

MATERIALES CARBONOSOS NANOESTRUCTURADOS PARA EL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.

P. M. Carraro ^{a,b}, N. I. Cuello ^a, K. Sapag ^c, M. I. Oliva ^b, G. A. Eimer ^a

^a CITEQ (CONICET – UTN), Córdoba, Argentina.

^b IFEG (CONICET – UNC), Córdoba, Argentina.

^c Laboratorio de Sólidos Porosos (INFAP – CONICET – UNSL), San Luis San Luis, Argentina.

*E-mail: pcarraro@frc.utn.edu.ar

Resumen

El diseño y estudio de nuevos materiales con propiedades específicas resulta interesante en varios campos científicos y tecnológicos. En los últimos años, los carbones nanoestructurados (NC) han atraído rápidamente la atención debido a sus propiedades fisicoquímicas, las cuales son útiles para muchas aplicaciones, entre ellas en adsorción y catálisis. En este trabajo, se sintetizaron materiales mesoporosos de carbón del tipo CMK-3 y luego se modificaron con níquel por el método de impregnación húmeda. La capacidad de adsorción de H₂ fue medida a 77 K hasta 10 bar. Los resultados indicaron que las propiedades texturales del material jugaron un rol relevante en la adsorción de H₂ en los materiales sintetizados.

Palabras clave: materiales nanoestructurados, CMK-3, níquel, almacenamiento de hidrógeno.

Abstract

The design and study of new materials with specific properties is interesting in several scientific and technological fields. In the last years, nanostructured carbons (NC) have rapidly attracted the attention due to their physicochemical properties useful for many applications, among them in adsorption and catalysis. In this work, carbon mesoporous materials of CMK-3 type were synthesized and then modified with nickel by a wet impregnation method. H₂ adsorption capacity was measured at 77 K up to 10 bar. The results indicated that textural properties played an important role in the H₂ adsorption in the synthesized materials.

Keywords: nanostructured materials, CMK-3, nickel, hydrogen storage.

1. Introducción

Los problemas ambientales y energéticos actuales han promovido el diseño de nuevos materiales para ser utilizados en procesos más eficientes y amigables con el medio ambiente. Los materiales porosos ordenados son de gran interés científico y tecnológico principalmente debido a su capacidad para interactuar con átomos, iones y moléculas no sólo en la superficie sino también en el interior del material [1].

En los últimos años se han estudiado numerosos métodos de síntesis junto con un amplio rango de precursores para la obtención de materiales nanoestructurados de carbón con interesantes propiedades texturales. El control de la superficie específica, la flexibilidad en la variación del tamaño de poro y diversidad estructural de materiales carbonosos mesoporosos, los hace buenos candidatos en diversas aplicaciones como procesos de adsorción y separación de compuestos moleculares orgánicos voluminosos [2]. El sólido CMK-3 [3] fue el primer material sintetizado como verdadera réplica de la mesoestructura del material altamente ordenado SBA-15, utilizado como plantilla y sacarosa como fuente de carbono. El método de obtención de estos carbones permite “diseñar” diferentes materiales con propiedades interesantes para el estudio del almacenamiento de gases, como el hidrógeno. Así, la incorporación de metales en carbones nanoporosos contribuye en gran medida a mejorar la capacidad de almacenamiento de este gas.

El objetivo del siguiente trabajo es examinar las propiedades texturales, estructurales y químicas de materiales mesoporosos ordenados de carbón CMK-3 modificados con níquel. Además, se discute la relación entre estas propiedades y la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de los materiales bajo estudio.

2. Experimental

La síntesis del carbón nanoestructurado tipo CMK-3 se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en detalle por Barrera y col. [4]. El sólido SBA-15 utilizado como plantilla se impregnó con una solución acuosa de sacarosa disuelta en ácido sulfúrico y agua, en una relación de masa de 1:1,3;0,14:5 (SBA-15:Sacarosa:H₂SO₄:H₂O). La mezcla se agitó a temperatura ambiente y luego se secó a 100 °C durante 6 h. Posteriormente, la temperatura se elevó a 160 °C durante 6 h. El material resultante se impregnó por segunda vez y se secó bajo las mismas condiciones de secado para completar la

etapa de polimerización. El proceso de pirólisis se llevó a cabo por calentamiento de la mezcla desde temperatura ambiente hasta 900 °C, en un flujo de N₂. La temperatura final se mantuvo durante 6 h y luego se enfrió hasta temperatura ambiente. El “template” fue eliminado del material carbonoso por lixiviación con una solución de ácido fluorhídrico 5 % p/p a temperatura ambiente durante 24 h. El carbón obtenido sin plantilla, se filtró y se lavó varias veces con agua desionizada y etanol (50: 50 % v/v) hasta que el valor de la conductividad fue menor a 10 S/cm. Por último, se secó a 80 °C.

El carbón nanoestructurado obtenido CMK-3 se modificó con dos cargas de níquel (2,5 y 10 % p/p) por el método de impregnación húmeda, mediante el siguiente procedimiento: se agregó el sólido CMK-3 a un balón conteniendo una solución de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Merck) en etanol con la concentración correspondiente a la carga de Ni deseada (% p/p). El etanol fue vaporizado lentamente a 50 °C bajo agitación, utilizando un evaporador rotatorio. Luego, el material se secó en estufa a 60 °C por 12 h y se calcinó bajo flujo de N₂ a 200 °C durante 5 h y luego a 500 °C por 5 horas más, con una rampa de calentamiento de 4 °C/min. Los materiales resultantes se nombraron de la siguiente manera: Ni/CMK-3(x), donde x es el porcentaje nominal de la carga del metal en % p/p.

Los carbones nanoporos sintetizados se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos X (DRX) a bajo y alto ángulo en un difractómetro PANanalytical Empyrean; texturalmente mediante adsorción-desorción de N₂ a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2000; morfológicamente por microscopías electrónicas de transmisión (TEM); y luego por reducción térmica programada (RTP) se infirió en las distintas especies de níquel y su interacción con el soporte. Por último, la capacidad de adsorción de hidrógeno a 77 K y 10 bar fueron medidos en un equipo Micromeritics ASAP 2050.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1.a se presentan los difractogramas a bajo ángulo del carbón CMK-3 puro y las muestras modificadas con níquel. En el caso del carbón puro CMK-3 se observa la presencia de los picos característicos de este tipo de materiales, correspondientes a los planos (100), (110) y (200), consistentes con la simetría hexagonal 2-D (p6mm) derivada del orden estructural del sólido SBA-15 [4]. Así, los espaciados correspondientes a estos picos están relacionados con el grado de

ordenamiento de los carbones, evidenciando la simetría hexagonal de este tipo de materiales. Luego de la incorporación de níquel en la estructura, se produce una disminución de la intensidad y ensanchamiento del pico principal correspondiente al plano de difracción (100), y la desaparición de los picos correspondientes a los planos (110) y (200), indicando una pérdida relativa del ordenamiento estructural.

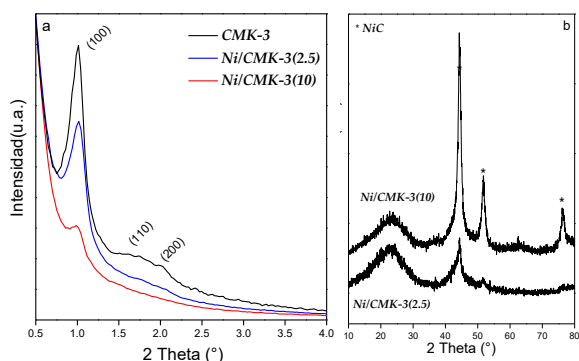


Figura 1. Patrones de difracción a bajo ángulo (a) y a alto ángulo (b) de los sólidos estudiados.

Además, en la Figura 1.b se presentan los patrones de difracción a alto ángulo de las muestras modificadas con níquel. Se puede apreciar el pico del carbono tipo grafito ($2\theta = 23^\circ$) y se observan tres picos a $2\theta = 44,4; 51,7$ y $76,5^\circ$ para la muestra Ni/CMK-3(10), los cuales pueden ser asignados a la fase de carburo de níquel NiC (JCPDS N° 45-0979). En el caso de la muestra Ni/CMK-3(2.5) solo aparecen indicios de estos picos [5]. Es importante resaltar que los picos correspondientes a níquel metálico aparecen muy cerca de las señales del NiC, los cuales podrían presentarse solapados. Así, algunos trabajos sugieren la aparición de níquel metálico al calcinar a elevadas temperaturas ($> 500^\circ\text{C}$) en ausencia de H_2 , debido a que el carbono actúa como agente reductor [6], aun cuando las muestras no se someten a un tratamiento de reducción. Sin embargo, Nagakura [7] ha encontrado que la descomposición del carburo de níquel se lleva a cabo a elevadas temperaturas. Además, Cao y col. [8] sugieren que el soporte de carbono podría reducir la energía superficial del NiO, y pasivar y estabilizar las nanopartículas de NiO, sin que se forme níquel metálico. Por lo tanto, se podría descartar la presencia de Ni^0 en estos carbones mesoporosos debido a la temperatura de calcinación empleada. Asimismo, no se observan picos correspondientes al óxido de níquel, los cuales no han podido ser detectados por ninguna otra técnica complementaria.

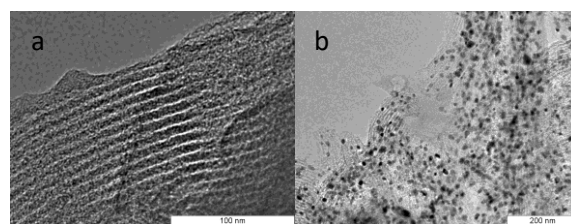


Figura 2. Micrografías TEM de la muestra (a) Ni/CMK-3(2.5) y (b) Ni/CMK-3(10)

En las imágenes de TEM (Figura 2) de las muestras modificadas con níquel, se pueden observar canales rectos y paralelos, indicando que se mantuvo la estructura mesoporosa ordenada, típica del arreglo hexagonal de poros de los carbones CMK-3. Además, en la Fig.2.b se identifican regiones de alto contraste, correspondientes a nanopartículas de níquel distribuidas tanto en el interior de los poros, como en la superficie externa del soporte.

La Figura 3 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del carbón CMK-3 y de las muestras Ni/CMK-3(2.5) y Ni/CMK-3(10), con su respectiva distribución de tamaño de poro (DTP). Este tipo de materiales carbonosos exhiben isotermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC [4,9] con una condensación capilar a presiones relativas cercanas a 0,45 y un bucle de histéresis con características del tipo H2, donde la rama de desorción es un poco más pronunciada que la rama de adsorción. Este comportamiento puede estar relacionado con el efecto del bloqueo de poros afectando la presión donde ocurre la evaporación-desorción del poro. Debido a esto la distribución de tamaño de poro para estos materiales debe ser calculada a partir de los datos de la rama de adsorción de la isoterma, ya que los efectos del bloqueo de poros no están presentes.

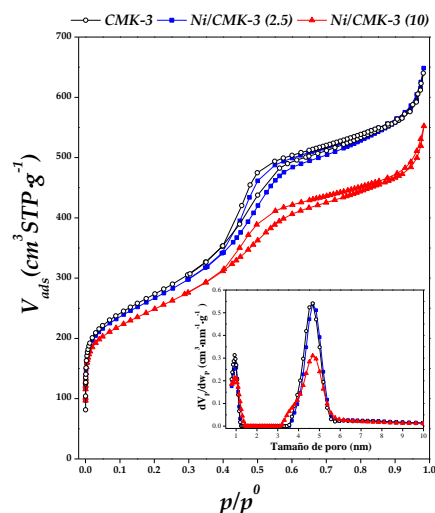


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. Insert: Distribución de tamaño de poro.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales carbonosos CMK-3.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{TP} (cm^3/g)	S_{EXT} (m^2/g)	V_{MP} (cm^3/g)	V_{MP} (cm^3/g)
CMK-3	972	0,99	224	0,16	0,42
Ni/CMK-3(2.5)	948	0,99	224	0,16	0,57
Ni/CMK-3(10)	884	0,84	216	0,12	0,33

Luego, por la forma de las isothermas se puede inferir que estos materiales presentan distribuciones de tamaño de poros estrechas y además el incremento en la adsorción a bajas presiones relativas está asociado a la presencia de microporos o a una fuerte interacción adsorbato - adsorbente. Finalmente, se observa que la forma de las isothermas no se ven afectadas luego de la impregnación con níquel sobre el soporte CMK-3, especialmente la isoterma de la muestra Ni/CMK-3(2.5). Además, todas las muestras presentaron alta superficie específica (S_{BET}) y volumen de poro (V_{TP}), típicos de materiales mesoporosos, observándose una disminución de estos valores con la mayor carga de níquel (Ni/CMK-3(10)). Es importante destacar que tanto la isoterma como la DTP de la muestra Ni/CMK-3(2.5) no se ve afectada por la impregnación con níquel, ya que son casi idénticas a la del carbón puro CMK-3.

Los perfiles de RTP de los carbones modificados con níquel se presentan en la Figura 3. La muestra con la mayor carga de níquel presenta dos picos a diferente temperatura, indicando la diferente localización de las especies de Ni en el soporte. La muestra Ni/CMK-3(10) presenta un primer pico alrededor de 235 °C, el cual puede atribuirse a especies de Ni con baja interacción con el soporte, probablemente NiC. Además, se observa un segundo pico a mayor temperatura, alrededor de 510 °C, el cual puede asignarse a especies de Ni altamente dispersos dentro de los canales mesoporosos interactuando fuertemente con la matriz. Estos picos son menos intensos para la muestra Ni/CMK-3(2.5).

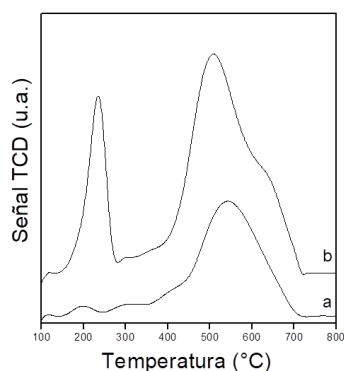


Figura 3. Perfiles de RTP de (a) Ni/CMK-3(2.5) y (b) Ni/CMK-3(10).

En la Figura 4 se presentan las isothermas de adsorción de H_2 en exceso a 77 K y 10 bar de los carbones mesoporosos. En esta figura se pueden apreciar las diferencias en la adsorción de los distintos materiales carbonosos estudiados en este rango de presiones. Estas diferencias, que generalmente se deben a los tamaños de poro y a la interacción adsorbato - adsorbente, se observan mejor al graficar las isothermas en escala logarítmica (Figura inset). Se observa que a bajas presiones el carbón puro y la muestra Ni/CMK-3(2.5) presentan capacidad de adsorción de H_2 similares, comportamiento que se modifica a mayores presiones, presentando el sólido CMK-3 la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Así, la adsorción de H_2 a 77 K disminuye con la incorporación de níquel en la estructura de los carbones mesoporosos y la disminución del volumen de poro accesible al hidrógeno. Esta disminución en la adsorción de H_2 al incorporar metal a carbones CMK-3, ya fue observado por otros autores [10-11]. De acuerdo a estos resultados y teniendo en cuenta que no se espera un efecto spillover a 77 K, las especies de níquel formadas en este soporte de carbón no son las involucradas en la adsorción de H_2 a 77 K, dando cuenta que las propiedades textuales del material sería el factor determinante de la capacidad de almacenamiento de estos materiales. Así, la capacidad de almacenamiento de H_2 se analizó correlacionando la cantidad máxima adsorbida con las propiedades textuales de los materiales bajo estudio. Debido a que los materiales evaluados en este estudio son micro-mesoporosos, propiedades como la superficie específica (S_{BET}) y el volumen de microporos (V_{MP}) resultan relevantes en la adsorción de H_2 [12-13]. En la Figura 5 se muestra la correlación entre estas dos propiedades con la capacidad de almacenamiento del H_2 a 77 K y 10 bar. Se observa un comportamiento lineal entre la S_{BET} y

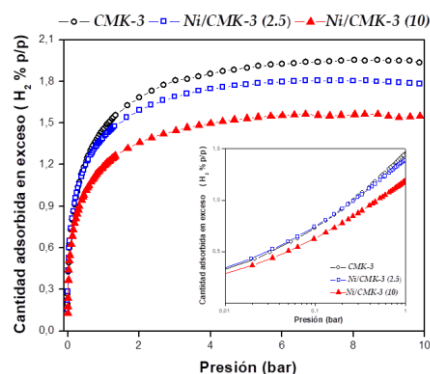


Figura 4. Isothermas de adsorción de H_2 a 77 K y 10 bar. Inset: isothermas de H_2 a 77 K y presiones menores a 1 bar en escala logarítmica.

la capacidad de adsorción de H₂. La tendencia lineal indicaría que el mecanismo de adsorción es similar en los materiales bajo estudio y que la naturaleza química, geometría y tamaño de poro no está afectando de manera importante la cantidad máxima adsorbida en estas muestras. Por otro lado, al analizar la correlación de la cantidad máxima adsorbida con el volumen de microporos se observa una mayor dispersión de los datos, sugiriendo que los microporos no son el único factor responsable de la adsorción de H₂. Por lo tanto, el parámetro que aparentemente resulta más determinante es la superficie específica total de los materiales CMK-3.

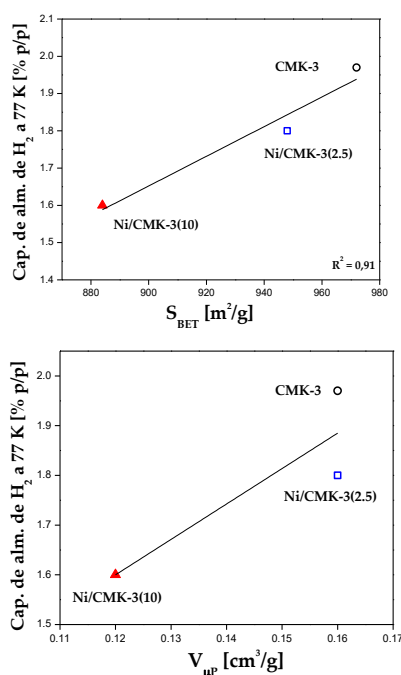


Figura 5. Correlación entre la cantidad de H₂ adsorbida en exceso a 77 K y las propiedades texturales de los carbones bajo estudio.

4. Conclusiones

Se obtuvo un carbón ordenado mesoporoso utilizando un material mesoporoso como “template”. La síntesis se realizó utilizando sacarosa como fuente de carbón y como plantilla el sólido SBA-15. El soporte obtenido se modificó con dos cargas de níquel (2,5 y 10 % p/p) por el método de impregnación húmeda. Los materiales obtenidos presentaron características de materiales mesoporosos del tipo CMK-3 con valores de superficie específica, volumen de microporos y volumen de mesoporos elevados. Del análisis de los resultados de DRX a alto ángulo y RTP, pudo inferirse la presencia de NiC con distinta interacción con el soporte.

Por otra parte, en el estudio de la capacidad de

almacenamiento de H₂ a 77 K y 10 bar, los resultados mostraron que la contribución de la superficie específica de los materiales es relevante, más allá de la presencia de microporos. Además, se evidenció que no se formaron sobre la superficie de estos materiales especies de Ni responsables de la adsorción a 77 K. Por lo tanto, solamente las propiedades texturales del material jugaron un rol relevante en la adsorción de H₂ a 77 K en los materiales sintetizados.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a los siguientes organismos por el soporte financiero recibido: CONICET, UTN y UNC.

6. Referencias

- [1] M. E. Davis, *Nature*, 417 (2002) 813.
- [2] D. Saha, S. J. Deng, *Journal of Colloid and Interface Science*, 345 (2010) 402.
- [3] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 10712.
- [4] D. Barrera, M. Dávila, V. Cornette, J. C. A. Oliveira, R. López, K. Sapag, *Microporous Mesoporous Materials*, 180 (2013) 71.
- [5] J. Kang, R. Han, J. Wang, L. Yang, G. Fan, F. Li, *Chemical Engineering Journal*, 275 (2015) 36.
- [6] H. Li, S. Zhu, H. Xi, R. Wang, *Microporous Mesoporous Materials*, 89 (2006) 196.
- [7] S. Nagakura, *Journal of the Physical Society of Japan*, 12 (1957) 428.
- [8] Y. Cao, J. Cao, M. Zheng, J. Liu, G. Ji, *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 792.
- [9] *Adsorption by powders and porous solids. Sing principles, methodology and applications*. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, New York, Academic Press, 1999.
- [10] D. Giasafaki, A. Bourlinos, G. Charalambopoulou, A. Stubos, Th. Steriotis, *Microporous Mesoporous Materials*, 154 (2012) 74.
- [11] S. Giraudet, Z. Zhu, *Carbon* 49 (2011) 398.
- [12] M.G. Nijkamp, J.E.M.J. Raaymakers, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Applied Physics A*, 72 (2001) 619.
- [13] R. Gadiou, S.E. Saadallah, T. Piquero, P. David, J. Parmentier, C.V. Guterl, *Microporous Mesoporous Materials*, 79 (2005) 121.