



Papel del metal localizado en la superficie del poro en el potencial de adsorción de H₂

C. P. Krap¹, J. Balmaseda² y E. Reguera¹

¹ Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Legaria 694. Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

² Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma Metropolitana, México D.F. C.P.04520.

Resumen

Los resultados del estudio del potencial de adsorción de H₂ de las series de hexacianometalatos de Ni y Co sugieren que la fuerza del enlace σ -H₂ está controlada por la densidad electrónica a través del átomo de N del ligando CN al metal coordinado. Se demuestra que al incrementar la densidad electrónica alrededor del metal divalente se tiene una correlación positiva con el enlace σ -H₂.

Introducción

Estudios previos del almacenamiento de hidrógeno en cianometalatos porosos han sugerido que el potencial de adsorción de H₂ esta dominado por la interacción electrostática entre el gradiente de campo eléctrico de la cavidad y el momento cuadrupolo de la molécula de H₂ [1].

Un estudio reciente reporta que la adsorción de hidrógeno en los análogos del azul de Prusia muestran un valor alto de capacidad de adsorción cuando se utiliza cobre como metal externo, lo que sugiere la posibilidad de interacción directa entre el átomo de cobre y la molécula de hidrógeno [2]. El enlace de coordinación que presenta el hidrógeno con un metal, esta dado por un enlace lateral al centro metálico a través de una donación σ a la vacante del orbital d [3].

Procedimiento Experimental

Las muestras estudiadas fueron preparadas mezclando soluciones acuosas 0.03M de hexacianometalato de potasio (Ir, Co) y las sales de Ni, Co y Mn. Las series Co_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂, Ni_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂ se obtuvieron agregando en exceso las soluciones de Mn(2+) en proporciones atómicas 1:1 y 1:6. El uso en exceso de las soluciones de los metales garantiza que solamente se forme una sola fase. Las isotermas de adsorción de H₂ se llevo a cabo en un ASAP 2020 marca Micromeritics a diferentes temperaturas 75K.

Resultados y Análisis

Los sólidos estudiados presentan una estructura cúbica perteneciente al grupo espacial Fm-3m. Los resultados de EDS muestran que la proporción atómica Ni/Mn es diferente a las soluciones iniciales. El Ni presenta una mayor afinidad electrónica que el Mn y por lo tanto se encuentra en mayor proporción atómica que el Mn. Los resultados obtenidos de las isotermas de adsorción de H₂ Esto pone en evidencia que

el Ni y el Co, al tener una configuración electrónica cercana a la del Cu, tienden a disminuir su carga efectiva al recibir electrones del grupo CN a través del átomo de N lo que favorece la retrodonación de electrones tal y como lo hace el Cu(2+).

El Ir(III)Ni presenta la mayor capacidad de adsorción de la serie de compuestos Fig (1). Esto se puede explicar ya que el Iridato tiene seis electrones en su orbital t_{2g} y esto favorece la retrodonación π del átomo de Ir hacia el grupo CN.

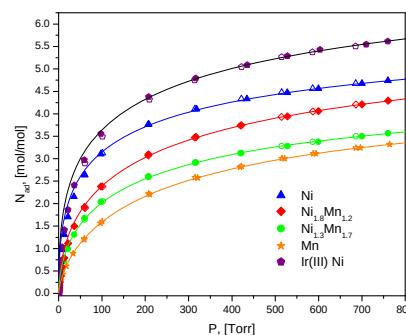


Figura 1. Isotermas de adsorción de H₂ a 75K en Ni_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂ y Ni₃[Ir(CN)₆]₂. Símbolo sólido: adsorción, símbolo abierto: desorción.

Concluyendo así que los potenciales de adsorción de H₂ en los metales Ni y Co domina el enlace de coordinación vía enlace sigma lateral del H₂ con el metal.

Agradecimientos

Agradecemos al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) y CONACYT por su apoyo para la elaboración de este trabajo.

Referencias

- [1] Reguera, L.; Balmaseda, J.; Krap, C. P.; Reguera, E. J. Phys. Chem.C 2008, 112, 10490.
- [2] L. Reguera, C. P. Krap, J. Balmaseda, and E. Reguera. J. Phys. Chem. C 2008, 112, 15893–15899.
- [3] Kubas, G. J. Chem. Rev. 2007, 107, 4152.