

# ***Síntesis y Caracterización de Silicatos MCM-41 modificados con Ni por diferentes métodos para el Almacenamiento de Hidrogeno por Adsorción***

Paola M. Carraro<sup>1,2</sup>, Verónica R. Elías<sup>2,3</sup>, Marcos I. Oliva<sup>1</sup>, Griselda A. Eimer<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende s/n, C. Universitaria, (5000) Córdoba, Argentina, carraro@famaf.unc.edu.ar.

<sup>2</sup>CITeQ -Universidad Tecnológica Nacional, Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, C. Universitaria, (5016) Córdoba, Argentina, geimer@scdt.frc.utn.edu.ar.

<sup>3</sup>CONICET, Argentina.

**Resumen** - En el presente trabajo se prepararon materiales mesoporosos modificados con Ni mediante el método de síntesis hidrotérmica con una relación molar Si/Ni de 60 y tiempos de síntesis crecientes de 0 a 7 días y por el método de impregnación húmeda con diferentes cargas del metal. Se evaluó la influencia del método de síntesis sobre las propiedades estructurales y texturales. Además se estudió la influencia de diferentes cargas de metal en las muestras sintetizadas por impregnación teniendo como objetivo desarrollar estructuras adecuadas para el almacenamiento de hidrógeno.

Las muestras presentan un ordenamiento estructural característico de materiales MCM-41 con elevadas áreas superficiales. Se comprobó que, en el caso de los materiales sintetizados por el método directo, tiempos de síntesis cortos no permiten una buena incorporación del metal en la estructura en tanto que tiempos superiores al óptimo producen una destrucción parcial de la misma.

Finalmente, en este trabajo se concluye que los materiales sintetizados por ambos métodos, modificados con una carga de níquel adecuada, pueden presentar una elevada capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

**Palabras Claves:** MCM-41, adsorción, hidrogeno, níquel

## ***Synthesis and Characterization of MCM-41 Silicates Modified with Ni by Different Methods for Hydrogen Storage by Adsorption.***

**Abstract** - In this work, MCM-41 materials have been synthesized and modified with Ni by hydrothermal synthesis, with a molar Si/Ni ratio of 60 and increased synthesis time from 0 to 7 days; and by the wet impregnation method with different metal loading. It was tested the influence of synthesis method on the structural and textural properties. In addition, in the samples synthesized by impregnation different metal loading were evaluated, with the aim of improving their structure for the hydrogen storage.

The samples present a well-defined mesoporous structure typical of MCM-41 materials, with high surface areas. It was found that, for materials synthesized by direct incorporation, short periods of synthesis do not allow the proper incorporation of the metal in the structure, while prolonged periods of synthesis (above the optimal) produce partial destruction thereof.

Finally, it could be concluded that the materials modified with a proper nickel loading by both methods, could present a high hydrogen storage capacity.

**Keywords:** MCM-41, adsorption, hydrogen, nickel

## INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es considerado una alternativa energética sumamente interesante para sustituir la demanda de combustibles fósiles por las ventajas que ofrece tanto desde un punto de vista medioambiental como económico. Uno de los principales inconvenientes para el desarrollo de una economía basada en el hidrógeno es proporcionar una forma eficiente de almacenamiento que garantice una autonomía vehicular mínima equivalente a la autonomía actual de los combustibles tradicionales. Las técnicas de almacenamiento de hidrógeno para su empleo en vehículos tienen que cumplir los criterios establecidos por el DOE (Departamento de Energía de los Estados Unidos). Estos criterios indican que para el año 2015 deben alcanzarse 9% en peso para llevar a cabo el almacenamiento de  $H_2$  en aplicaciones móviles (Satyapal et al., 2007).

Los materiales mesoporosos MCM-41 son actualmente estudiados como una alternativa de almacenamiento de hidrógeno mediante el proceso de adsorción debido a su elevada área específica y porosidad controlada cuyos poros pueden variar entre 2 y 10 nm. Por lo tanto MCM-41 puede ser un sistema ideal para almacenar hidrógeno debido a sus propiedades como soporte o como adsorbente de moléculas voluminosas. Es fundamental encontrar un catión de metal adecuado para modificar los tamices MCM-41 que permita mejorar su capacidad de adsorción de hidrógeno. En este sentido se encontró que la presencia de níquel en MCM-41 crea sitios favorables que mejoran la capacidad de almacenamiento de  $H_2$  por un efecto spillover (Conner et al., 1995; Saha et al., 2009). También se demostró que éste depende fuertemente de las propiedades texturales de estos materiales, como área superficial, diámetro y volumen de poro.

Por esta razón el objetivo de este trabajo es el análisis de la influencia del método de síntesis, de las propiedades texturales y estructurales y de las diferentes cargas de metal en las muestras para su posterior evaluación para el almacenamiento de hidrógeno (Park et al., 2010; Zhao et al., 2011).

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### *Preparación de la muestra*

Los materiales mesoporosos se prepararon por síntesis hidrotérmica (HT) (Elías et al., 2009) utilizando bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB) como agente plantilla, tetraetoxisilano (TEOS) (Aldrich 98%) como fuente de silicio y nitrato de níquel ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) como fuente del metal. El pH de síntesis se ajustó mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio (NaOH). La mezcla se agitó por 7 h a temperatura ambiente y el gel resultante se colocó en un reactor recubierto con teflón bajo presión autógena a 100°C durante diferentes tiempos: 0-1-3-5-7 días (0 días, 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. La composición molar del gel de partida fue la siguiente: Si/Ni=60, OH-/Si=0.5, surfactante/Si=0.12, agua/Si=120. Finalmente el agente plantilla se evacuó de las muestras bajo flujo de  $N_2$  a 500°C y posterior calcinación en aire a la misma temperatura. Los materiales sintetizados por este método se nombrarán de la siguiente manera: Ni-MCM-41(60)x, donde x es la concentración inicial de la solución de impregnación en %p/p.

Los materiales mesoporosos del tipo Ni/MCM-41 se modificaron con diferentes cargas de níquel (1,0; 2,5; 5,0; 10,0 and 15,0 %p/p) por el método de impregnación húmeda (I), mediante el siguiente procedimiento: el sólido previamente calcinado por 5 h a 500°C se agregó a un balón conteniendo una solución acuosa de nitrato de níquel ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) con la concentración correspondiente a la carga de Ni deseada (%p/p). El agua se removió en un evaporador rotatorio durante 30 min a 50°C. Luego el material se secó en estufa a 60°C por 12 h y calcinó durante 9 h a 500°C. Los materiales sintetizados por este método se nombrarán de la siguiente manera: Ni/MCM-41(x), donde x indica el contenido teórico de Ni.

## Caracterización

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se recogieron en un difractómetro Philips PW 3830 con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) en el rango de  $2\theta$  de  $1,5$  a  $7^\circ$  y de  $5$  a  $80^\circ$ . La distancia interplanar fue estimada usando la posición del primer pico de difracción de rayos X. El parámetro de red ( $a_0$ ) de la celda unidad hexagonal fue calculado como  $a_0 = (2 * d_{100} / \sqrt{3})$ . El tamaño de cristalito fue estimado usando la ecuación de Scherrer:  $[D]=0.9\lambda / \beta \cos\theta$ , donde  $\beta$  (en radianes) es el ancho del pico de difracción a la mitad de la máxima intensidad menos el ancho instrumental,  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X y  $\theta$  el ángulo de difracción de Bragg. Los espectros Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) se recolectaron en el rango de longitudes de onda entre  $200$  y  $900 \text{ nm}$  utilizando un espectrómetro Jasco V 650 equipado con esfera integradora. El área específica, la distribución de tamaño de poro y el volumen total de poro fueron determinados a través de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  obtenidas a  $-196^\circ\text{C}$  usando un equipo Micromeritics ASAP 2010. El área superficial fue determinada por el método de Brunauer–Emmett–Teller (BET).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se reportan los parámetros de síntesis y las correspondientes propiedades estructurales de los tamices moleculares modificados con Ni preparados por el método I y HT, y en la Fig. 1 se muestran los patrones de DRX correspondientes.

Muestra	Tratamiento HT (días)	Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$a_0$ (nm)
MCM-41	-	940	4,16
Ni/MCM-41(1)	-	910	4,25
Ni/MCM-41(2.5)	-	860	4,23
Ni/MCM-41(5)	-	825	4,37
Ni/MCM-41(10)	-	695	4,45
Ni/MCM-41(15)	-	695	4,50
Ni-MCM-41(60)0	0	1311	4,20
Ni-MCM-41(60)1	1	987	4,40
Ni-MCM-41(60)3	3	940	4,43
Ni-MCM-41(60)5	5	1165	4,64
Ni-MCM-41(60)7	7	1097	4,70

**Tabla 1** - Parámetros de síntesis y propiedades estructurales de las muestras sintetizadas

Todos los catalizadores exhiben tres máximos correspondientes a las reflexiones de los planos (100), (110) y (200) que reflejan una estructura característica tipo MCM-41 altamente ordenada con poros distribuidos en arreglo hexagonal (Elías et al., 2011). Si bien todas las muestras presentan un pico a bajo ángulo ( $2\theta = 2,2$ - $2,4^\circ$ ) característico de los materiales mesoporosos, el cual corresponde a las reflexiones de los planos (100), al aumentar la cantidad de Ni en las muestras preparadas por I se produce una disminución en la intensidad y ensanchamiento del mismo lo que indica una pérdida relativa del ordenamiento estructural. Para las muestras preparadas por HT, conforme aumenta el tiempo de tratamiento hidrotérmico el grado de ordenamiento estructural primero incrementa alcanzándose una alta regularidad con hasta 3 días de tratamiento a  $100^\circ\text{C}$  (Fig. 1 B). Tiempos de tratamiento mayores al óptimo provocan una distorsión de la estructura, aparentemente por estar

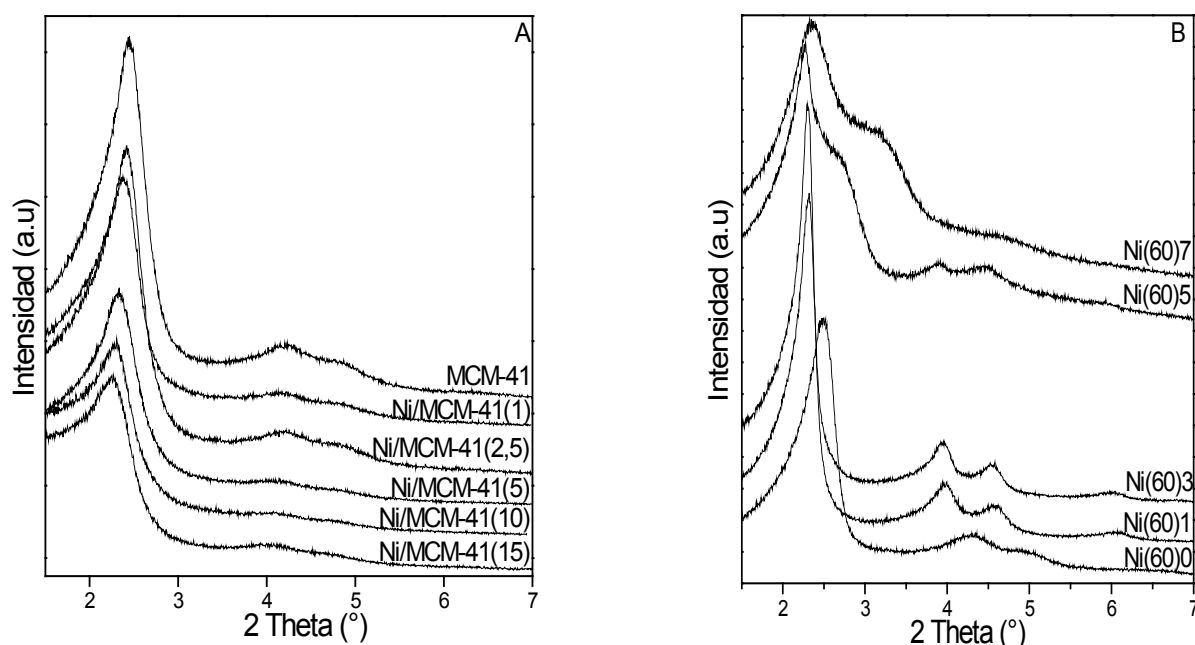


Figura 1 - Patrones de DRX de las muestras sintetizadas por A) método de impregnación y B) método hidrotérmico

frente a una transición de fases. Estos resultados están de acuerdo con un reporte previo (Elías et al., 2009) que indican que el ordenamiento de una estructura (MCM-41) alcanza un máximo con el tiempo de síntesis. Esta pérdida en la regularidad puede atribuirse a la diferencia en el tamaño de los átomos de  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , por lo cual la sustitución de los átomos de Si de la red por los del metal produce la distorsión de la estructura.

Se asume que las estructuras son del tipo MCM-41 y se estima el parámetro reticular  $a_0$  (ver Tabla 1) considerando a la intensidad de la reflexión principal, al ancho medio de los picos y a la presencia de máximos con mayores índices de Miller como indicadores de la regularidad relativa de la estructura mesoporosa (Elías et al., 2009).

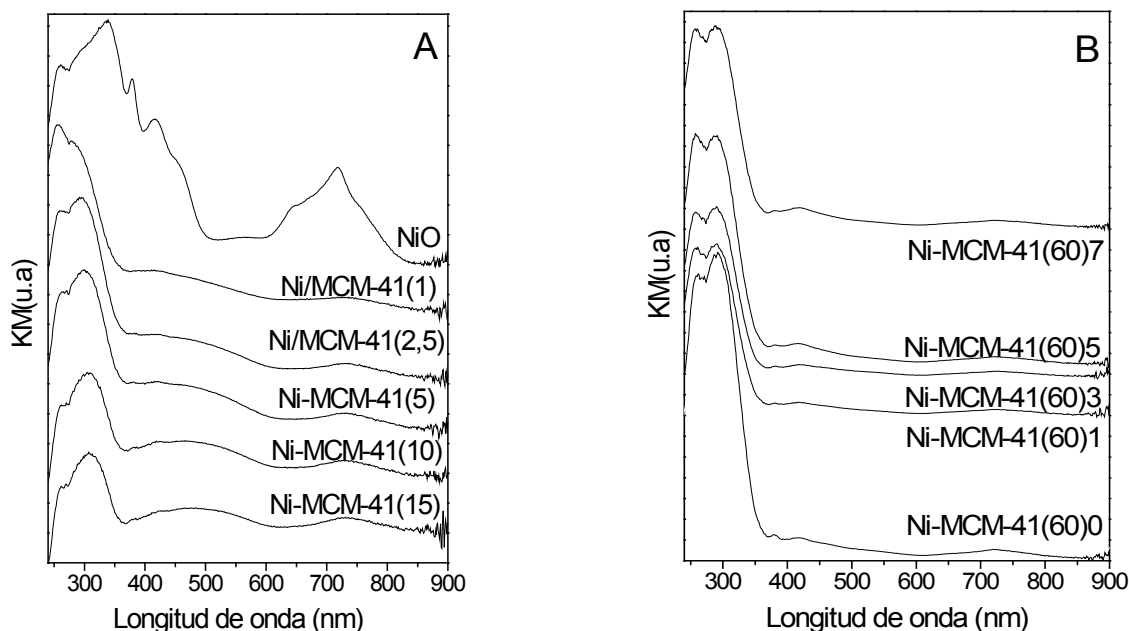
En las muestras sintetizadas por incorporación directa de la fuente del metal en el gel de síntesis (HT) puede observarse un incremento de este parámetro con el incremento del tiempo de síntesis hidrotérmica, lo cual estaría indicando la incorporación del Ni en la red mesoporosa. En este caso el tiempo de tratamiento estaría favoreciendo la formación de la estructura mesoporosa, aunque nuevamente se observa un marcado deterioro de la calidad de la estructura después de los 3 días de síntesis. En concordancia con lo observado por nosotros otros autores han reportado que tratamientos hidrotérmicos demasiado prolongados en materiales MCM-41 pueden causar un deterioro de la estructura mesoporosa (Bengoa et al., 2005). Para las muestras sintetizadas por I la variación en este parámetro puede asociarse a la ligera distorsión de la estructura debida a la incrementada presencia de las especies de Ni.

Los patrones de DRX a alto ángulo de las muestras sintetizadas (no mostrados) exhiben un pico ancho alrededor de  $23^\circ$  correspondiente a la sílice amorfa. En tanto que muy pequeños picos a  $2\theta$ :  $37^\circ$ ,  $43^\circ$  y  $64^\circ$ ; asignables a la presencia del óxido NiO de muy pequeño tamaño, sólo se observaron para las muestras sintetizadas por I con cargas teóricas superiores al 5,0 %p/p (Yamamoto et al., 2011; Zhao et al., 2011). La falta de picos asignables a óxidos de níquel en las otras muestras modificadas con Ni sugiere que estos óxidos, si existen, están en estado amorfo o son clusters/partículas muy pequeñas no detectadas por DRX.

La espectroscopia UV-Vis RD se empleó con el objeto de inferir acerca del entorno de coordinación de las especies de Ni presentes en la matriz mesoporosa tipo MCM-41. Los espectros UV-Vis RD de las muestras preparadas por ambos métodos son mostrados en la Fig. 2 donde puede observarse una intensa banda de ab-

sorción en el rango de longitudes de onda de 250-350 nm, también con un máximo a 260 nm y otro a 296 nm. Esta zona es asociada generalmente en la bibliografía (Elías et al., 2009; Eimer et al., 2008; Liu et al., 1998) a la transferencia de carga entre  $O^{2-}(2p) \rightarrow Ni^{2+}(3d)$  de especies octaédricas  $Ni^{2+}$ , aunque el primer máximo a 260 nm también podría atribuirse a Ni aislado incorporado en la estructura. Teniendo esto en cuenta es posible observar en las muestras sintetizadas por HT que, mientras sin tratamiento hidrotérmico el segundo máximo supera al primero en intensidad, a 7 días de tratamiento hidrotérmico la proporción de ambos picos ligeramente se invierte. Este hecho podría estar indicando que sin tratamiento hidrotérmico existiría una mayor segregación de clusters de óxido de níquel (observándose en una proporción relativa mayor que para 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 (observándose una mayor proporción relativa de Ni aislado). También se observan dos bandas de absorción algo solapadas a 378 y 420 nm y una banda en el rango de 700 a 800 nm que se hace ligeramente menos intensa con los días de tratamiento hidrotérmico. Estas absorciones en la región visible corresponden a transiciones d-d de los iones  $Ni^{2+}$  en entornos octaédricos locales como NiO.

En cuanto a las muestras sintetizadas por impregnación es notable que para el menor contenido de Ni el máximo en el espectro se produce a bajas longitudes de onda (alrededor de 260 nm). Esto podría resultar de un efecto de tamaño cuántico que produce un corrimiento en la absorción hacia el azul y estaría asociado a la presencia de Ni en pequeñas partículas de óxido (Elías et al., 2011). A mayores cargas del metal el máximo se da a mayores longitudes y esto estaría asociado al incremento en el tamaño de las partículas de óxido. Esto también se evidenció por DRX a alto ángulo.



**Figura 2** - Espectros de UV-Vis RD de las muestras sintetizadas por  
A) método hidrotérmico y B) método de impregnación

## CONCLUSIONES

Los dos métodos de síntesis evaluados en este trabajo permitieron obtener materiales con estructura MCM-41 altamente ordenada y elevadas áreas específicas. Por UV-Vis RD pudo encontrarse que en los ma-

teriales sintetizados por impregnación con bajas cargas de metal y en aquellos sintetizados por incorporación directa con prolongados tratamientos hidrotérmicos existe una mayor proporción de especies de Ni aislados en la estructura o en pequeñas partículas de óxidos. Por otra parte, estos materiales fueron aquellos que presentaron las mejores estructuras y elevadas áreas. Por esta razón resultan buenos candidatos para ser utilizados como adsorbentes para almacenar H<sub>2</sub>.

## REFERENCIAS

Satyapal, Petrovic, Read, Thomas, Ordaz, "The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements" *Catalysis Today* 120, 246–256, (2007).

Conner, Falconer, "Spillover in heterogeneous catalysis". *Chemical Reviews*; 95, 759-788, (1995).

Saha, Deng, "Hydrogen adsorption on ordered mesoporous carbons doped with Pd, Pt, Ni, and Ru. *Langmuir* 25, 12550-12560, (2009).

Park, Lee, "A study on hydrogen-storage behaviors of nickel-loaded mesoporous MCM-41"; *Journal of Colloid and Interface Science* 346, 194-198, (2010).

Zhao, Jiang, Li, Yin, "Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by Ni-substituted (loading) MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyzed pyrolysis of ethanol"; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 17, 218-222, (2011).

Elías, Crivello, Herrero, Casuscelli, Eimer; "Some considerations to optimize the synthesis procedure and the structural quality of mesostructured silicas". *J. of Non-Crystalline Solids* 1269, 1273-1355, (2009).

Elías, Vaschetto, Sapag, Oliva, Casuscelli, Eimer; "MCM-41-based materials for the photo-catalytic degradation of Acid Orange 7"; *Catalysis Today* 172, 58-65, (2011).

Bengoa, Cagnoli, Gallegos, Alvarez, Moggi, Moreno, Marchetti, "Microporous and Mesoporous Materials", 84, 153-160, (2005).

Yamamoto, Nawa, Nishimoto, Kameshima, Matsuda, Miyake, "Temperature dependence of hydrogen adsorption properties of nickel-doped mesoporous silica"; *International journal of Hydrogen Energy* 36, 5739-5743, (2011).

Elías, Crivello, Herrero, Casuscelli, Eimer; "Synthesis of Titanium-Containing Mesoporous Silicas as Catalysts for Cyclohexene Epoxidation"; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 9076-9082, (2009).

Eimer, Chanquia, Sapag, Herrero, "The role of different parameters of synthesis in the final structure of Ti-containing mesoporous materials"; *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 670-676, (2008).

Liu, Chen, "Spectroscopic Studies on Tetragonal ZrO<sub>2</sub>-Supported MoO<sub>3</sub> and NiO-MoO<sub>3</sub> Systems"; *Journal of Catalysis*, 177, 314-324, (1998).

Elías, Vaschetto, Sapag, Oliva, Casuscelli, Eimer; "MCM-41-based materials for the photo-catalytic degradation of AO7". *Catalysis Today* 172 (1) 58-65, (2011).