

### ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN EL SISTEMA Ti-Zr

J. Salmones<sup>1</sup>, B. Zeifert<sup>2</sup>, M. Ortega-Avilés<sup>3</sup>, J. L. Contreras-Larios<sup>4</sup>, V. Garibay-Feblés<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, Lab. de Catálisis y Materiales, ESIQIE, C.P. 07738, México D. F.

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, DIM, ESIQIE, UPALM, C.P. 07738, México D. F.

<sup>3</sup>Instituto Politécnico Nacional, CNMN, UPALM, C.P. 07738, México D. F.

<sup>4</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo 180. C.P. 02200, México D. F.

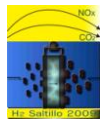
<sup>5</sup>Instituto Mexicano del Petróleo, LMEUAR, Eje Central L. Cárdenas No. 152, 07730, D.F. México.

<sup>1</sup>Tel: 52(55) 5729-6000 Ext. 55124, [jose\\_salmones@yahoo.com.mx](mailto:jose_salmones@yahoo.com.mx)

### RESUMEN

Esta investigación se realizó para contribuir al estudio de sistemas para almacenamiento de hidrógeno, sintetizando y caracterizando dos sistemas base Ti-Zr: I) dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) + acetilacetato de zirconio (C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>Zr) y II) dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) + tetracloruro de zirconio (ZrCl<sub>4</sub>). Ambos sistemas se prepararon por molienda mecánica a las mismas condiciones, con composición de 50% en peso de Ti y Zr y tiempos de molienda de 2, 5, 7, 15, 30 y 70 hrs. Las muestras fueron evaluadas mediante pruebas de absorción de hidrógeno y caracterizadas por BET, DRX y MET. Los resultados de almacenamiento de hidrógeno para un ciclo de absorción-desorción, a presión y temperatura ambientes, mostraron que las muestras del sistema I absorbieron las mayores cantidades de hidrógeno, pero no lo desorbieron, mientras que las del sistema II liberaron el hidrógeno absorbido en ellas. El aumento del tiempo de molienda mecánica está directamente asociado con cambios en la capacidad de absorción de hidrógeno, tamaño de partícula y formación de nuevos componentes, como se evidencia en las mediciones de BET, los difractogramas de DRX y las micrografías de MET. La formación de nanopartículas de óxido de Ti y Zr en la superficie del TiO<sub>2</sub> en las muestras de la serie II, fueron asociadas con la capacidad de desorción de hidrógeno.

Palabras clave: almacenamiento de hidrógeno, Ti-Zr, molienda mecánica, sorción.



### 1.- Introducción

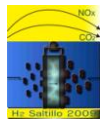
La demanda energética mundial anual, estimada en unos 10,000 millones de toneladas equivalentes de petróleo, se ve cubierta en más de un 87% por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural.<sup>[1]</sup> Esta dependencia de combustible tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. Por el lado económico cabe destacar que su producción centralizada en determinadas zonas del mundo está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Así mismo, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo, estimadas en no más de 40 años<sup>[1]</sup>, resultará en un encarecimiento progresivo hasta niveles tales que afecten el desarrollo económico global.

El hidrógeno se ha considerado como un combustible conveniente, limpio y económico debido a las diversas formas en que puede obtenerse, éste puede producirse a partir de una amplia variedad de fuentes de energía tales como: el gas natural, el carbón, la biomasa, el agua, etc., así como de las aguas negras, de los residuos sólidos, llantas y desechos de petróleo<sup>[2]</sup>. También es considerado el combustible del futuro ya que es el elemento más abundante en la naturaleza, el más liviano (alto contenido de energía por unidad de masa) y su combustión con oxígeno es limpia, generando agua como subproducto. Sin embargo, comparado con otros combustibles de origen fósil (tal como el petróleo o el carbón), el hidrógeno almacena la menor cantidad de energía por unidad de volumen en condiciones ambiente<sup>[3]</sup>.

La producción de hidrógeno no representa un problema para los investigadores, pues a pesar de que aún se encuentran en estudio una gama de opciones, ya se conocen muchas formas en que puede obtenerse este combustible; el aspecto que tiene una gran relevancia dentro de este ámbito es el cómo almacenar el hidrógeno. La cuestión que se plantea con la utilización del hidrógeno como combustible es su generación y almacenamiento en las cantidades requeridas a ser utilizado en un medio de transporte y sin que resulte peligroso, ya que se trata de un gas altamente inflamable<sup>[4]</sup>.

Se han explorado diferentes alternativas para el almacenamiento de hidrógeno, como su compresión a altas presiones o la condensación al estado líquido o al estado sólido; sin embargo, cuestiones de seguridad y de economía hacen estas opciones poco viables para aplicaciones móviles. En este sentido, los hidruros metálicos constituyen una alternativa viable, ya que proporcionan un medio seguro y eficiente de almacenar hidrógeno<sup>[3]</sup>.

El hidrógeno reacciona con distintos metales o compuestos intermetálicos formando hidruros. Esta capacidad es una característica propia del hidrógeno, ya que ninguno de los combustibles líquidos o gaseosos existentes,



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

poseen esta particularidad. Bajo adecuadas condiciones de temperatura y presión esta reacción es reversible, se supone que una cierta masa metálica puede ser cargada y descargada un número prácticamente ilimitado de veces, pudiendo utilizarse como un tanque para el almacenamiento sólido del hidrógeno<sup>[5]</sup>.

El almacenaje en hidruros metálicos tiene la ventaja que se requieren bajas presiones (menores que 1 atm.)<sup>[5]</sup> y que estos almacenadores son muy seguros, pues en caso de producirse una pérdida brusca de oxígeno, el sistema reaccionará inhibiendo la producción de liberaciones adicionales del gas. La ventaja de esta forma de almacenamiento está asociada al tipo de material adsorbente: en el mejor de los casos se llega a aproximadamente el 7% del peso del hidrógeno total.

El almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido necesita de altas presiones en los depósitos de confinamiento, mientras que el almacenamiento líquido necesita de depósitos criogénicos. Ambos sistemas presentan dificultades; el almacenamiento gaseoso es muy voluminoso y el almacenamiento líquido es poco práctico en aplicaciones no industriales, además de caro. En esta coyuntura aparece el almacenaje por hidruros metálicos que soslaya algunos de los inconvenientes anteriores y presenta un modo compacto e intermedio en peso para el almacenamiento<sup>[2]</sup>.

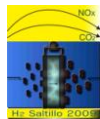
El almacenamiento basado en hidruros metálicos presenta una eficacia energética potencialmente más elevada que el resto de opciones de almacenamiento señaladas, puesto que el hidrógeno se retiene a baja temperatura y el 100% del hidrógeno que se adsorbe se puede recuperar<sup>[5]</sup>.

Este trabajo es una contribución en estudios de materiales que presentan la posibilidad de almacenamiento de hidrógeno, en particular de sistemas base Ti-Zr, su síntesis, caracterización y evaluación.

### 2.- Condiciones experimentales

Se sintetizaron por molienda mecánica 2 sistemas base Ti-Zr: I) anatasa ( $\text{TiO}_2$  / pureza 99.9%) + acetilacetato de zirconio ( $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Zr}$  / pureza 98%) y II) anatasa ( $\text{TiO}_2$  / pureza 99.9%) + tetracloruro de zirconio ( $\text{ZrCl}_4$  / pureza 99.5%). La molienda se llevó a cabo en un molino Spex, utilizando una relación bolas/polvo de 10/1, con bolas de acero de 1/4" de diámetro y tiempos de 2, 5, 7, 15, 30 y 70 horas.

Para la evaluación de absorción de hidrógeno en las muestras, se realizó inicialmente un pretratamiento con nitrógeno a temperatura de desgasificación de 200 °C durante 45 minutos, posteriormente se sometieron a una inyección de pulsos de hidrógeno cromatográfico, procediendo a tomar la lectura del área correspondiente. El almacenamiento de hidrógeno para un ciclo de absorción se realizó a presión y temperatura ambientes. Una



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

---

vez saturada la muestra con el hidrógeno absorbido, se sometió a una desorción que consistió en calentar la muestra a 500 °C por 1 hora, para liberar el hidrógeno atrapado.

El análisis BET se realizó en un equipo de adsorción modelo Micromeritics 2600 a la temperatura del nitrógeno líquido operando con 60 puntos de adsorción en tiempos de 6 a 8 horas y con 40 puntos para la desorción en tiempos de 4 a 6 horas.

Para el análisis de rayos-X se utilizó un difractómetro Brucker, modelo D8, con monocromador de cuarzo, se operó a 35KV y 25 mA. El barrido se realizó en un rango  $2\theta$  de 10 a 120° con 0.2°/paso y una velocidad de 2 segundos/paso. Se empleó la radiación de Cu K $\alpha$ , con una longitud de onda de 1.5406 Å. Finalmente las micrografías de transmisión fueron obtenidas con un microscopio STEM modelo Tecnai G2 F30 de FEI Co., operado a 300 KV.

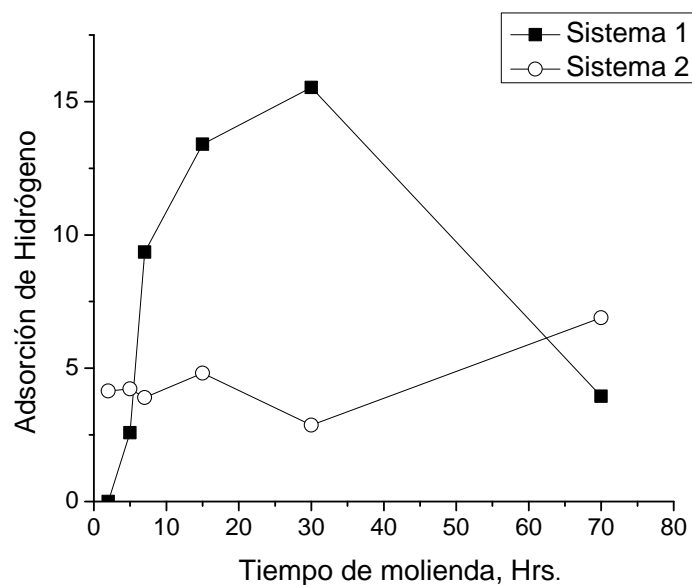
### 3.- Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra la capacidad de absorción de las muestras. En el Sistema I se observa un incremento progresivo del % de absorción de H<sub>2</sub>, conforme aumenta el tiempo de molienda, pasando por un máximo correspondiente a la muestra I-5 de 30 hrs. de molienda.

El sistema II muestra un comportamiento diferente en relación al sistema I, pues la capacidad de absorción en función del tiempo de molienda es estable hasta las 30 horas, incrementándose su valor a 70 horas de molienda, muestra II-6. Además, para este sistema, se observa que la curva de la Figura 1 no pasa por el origen, indicando que ya hay absorción en la muestra preparada a partir de 2 horas de molienda.

**Tabla 1.** Capacidad de absorción de las muestras.

Muestra	Tiempo de Molienda (hrs.)	Sistema	Composición (%peso)	% Absorción de H <sub>2</sub>
I-1	2	TiO <sub>2</sub> -C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub> Zr	50 Ti - 50 Zr	0.1
I-2	5			2.58
I-3	8.5			9.36
I-4	15			13.40
I-5	30			15.53
I-6	70			3.95
II-1	2	TiO <sub>2</sub> -ZrCl <sub>4</sub>	50 Ti - 50 Zr	4.15
II-2	5			4.22
II-3	7			3.90
II-4	15			4.82
II-5	30			2.87
II-6	70			6.89

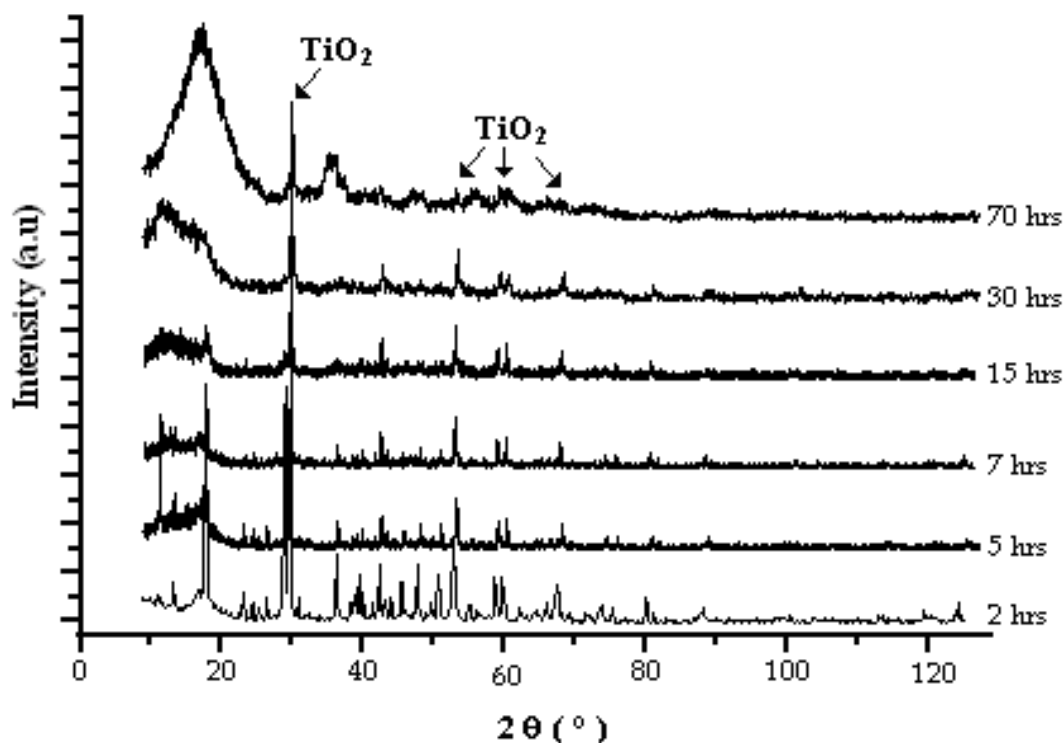


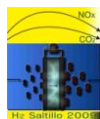
**Figura 1.** Capacidad de absorción de  $H_2$  de las muestras de los sistemas I y II, en función del tiempo de molienda.

La muestra del sistema II con 70 hrs. de molienda (II-6) resultó con una diferencia notable en comparación con las anteriores, pues el máximo % alcanzado era de 4.82 con la muestra de 15 hrs. y para la muestra de 70 hrs. se obtuvo un % de adsorción de 6.89. Por lo tanto se puede decir que de este sistema la muestra de 70 hrs. sería la adecuada para el almacenamiento.

Los resultados de almacenamiento de hidrógeno para un ciclo de absorción, a presión y temperatura ambientes, mostraron que las muestras del sistema I absorbieron las mayores cantidades de hidrógeno a estas condiciones, pero no lo desorbieron, mientras que las del sistema II liberaron el hidrógeno absorbido en ellas. La desorción se efectuó hasta alcanzar la temperatura de 500 °C por 1 hora.

Los difractogramas de las muestras del sistema II, en función del tiempo de molienda, se muestran en la Figura 2. Se identificaron las fases anatasa,  $ZrCl_2$  y  $Zr_5Ti_7O_{24}$  en la muestra II-6, con 70 horas de molienda.





## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

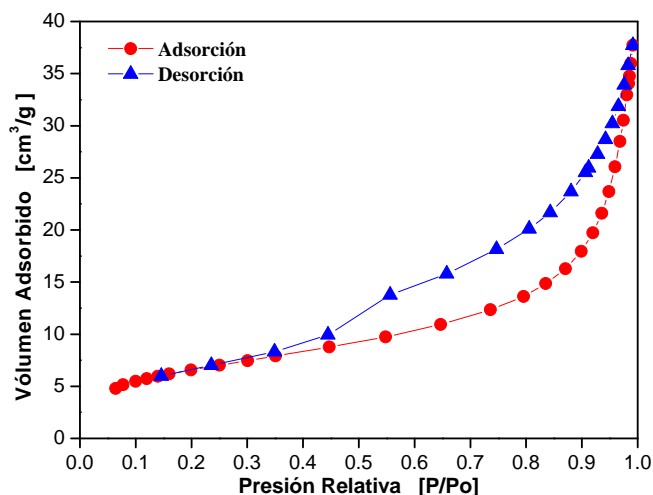
**Figura 2.** Difracción de rayos X, de las muestras molidas, sistema II.

Los resultados de textura de las muestras de los sistemas I y II se encuentran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Propiedades Texturales por Fisisorción de nitrógeno.

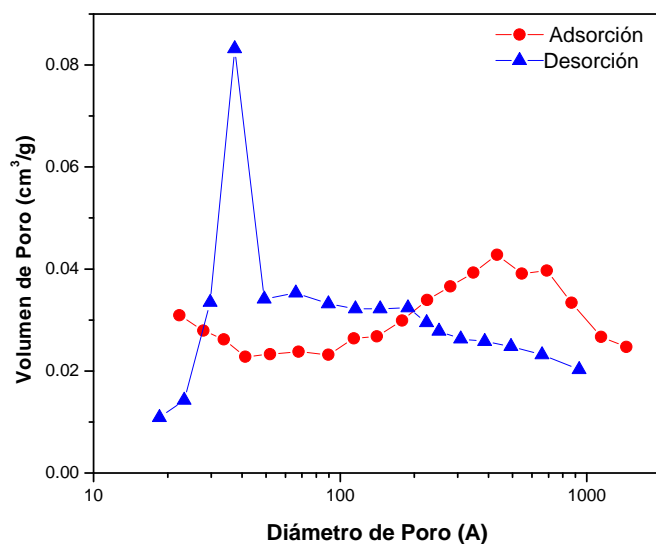
Muestra	Tiempo de molienda (hrs)	Área (m <sup>2</sup> / g)	Volumen de Poro [cm <sup>3</sup> /g]	Diámetro de Poro [Å]
I-1	2	1.22	0.001084	35.3299
I-2	5	* * * * *	0.030854	* * * * *
I-3	8:30	2.54	0.003305	51.9844
I-4	15	4.62	0.004345	37.5618
I-5	30	* * * * *	0.006586	* * * * *
I-6	70	5.75	0.013792	95.8954
II-1	2	40.83	0.049197	48.1893
II-2	5	58.29	0.069337	47.5744
II-3	7	51.92	0.067855	52.2725
II-4	15	25.25	0.071027	112.51
II-5	30	4.80	0.01684	140.0726
II-6	70	24.48	0.052675	86.0507

Se observa que para el sistema I, las muestras presentan áreas (BET) muy pequeñas comprendidas entre 1.22 y 5.75 m<sup>2</sup>/g, comparadas con el sistema II, que presenta valores entre 24.48 y 58.29 m<sup>2</sup>/g; excepto la muestra II-5 que presentó un valor pequeño en área. La isoterma correspondiente a la muestra II-6 se encuentra en la Figura 3. La isoterma es del tipo III y posee histéresis del tipo H3, cuyos poros se asocian con cilindros abiertos. En general, lo significativo de estas muestras es la naturaleza de sus poros, mayoritariamente están constituidos por mesoporos y una pequeña cantidad de macroporos.



**Figura 3.** *Isoterma de sorción de la muestra II-6.*

La distribución de diámetro de poro puede ser apropiadamente descrita por un modelo Unimodal (para la adsorción) y Bimodal Gaussiano (para la desorción) para la muestra II-6 se observa este comportamiento en la Figura 4.

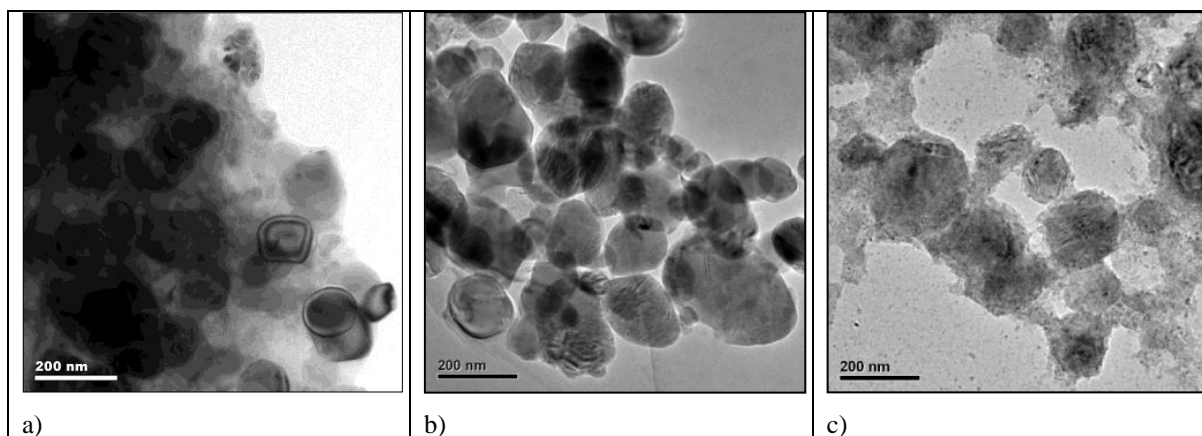


**Figura 4.** *Distribución de Diámetros de poro, muestra II-6.*



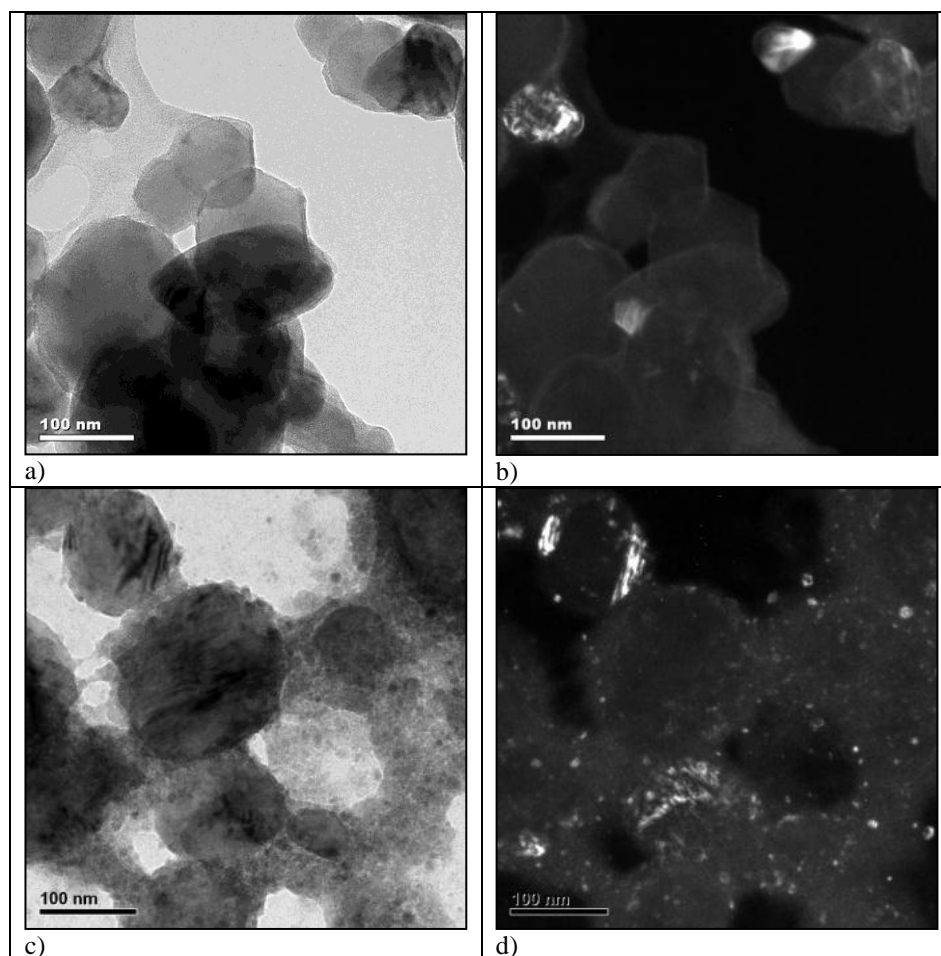
Se realizó microscopia electrónica de transmisión para conocer el tamaño de partícula, dispersión de nanopartículas y estudiar la morfología de las muestras I-1, I-5, I-6, II-1, II-5, II-6. Se observaron una variedad de formas y tamaños de partícula; en las muestras de la serie I el tamaño de partícula promedio cambió con el tiempo de molienda de 135 nm (2h), 75 nm (30h), 130 nm (70h).

En el caso de las muestras de la serie II, se observa una distribución homogénea de nano partículas con Zr en la superficie de las partículas más grandes de anatasa; el tamaño promedio de las partículas de anatasa no cambió mucho con el tiempo de molienda 125-135 nm (2h), 130 nm (30h), 120-200 nm (70h), pero la distribución de nano partículas de aproximadamente 2 nm sobre la superficie fue mas homogénea al aumentar el tiempo de molienda, como se aprecia en la Figura 5. En ambos sistemas, las muestras con 70 hrs. de tiempo de molienda aumentaron de tamaño, probablemente por la formación de alguna aleación Ti-Zn; en ambas series estas muestras (I-6 y II-6) cambian considerablemente la tendencia de absorción de hidrógeno como se observa en la Tabla 1.



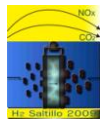
**Figura 5.** Micrografías adquiridas a 19,500X. a) muestra I-1, b) muestra I-6, c) muestra II-6.

Los patrones de difracción de área selecta de las muestras I-1 y I-5 fueron muy débiles y difusos lo cual limitó la obtención de imágenes de campo oscuro; esto indica que las áreas dominantes con aglomerados de Acetil acetato de Zr (monoclínico) son menos cristalinas que la muestra I-6 y las muestras de la serie II que presentaron patrones de difracción de electrones con reflexiones más fuertes y definidas. Las imágenes de campo oscuro de estas últimas indican la formación de dominios cristalinos lo que se traduce en una mayor cristalinidad de las muestras, en particular de la muestra I-6 de la serie I, de acuerdo a la Figura 6.



**Figura 6.** Imágenes tomadas a 38,000X. a) campo claro muestra I-6, b) campo oscuro muestra I-6, c) campo claro muestra II-6 y d) campo oscuro muestra II-6.

El aumento en la cantidad y distribución homogénea de nano partículas con Zr en la superficie de las partículas de anatasa en las muestras de la serie II están directamente relacionadas con la capacidad de desorción del hidrógeno y con la formación de un pico ancho que se identifica por difracción de rayos-X en  $2\theta=18.39^\circ$ ; lo ancho del pico indica la reducción de tamaño de las nanopartículas con Zr. En el caso de las muestras del sistema I, no hay un cambio apreciable en la morfología de la anatasa y no se identificaron nanopartículas, lo cual coincide con los difractogramas de Rayos-X donde no aparece el pico antes mencionado y prácticamente no hay diferencia en los difractogramas a los diferentes tiempos de molienda; a



pesar de ser las que sorbieron mayores cantidades de hidrógeno, no fueron capaces de liberarlo a las condiciones de temperatura y presión utilizadas.

#### 4.- Conclusiones

El aumento en el tiempo de molienda mecánica combinado con la presencia de  $ZrCl_4$  en el sistema II promovió la formación y distribución homogénea de las nanopartículas incrementando la capacidad de almacenamiento del material. La mejor muestra es la muestra II-6 debido a que a pesar de los altos porcentajes de almacenamiento de hidrógeno en las muestras del sistema I, éstas no servirían de mucho para este fin ya que únicamente están formando hidruros pero sin liberar el hidrógeno atrapado dentro de ellas. La muestra II-6 es la que tiene la mejor capacidad para almacenar y ésta desorbe el hidrógeno. El sistema I no logra desorber el hidrógeno, al menos hasta  $500^{\circ}C$ , posiblemente requiera mayores temperaturas.

Del análisis de DRX: el  $ZrCl_4$  ya no está presente como tal ya que los picos obtenidos de las moliendas no coinciden con la tarjeta reportada para este compuesto; así mismo, se observa que el  $TiO_2$  continúa presente.

En cuanto a textura, las muestras presentan isothermas del tipo III e histéresis tipo H3, cuyos poros son parecidos a cilindros. Lo significativo de estas muestras es su naturaleza porosa, la cual en su mayoría se compone por mesoporos y poca cantidad de microporos.

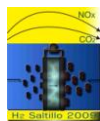
El aumento en la cantidad y distribución homogénea de nano partículas con Zr en la superficie de las partículas de anatasa en las muestras de la serie II están directamente relacionadas con la capacidad de desorción del hidrógeno y con la formación de un pico ancho que se identifica por difracción de rayos-X en  $2\theta=18.39^{\circ}$ ; lo ancho del pico indica la reducción de tamaño de las nanopartículas con Zr.

#### 5.- Agradecimientos

Los autores J. S., B. Z., M. O., agradecen el apoyo económico de beca COFAA otorgado por el IPN.

#### 6.- Referencias

- [1] British Patent , *BP Statistical Review of World Energy*. London (2004).
- [2] F. Gennari, *Grupo Fisicoquímica de Materiales, U.A. Tecnología de Materiales y Dispositivos* (TEMADI). Argentina (2005).



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

---

- [3] A. Gil Bravo, *Universidad Pública de Navarra*, (2005).
- [4] I. D. Gustov, *Journal Hydrogen Energy*, 14, No. 11 (1989) 777-784.
- [5] D. Gutiérrez Montes de O., Tesis Profesional “*Síntesis y Caracterización de Sistemas de Ti-Zr para almacenamiento de hidrógeno*” IPN-ESIQIE (2007).