

## ALMACENAMIENTO DE H<sub>2</sub> EN COMPLEJOS METÁLICOS

Wilber Silva López & Fanor Mondragón

Instituto de Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.

wilber.silva@gmail.com

Recibido para evaluación: 10 de Septiembre de 2007

Aceptación: 6 de Noviembre de 2007

Entrega de versión final: 30 de Noviembre de 2007

### Resumen

El almacenamiento de hidrógeno en materiales inorgánicos ha tomado importancia en los últimos años debido a que potencialmente pueden almacenar mayores cantidades de H<sub>2</sub> que los materiales carbonosos. El hidrógeno como combustible tiene la ventaja de proporcionar una mayor energía por unidad de masa que los combustibles convencionales y toma mayor importancia a medida que las reservas de los combustibles fósiles disminuyen. Publicaciones recientes muestran que algunos metales de transición tienen la capacidad de enlazar hasta 12 átomos de H, esto hace que su contenido en masa sea suficiente como para cumplir la meta propuesta por el Departamento de Energía de Estados Unidos, la cual es del 6,5% en peso. En el presente estudio computacional utilizando el nivel de teoría MP2 con el conjunto base 6-311g(d,p), se calculó la estabilidad, energía de desorción y características electrónicas de complejos tipo MH<sub>12</sub>, donde M = Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta o W, al igual que los dímeros formados por ellos. Los resultados muestran que todos los complejos son estables, sus energías de formación son negativas y no presentan frecuencias imaginarias, las energías de desorción de hidrógeno están en el rango de 60 kJ/mol a 120 kJ/mol, presentándose valores menores para los complejos de Ti, Zr y Hf, estos complejos son los que más se acercan al objetivo propuesto. Los dímeros de estos complejos son estables. Para algunos átomos de hidrógeno del complejo se sugiere una disminución en la energía de desorción al incrementarse la distancia de enlace entre éstos y el metal.

*Palabras Clave:* Almacenamiento de Hidrogeno, Metales de Transición, Complejos.

### Abstract

Hydrogen storage in inorganic materials has become an important research subject since a few years ago. This trend is due to its higher storage capability compared to carbon materials. H<sub>2</sub> is the fuel with the highest energy density per mass unit. It is considered an important alternative to replace fossil fuels whose reserves have diminished lately. Recently, it was reported that some transition metals can bond up to 12 hydrogen atoms. This represents a large mass percentage, near or superior to DOE target (6,0%). In this computational research we used the MP2 theory level and the 6-311g(d,p) basis set to calculate the stability, desorption energies and electronic features of MH<sub>12</sub> complexes (where M = Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta or W) and the corresponding dimers. We found that the complexes are stables, and their formation energies are negative and do not have imaginary frequencies. The H<sub>2</sub> desorption energies are in a range between 60kJ/mol and 120kJ/mol. The Ti, Zr and Hf complexes have the smallest H<sub>2</sub> desorption energies. These complexes are the closest to the DOE target. The dimers are stable and for some H atoms in the complex a reduction in the desorption energy due to an enlargement of the bond length is suggested.

*Keywords:* Hydrogen Storage, Transition Metals, Complexes.

## 1. INTRODUCCIÓN

El consumo de combustibles fósiles para suplir las necesidades energéticas ha hecho que las reservas de estos recursos no renovables disminuyan dramáticamente. Proyecciones energéticas indican que para el año 2050 las reservas disminuirán hasta aproximadamente una tercera parte de las actuales [1]. Adicionalmente, el continuo uso de estos combustibles incrementa la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera lo cual puede inducir un aumento en la temperatura del planeta hasta niveles catastróficos para gran parte de los ecosistemas [2]. Uno de los sectores que más contribuye a tal problemática es el transporte, puesto que esta tecnología está basada en motores de combustión, los cuales funcionan con combustibles líquidos o gaseosos, la gran mayoría derivados del petróleo. Dado que hasta la fecha no existe una tecnología adecuada para atrapar los gases de escape, esto hace que se emitan millones de toneladas de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera. Por lo tanto, éste sector es un buen punto de partida para iniciar un cambio hacia combustibles amigables al ambiente; éste cambio implica un cambio en la tecnología de los motores, los cuales deben cambiar a motores eléctricos. La energía eléctrica requerida es suministrada utilizando celdas de combustible [3, 4], las cuales pueden ser alimentadas con compuestos como metanol, etanol, biogas (mezcla de compuestos provenientes de la descomposición de materia orgánica) e hidrógeno, entre otros. Estas celdas también generan  $\text{CO}_2$  en su combustión a excepción de la celda de  $\text{H}_2$  que solo genera agua como subproducto, por lo tanto ésta es la celda más promisoría y adecuada para mejorar las condiciones ambientales. Autores como Mormilan [1], basados en estudios de la Comunidad Económica Europea, predicen que la principal fuente de energía de los próximos años será el hidrógeno, no solo para el sector transporte sino también para el sector residencial e industrial, por lo tanto se proyecta una economía basada en éste combustible. Esto implica la necesidad de desarrollar métodos de producción de  $\text{H}_2$  más eficientes con bajas emisiones de contaminantes, sistemas de almacenamiento seguros y con altas densidades de energía. A la fecha las celdas de hidrógeno solo suministran energía para aproximadamente dos horas de funcionamiento continuo del motor de un carro, se estima que para poder reemplazar la gasolina por hidrógeno en automóviles, éste debe suministrar energía para aproximadamente 500 km [4, 5], lo cual hace necesario buscar un sistema de almacenamiento de alta

capacidad. Otro factor importante es la seguridad, el hidrógeno presenta altos valores del coeficiente de difusión y de flotabilidad además del mayor rango de inflamabilidad y la menor energía de ignición [6]. Por lo tanto, es un material con un alto grado de riesgo. Esto hace que los sistemas en los cuales se almacene deben presentar además de altas densidades energéticas, deben tener altos niveles de seguridad. Publicaciones recientes indican que almacenar hidrógeno líquido a temperaturas cercanas a 20 K o gaseoso en tanques a alta presión no es adecuado en términos energéticos ni económicos [6], indicando que la alternativa más viable son los compuestos químicos. Una de las familias de compuestos que pueden ser usados para éste propósito son los complejos de hidruros metálicos, en especial los de metales de transición. En la literatura científica se ha publicado que los complejos del tipo  $\text{MH}_{12}^{n-}$  donde M es un metal de transición de los primeros grupos pueden contener cantidades apreciables de  $\text{H}_2$ . Por ejemplo, complejos basados en Ti contienen hasta 14% de hidrógeno [7]. El objetivo de la presente investigación es determinar computacionalmente la estabilidad de estos compuestos, la energía de formación de los dímeros de cada uno de ellos utilizando un catión de compensación y determinar la energía involucrada en el proceso de deshidrogenación tanto de monómeros como de dímeros, el cual es uno de los parámetros más importantes en los materiales diseñados para el almacenamiento.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL.

El estudio de los complejos de metales de transición se llevó a cabo computacionalmente con el programa gaussian03, utilizando la teoría de funcionales de densidad (DFT), en particular el funcional híbrido B3LYP, los resultados fueron refinados bajo la teoría de perturbaciones MP2, en ambos casos se utilizó la base 6-311g(d,p) para los átomos livianos y para los metales de transición se utilizó el pseudopotencial LANL2DZ. Basados en reportes previos se optimizaron las estructuras  $\text{MH}_{12}^{n-}$  en el grupo puntual de simetría  $D_{2d}$  [7], además se realizaron cálculos de frecuencia para determinar su estabilidad. A las estructuras optimizadas se les determinó la energía de desorción de hidrógeno. Partiendo de las estructuras optimizadas se evaluó la formación de dímeros utilizando para ello litio como catión de compensación, sobre ellas se determinó la energía de formación y el cambio tanto en los parámetros geométricos como algunas propiedades electrónicas. De igual forma se determinó el cambio en

el orden de enlace metal-hidrógeno e hidrógeno-hidrógeno entre dímeros y monómeros, utilizando análisis de NBO.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Parámetros Geométricos

Los complejos de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo y W, se optimizaron en el grupo puntual D<sub>2d</sub>, ninguno de ellos presentó frecuencias imaginarias, lo cual nos indica que se trata de estructuras estables. Algunos de los parámetros geométricos se presentan en la Tabla 1. Se diferencian dos tipos de hidrógeno: hidruros e hidrógeno molecular. El hidrógeno molecular está ligeramente más alejado del centro metálico con una distancia H – H varía entre aproximadamente 0,79 y 0,85 Å. la cual es muy próxima a la distancia de enlace en la molécula H<sub>2</sub> libre, lo cual indicaría que el enlace al centro metálico lo realiza la molécula de hidrógeno como entidad y no cada átomo individual. El hidrogeno tipo hidruro esta mas cerca del centro metálico, por lo tanto, se puede proponer una estructura del tipo MH<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>4</sub> pues hay 4 átomos de H equivalentes del tipo hidruro y 8 átomos tipo hidrógeno molecular, formando entonces 4 moléculas de H<sub>2</sub>, las últimas estan de acuerdo con el modelo de enlace propuesto por Duncan-Dewar. Igualmente, este resultado sugiere que el hidrógeno molecular sería el que primero evolucionaría en el proceso de descomposición.

Los resultados de NBO concuerdan con las observaciones de los parámetros geométricos, esto es que se tienen 2 tipos de átomos de hidrógeno. Como se muestra en la Tabla 2, los átomos de hidrógeno mas cercanos entre sí presentan menor orden de enlace con el metal que los demás y presentan un orden de enlace mayor a 0,5 entre ellos, indicando que la densidad electrónica de la molécula se comparte con el centro metálico.

**Tabla 1.** Longitudes de enlace en Å para los complejos en simetría D<sub>2d</sub>

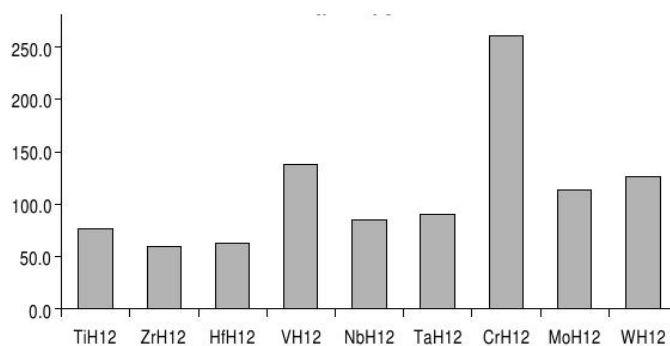
	M - H	M - H <sub>2</sub>	H - H
Ti	1,766	1,775	0,874
Zr	2,002	2,039	0,819
Hf	1,985	2,021	0,826
V	1,607	1,627	0,972
Nb	1,796	1,884	0,839
Ta	1,810	1,881	0,848
Cr	1,791	1,791	---
Mo	1,681	1,791	0,850
W	1,704	1,797	0,862

**Tabla2.** Análisis de orden de enlace mediante nbo para algunos complejos en simetría D<sub>2d</sub> Los números entre paréntesis indican la coordenada del H en el complejo, para cada complejo se analizan H equivalentes

M on ó m e r o	M - H (5)	M - H (8)	H (8-9)	M - H (10)	H (10-11)
	Ti	0,670	0,261	0,642	0,261
Zr	0,650	0,205	0,748	0,205	0,748
Hf	0,636	0,220	0,728	0,220	0,728
V	0,605	0,302	0,500	0,302	0,500
Nb	0,714	0,230	0,690	0,230	0,690
Ta	0,710	0,252	0,667	0,252	0,667

#### 3.2. Energía de Enlace

Para el proceso de evolución de una molécula de hidrógeno a partir de cada uno de los complejos, se grafica su energía en función del grupo de la tabla periódica, tal como se muestra en la Figura 1, en ella vemos que los elementos pertenecientes al grupo 4 presentan la menor energía de disociación y que se incrementa mientras nos desplazamos hacia los demás grupos. Para un mismo grupo vemos que los elementos del periodo 5 presentan la menor energía de disociación lo cual indicaría que son los candidatos más adecuados para el proceso de almacenamiento pues su valor de energía de enlace está muy cerca del límite superior del rango establecido el cual se ubica entre 30 y 50 kJ/mol, pero al ser más pesados que los del periodo 4 el contenido en masa de hidrógeno disminuye considerablemente. Por lo tanto, la mejor alternativa sería entonces los complejos de titanio o circonio.



**Figura 1.** Energía de deshidrogenación

#### 3.3. Dímeros

Partiendo de los complejos optimizados, se evaluaron las posibles geometrías de los dímeros (M<sub>2</sub>H<sub>24</sub>Li<sub>2</sub>). Para los elementos del grupo 4 y 5 de la tabla periódica se obtuvieron dímeros en el grupo puntual de simetría C<sub>2h</sub>,

para los dímeros formados por complejos de elementos del grupo 6 no se obtuvieron estructuras estables. La energía de dimerización es graficada en la Figura 2, de ella se observa que los compuestos formados son estables termodinámicamente con energías de formación exotérmicas, y no presentan frecuencias imaginarias a excepción del dímero de vanadio el cual no mostró ninguna estructura estable.

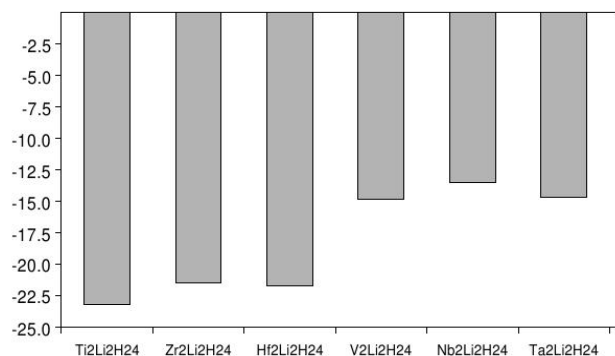


Figura 2. Energía de dimerización

El cambio en el orden de enlace se presenta en la Tabla 3, ésta indica que con la formación del dímero la diferencia entre los dos tipos de hidrógeno se hace menor, esto se ve reflejado a su vez en el cambio en la longitud de enlace tanto del hidrógeno tipo hidruro como del hidrógeno molecular, incrementándose para los últimos y disminuyendo para los primeros, además la longitud de enlace entre el hidrógeno tipo molecular disminuye, acercándose al valor del hidrógeno molecular aislado, en especial para los átomos que hacen parte del enlace entre los monómeros. Los resultados sugieren que si se formara un agregado con estos monómeros el orden de enlace en especial para los hidrógenos moleculares y el metal disminuiría de forma tal que el valor de disociación de esta molécula disminuiría

Tabla3. Análisis de orden de enlace para los dímeros en simetría C<sub>2h</sub>.

Dímero	M-H(5)	M-H(8)	H(8-9)	M-H(10)	H(10-11)
Ti	0,590	0,643	0,056	0,230	0,670
Zr	0,502	0,294	0,636	0,152	0,808
Hf	0,505	0,347	0,566	0,155	0,803
V	---	---	---	---	---
Nb	0,551	0,313	0,575	0,209	0,712
Ta	0,618	0,712	0,038	0,170	0,769

#### 4. CONCLUSIONES

Complejos de metales de transición del tipo MH<sub>x</sub> son compuestos termodinámicamente y electrónicamente estables que tienen propiedades aptas para el almacenamiento de hidrógeno, tal como la de energía de disociación, la cual presenta valores cercanos a 50 kJ/mol, valor ideal para un proceso reversible de adsorción-disociación de hidrógeno a condiciones ambientales. La adición de Li estabiliza los dímeros de los grupos 4 y 5. Los análisis de nbo sugieren la existencia dos tipos de hidrógeno, uno molecular y otro tipo hidruro en los complejos Esta diferencia se hace más notoria cuando el complejo hace parte de un dímero.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al SENA, Colciencias y al programa Sostenibilidad de la Universidad de Antioquia por la financiación. Wilber Silva agradece a Colciencias - Universidad de Antioquia - Municipio de Rionegro, por la beca doctoral.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] M. Momirlan, T.N. Veziroglu. 2002. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6. 141 P.
- [2] The Future of Coal, Massachusetts Institute of Technology, 10 P.
- [3] J. Doyon, M. Farooque, H. Maru. 2003. Journal of Power Sources. 118. 8 P.
- [4] European Fuel Cell, and Hydrogen Projects 2002-2006
- [5] Wurster R, Aet al. 1998. Hydrogen energy progress XII, Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference, Buenos Aires, Argentina, 21-26.
- [6] Jordan T. 2006. Hydrogen energy progress XII, Proceedings of the 16th World Hydrogen Energy Conference, Lyon, France.
- [7] Gagliardi L, Pyykko P. 2004. Journal of American Chemical Society; 126 15014