

## Materiales para Almacenamiento de Hidrógeno: Movilidad del Cation Dentro de Nanocavidades en Hexacianometalatos de Zn

M. Ávila<sup>1</sup>, J. Rodríguez-Hernández<sup>2</sup>, E. Reguera<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Unidad Legaria, México

<sup>2</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Cuba

### Introducción

El presente trabajo constituye parte de un estudio sistemático de materiales porosos como prototipos para almacenamiento de hidrógeno. Entre esos materiales se encuentran los hexacianometalatos de metales de transición, quienes poseen una amplia diversidad de estructuras cristalinas y de topologías de enrejado poroso. La molécula de hidrógeno tiene solo dos electrones, los cuales se encuentran comprometidos en el enlace  $\sigma$  entre sus dos átomos, por lo que su polarizabilidad es muy pequeña y eso hace que las interacciones dispersivas (tipo van der Waals) en las que pudiera participar resulten muy débiles. Sin embargo, dada su forma elíptica, posee momento cuadrupolar permanente y por lo tanto es capaz de interactuar con un gradiente de campo eléctrico. De este hecho, es posible almacenar hidrógeno en sólidos porosos que posean cationes dentro de sus cavidades, y este es precisamente el caso de los materiales objeto de estudio de este trabajo. Aquí se reportan los resultados obtenidos a partir de DRX, para la familia  $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  ( $A=K, Rb, Cs$ ) con diferentes cantidades de moléculas de agua acompañando al cation A dentro de la cavidad.

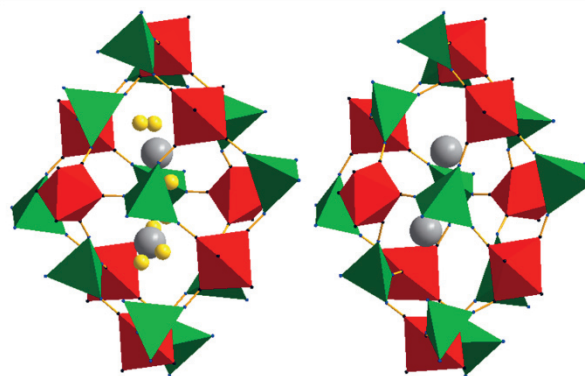
### Desarrollo Experimental

Los patrones de DRX de alta resolución fueron adquiridos en la línea D10B-XPD del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil, usando  $\lambda=1.74661$ , ( $E=7100.16$  eV). Las mediciones fueron hechas primero a temperatura ambiente con las muestras hidratadas y después se realizó la deshidratación aplicando vacío. El indexado y la determinación de la celda unitaria se llevó a cabo mediante el programa DICVOL. La asignación de los posibles grupos espaciales se efectuó mediante la inspección de las ausencias sistemáticas observadas en los índices de Miller. La extracción de los factores de estructura se realizó por el método de Le Bail. La determinación del modelo estructural se efectuó por métodos directos, método de Patterson, y síntesis de Fourier. El refinamiento se realizó a través del método de Rietveld asistido por un conjunto de ligaduras y restricciones.

### Resultados y Discusión

De los patrones de DRX, se encontró que los materiales bajo estudio, cuando están a temperatura ambiente hidratados, cristalizan el sistema cristalino romboédrico, grupo espacial R-3c. Al ser sometidos a vacío, ocurre una deshidratación acompañada de un cambio de fase, cristalizando en el sistema monoclinico, grupo espacial P 2/c. A pesar de los notables cambios de la fase cristalina, la morfología del enrejado poroso cambia poco. Este se encuentra

formado por cavidades elípticas de aproximadamente  $12.5 \times 9 \times 8$  Å. Esas cavidades permanecen comunicadas por ventanas elípticas de aproximadamente 5 Å. En la fase hidratada el cation esta localizado dentro de la cavidad, cerca de las ventanas, rodeado de moléculas de agua (Figura 1 izquierda). Cuando esas moléculas de agua son removidas, el equilibrio de fuerzas dentro de la cavidad cambia, deformándola ligeramente y obligando al cation a moverse a una posición más cercana a las ventanas (Figura 1 derecha). También ocurre una disminución del volumen de la cavidad.



**Figura 1.** Enrejado poroso de  $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  ( $A=K, Rb, Cs$ ). Cavidad hidratada (izquierda) y anhidra bajo vacío (derecha).

### Conclusiones

A partir de patrones de DRX, se resolvieron y refinaron las estructuras cristalinas de las fases hidratada y anhidra de la serie  $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  ( $A=K, Rb, Cs$ ). Se encontraron ligeras deformaciones del enrejado poroso. Así mismo se hallaron cambios en la posición del cation acompañados de una reducción del volumen por formula unidad.

### Agradecimientos

Agradecemos al LNLS de Campinas, Brasil por las facilidades para la adquisición de los patrones de DRX.

### Referencias

- [1] J. Rodríguez-Hernández, E. Reguera, E. Lima, et al, J. Phys. Chem. Sol. (2007), 68, 1630-1642.
- [2] L. Reguera, J. Balmaseda, L. F. del Castillo & E. Reguera, J. Phys. Chem. C (2008), 112, 10490-10501.
- [3] L. Reguera, C. P. Krap, J. Balmaseda, M. Avila & E. Reguera, J. Phys. Chem. C (2008), 181, 2899-2907.