

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CON PROPIEDADES ADSORBENTES DE HIDRÓGENO PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

Labiaga Luengo Jesús (1), Gutiérrez Granados Silvia (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [jesuslabiaga@hotmail.com]

2 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [gutigs59@hotmail.com]

## Resumen

Se estudió el proceso de almacenamiento de hidrógeno utilizando un material polimérico PEEK (Polietercetona) como matriz soportando un refuerzo de óxido de manganeso. La caracterización del material funcionalizado fue realizada utilizando los métodos de Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, Difracción de rayos-X y medición de almacenamiento por medio de Análisis Volumétrico. La muestra fue preparada con un 16% de óxido de manganeso, la cual da como resultado un valor de 0.088%wt de almacenamiento de hidrógeno a unas condiciones de operación de 50°C y 40bar.

## Abstract

Hydrogen sorption using manganese oxide anchored to a PEEK (Poly(ether-ether-ke-ton)) matrix was studied. The functionalized polymer was characterized by Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy, X-ray diffraction and Volumetric Hydrogen sorption measurements. The sample was made with 16%wt of manganese oxide, which gave results of 0.088%wt, regarding to hydrogen capability at 50°C and 40 bar.

## Palabras Clave

Hidrógeno ; Rayos X; Polietercetona

## INTRODUCCIÓN

Por siglos, la humanidad ha hecho uso de los recursos naturales sin ninguna consideración del impacto ambiental que éstos pueden ocasionar. Tal es el caso de los combustibles fósiles, los cuales son la principal fuente de energía del hombre en la actualidad. Sin embargo, éstos presentan una limitante en las fuentes de donde se pueden obtener; como lo son el petróleo, el gas natural y el carbón. La pregunta que surge ya no es si “¿los combustibles fósiles pueden llegar a escasear?”, si no que se ha convertido en “¿cuándo va a suceder esta escasez de los combustibles fósiles?” [1]. Los combustibles fósiles son una fuente de energía no renovable, que a medida que pasa el tiempo aumenta su precio en el mercado, debido a las dificultades tecnológicas y de abastecimiento que éstos presentan para su extracción. Debido a esto, se hace evidente la necesidad de una fuente de energía renovable que pueda sustituir a los combustibles fósiles y que sea limpia. Se ha identificado al hidrógeno como el candidato ideal para satisfacer estas necesidades energéticas, ya que este es el elemento más abundante en el universo, aunque solo este presente menos del 1% en su estado molecular como gas hidrógeno en la atmósfera terrestre. Sin embargo, la mayoría del hidrógeno disponible en la tierra se encuentra en forma de  $H_2O$ . Debido a que el hidrógeno no está disponible de forma pura, se tienen que optimizar los procesos utilizados para su obtención, por lo que el hidrógeno presenta dos grandes retos que se deben de solucionar para que pueda ser empleado como el combustible del futuro, estos retos son la producción limpia de hidrógeno y su almacenamiento. [2].

### El Hidrógeno como solución energética

La cantidad de energía que produce el hidrógeno por unidad de masa es 3 veces mayor que la energía generada a partir de la gasolina, casi 7 veces mayor que la energía obtenida a partir de carbón con igualdad de masa y su contenido

energético por volumen de hidrógeno almacenado en algún material es 4 veces menor que la de la gasolina [3]. Sin embargo, el hidrógeno tiene una mayor densidad energética por masa que por volumen, por lo que se deben de encontrar alternativas para su almacenamiento [1].

Actualmente existen dos formas de mover un vehículo que funcione a base de hidrógeno:

- a) La primera forma es a partir de un motor de combustión interna, el cual quema hidrógeno proveniente de un tanque de almacenamiento interno del vehículo con el oxígeno obtenido del aire. La eficiencia de este tipo de máquina térmica está limitada por el ciclo de Carnot, la cual oscila alrededor de un 25% [4].
- b) El segundo método consiste en el uso de una celda de combustible que quemando electroquímicamente el hidrógeno almacenado y el oxígeno presente en el ambiente para producir energía eléctrica, la cual se pueda suministrar a un motor eléctrico. La eficiencia de este tipo de tecnología de celda de combustible y motor eléctrico oscila entre un 50-60%, 2 veces mayor que la eficiencia que se puede obtener a partir del uso de una máquina térmica [4].

Sobre el tema del almacenamiento del hidrógeno, actualmente solo existen cuatro diferentes métodos para su almacenamiento:

- En forma líquida
- Como gas comprimido
- Por medio de la separación de una molécula de hidrógeno para formar una fuerte interacción química con los sólidos (quimisorción).
- Enlazando una molécula de hidrógeno a un adsorbato, el cual cuenta con una gran área superficial a través de la cual se puedan formar enlaces de Van der Waals (fisisorción) [5].

La adsorción de hidrógeno en materiales sólidos es un método más seguro y menos costoso que los métodos convencionales de compresión (altas presiones) y sistemas criogénicos [6]. La meta fijada por el Departamento de Energía de los

Estados Unidos para el 2017 requiere que se desarrolle un sistema que pueda almacenar hasta 5.5%wt de hidrógeno, para su uso en sistemas de transporte [7]. Algunos ejemplos de vehículos que utilizan celdas de combustible de hidrógeno en la actualidad son: los autobuses desarrollados por Toyota, Proton Motor, UTC Power; los automóviles desarrollados por Daimler, Toyota, Daihatsu, Volkswagen, Hyundai, Mitsubishi, BMW, Mercedes, Mazda, Fiat, Audi, Nissan, Honda y Peugeot; y finalmente algunos montacargas, los cuales tienen una gran atención desde el punto de vista ambiental, debido a que trabajan en ambientes cerrados, tales como bodegas o fábricas [8]. Por otro lado, la mayoría de los automóviles que hoy en día trabajan a base de tecnología de hidrógeno, utilizan como medio de almacenamiento de combustible, cilindros de hidrógeno presurizado de entre 350-700 MPa, los cuales no permiten alcanzar las metas del Departamento de Energía de los Estados Unidos [7] y presentan problemas de seguridad en su manejo. Un ejemplo de un avión que funcione a partir de tecnología de hidrógeno es el Daimler-Mercedes Benz F125 creado en el 2011, el cual está compuesto de un tanque lleno de MOFs (Marcos Orgánicos de Metal) que permiten almacenar hasta 7.5 Kg de hidrógeno (cantidad suficiente para recorrer 370 km) [8].

El almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos por medio de la adsorción de gases es la forma más segura y económica de almacenar y transportar este tipo de combustible, debido a que no requiere grandes gastos energéticos para su almacenamiento, como lo hacen los sistemas criogénicos y presurizados [9].

El hidrógeno físicamente adsorbido ha sido considerado como uno de los métodos más prometedores para el almacenamiento de hidrógeno que puede cumplir con las metas del Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) para el uso de celdas de combustibles a base de hidrógeno que puedan ser montadas en los vehículos comerciales [10]. La aplicación automotriz del hidrógeno como combustible alternativo, requiere un sistema de almacenamiento reversible con una gran densidad gravimétrica y volumétrica de hidrógeno [11]. El Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) puso como meta para el 2010 el desarrollo de un sistema de

almacenamiento que pudiera contener hasta un 6%wt de hidrógeno [12].

En este trabajo se realizará la síntesis y funcionalización de un material polimérico PEEK (Polietercetona) utilizado como matriz, soportada con óxido de manganeso para la formación de hidruros metálicos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó como matriz polimérica el polímero comercial conocido como PEEK (450PF Victrex). Se llevó a cabo una reacción de sustitución electrofílica aromática con ácido clorosulfonado (Aldricj) a una temperatura de 30°C bajo agitación por un tiempo de 24 hrs para obtener el polímero clorosulfonado SPEEKSO<sub>2</sub>Cl. El grado de sulfonación del polímero funcionalizado fue del 100% y posteriormente se le adicionó una solución de KMnO<sub>4</sub> al 0.02M para obtener una incorporación del 16% de óxido de manganeso, utilizando como condiciones de reacción una temperatura de 50°C y un tiempo de residencia de 1 hr.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se utilizó un polímero clorosulfonado (SPEEKSCl) como precursor para funcionalizar con óxido de manganeso y aportar así propiedades de almacenamiento de hidrógeno. Una vez sintetizado el material, se prosiguió a realizar el análisis de difracción de rayos-X para verificar su estructura cristalina y comprobar que el óxido de manganeso se haya incorporado exitosamente sobre la matriz polimérica. Tal y como se puede observar en la Figura 1, las señales reportadas por el difractograma son  $2\theta = 12^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $37^\circ$  y  $66.675^\circ$ , de los cuales la señal de  $2\theta = 20^\circ$  corresponde a la estructura amorfa que presenta el polímero clorosulfonado, mientras que el resto de las señales reflejan que el material presenta una estructura semicristalina. De la misma manera podemos observar que las señales  $2\theta = 12^\circ$  y  $66.675^\circ$  corresponden al óxido de manganeso, el cual presenta una estructura cristalina tal y como lo reportan Pedicini y col. [13].

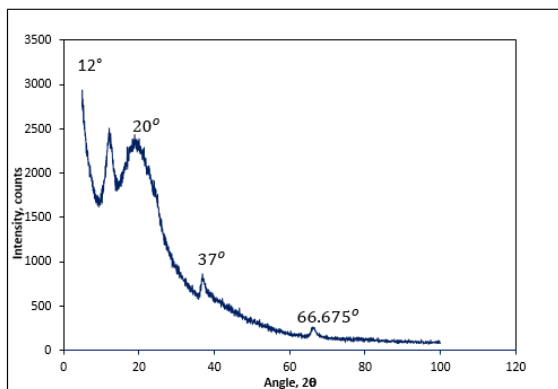


Figura 1: Difractograma del polímero funcionalizado SPEEKS02MnO

Durante el proceso de síntesis, el material polimérico sufrió drásticos cambios en su morfología, ya que pasó de presentar una estructura semicristalina, a una estructura completamente amorfa y finalmente una estructura semi-cristalina con un poco de amorfisidad tal y como se mencionó en el difractograma de la Figura 1. Este cambio se puede observar a partir de la Figura 2, en la que el polímero comercial PEEK 450PF presenta una morfología constituida por pequeñas partículas individuales, con un tamaño aproximado de 50µm.

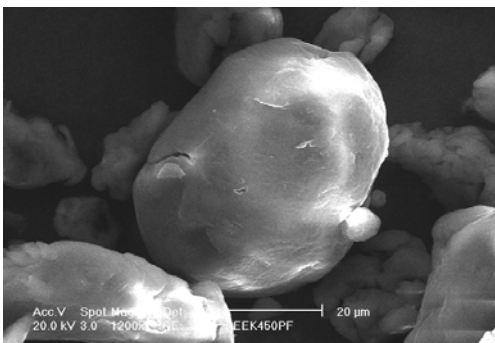


Figura 2: Imagen SEM del polímero PEEK-450PF

Una vez realizado el proceso de clorosulfonación, el monómero de PEEK generó cadenas entrelazadas que cambió completamente la morfología del material a una estructura amorfa tal y como se pueden observar en la Figura 3, en la cual se observan una serie de cadenas entrelazadas que forman cavidades entre sí, esto aumenta a su vez el área superficial del material y promueve sitios de anclaje para el óxido de manganeso y una mejor dispersión de este.

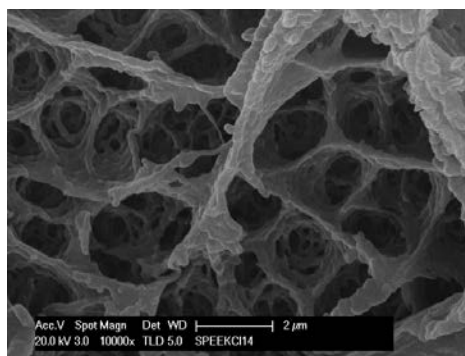


Figura 3: Imagen SEM del polímero SPEEKS02MnO

Finalmente, al analizar la morfología del polímero funcionalizado con óxido de manganeso, se puede observar que en la Figura 4, el óxido metálico se acopló exitosamente sobre la matriz polimérica, alterando así la morfología del material a una estructura semicristalina con amorfisidad, la cual puede dar origen a la formación de hidruros metálicos con la presencia de hidrógeno y así presentar propiedades de almacenamiento favorables de quimisorción.

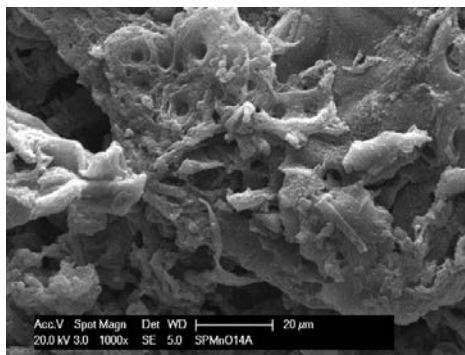


Figura 4: Imagen SEM del polímero PEEK-450PF

Una vez comprobado el acomplamiento del óxido de manganeso sobre la estructura polimérica, con ayuda del estudio de SEM, se prosiguió a realizar un análisis de TEM para estudiar la distribución del óxido metálico al interior del polímero, tal y como se muestra en la Figura 5. La matriz polimérica muestra la presencia de cristales en forma de pequeñas agujas, las cuales permiten distinguir la dirección de los planos cristalográficos, donde se almacenará el hidrógeno posteriormente, y permite comprobar nuevamente que el óxido de manganeso se incorporó exitosamente sobre la matriz.

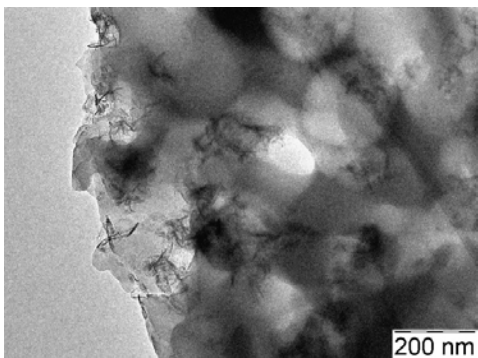


Figura 5: Imagen TEM del polímero SPEEKSO<sub>2</sub>MnO

Durante la prueba de análisis volumétrico se determinaron las mejores condiciones de operación del material para el almacenamiento de hidrógeno, llevando a cabo varios ciclos de adsorción de hidrógeno con un intervalo de temperaturas y presiones determinadas, pensando en un posible uso cotidiano de este material para la carga de hidrógeno en dispositivos móviles de transporte. A partir de esto, se encontró que a una temperatura de 50°C y en un rango de presiones que va de 5 bar/40 bar se presentan las mejores condiciones de operación para el almacenamiento de hidrógeno, tal y como se muestra en la Figura 6, donde se reporta que el polímero funcionalizado SPEEKSO<sub>2</sub>MnO tiene una capacidad máxima de almacenamiento de hasta 0.088%wt de hidrógeno, con un tiempo de residencia de 113.66 horas.

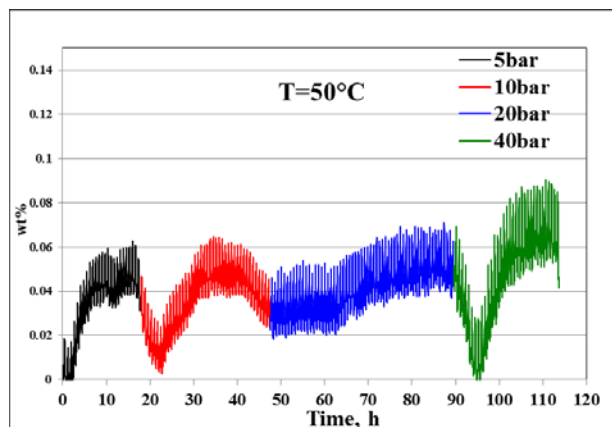


Figura 6: Diagrama del análisis volumétrico sobre el polímero funcionalizado SPEEKSO<sub>2</sub>MnO

## CONCLUSIONES

El material polimérico funcionalizado presenta una buena dispersión del óxido de Manganeso debido a la estructura amorfa con cavidades observadas en la Figura 2. Esta dispersión muestra que el material tiene un carácter semicristalino según lo reportado por Pedicini y col. [13], el cual conserva su estructura amorfa del SPEEKSO<sub>2</sub>Cl, y la estructura cristalina reportada se debe a la presencia del óxido de manganeso. Debido a esto, el material puede presentar propiedades de fisisorción, gracias al área superficial que aporta el material clorosulfonado con presencia de cristales de óxido de manganeso, el cual se encuentra disperso sobre la superficie del polímero. Este material no forma grandes cristales de óxido metálico, tal y como se reporta en la bibliografía [13], gracias al proceso de síntesis utilizado en este trabajo, por lo que podría favorecer su confinamiento en tanques de almacenamiento.

Finalmente, en la prueba de adsorción de hidrógeno se observó que el material es capaz de almacenar hasta un 0.088%wt de hidrógeno; este valor no es un valor factible para su producción industrial como material de almacenamiento de hidrógeno, por lo que se sugiere que en futuros trabajos de experimentación se manejen las mismas condiciones de reacción, pero aumentando la concentración de óxido de manganeso en su estructura.

## REFERENCIAS

- [1] P. Jena, Materials for hydrogen storage: Past, present, and future, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 206–211.
- [2] R. Lavanya, V.J. Surya, I. Lakshmi, K. Iyakutti, V. Vasu, H. Mizuseki, et al., Hydrogen storage in TiO<sub>2</sub> functionalized (10, 10) single walled carbon nanotube (SWCNT) - First principles study, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 4973–4980.
- [3] S. Dalai, S. Vijayalakshmi, P. Sharma, K.Y. Choo, Magnesium and iron loaded hollow glass microspheres (HGMS) for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 16451–16458.
- [4] L. Schlapbach, a Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature.* 414 (2001) 353–358.
- [5] S.M. Luzan, H. Jung, H. Chun, a. V. Talyzin, Hydrogen storage in Co-and Zn-based metal-organic frameworks at ambient temperature, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 9754–9759.

- [6] S.H. Barghi, T.T. Tsotsis, M. Sahimi, Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotubes, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 1390–1397.
- [7] <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/storage.pdf>. Program's multi-year research, development, and demonstration plane technical plane hydrogen storage. U.S. Department of Energy;
- [8] R. Pedicini, B. Schiavo, P. Rispoli, a. Saccà, a. Carbone, I. Gatto, et al., Progress in polymeric material for hydrogen storage application in middle conditions, *Energy*. 64 (2014) 607–614.
- [9] Sakintunaa B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:1121e40.
- [10] Schuth F, Bogdanovic B, Felderhoff M. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage. *Chem Commun* 2004:2249e58.
- [11] J. Xiao, R. Peng, D. Cossement, P. Bénard, R. Chahine, CFD model for charge and discharge cycle of adsorptive hydrogen storage on activated carbon, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 1450–1459.
- [12] Q. Hu, Y. Lu, G.P. Meisner, Preparation of nanoporous carbon particles and their cryogenic hydrogen storage capacities, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 1516–1523.
- [13] R. Pedicini, a. Sacc, a. Carbone, E. Passalacqua, Hydrogen storage based on polymeric material, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011)9062–9068. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.176.