



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS (MMO) DE CARBÓN CMK-3 MODIFICADO CON NÍQUEL PARA ÁNODOS DE BATERÍA DE LITIO

Paola M. Carraro^{(1,2)*}, Sofía Raviolo^(2,3), Amiune Nicolás⁽³⁾, Karim Sapag⁽⁴⁾, Griselda A. Eimer⁽¹⁾ y Marcos I. Oliva^(2,3)

(1) CITEQ (CONICET – UTN), Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, 5016 Córdoba, Argentina.

(2) IFEG (CONICET – UNC), Medina Allende, Ciudad Universitaria, 5016 Córdoba, Argentina.

(3) FaMAF (UNC), Medina Allende, Ciudad Universitaria, 5016 Córdoba, Argentina.

(4) Laboratorio de Sólidos Porosos, Instituto de Física Aplicada, CONICET, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, 5700 San Luis, Argentina

* Correo Electrónico (autor de contacto): pcarraro@frc.utn.edu.ar

La problemática energética y ambiental actual requiere de nuevas estrategias de abordaje. El diseño de nuevos materiales para ser utilizados en procesos más eficientes y amigables con el medio ambiente es una de ellas. Los materiales porosos ordenados son de gran interés científico y tecnológico debido a su capacidad para interactuar con átomos, iones y moléculas. Los materiales CMK-3 fueron sintetizados a partir del sólido SBA-15 y modificados con Ni por el método de impregnación húmeda. En el presente trabajo se muestra la caracterización estructural, textural y morfológica de los carbones, para luego ser evaluados como ánodos de baterías de litio.

En los últimos años se han estudiado numerosos métodos de síntesis junto con un amplio rango de precursores para la obtención de materiales porosos 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, así, los carbones nanoestructurados (NC) han atraído rápidamente la atención de los investigadores debido a sus propiedades fisicoquímicas para ser utilizados en procesos de separación de CH_4/CO_2 y N_2/O_2 , almacenamiento de hidrógeno y metano, captura de CO_2 [1], procesos electroquímicos (condensadores de doble capa) [2] y almacenamiento de energía (electrodos en baterías de litio) [3]. Si bien los materiales mesoporosos ordenados de carbono exhiben una gran variedad de estructuras, forma y tamaño de poros, conectividad y espesor de pared, dependiendo de la plantilla utilizada, el sólido CMK-3 [4] fue el primer material sintetizado como verdadera réplica negativa de la mesoestructura del material altamente ordenado SBA-15, utilizado como plantilla y sacarosa como fuente de carbono. El material de carbono sintetizado exhibe excelente resistencia mecánica y estabilidad térmica, lo que lo hace aún más interesante para determinadas aplicaciones [5-6].

La síntesis del CMK-3 se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en detalle por Barrera y colaboradores [7] y luego fue modificado con dos cargas de níquel (2,5 y 10 % p/p) por el método de impregnación húmeda. En la Figura 1a se presentan los difractogramas a bajo ángulo del carbón CMK-3 puro y las muestras modificadas con níquel Ni/CMK-3(2.5) y Ni/CMK-3(10). Se observa la presencia de los picos característicos de este tipo de materiales, correspondientes a los planos (100), (110) y (200) para la muestra CMK-3 puro, consistentes con la simetría hexagonal 2-D ($p6mm$) derivada del orden estructural del sólido SBA-15 [4]. 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.

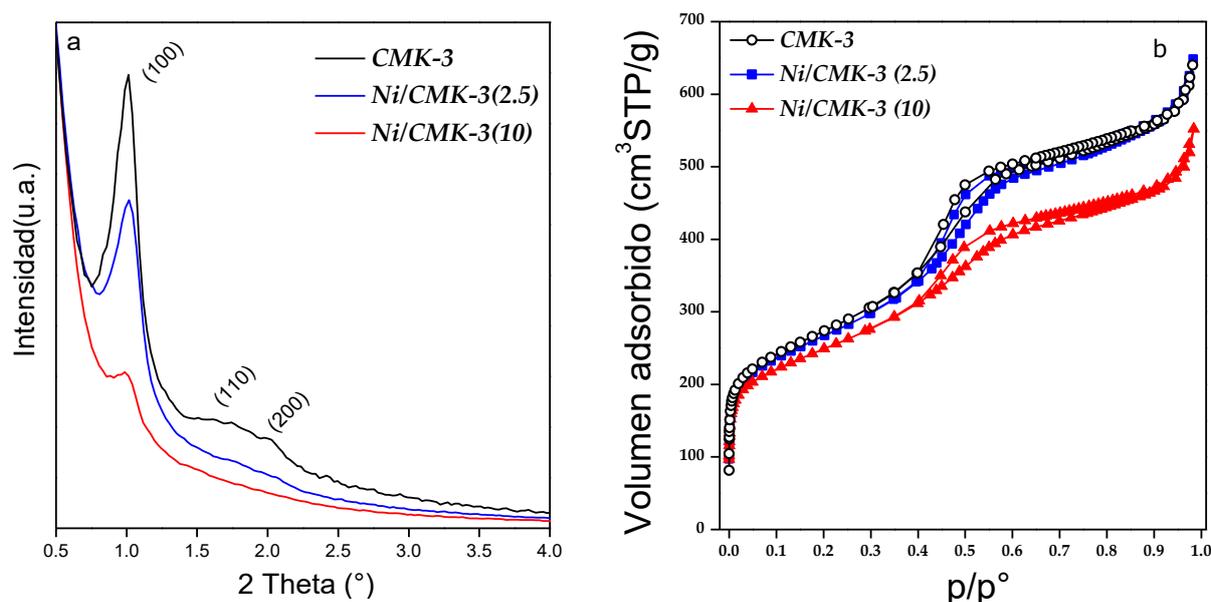


Figura 1: DRX a bajo ángulo (a) e Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K (b)

La Figura 1b muestra las isothermas de adsorción - desorción de N₂ a 77 K. 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. También, 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).

Las imágenes obtenidas por microscopía TEM del sólido SBA-15 utilizado como plantilla, y del carbón CMK-3, dan cuenta de la existencia de canales rectos y paralelos, compatibles con la estructura mesoporosa ordenada, típica del arreglo hexagonal de poros del silicato mesoporoso y de los carbones CMK-3. Además, en estas imágenes se pueden distinguir puntos más oscuros distribuidos de forma homogénea que interrumpen el arreglo de los mesoporos, los cuales se pueden atribuir a especies de níquel distribuidas sobre el soporte. El tamaño medio de poro estimado de las imágenes es de 5 nm, lo cual se corresponde con los valores obtenidos de las curvas de adsorción - desorción de N₂.

Los espectros infrarrojos fueron adquiridos en el rango de 400 a 3000 cm⁻¹ y tanto en los espectros del carbón puro como en el de las muestras modificadas con níquel, se puede apreciar una intensa banda a 1634 cm⁻¹, la cual puede asignarse a la vibración de estiramiento de C=C [8]. Por otra parte, las bandas correspondientes al material silíceo desaparecen, indicando que el mismo fue eliminado en el proceso de síntesis del carbón. Lo mismo ocurre con la banda IR del NO₃⁻ a 1380 cm⁻¹, la cual desaparece luego del proceso de calcinación [9].

Los perfiles de RTP de los carbones modificados con níquel se presentan en la Figura 2. 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. Un primer pico aparece a 235 °C, el cual puede atribuirse a especies de Ni con baja interacción con la matriz. 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. Este mismo pico menos intenso aparece para la muestra Ni/CMK-3(2.5). Estos resultados indican una alta dispersión de especies de Ni en los canales mesoporosos del soporte CMK-3 interactuando fuertemente con el mismo [10].

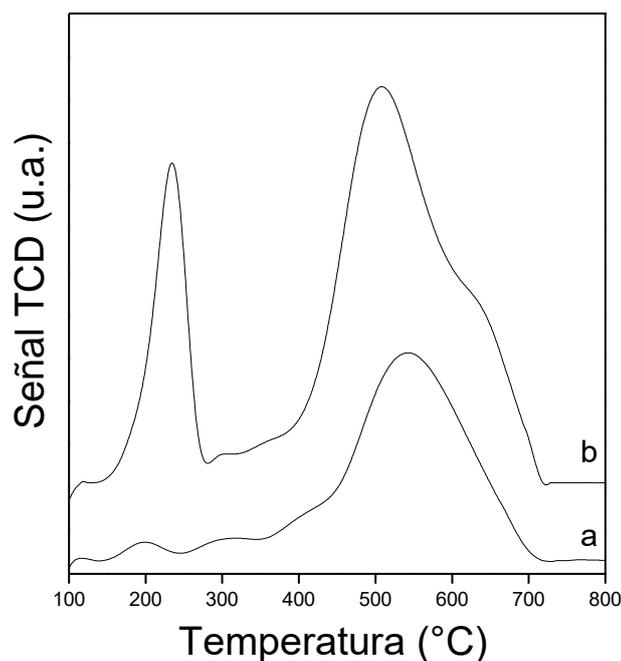


Figura 2: Perfiles de RTP de las muestras (a) Ni/CMK-3(2.5) y (b) Ni/CMK-3(10).

Se obtuvieron carbones mesoporosos ordenados (OMCs) utilizando un material micro-mesoporoso como "template". La fuente de carbón utilizada para la síntesis fue sacarosa y como plantilla se utilizó el sólido SBA-15. El soporte obtenido se modificó exitosamente con dos cargas de níquel (2,5 y 10 % p/p) por el método de impregnación húmeda, presentando los materiales obtenidos características de materiales mesoporosos del tipo CMK-3 con valores de superficie específica ($\sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$), volumen de microporos y volumen de mesoporos bastante elevados lo cual los sitúa como buenos candidatos para ser utilizados como ánodos de baterías de litio. Los resultados preliminares no permiten apreciar un efecto positivo por la impregnación con níquel.

Referencias

- [1] D. Saha, S. J. Deng. *Colloid. Interf. Sci.* 345 (2010) 402-409.
- [2] G. Sandi, K. A. Carrado, R. E. Winans, J. R. Brenner, G. W. Zajac. *Micropor. Mesopor. Mater.* 431 (1996) 39-44.
- [3] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. T. Hardwick, J. M. Tarascon. *Nat. Mater.* 11 (2012) 19-29.
- [4] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712-10713.
- [5] J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann. *Chem. Mater.* 18 (2006) 4151-4156.
- [6] H. Nishihara, T. Kyotani. *Adv. Mater.* 24 (2012) 4473-4498.
- [7] D. Barrera, M. Dávila, V. Cornette, J. C. A Oliveira, R. López, K. Sapag. *Micropor. Mesopor. Mater.* 180 (2013) 71-78.
- [8] D. Giasafaki, A. Bourlinos, G. Charalambopoulou, A. Stubos, Th. Steriotis. *Micropor. Mesopor. Mater.* 154 (2012) 74-81.
- [9] H. Huwe, M. Froba. *Carbon* 45 (2007) 304-314.
- [10] P. M. Carraro, A. A. García Blanco, F. A. Soria, G. Lener, K. Sapag, G. A. Eimer, M. I. Oliva. *Micropor. Mesopor. Mater.* 231 (2016) 31-39.