentaron patrones de difracción característicos de materiales MCM-41 [1-3]. Se puede observar una disminución en la intensidad y ensanchamiento del pico principal, acompañado con un leve corrimiento, indicando una pérdida relativa del ordenamiento estructural. Aunque se perciben algunas modificaciones en los patrones de las muestras cargadas con los diferentes metales, se puede corroborar que la estructura del soporte se mantuvo luego del proceso de impregnación.

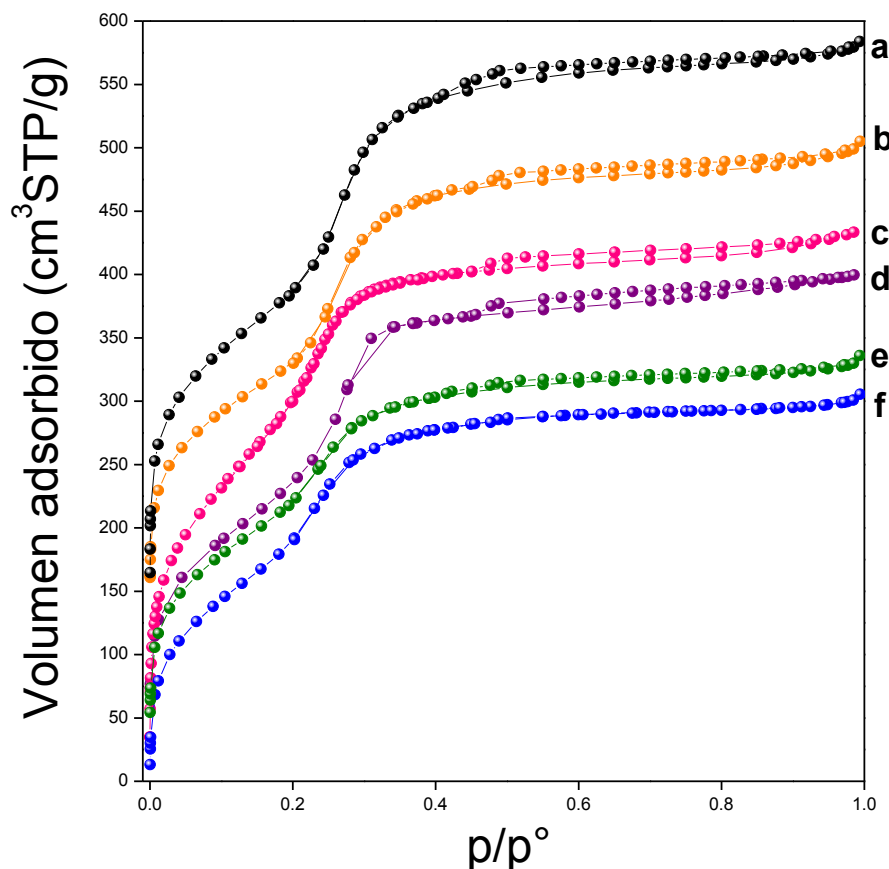


**Figura 7.2.** Patrones de difracción a bajo ángulo de los diferentes sólidos.

Las isothermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> de los sólidos bajo estudio se utilizaron para caracterizar las propiedades texturales y la variación de estas propiedades, debido al efecto de la incorporación de los diferentes metales, respecto a las del soporte puro. Además, es útil para correlacionar los cambios en las propiedades texturales con la localización de los óxidos en los materiales estudiados.

En la Figura 7.3 se presentan en isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de todas las muestras, las cuales fueron desplazadas en el gráfico con el fin analizar las variaciones en la forma de la isoterma y poder compararlas. Todas las muestras presentaron isothermas del tipo IV, típicas de estructuras mesoporosas con un bucle de histéresis del tipo H4 con ramas paralelas y casi horizontales, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [4-5]. No se aprecian cambios importantes en la forma de las isothermas, con respecto al soporte MCM-41 puro, indicando que no se ha afectado de manera importante la estructura porosa del soporte, ni se han generado poros con geometrías que afecten la forma de las isothermas. Se sabe que la presencia de los óxidos puede afectar el parámetro de interacción adsorbato - adsorbente y la localización de estos óxidos

también puede afectar las geometrías de los poros.



**Figura 7.3.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de (a) MCM-41, (b) Co/MCM-41(2.5), (c) Fe/MCM-41(2.5), (d) Ti/MCM-41(2.5), (e) Mg/MCM-41(2.5) y (f) Ni/MCM-41(2.5).

En la Tabla 7.1 se recopilan las propiedades texturales de los materiales en estudio. Todos los sólidos exhibieron elevada área específica y volumen de poros típicos de los materiales MCM-41. No obstante, una disminución en estos parámetros se observa en los materiales modificados con metales, comparados con la matriz MCM-41. Probablemente, estos resultados son consecuencia de la presencia de clústers y/o pequeñas partículas de óxidos de metales finamente dispersos dentro de los canales mesoporosos, como así también partículas de mayor tamaño sobre la superficie externa, las cuales estarían afectando la estructura de poros y bloqueando el acceso a los mismos [6-7].



**Tabla 7.1.** Propiedades texturales de los sólidos estudiados.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	V <sub>TP</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	D <sub>p</sub> (nm) <sup>b</sup>
MCM-41	940	0,70	3,5
Ni/MCM-41(2.5)	860	0,54	3,2
Fe/MCM-41(2.5)	848	0,71	3,5
Co/MCM-41(2.5)	862	0,62	3,1
Mg/MCM-41(2.5)	825	0,53	3,2
Ti/MCM-41(2.5)	849	0,80	2,5

<sup>a</sup> Determinado por BET <sup>b</sup> Determinado por DTP.

Con el fin de estudiar la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K de estos materiales, se midieron isothermas de adsorción de hidrógeno a 77 K y 10 bar. En la Figura 7.4 se presentan las isothermas de adsorción en exceso de hidrógeno a 77 K de todos los materiales bajo estudio junto con el soporte MCM-41 puro. Como se mencionó anteriormente, en el estudio de gases supercríticos a altas presiones, es importante considerar el volumen de la fase adsorbida, la isoterma absoluta y la isoterma en exceso. Generalmente, las isothermas en exceso tienden a un máximo (punto de saturación), después de lo cual la cantidad en exceso tiende a disminuir [8-9]. Este máximo se produce cuando la diferencia entre la densidad de la fase adsorbida y la fase adsorbida absoluta es máxima. Es así, que para presiones más altas, la diferencia entre estas dos cantidades se hace más pequeña y en consecuencia, disminuye la cantidad en exceso. La posición de este punto depende básicamente de la interacción adsorbato - adsorbente como también del estado termodinámico de la adsorción [10]. De acuerdo a esto, se observa que todas las muestras aumentan hasta un punto máximo alrededor de 5 – 6 bar, a partir del cual la cantidad adsorbida en exceso disminuye. Este máximo no se observa para la muestra Ni/MCM-41(2.5), la cual presenta la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno, alcanzando un máximo de 137 cm<sup>3</sup>/g de H<sub>2</sub>, correspondiente a un 1,23 % p/p [6,11]. En el caso de los materiales que llegan muy rápido al máximo de la isoterma (punto de saturación de los sitios de adsorción disponibles), se puede considerar que los sitios de adsorción de los mismos son pocos y por lo tanto la capacidad almacenamiento de estos materiales es menor.

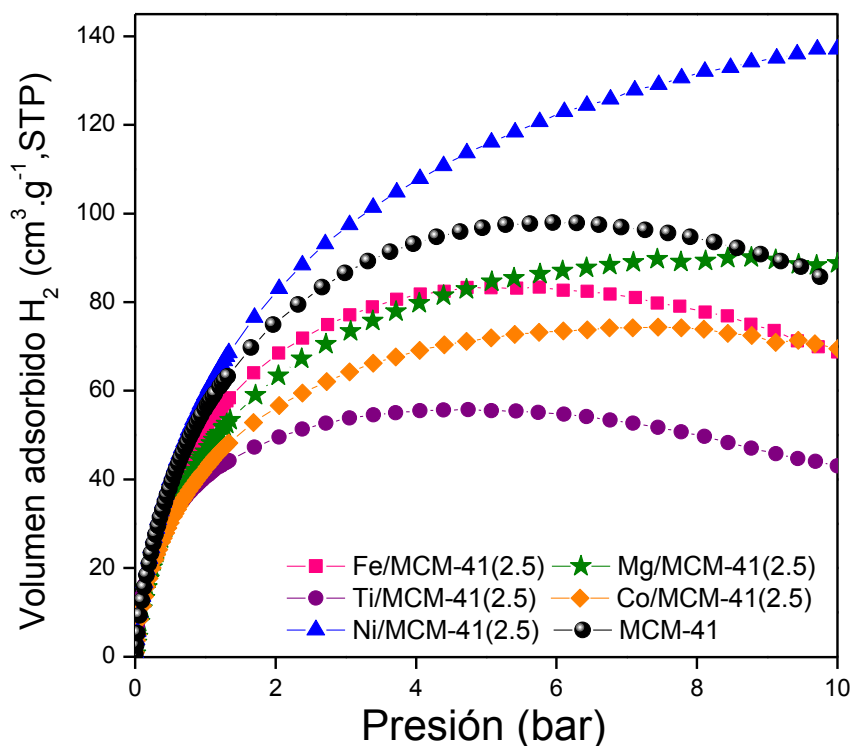
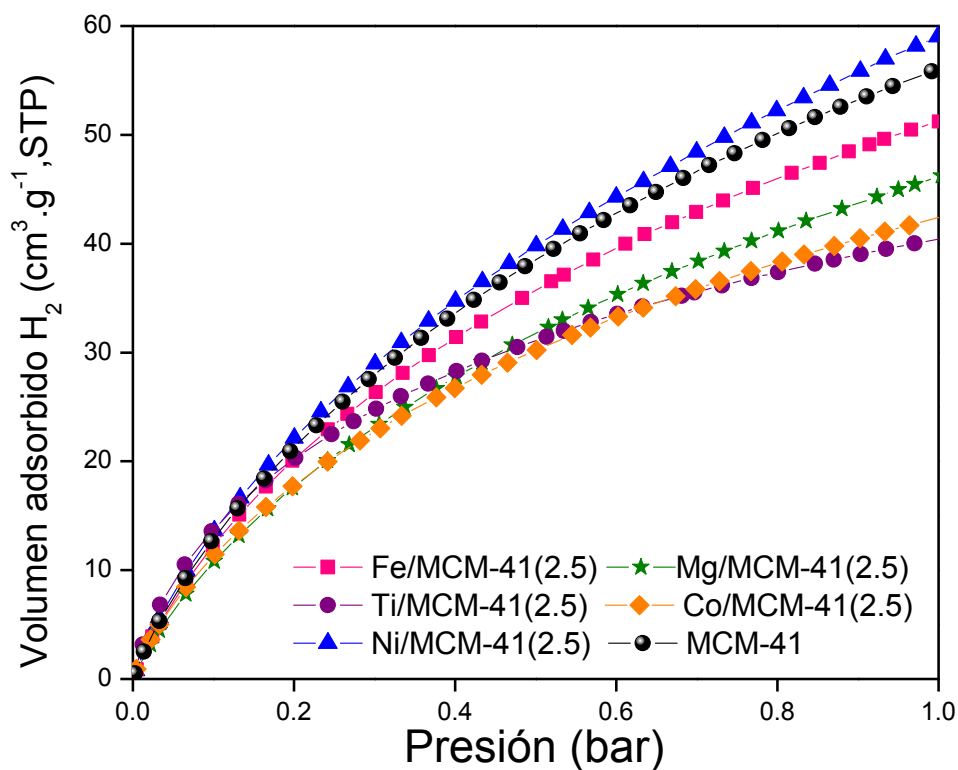


Figura 7.4. Isotermas de adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K y 10 bar.

En el Capítulo III, se concluyó que bajos contenidos de níquel en diferentes soportes aumenta la adsorción de hidrógeno [6,12-13]. Sin embargo, las muestras modificadas con diferentes metales presentaron capacidades de adsorción de H<sub>2</sub> inferiores a la matriz pura MCM-41. Estos resultados concuerdan con los presentados por Wu y colaboradores [14]. Es de destacar que el soporte presenta la mayor área superficial. En este caso, el área  $S_{BET}$  sería el factor determinante para el almacenamiento de H<sub>2</sub>, donde la adsorción aparentemente ocurriría en la superficie específica total (de mesoporos y externa).

Asimismo, como se puede apreciar a bajas presiones, hasta 1 bar (Figura 7.5), todas las muestras presentan capacidades inferiores a la matriz pura, excepto la muestra modificada con níquel. Este hecho da cuenta de alguna interacción entre el H<sub>2</sub> y las especies de níquel finamente dispersas en la estructura [11,15]. Por lo tanto, una baja carga de níquel en el soporte MCM-41 promueve la presencia de sitios favorables al hidrógeno.



**Figura 7.5.** Isotermas de adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K y 1 bar.

A continuación se presenta en la Tabla 7.2 resultados de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de materiales MCM-41 sintetizados por diferentes métodos y modificados por diferentes metales reportados en la bibliografía por varios autores. Es difícil hacer una verdadera comparación de la capacidad de almacenamiento de diferentes materiales debido a que las condiciones de medición son variadas (es decir, presión y temperatura), lo que conlleva a una gran dispersión de los resultados recopilados. Como se puede apreciar los valores de la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> a diferentes condiciones determinadas en el presente estudio se encuentran en el orden de los reportados en la bibliografía.

**Tabla 7.2.** Comparación de la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> de materiales MCM-41 reportada por diferentes autores.

Muestra	Metal	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Cap. de alm. de H <sub>2</sub> (% p/p)	Temperatura (K)	Presión (bar)	Referencia
MCM-41	-	1017		77	1	Nijkamp [16]
MCM-41	-	900	0.60	77	1	Kolotilov [17]
MCM-41	Cu	641	0.38	77	1	
MCM-41	Ni	575	0.40	77	1	
MCM-41	Co	879	0.63	77	1	
MCM-41	Ni-Co	936	0.64	77	1	
Al-MCM-41	-	986	0.07	298	150	Ramachandran [18]
Al-MCM-41	Cr, Ti, Fe, Ni	~900	<0.20	298	150	
MCM-41	-	900	1.68 – 2.01	77	50	Sheppard [19]
MCM-41		1342	0.44	77	1	Wu[14]
MCM-41	Ni	1188	0.53	77	1	
MCM-41	-	965	61.2 cm <sup>3</sup> /g	77	1	Prasanth [20]
MCM-41	Ni	345	58.7 cm <sup>3</sup> /g	77	1	
MCM-41	Rh	763	79.7 cm <sup>3</sup> /g	77	1	
MCM-41	Pd	654	68.6 cm <sup>3</sup> /g	77	1	
MCM-41		1528	0.30	298	100	Park [21]
MCM-41	Ni	1214	0.68	298	100	
MCM-41	-	778	0	298	1	Yamamoto [22]
MCM-41	Ni	749	0.04	298	1	
MCM-41	-	1368	0.69	298	10	Dundar[23]
MCM-41	Pd-Ni	950	0.98	298	10	
MCM-41	-	940	0.88	77	10	Este estudio
MCM-41	Ni	860	1.23	77	10	
MCM-41	-	940	0.14	298	40	
MCM-41	Ni°	837	0.40	298	40	
MCM-41	Co, Fe, Ti, Mg	~800	<0.80	77	10	

### 7.3. Conclusiones Parciales.

En este capítulo se presentó la modificación del soporte MCM-41 con diferentes metales (Fe, Co, Mg, Ni, Ti) por el método de impregnación húmeda. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X e isoterma de adsorción - desorción de N<sub>2</sub>, para corroborar su regularidad estructural.

Los materiales obtenidos fueron evaluados en la adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K y 10 bar. Se encontró que el níquel incorporado en el soporte MCM-41 crea sitios favorables al hidrógeno. Por lo tanto, una interacción entre las especies de níquel y el H<sub>2</sub> resulta en un aumento en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno con respecto a la matriz pura.

Los demás materiales modificados con diferentes metales presentaron capacidades de adsorción de H<sub>2</sub> menores a la del soporte MCM-41. Por lo tanto, solo se observa un efecto positivo en materiales MCM-41 modificados con una baja carga de níquel.

Además, se concluyó que la contribución de la superficie externa de los materiales es relevante para incrementar la adsorción de H<sub>2</sub>.

## **Referencias**

- [1] Y. Do, J. Kim, J. Park, S. Park, S. Hong, C. Suh, G. Lee. *Catal. Today* 101 (2005) 299-305.
- [2] V. Elías, E. Sabre, E. Winkler, M. Satuf, E. Rodriguez-Castellón, S. Casuscelli, G. Eimer. *Micropor. Mesopor. Mater.* 163 (2012) 85-95.
- [3] N. I. Cuello, V. R. Elías, C. E. Rodriguez Torres, M. E. Crivello, M. I. Oliva, G. A. Eimer. *Micropor. Mesopor. Mater.* 203 (2015) 106-115.
- [4] P. I. Ravikovitch, D. Wei, W. T. Chueh, G. L. Haller, A. V. Neimark. *J Phys Chem B* 101 (1997) 3671-3679.
- [5] P. J. M. Carrott, K. S. W. Sing. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 39 (1988) 77-87.
- [6] P. M. Carraro, V. R. Elías, A. A. García Blanco, K. Sapag, S. Moreno, M. I. Oliva, G. A. Eimer. *Micropor. Mesopor. Mater.* 191 (2014) 103-111.
- [7] V. Elías, E. Vaschetto, K. Sapag, M. Oliva, S. Casuscelli, G. Eimer. *Catalysis Today* 172 (2011) 58-65.
- [8] J. Moellmer, A. Moeller, F. Dreisbach, R. Glaeser, R. Staudt. *Micropor. Mesopor. Mater.* 138 (2011) 140-148.
- [9] S. Sircar. *AIChE J.* 47 (5) (2001) 1169-1176.
- [10] M. Bastos-Neto, C. Patzschke, M. Lange, J. Mollmer, A. Moller, S. Fichtner, C. Schrage, D. Lassig, J. Lincke, R. Staudt, H. Krautscheid, R. Glaser. *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8294-8303.
- [11] 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.

[12] D. Saha, S. Deng. Langmuir 25 (2009) 12550-12560.

[13] M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M. M. Bettahar. Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 1024-1032.

[14] C. Wu, Q. Gao, J. Hu, Z. Chen, W. Shi. Micropor. Mesopor. Mater. 117 (2009) 165–169

[15] S. Park, S. Lee. J. Colloid Interface Sci. 346 (2010) 194-198.

[16] M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J van Dillen, K. P.de Jong. Appl Phys A Mater Sci Process 72 (5) (2001) 619-623.

[17] S. V. Kolotilov, A. V. Shvets, and N. V. Kas'yan. Theoretical and Experimental Chemistry 42 (5)(2006) 271-276.

[18] S. Ramachandran, H. Jang-Hoon, D. Kyung Kim. Catal. Commun. 8 (2007) 1934-1938.

[19] D. Sheppard, C. Buckley. Int. J. Hydrogen Energy 33 (2008) 1688-1692.

[20] K. Prasanth, M. Raj, H. Bajaj, T. Kim, R. Jasra. Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 2351-2360.

[21] S. Park, S. Lee. J. Colloid Interface Sci. 346 (2010) 194-198.

[22] Y. Yamamoto, N. Nawa, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Matsuda, M. Miyake. Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 5739-5743.

[23] E. Dundar-Tekkaya, Y. Yurum. Int. J. Hydrogen Energy 40 (24) (2015) 7636-7643.

# Capítulo VIII



# Conclusiones generales y perspectivas

En la presente tesis se sintetizaron diferentes materiales mesoporosos ordenados de sílice y carbón, modificados principalmente con níquel para su empleo como sistemas de almacenamiento de hidrógeno.

En primer lugar se sintetizaron materiales mesoporosos de sílice MCM-41, para su posterior modificación con níquel. Se evaluaron dos metodologías de incorporación de Ni manteniendo la regularidad estructural de los mismos: impregnación húmeda con diferentes cargas de metal (Ni/MCM-41) y método de incorporación directa del metal seguido de tratamiento hidrótermico con dos relaciones molares Si/Ni (Ni(20) y Ni(60)). Se observó la importancia del método de incorporar la fase activa a los soportes porosos, ya que el mismo influye en las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados. Así, una de las diferencias más importantes que presenta el método de incorporación directa con respecto al de impregnación, es la generación de especies de níquel difícilmente reducibles debido a una fuerte interacción con el soporte y mayormente incorporadas dentro de las paredes de los poros. Adicionalmente, con el objetivo de estudiar la contribución de níquel metálico en la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub>, algunas muestras fueron sometidas a un tratamiento de reducción con hidrógeno.

Los materiales Ni/MCM-41 presentaron alta regularidad estructural permitiendo una carga de níquel real de hasta 10 % p/p sin colapsar, lo cual fue determinado por DRX, isothermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> y micrografías TEM. Los resultados de RTP, UV-vis, XPS y FT-IR-Py demostraron la presencia de especies de Ni altamente dispersas en los canales mesoporosos de sílice. Adicionalmente, se evidenció que el proceso de reducción no afecta las propiedades texturales y estructurales de estos materiales.

Del estudio de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a 77 K y 10 bar de estos materiales, se encontró que bajas cargas de metal favorecen la adsorción de hidrógeno, debido a la presencia de especies de Ni<sup>2+</sup> altamente dispersas en la estructura mesoporosa. Así, los cálculos de DFT indicaron la fuerte interacción entre el hidrógeno y las especies de níquel aisladas con baja coordinación. Sin embargo, la incorporación de altos contenidos de níquel en el soporte mesoporoso origina clústers o nanopartículas de NiO de gran tamaño que bloquean el acceso a los canales, imposibilitando la entrada de la molécula de hidrógeno. Los resultados presentados



indicaron que una carga teórica de níquel del 2,5 % p/p es la óptima para lograr una buena regularidad estructural y dispersión de las especies de níquel involucradas en la adsorción de H<sub>2</sub>. Además, a 77 K se observó que el tratamiento de reducción no afecta la adsorción de H<sub>2</sub> en estos materiales, debido a que las especies de níquel implicadas en la adsorción bajo estas condiciones, no serían especies reducibles. Sin embargo, a 293 K las muestras reducidas Ni/MCM-41-R mostraron un importante aumento en la adsorción de H<sub>2</sub>, presentando las mayores capacidades de almacenamiento. Debido a que los cálculos de DFT descartaron la posibilidad de un efecto spillover como posible mecanismo de almacenamiento, se propuso la posible formación de hidruro de níquel en estos materiales. Por ello, como una perspectiva sería deseable el uso de técnicas de caracterización in-situ para dilucidar la verdadera naturaleza del hidrógeno adsorbido en los materiales propuestos y entender los diferentes mecanismos de adsorción de hidrógeno a 77 y 298 K. Finalmente cabe aclarar que la reversibilidad observada en el proceso de adsorción – desorción constituye un factor clave para la aplicación de estos materiales como potenciales sistemas de almacenamiento de hidrógeno.

Los resultados de adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K de los materiales Ni(20) y Ni(60) indicaron que el método de incorporación directa seguido de TH, no permite desarrollar, tanto química como estructuralmente, materiales eficientes para el almacenamiento de hidrógeno. Además, se observó que de esta manera se obtiene un material con fracciones de sílice desordenada ricas en níquel y fracciones ordenadas tipo MCM-41 con pequeñas cantidades de níquel.

Por lo tanto, se encontró que el método de impregnación húmeda resulta el más eficiente para obtener MMO del tipo MCM-41 modificados con níquel, con buena regularidad estructural y dispersión de la fase activa, para desempeñarse adecuadamente como adsorbentes de hidrógeno.

A partir de los resultados anteriores, se eligió el método de impregnación húmeda con dos cargas de níquel (2,5 y 10 % p/p) para modificar los materiales mesoporosos SBA-15 y CMK-3. De los parámetros texturales y fisicoquímicos, se evidenció que no sólo el método de incorporación de níquel influye en las propiedades finales de los materiales obtenidos sino también el tipo de soporte a utilizar. Por otro lado, los resultados muestran que la naturaleza, localización y dispersión de las especies de metal, su tamaño e interacción con la estructura mesoporosa varían de manera significativa de acuerdo al soporte utilizado. Así, el efecto refinador llevado a cabo por la estructura del material MCM-41 debido al diámetro de poro, limita el tamaño de las nanoespecies metálicas formadas dentro de ellos. En el caso del sólido SBA-15, es probable que la

inter-conectividad de poros de este material contribuya a la migración de las especies de níquel con baja interacción con la sílice, formando aglomeraciones durante el proceso de calcinación. Esto mismo influye en el proceso de reducción, haciendo que las nanopartículas no sean estables durante la reducción y se formen también aglomerados de níquel metálico. Así, las muestras Ni/SBA-15-R presentaron bajas capacidades de almacenamiento de hidrógeno tanto a 77 K como a 293 K, probablemente debido a la disminución de sitios favorables al hidrógeno ocasionada por esta aglomeración de clústers o nanopartículas de Ni de mayor tamaño durante el proceso de reducción.

Por otro lado, se sintetizaron materiales mesoporosos de carbón CMK-3 partir del sólido SBA-15 obtenido, mediante un proceso de “hard template” utilizando sacarosa como fuente de carbón, donde el material final obtenido es la réplica negativa del “template” de partida. Estos materiales presentaron alta regularidad estructural, con altos valores de  $S_{BET}$ ,  $V_{HP}$  y  $V_{TP}$ . Adicionalmente, mediante el análisis elemental realizado se encontró un alto contenido de carbono y nulo de silicio, permitiendo inferir que la eliminación del “template” fue efectiva y las condiciones de síntesis en general fueron adecuadas. En el estudio para el almacenamiento de  $H_2$  a 77 K y 10 bar, los resultados mostraron que las especies de níquel formadas en este material no fueron activas y la alta capacidad de almacenamiento de este gas se debe principalmente al área superficial de los materiales, más allá de la presencia de microporos. Teniendo en cuenta que los materiales de carbono templados muestran altas capacidades de almacenamiento, los mismos constituyen una alternativa realmente prometedora. Por lo tanto, como una perspectiva de esta tesis se prevé continuar el estudio de la adsorción de hidrógeno a temperatura ambiente con el objetivo de dilucidar con mayor claridad los mecanismos de adsorción involucrados y encontrar especies que incrementen aún más la adsorción de este tipo de materiales. Además, para futuras investigaciones, otras variables de síntesis pueden ser de gran interés, entre ellas el uso de “templates” con geometría diferente y mayor presencia de microporos. Sin embargo, cabe recordar que aspectos económicos y ambientales también deben ser tenidos en cuenta a la hora de escoger los materiales de interés. Por ello, los esfuerzos realizados para mejorar la capacidad de adsorción de hidrógeno de materiales síliceos, se justifica en virtud de que su síntesis implica un ahorro económico y energético, con respecto a la síntesis de los carbones mesoporosos que involucra el paso adicional de carbonización.

Por otra parte, de la evaluación de la adsorción de  $H_2$  a 77 K y 10 bar de materiales

mesoporosos MCM-41 modificados con diferentes metales (Fe, Co, Mg, Ni, Ti) se corroboró que solo la presencia de Ni mejora la capacidad de almacenamiento de hidrógeno con respecto a la del soporte puro. Así, una baja carga de níquel incorporada mediante impregnación de la matriz MCM-41, puede crear sitios favorables al hidrógeno incrementando la adsorción de este gas. Para ello es necesario controlar ciertas propiedades de los materiales dopados, como son la dispersión de níquel y su interacción con el soporte, mediante las condiciones de síntesis empleadas.

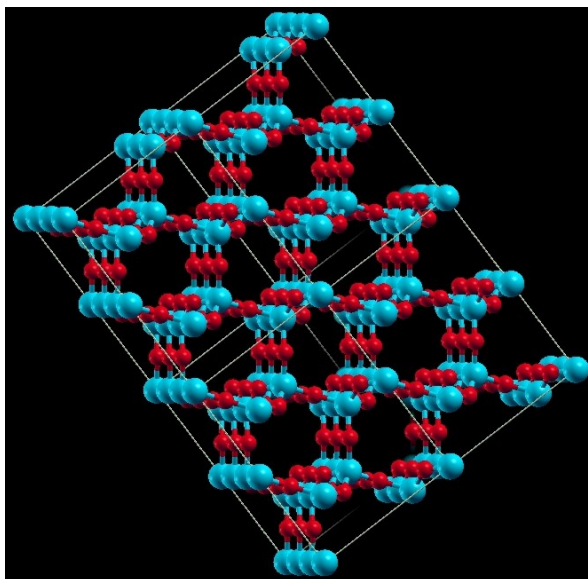
Finalmente, los materiales silíceos modificados con níquel son propuestos como una alternativa muy viable para el almacenamiento de hidrógeno, aún cuando presenten menor capacidad de adsorción que los materiales carbonosos, en virtud del ahorro económico y energético que su síntesis implica. Así, los prometedores resultados alcanzados en esta tesis con materiales Ni/MCM-41 abre un amplio abanico de posibilidades para continuar avanzando en el desarrollo de sistemas más sustentables y eficientes de almacenamiento de energía.

# Anexo I

## Cálculos de Teoría de Funcional de la Densidad Electrónica

En esta tesis doctoral se reportan cálculos a nivel de la Teoría de Funcional de la Densidad Electrónica (DFT, por sus siglas en inglés) con el paquete de Programas Quantum Espresso [1], con el objetivo de interpretar los resultados de la adsorción de H<sub>2</sub> en los materiales Ni/MCM-41. Un set de base de ondas planas se utilizó para expandir las funciones de onda electrónicas, mientras que los electrones internos fueron representados por pseudopotenciales ultrasoft [2]. Las interacciones de correlación e intercambio PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) fueron empleadas [3]. La energía de corte de las ondas planas fue de 30 Ry (180 Ry para la densidad). La integración en la zona de Brillouin se restringe al punto  $\Gamma$ , el cual es suficiente teniendo en cuenta el tamaño de las celdas unitarias y la naturaleza no conductora del SiO<sub>2</sub> [4]. Todos los cálculos que implican al Ni se realizaron con polarización de espín. El camino de reacción y barreras de energía se calcularon con el método CI-NEB (climbing image-nudged elastic band), tal como se aplica en el código Quantum Espresso [5].

Para representar la superficie del material mesoporoso, se utilizó la estructura de la  $\beta$ -cristobalita, como se muestra en la Figura 1. Se determinó un parámetro de concordancia con el parámetro experimental. Para investigar la adsorción de H<sub>2</sub> se escogió la cara 001 de la  $\beta$ -cristobalita. Se generó un slab de 8 capas de SiO<sub>2</sub>. La superficie expone grupos terminales SiOH. Los enlaces flotantes (dangling bonds) de la superficie fueron saturados con átomos de hidrógeno, y se utilizó como parámetro de red  $a_0 = 7,34 \text{ \AA}$ . Las posiciones de todos los átomos del adsorbato, así como aquellos de las cuatro capas superiores del SiO<sub>2</sub> fueron optimizados y se dejaron fijas durante la optimización las últimas dos capas, considerando que la superficie expone grupos terminales Si-OH. Los cálculos fueron llevados a cabo usando una celda unidad de 2 X 2.



**Figura 1.** Estructura de la  $\beta$ -cristobalita.

Las energías de adsorción de  $H_2$  sobre la superficie pueden ser calculadas de diferentes maneras. Se puede calcular una “energía de adsorción total” usando la *Ecuación 1* o una “energía de adsorción promedio” con la *Ecuación 2*.

$$E_{ads-t} = E_{slab+H_2} - E_{slab} - nE_{H_2} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$E_{ads-a} = (E_{slab+H_2} - E_{slab} - nE_{H_2})/n \quad \text{Ecuación 2}$$

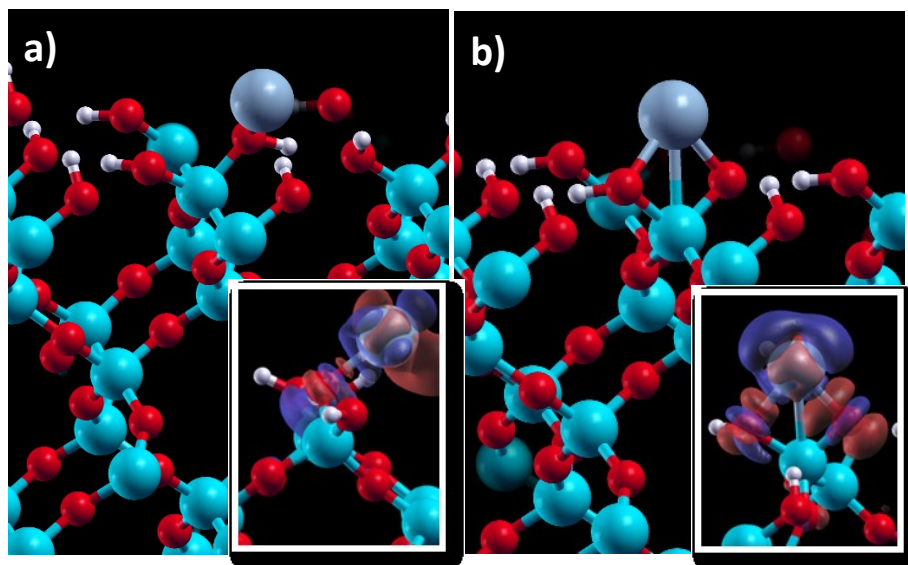
donde  $E_{slab+H_2}$  es la energía total en la superficie ( $SiO_2$ -001 o  $SiO_2(Ni)$ -001) con moléculas de hidrógeno,  $E_{slab}$  es la energía total en la superficie sin moléculas de  $H_2$ ,  $E_{H_2}$  es la energía total de una molécula de  $H_2$  y  $n$  es el número total de moléculas adsorbidas.

### Adsorción de Ni sobre $SiO_2$

La adsorción de Ni sobre  $SiO_2$  fue estudiada con un átomo de Ni y con un clúster con cuatro átomos de Ni. La energía de adsorción calculada del clúster de Ni fue de -154.1 kJ/mol,

indicando una fuerte interacción entre el Ni y la superficie del SiO<sub>2</sub>. Por lo cual la naturaleza de los sitios a los cuales el átomo de Ni se enlaza a la superficie es relevante. Por lo tanto, para un solo átomo de Ni adsorbido sobre un grupo SiOH (Figura 2.a), la energía de adsorción calculada fue de -62,8 kJ/mol, mientras que si el átomo de Ni se adsorbe sobre un grupo SiO y sobre un grupo SiOH (SiOH-SiO, ver Figura 2.b) la energía es de -461,4 kJ/mol. Este resultado sugiere que la adsorción de átomos de Ni sobre SiO<sub>2</sub> se ve favorecida con un bajo contenido de grupos hidroxilo en la superficie del soporte. Con el fin de entender las diferencias en las energías de adsorción, se calculó la diferencia de densidad electrónica de cada sistema, restando la densidad del átomo de Ni y del SiO<sub>2</sub> a la densidad del sistema SiO<sub>2</sub>-Ni. Las imágenes insertadas en la Figura 5.a y b muestran la diferencia de densidad del contorno ( $\pm 0,003$ ) del complejo SiOH-SiONi. Aquí, se puede observar la acumulación de carga (rojo) a lo largo de los enlaces Ni-O y Ni-OH, indican la fuerte interacción entre los átomos de Ni y O. Sin embargo, la mayor acumulación es observada en el enlace Ni-O. Por otro lado, cuando el átomo de Ni es adsorbido sobre el grupo SiOH (complejo SiOHNi), la diferencia de densidad electrónica (imagen inserta en la Fig. 2.a) muestra una disminución en la acumulación de carga a lo largo del enlace Ni-OH, indicando una baja interacción entre Ni y los grupos OH.

Los valores de la energía de adsorción de Ni se comparan con los valores de la energía de interacción del enlace Ni-Ni, a fin de comparar la afinidad de los átomos de Ni hacia la superficie o hacia otro átomo de Ni. La energía de cohesión experimental del Ni es -422,4 kJ/mol [6] y la energía de adsorción para el Ni sobre SiO-OH es de -461,4 kJ/mol. Estos valores indican que la afinidad de Ni hacia la superficie es más exotérmica que el proceso de cohesión entre los átomos de Ni, indicando que los nanoclústers de Ni altamente dispersos podrían obtenerse sobre soportes de silicato. Por otro lado, en soportes de grafeno, la energía de adsorción del Ni es de -300 kJ/mol [7-8], y en este caso la energía de cohesión es más alta que la energía de adsorción, lo cual indicaría que es desfavorable lograr altas dispersiones debido a que el proceso de cohesión se ve favorecido. Estos resultados indican una ventaja de los materiales porosos de silicato para sintetizar materiales con níquel altamente disperso.



**Figura 2.** Vista de costado de la estructura de equilibrio de un átomo de Ni adsorbido sobre  $\text{SiO}_2$ . a) Ni adsorbido sobre un grupo SiOH. b) Ni adsorbido sobre un grupo SiO y sobre el grupo SiOH. Las imágenes insertadas muestran la diferencia de densidad electrónica ( $\pm 0,003$  del contorno). El contorno positivo (en rojo) indica la acumulación de densidad electrónica y el contorno negativo (en azul) indica la disminución de la densidad electrónica con respecto al átomo de Ni y al  $\text{SiO}_2$ . Celeste: silicio; rojo: el oxígeno; blanco: hidrógeno; gris: níquel.

### Adsorción de hidrógeno sobre $\text{SiO}_2$ y $\text{Ni/SiO}_2$

En la Tabla 1 se muestran los valores de la energía de adsorción (promedio por molécula de  $\text{H}_2$ ) para diferente números de moléculas de hidrógeno sobre  $\text{SiO}_2$  y sobre el sistema  $\text{Ni/SiO}_2$ . Los resultados evidencian una baja afinidad de la superficie de silíceo hacia el hidrógeno. Por lo tanto, sobre una superficie de  $\text{SiO}_2$  sin porosidad no se adsorbería nada o muy poco de hidrógeno. El incremento del potencial de adsorción dentro de los poros ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes, es lo que favorece la adsorción de hidrógeno en un material nanoporoso como el sólido MCM-41.

Por otro lado, en la Tabla 1 se muestran las energías de adsorción de moléculas de  $\text{H}_2$  sobre la superficie del  $\text{Ni/SiO}_2$  (teniendo en cuenta el sistema SiOH-SiO). Del análisis de los valores obtenidos, se observa que la primera molécula adsorbida sobre el sistema  $\text{Ni/SiO}_2$  presenta alta energía de adsorción, indicando una alta interacción entre el níquel y la molécula de  $\text{H}_2$ . Las energías de adsorción de las moléculas de  $\text{H}_2$  adsorbidas luego, disminuyen con el aumento del número de  $\text{H}_2$  pre-adsorbidos. Sin embargo, los valores indican un proceso termodinámicamente favorecido, y de hecho, en comparación con las energías de adsorción de  $\text{H}_2$  sobre  $\text{SiO}_2$ , muestran

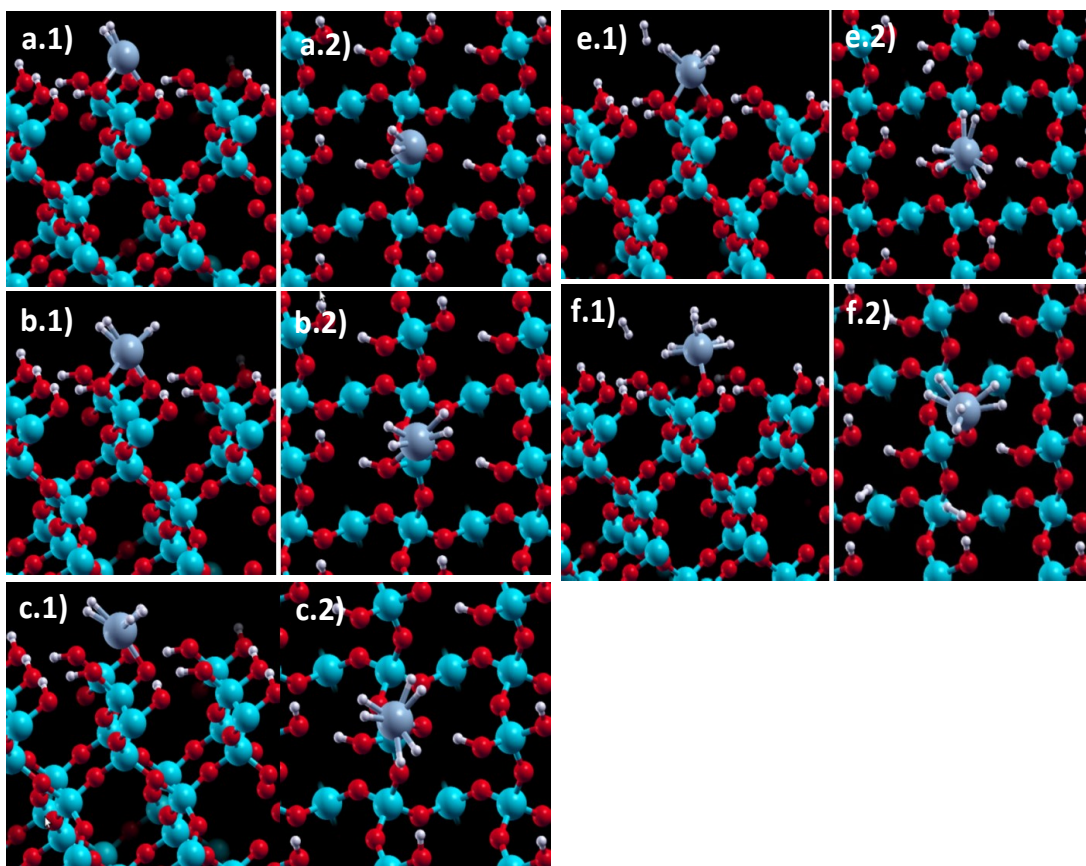
que la presencia de níquel favorece la adsorción de las moléculas de H<sub>2</sub> en los alrededores del átomo de níquel. Los valores de las energías de adsorción presentados en la Tabla 1 podrían sugerir que la primera molécula de H<sub>2</sub> podría ser quimisorbida al níquel, mientras que las moléculas adsorbidas a partir de entonces serían adsorbidas en los alrededores. Las configuraciones de diferentes número de moléculas de hidrógeno adsorbidas sobre el sistema de Ni/SiO<sub>2</sub> se muestran en la Figura 3.

**Tabla 1.** Energía de adsorción para diferentes números de moléculas de hidrógeno.

N° de moléculas de H <sub>2</sub>	E <sub>ads-promedio</sub> H <sub>2</sub> sobre SiO <sub>2</sub> (kJ/mol)	E <sub>ads-promedio</sub> H <sub>2</sub> sobre Ni/SiO <sub>2</sub> (kJ/mol)
1	-4.28	-123.7
2	7.60	-65.98
3	4.27	-53.39
4	1.58	-40.96
5	0.79	-32.38

Para ver el efecto del óxido de níquel en la adsorción de H<sub>2</sub>, fueron adheridos uno o dos átomos de oxígeno al átomo de níquel. Las energías de adsorción resultantes para la primera molécula de H<sub>2</sub> adsorbida sobre el sistema son: -1,59 kJ/mol para un átomo de oxígeno enlazado al níquel, y -1,67 kJ/mol para dos átomos de oxígeno enlazados al níquel. Estos resultados muestran que la presencia de oxígeno enlazado al átomo de níquel disminuye la energía de adsorción de hidrógeno en gran medida en este sistema. Por lo tanto, para incrementar la interacción y consecuentemente la capacidad de adsorción de hidrógeno sobre la superficie de la sílice modificada con Ni, es importante que los átomos de Ni presenten bajo grado de coordinación.

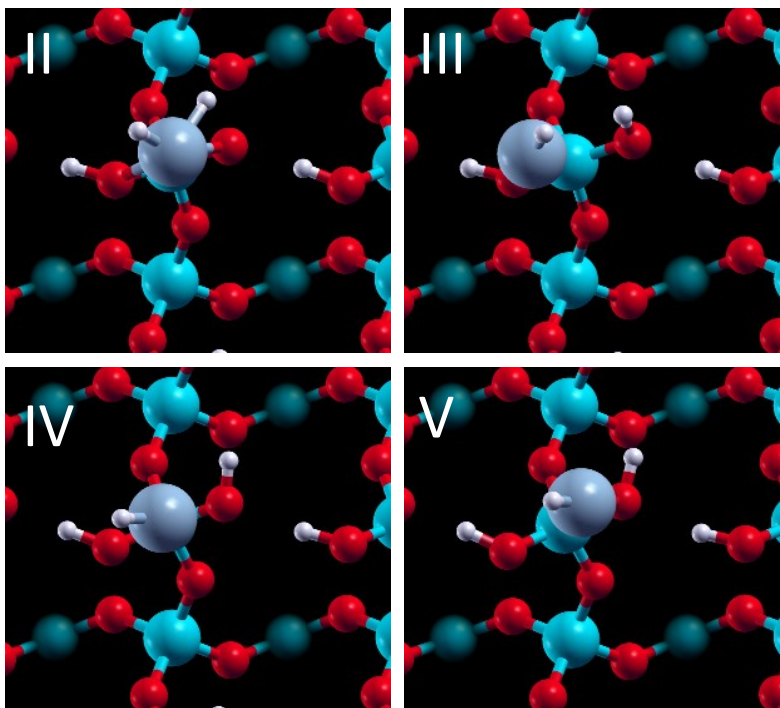
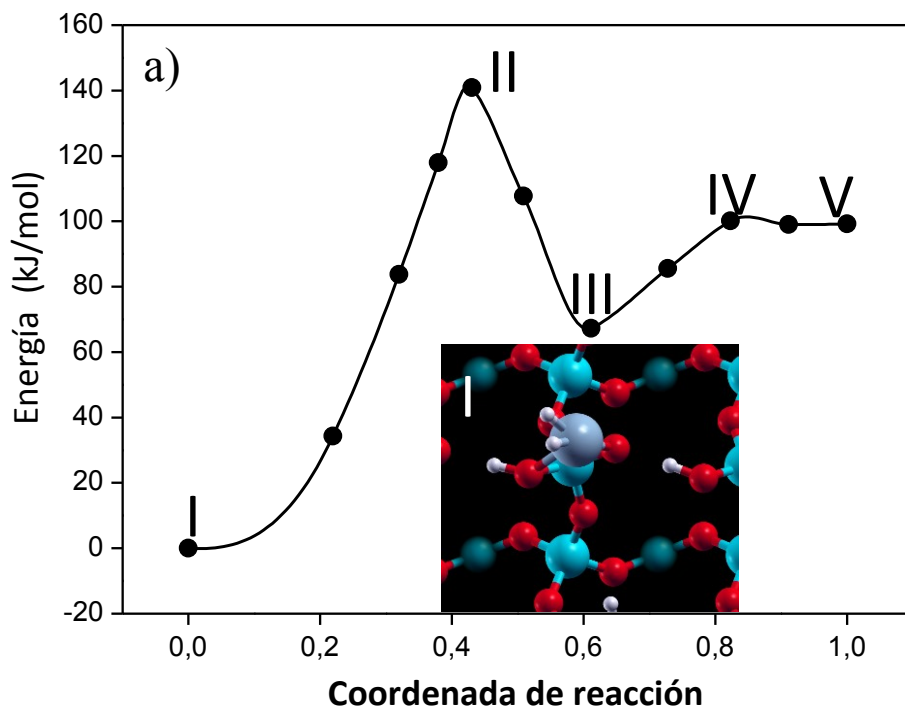




**Figura 3.** Vista de lado (a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>, d<sub>1</sub>, e<sub>1</sub> y f<sub>1</sub>) y superior (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>, d<sub>2</sub>, e<sub>2</sub> y f<sub>2</sub>) de las estructuras en equilibrio de las moléculas de H<sub>2</sub> adsorbidas sobre SiO<sub>2</sub>-Ni, con una, dos, tres, cuatro y cinco moléculas. En importante resaltar que en c) y d) una y dos moléculas son fisisorbidas.

### Efecto Spillover

El efecto spillover es una de las posibles razones para el aumento de la adsorción de hidrógeno sobre materiales del tipo Ni/MCM-41 que ha sido sugerido. Por tal motivo, se realizaron simulaciones para analizar por cálculos de DFT las energías de este proceso. Teniendo en cuenta que la sílice es un soporte no reducible, y como tal, la unión del H a la superficie de los átomos es poco probable [9], se analizó el caso donde un átomo de H del Ni se intercambia con uno de los átomos de H de los grupos hidroxilo de la sílice. En la Figura 4 se presenta el diagrama de energía con sus correspondientes geometrías. Los resultados muestran un proceso endotérmico con una barrera de energía de 140,8 kJ/mol, indicando que el efecto spillover siguiendo esta vía de intercambio de hidrógeno es energéticamente desfavorable.



**Figura 4.** Coordenada de reacción para la migración de un átomo de H desde el Ni hasta la superficie del SiO<sub>2</sub>, donde el recuadro (I) corresponde a los reactivos. Las estructuras de los puntos más representativos del perfil de energía se representan como: Panel (II) y (IV) corresponden a estructuras de TS, mientras que Panel (III) corresponde a la estructura de la sustancia intermedia.

**Referencias**

- [1] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
- [2] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B. Condens. Matter* 41 (1990) 7892-7895.
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [4] X. Rozanska, F. Delbecq, P. Sautet. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 14930-14940.
- [5] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jhonsson. *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901-9904.
- [6] W.H. Qi, M.P. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.* 21 (2002) 1743-1745.
- [7] A. Sigal, M.I. Rojas, E.P.M. Leiva, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 3537-3546.
- [8] C. Cao, M. Wu, J. Jiang, H.-P. Cheng. *Phys. Rev. B* 81 (2010) 205424-205429.
- [9] R. Prins. *Chem. Rev.* 112 (2012) 2714-2738.
- [10] P.M. Forster, J. Eckert, B.D. Heiken, J.B. Parise, J.W. Yoon, S.H. Jhung, J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 16846-16850.

## Anexo II

En esta sección se presentan las publicaciones a revistas internacionales, congresos nacionales e internacionales, simposios, reuniones y talleres que se realizaron durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

### **Artículos publicados en revistas internacionales.**

*“Study of hydrogen adsorption properties on MCM-41 mesoporous materials modified with nickel”* Paola M. Carraro, Andrés A. García Blanco, Verónica R. Elías, Karim Sapag, Griselda A. Eimer, Marcos I. Oliva. **International Journal of Hydrogen Energy** 39 (2014) 8749-8753. ISSN: 0360-3199. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913029728>

*“Synthesis and multi-technique characterization of nickel loaded MCM-41 as potential hydrogen-storage materials”*. Paola M. Carraro, Verónica R. Elías, Andrés García Blanco, Karim Sapag, Sergio Moreno, Marcos I. Oliva, Griselda A. Eimer. **Journal of Microporous and Mesoporous Materials** 191 (2014) 103-111. ISSN: 1387-1811.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181114001206>

*“Influence of the Synthesis Time in the Textural and Structural Properties of Ni-Containing Mesoporous Materials”* Paola M. Carraro, Griselda A. Eimer, Marcos I. Oliva. **Procedia Materials Science** 8 (2015) 561-566. ISSN: 2211-8128.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812815001108>

*“Understanding the role of nickel on the hydrogen storage capacity of Ni/MCM-41 materials”*.

Paola M. Carraro, Andrés A. García Blanco, Federico A. Soria, German Lener, Karim Sapag, Griselda A. Eimer, Marcos I. Oliva **Journal of Microporous and Mesoporous Materials** 231(2016) 31-39. ISSN: 1387-1811. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138718111630169X>

### **Artículos publicados en Revistas Nacionales.**

*“Síntesis y Caracterización de Silicatos MCM-41 Modificados con Ni por Diferentes Métodos para el Almacenamiento de Hidrogeno por Adsorción”*. Paola M. Carraro, Verónica R. Elías, Marcos I.

Oliva, Griselda A. Eimer. **Tecnología y Ciencia**. Año 12, Nº 24 (2014), 207-211. Editorial: Universidad Tecnológica Nacional. ISSN: 1666-6917.

### **Artículos en preparación.**

*“Particle-size effects on hydrogen adsorption over Ni/ SBA-15 support.”* Paola M. Carraro, Andrés A. García Blanco, Corina Chanquía, Karim Sapag, Marcos I. Oliva, Griselda A. Eimer.

### **Presentaciones a Congresos, Reuniones científicas, Jornadas, Seminarios.**

***Materiales mesoporosos impregnados con níquel: síntesis, caracterización y propiedades físico-químicas.*** Autores: Carraro P. M, Ferrero G. O, Eimer G. A., Oliva M. 16<sup>º</sup> Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016, del 22 al 25 de noviembre de 2016, Córdoba, Chile. (*Exposición mural*)

***Adsorción de hidrógeno a 77 K en materiales mesoporosos ordenados SBA-15 dopados con níquel.*** Autores: P. M. Carraro, A. A García Blanco, C. Chanquia, K. Sapag, G. A. Eimer, M. I. Oliva. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, del 18 al 23 de septiembre de 2016, Montevideo Uruguay. (*Exposición mural*)

***Effect of nickel over the H<sub>2</sub> adsorption on Ni/MCM-41 materials.*** Autores: P. M. Carraro, A. A García Blanco, F.A. Soria, G. Lener, K. Sapag, G. A. Eimer, M. I. Oliva. 3<sup>rd</sup> International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry, from 7<sup>th</sup> to 9<sup>th</sup> of September, 2016. Madrid, Spain. (*Exposición mural*)

***Studies of hydrogen adsorption on Ni-modified MCM-41 mesoporous materials.*** Autores: P. M. Carraro, A. A García Blanco, F.A. Soria, G. Lener, K. Sapag, G. A. Eimer, M. I. Oliva. 11<sup>º</sup> Encontro Brasileiro sobre Adsorção, del 25 al 27 de abril de 2016, Aracaju, Brasil. (*Exposición oral*)

***Influencia de las propiedades texturales en la adsorción de hidrógeno en materiales nanoestructurados mesoporosos tipo MCM-41.*** Autores: Carraro P. M, Vaschetto E. G, Garcia Blanco A. A, Sapag K, Eimer G. A., Oliva M. I. II Congreso de Ingeniería de Procesos y de Productos, CIPP 2016, el 30 y 31 de marzo, Rosario, Santa Fe, Argentina. (*Exposición oral*)

***Materiales mesoporosos modificados con níquel como potenciales adsorbentes de hidrógeno.***

Autores: Carraro P. M, Ferrero G. O, Eimer G. A., Oliva M. 15<sup>o</sup> Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2015, llevado a cabo del 17 al 20 de noviembre de 2015 en la ciudad de Concepción, Chile. (*Exposición mural*)

**Adsorción de hidrogeno en materiales nanoporosos de sílice impregnados con Ni: Experimentos y DFT.** Autores: Carraro P. M, Soria F, García Blanco A. A, Lener G., Eimer G. A., Oliva M, Sapag K. 100<sup>a</sup> Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, del 22 al 25 de septiembre de 2015, Villa de Merlo, San Luis, Argentina. (*Exposición mural*)

**Coordinación de iones de Litio en materiales mesoporosos MCM-41.** Autores: Carraro P. M, Valentinuzzi C, Vaca Chávez F, Eimer G. A, Oliva M, Monti G. 100<sup>a</sup> Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, del 22 al 25 de septiembre de 2015, Villa de Merlo, San Luis, Argentina. (*Exposición mural*)

**Influencia de las condiciones de síntesis y del contenido de níquel en la adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K de materiales mesoporosos.** Autores: Carraro P. M, Vaschetto E. G; Pecchi G. A, Eimer G. A, Oliva M. I. XIX Congreso Argentino de Catálisis. VIII Congreso de Catálisis del Mercosur, del 21 al 24 de septiembre de 2015, Bahía Blanca-Argentina. (*Exposición mural*)

**Hydrogen adsorption in nickel-loaded mesoporous materials.** Autores: Carraro P. M, García Blanco A, Sapag K, Eimer G. A, Oliva M. I. Segundo Congreso Iberoamericano de Adsorción, del 26 al 30 de Abril de 2015, Cartagena-Colombia (*Exposición mural*)

**Almacenamiento de hidrógeno mediante adsorción sobre materiales nanoporosos modificados con níquel.** Autores: Carraro P. M, García Blanco A, Sapag K, Eimer G. A, Oliva M. I. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014, del 21 al 24 de Octubre de 2014, Santa Fe, Argentina. (*Exposición oral*)

**Influencia del método de síntesis de materiales mesoporos modificados con níquel como adsorbentes de hidrógeno.** Autores: Carraro P, Eimer G, Oliva M. Tercer Reunión NanoCórdoba 2014, del 22 al 24 de Octubre de 2014, Córdoba, Argentina. (*Exposición mural*)

**Adsorción de hidrógeno en materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ni.** Autores: Carraro P, Elías V, J. Fernández, Eimer G, Oliva M. XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, del

14 al 19 de Septiembre de 2014, Medellín, Colombia. ISBN: 978-958-8848-98-3. (*Exposición mural*)

**Caracterización de materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con níquel.** Autores: Carraro P, Moreno S, Eimer G, Oliva M. Tercer Congreso Argentino de Microscopía (Asociación Argentina de Microscopía), del 26 al 28 de Marzo de 2014, Mendoza, Argentina. (*Exposición mural*)

**Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ni para el almacenamiento de hidrógeno.** Autores: Carraro P, Elías V, Sapag K, Eimer G, Oliva M. Workshop sobre Adsorción, Adsorbentes y sus Aplicaciones, del 24 al 26 de febrero de 2014, San Luis, Argentina. (*Exposición mural*)

**Síntesis y Caracterización de Silicatos MCM-41 Modificados con Ni por Diferentes Métodos para el Almacenamiento de Hidrogeno por Adsorción.** Autores: Carraro P, Elías V, Eimer G, Oliva M. 1º Congreso de Ingeniería de Procesos y Productos - 3º Jornada del Programa de Ingeniería de Procesos y Productos de la UTN, del 6 al 8 de noviembre de 2013, Buenos Aires, Argentina. Versión completa impresa. (*Exposición oral*)

**Estudio de las propiedades estructurales y texturales de tamices moleculares mesoporosos modificados con diferentes cargas de níquel para su utilización en el almacenamiento de H<sub>2</sub>.** Autores: Carraro P, Elías V, Eimer G, Oliva M. I Reunión Latinoamericana de Cristalografía – IX Reunión Anual de la Asociación de Cristalografía, del 29 de octubre al 1 de noviembre de 2013, Córdoba, Argentina. (*Exposición mural*)

**Estudio de las propiedades estructurales y texturales de tamices moleculares mesoporosos modificados con diferentes cargas de níquel para su utilización en el almacenamiento de H<sub>2</sub>.** Autores: Carraro P, Elías V, Eimer G, Oliva M. XVIII Congreso Argentino de Catálisis, del 30 de octubre al 1 de noviembre de 2013, San Luis, Argentina. ISBN 978-987-1852-85-7. (*Exposición oral*)

**Estudio de las propiedades de almacenamiento de hidrógeno a 77 K en estructuras MCM-41 modificadas con Ni.** Autores: Carraro P, Elías V, Eimer G, Oliva M. 13º Congreso Internacional en



---

Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales - SAM-CONAMET 2013, del 20 al 24 de agosto de 2013, Puerto Iguazú, Misiones, Argentina. (*Exposición mural*)

***Influencia de diferentes cargas de metal en las propiedades texturales y estructurales de materiales mesoporosos Ni/MCM-41, para su utilización en el almacenamiento de hidrógeno.***

Autores: Carraro P, Elías V, Eimer G, Oliva M. 17 Congreso Brasileiro de Catálisis – VII Congreso de Catálisis del Mercosur, del 15 al 19 de septiembre de 2013, Gramado, Brasil. Versión completa digital. (*Exposición mural*)

***Estudio de las propiedades de almacenamiento de hidrógeno a 77 K en estructuras MCM-41 modificadas con Ni.*** Autores: Carraro P, Elías V, García Blanco A, Sapag K, Eimer G, Oliva M. 5to. Congreso Nacional - 4to. Congreso Iberoamericano Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía- HYFUSEN 2013, del 10 al 14 de junio de 2013, Córdoba, Argentina. (*Exposición mural*)

***Síntesis y estructura de Materiales Mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ni por diferentes métodos para el almacenamiento de H<sub>2</sub>.*** Autores: Carraro P, Elías V, Sapag K, Eimer G, Oliva M. 5to. Congreso Nacional - 4to. Congreso Iberoamericano Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía- HYFUSEN 2013, del 10 al 14 de junio de 2013, Córdoba, Argentina. (*Exposición mural*)

***Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ni para el almacenamiento de hidrógeno.*** Autores: Carraro P, Elías V, Sapag K, Eimer G, Oliva M. Segundo Simposio sobre Adsorción, Adsorbentes y sus Aplicaciones - SAASA-2, del 20 al 23 de febrero de 2013, San Luis, Argentina. (*Exposición mural*)

***Evaluación de la potencial capacidad para el almacenamiento de hidrógeno y características de materiales mesoporosos tipo MCM-41.*** Autores: Carraro P, Oliva M, Eimer G, Elías V. V Jornadas de Ciencia y Tecnología para Alumnos de la Facultad Regional Villa María, V CYTAL 2012, Libro de actas en CD, 15 y 16 de agosto de 2012, Villa María, Córdoba, Argentina. (*Exposición oral*)