



### ALMACENADORES DE HIDRÓGENO DEL TIPO $\text{MBH}_4(\text{H}_2)_n$ $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$

María Esther Sanchez-Castro<sup>1</sup>, Mario Sanchez-Vazquez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo, Carretera Saltillo-Monterrey. Km 13, Ramos Arizpe, Coahuila, México.

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Carretera Monterrey-Aeropuerto Km. 10, PIIT. Apodaca, NL 66600

<sup>1</sup>Tel. 8444389612, Fax 844 4389610, [esther.sanchez@cinvestav.edu.mx](mailto:esther.sanchez@cinvestav.edu.mx),

### RESUMEN

Recientemente, el interés por encontrar nuevas fuentes de energía diferentes al combustible fósil ha ido en aumento. El hidrógeno tiene un potencial con respecto al petróleo, no contamina el medio ambiente ni produce gases invernadero. Sin embargo, encontrar materiales capaces de almacenar hidrógeno no es trivial, ya que se deben cuidar aspectos como: almacenar reversiblemente hidrógeno con alta densidad gravimétrica y volumétrica, y manipularlos a temperaturas y presiones moderadas.

A fin de contribuir con la búsqueda de nuevos materiales, es de nuestro interés estudiar a las estructuras del tipo  $\text{MBH}_4$ . Estas estructuras tienen la característica de tener un átomo de boro y un metal M. El boro es de masa ligera y está rodeado de cuatro átomos de hidrógeno. El  $\text{LiBH}_4$  por ejemplo ya se está utilizando como fuente de hidrógenos al disociar los enlaces B-H. Por otra parte, el átomo M es positivo y puede albergar en su esfera de coordinación hidrógeno molecular.

Nuestros estudios, utilizando métodos computacionales mp2/def2-TZVP, demuestran que este tipo de estructuras ( $\text{MBH}_4$ ) pueden coordinar en el átomo M de tres (cuando  $\text{M} = \text{Li}$ ) hasta nueve moléculas de hidrógeno (cuando  $\text{M} = \text{Cs}$ ).

*Palabras clave: almacenamiento de hidrógeno, mp2, energías de enlace, boro*



### 1. Introducción

Debido a que hoy en día es necesario disminuir las emisiones de dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , y de atenuar el gasto excesivo de las reservas de combustible fósil, el hidrógeno se ha considerado como una alternativa atractiva para aplicaciones en energía, debido a su abundancia y a sus propiedades ambientalmente amigables. Para llevar a cabo lo anterior se debe tener en cuenta la disponibilidad de medios de almacenamiento eficientes y seguros.<sup>1,2,3</sup> Los materiales con la propiedad de almacenar hidrógeno deben contar con ciertas características como densidades gravimétrica y volumétrica altas, como las especificadas por el Departamento de Energía de los E.U. para el 2010, 6.0% proporción en masa y  $45 \text{ kg/m}^3$  en capacidad volumétrica,<sup>4</sup> otro importante criterio que se requiere es que la energía de enlace por molécula de hidrógeno debe ser entre 0.2-0.6 eV para que la termodinámica de la absorción y la desorción se puedan llevar a cabo en condiciones cercanas a las ambientales<sup>5</sup> de modo tal que la liberación del hidrógeno sea reversible.

Los materiales sólidos ofrecen una alternativa para el almacenamiento de hidrógeno aunque en la actualidad no existen aquellos que cumplan con los requerimientos totales que la industria necesita. Los materiales huéspedes que almacenan hidrógeno con alta densidad gravimétrica (10 wt%) deben de tener en su estructura elementos ligeros como Li, Be, B, C, Na, Mg y Al. De aquí que el almacenamiento químico representa una solución potencial a los problemas de almacenamiento. Los hidruros metálicos pueden liberar el hidrógeno reversiblemente bajo condiciones aceptables.

Nuestro principal interés es la búsqueda de nuevos materiales capaces de adsorber hidrógeno molecular en su superficie con tal fuerza que al mismo tiempo sea fácil de disociarlo, es decir, que las moléculas de hidrógeno no se disocien al hacer contacto con dicha superficie para formar hidruros, los cuales, por su naturaleza presentan altas energías de disociación de enlace. Para que esto suceda, los materiales adsorbentes deben contener átomos metálicos. La búsqueda de buenos candidatos para adsorber hidrógeno no es trivial ya que éstos deben cumplir ciertos requisitos, como: 1) la energía de disociación de enlace debe ser alta y 2) el porcentaje en peso del hidrógeno debe ser considerable.

De acuerdo a lo anterior en este trabajo presentamos el estudio teórico de moléculas del tipo  $\text{MBH}_4$  y su reactividad al coordinarse a moléculas de hidrógeno en forma gaseosa, lo cual nos dará evidencia de la naturaleza del enlace  $\text{M-H}_2$ , y el número de moléculas de  $\text{H}_2$  que pueden coordinarse al átomo metálico.



### 2. Métodos computacionales

La geometría de todas las estructuras fueron optimizadas con el programa Gaussian 03,<sup>6</sup> empleando la teoría de perturbación de Møller-Plesset (MP2/def2-TZVPP).<sup>7,8</sup> Los modos vibracionales de cada punto estacionario se calcularon al mismo nivel de teoría para descartar frecuencias negativas. A todas las estructuras se les realizó un análisis NBO (Natural Bond Orbital) a fin de conocer en detalle el comportamiento electrónico por medio de sus respectivos orbitales naturales. Los datos de salida fueron visualizados y analizados con el programa Chemcraft v1.6.

### 3.- Resultados y discusión

Los compuestos con metales ligeros como el boro, berilio aluminio y magnesio son prometedores para almacenar hidrógeno debido a que presentan una característica especial, ellos no disocian las moléculas de hidrogeno, solo forman enlaces de coordinación con el enlace sigma H-H en la superficie metálica. Recientemente, se ha reportado la utilidad de los compuestos de LiH, LiBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, NaH, NaH, NaAlH<sub>4</sub> y MgH<sub>2</sub> como almacenadores y fuentes de hidrógeno.<sup>2</sup>

En este trabajo se estudió la coordinación de los compuestos MBH<sub>4</sub> (M = Li, Na, K, Rb y Cs) a moléculas de hidrógeno en forma gaseosa, con el propósito de conocer la naturaleza del enlace M-H<sub>2</sub>, así como el número de moléculas de H<sub>2</sub> que pueden coordinarse al metal M. Todas las estructuras fueron optimizadas con el método MP2/def2-TZVP y caracterizados como mínimos verdaderos.

Las estructuras tipo MBH<sub>4</sub> **1-5** coordinadas con moléculas de hidrógeno se muestran en la Figura 1. La estructura, LiBH<sub>4</sub> puede albergar tres moléculas de hidrógeno, las cuales están coordinadas al átomo de litio (**1**).

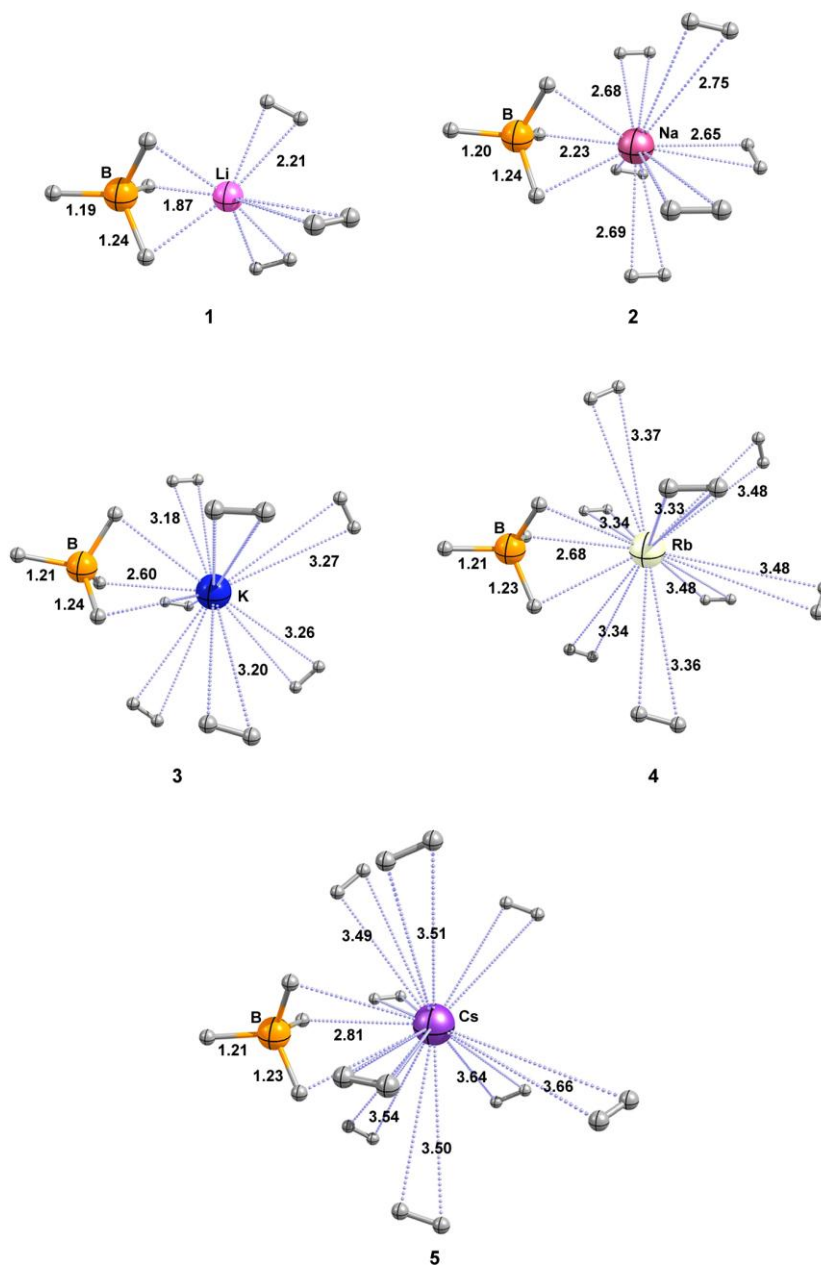


Figura 1. Estructuras electrónicas de los complejos  $MBH_4(H_2)_n$ . Las distancias son en angstroms. Los grupos puntuales para **2,3** y **5** es  $C_s$  y para **1** y **4**  $C_3$  y  $C_1$  respectivamente.

Las moléculas de hidrógeno tienen una distancia de 2.21 Å con el metal y una energía de enlace de 5.0 kcal/mol. Las distancias H-B se mantienen sin cambio en comparación con la estructura  $LiBH_4$  calculada al



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

mismo nivel de teoría. La distancia de interacción BH-Li se alarga ligeramente en la estructura **1**, ya que en  $\text{LiBH}_4$  tiene un valor de 1.85 Å. La longitud de enlace H-H se mantiene también sin cambios con un valor de 0.74 Å. Por otra parte, la estructura **2** puede soportar hasta seis moléculas de hidrógeno debido a que el radio iónico del átomo de sodio es mayor que el radio iónico del litio. Las distancias de enlace M- $\text{H}_2$  varían de acuerdo al sitio donde el hidrógeno se encuentra coordinado, 2.65-2.75 Å. La energía de enlace de esta interacción es de 7.8 kcal/mol. Esta energía es mayor que la obtenida para el complejo **1**. La distancia en el complejo **2** entre BH-Na es ligeramente más larga por 0.02 Å en comparación con la estructura  $\text{NaBH}_4$ .

Para el complejo  $\text{KBH}_4(\text{H}_2)_7$  (**3**), las distancias K- $\text{H}_2$ , igual que en la estructura **2**, varían de acuerdo a la posición del hidrógeno molecular coordinado al átomo de potasio, figura 1. Estas interacciones van de 3.18 a 3.27 Å y su energía de disociación de enlace es de 6.0 kcal/mol.

El complejo con rubidio, **4**, tiene ocho moléculas de hidrógeno coordinadas. Dado que no fue posible establecer algún tipo de simetría para esta molécula, se asigna el grupo puntual C1. Las interacciones Rb- $\text{H}_2$  tienen valores de 3-33-3.48 Å, y la energía de disociación de enlace de las moléculas de hidrógeno es de 7.5 kcal/mol. Por último, la estructura **5** con Cs es capaz de coordinar hasta nueve moléculas de  $\text{H}_2$ . Estas moléculas interaccionan con el átomo de cesio con una energía de disociación de 7.7 kcal/mol.

Por otro lado, en las moléculas de hidrógeno de las estructuras **3-7** se aprecia aparentemente interacción con los hidruros unidos al átomo de boro. Para confirmar dicha interacción se llevó a cabo un estudio NBO, sin embargo, no se encontró evidencia de este comportamiento. La cercanía se debe principalmente a la geometría y el número de moléculas de  $\text{H}_2$  que al acomodarse en la esfera de coordinación del metal M se acercan a los hidruros.

En cuanto al porcentaje en peso de hidrógeno en cada estructura, es como sigue: **1**, 21.6%; **2**, 24.0%; **3**, 20.6%; **4**, 13.7% y **5**, 10.9%. De estos datos hay que mencionar que las estructuras **1-3** son las que presentan mejor porcentaje de hidrógeno (20.6–24.0%) y por lo tanto las estructuras de  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  y  $\text{KBH}_4$  son compuestos con alta afinidad hacia moléculas de hidrógeno. Es importante mencionar que estos estudios se hicieron en fase gaseosa y es una buena base para continuar con los estudios en fase sólida (cristalina).

Por otra parte, cuando las moléculas  $\text{MBH}_4$  adsorben  $\text{H}_2$ , las distancias B-H cambian imperceptiblemente o se mantienen sin cambio, pero la distancia BH-M sufre un alargamiento significativo que es de 0.02, 0.02, 0.03,



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

0.02 y 0.03, cuando  $M = \text{Li, Na, K, Rb y Cs}$ , respectivamente. Las distancias H-H del  $\text{H}_2$  coordinado a  $M$  permanecen sin cambio.

### 4. Conclusiones

Las estructuras estudiadas en este trabajo muestran que los átomos alcalinos pueden adsorber hidrógeno molecular en su superficie sin llegar a disociar el enlace  $\sigma$  H-H. La energía con que estas moléculas se adhieren al metal  $M$  va desde 5.0-7.8 kcal/mol. Esta energía es aceptable si se compara con las reportadas en la literatura que en promedio es de 4.5-14.0 kcal/mol.<sup>5</sup> Los complejos que presentan mejor porcentaje en peso de hidrógeno son:  $\text{LiBH}_4(\text{H}_2)_3$  (**1**),  $\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_6$  (**2**) y  $\text{KBH}_4(\text{H}_2)_7$  (**3**). Sin embargo, todas las estructuras **1-5** son interesantes debido a que contienen en el fragmento  $\text{BH}_4^-$  un átomo ligero (boro), el cual le confiere la propiedad de aumentar el porcentaje en peso total de la estructura. Átomos como litio, sodio y potasio, contribuyen también a enriquecer esta característica. Las energías de disociación de enlace del hidrógeno molecular unido al átomo  $M$  va desde 5.0 (complejo con litio **1**) hasta 7.7 y 7.8 kcal/mol (complejos con **5** y **2**, respectivamente).

### 5. Referencias

- <sup>1</sup> L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353
- <sup>2</sup> F. Schüth, B. Bogdanovic and M. Felderhoff *Chem. Commun.* (2004) 2249
- <sup>3</sup> A. M. Seayad and D. M. Antonjelli *Adv. Mater.* 16 (2004) 765
- <sup>4</sup> <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/>
- <sup>5</sup> J. M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry: Electrode Processes in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*, 2<sup>nd</sup> ed. Vol. 2B, Kluwer Academic/Plenum Publishers, N. Y. (2000)
- <sup>6</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, (2004).
- <sup>7</sup> W. Kuechle, H. Stoll, M. Dolg and A. Bergner, *Chem. Phys. Lett.* 255 (1996) 274
- <sup>8</sup> C. Møller and M. S. Plesset *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.