



Estimada Dra. Juliana Juárez,

Nos complace informarle que su trabajo titulado: **"NOVEDOSO MÉTODO DE SÍNTESIS DEL CARBÓN MESOPOROSO CMK-3 MODIFICADO CON CIRCONIO Y SU APLICACIÓN EN ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO"**, fue seleccionado para ser presentado en la modalidad Oral.

Le solicitamos, amablemente, confirmar su participación en el Cuarto Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono (TLMC4) antes del **15 de julio** y le recordamos que la fecha límite para el pago de la inscripción es el 30 de septiembre.

Por favor, no dude en contactarnos ante cualquier inquietud. Le agradecemos su contribución y esperamos compartir virtualmente con usted el TLMC4.

Reciba un cordial saludo,

--

**Comité científico y organizador
TLMC4**

@AMEXCarb

NOVEDOSO MÉTODO DE SÍNTESIS DEL CARBÓN MESOPOROSO CMK-3 MODIFICADO CON CIRCONIO Y SU APLICACIÓN EN ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Juliana M. Juárez*, **Lisandro F. Venosta***, **Oscar A. Anunziata***, **Marcos B. Gómez Costa***

* Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC). Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina.

Palabras Clave: CMK-3, Hidrógeno, Circonio.

RESUMEN

En este trabajo, informamos la síntesis y caracterización del material de carbono nanoestructurado (CMK-3) modificado con óxido de circonio sintetizado por una nueva técnica de síntesis directa. Este material es prometedor en la aplicación de adsorción de hidrógeno para el almacenamiento de energía. Los materiales con óxido de circonio (Zr-CMK-3) se sintetizaron con éxito y se caracterizaron por difracción de rayos X, propiedades texturales, XPS y análisis de microscopía electrónica de transmisión. El material Zr-CMK-3 mejoró significativamente el comportamiento de almacenamiento de H₂ (4,6% en peso a 77 K y 10 bar) en comparación con el soporte CMK-3. El material sintetizado es prometedor en la absorción de hidrógeno por fuerzas de enlace débiles (fisisorción). Se propuso un mecanismo de adsorción de hidrógeno y se discutió el rol de catión Zr⁺⁴ en la absorción de hidrógeno.

INTRODUCCIÓN

En todo el mundo en las últimas décadas, uno de los temas más preocupantes ha sido la reducción de los combustibles fósiles, junto con el problema del calentamiento global. Estas preocupaciones han convertido al hidrógeno en una alternativa ideal a los recursos fósiles convencionales. Uno de los principales problemas para la utilización del hidrógeno como combustible es el del almacenamiento para que pueda ser seguro y transportable con todos los riesgos que esto supone [1].

Los Carbones Mesoestructurados de Corea (Carbon mesostructured from Korea, CMK) son una familia de carbones mesoporosos ordenados (Ordered Mesoporous Carbon, OMC) [2]. Estos materiales son de gran interés debido a su elevada área superficial, estabilidad térmica, inercia química y biocompatibilidad. Los materiales porosos de carbono con estructura regular del tipo CMK se obtienen normalmente por la denominada síntesis de replicación (o nanomoldeado), que es un método de preparación por duplicado inverso de nanoestructuras silíceas. Los CMK producidos en el interior de los canales de silicatos mesoestructurados empleados como verdaderos “nanoreactores”, tienen superficies específicas de 1000 a 2000 m² / g y volúmenes de poro de 0,5 a 1 ml / g.

Se han realizado numerosos trabajos para sintetizar de forma directa los carbones mesoporosos ordenados (OMC). Además, la incorporación de iones de metales de transición en la estructura de los tamices moleculares es un método usualmente utilizado para introducir sitios catalíticos en diferentes materiales mesoporosos. Además, encontramos que la incorporación de Ti, en fase anatase en la red de un carbón mesoporoso del tipo CMK-3 aumentó la capacidad de hidrógeno de 2,2% en peso (11 mmol / g) a 2,6% en peso % (13 mmol / g) a 77 K y 10 bar [3].

En este trabajo desarrollamos un novedoso método de síntesis directa de una CMK-3 modificada durante el proceso de síntesis con óxidos de circonio. Esta investigación incluye la síntesis en un solo paso de un carbon mesoporoso nanoestructurado, modificado con óxido de circonio, la caracterización de este nanomaterial por XRD, adsorción de N₂, XPS, UV-Vis, TEM y el estudio de la mejora en la adsorción de hidrógeno.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de Zr-CMK-3

Con este nuevo método de síntesis nuestro objetivo es evitar el uso de una plantilla inorgánica sílicea del tipo SBA-15, con lo cual conlleva a un camino más corto y económico para obtener el carbón mesoporoso, y al mismo tiempo incorporar en la red átomos de Circonio. La fuente de Silicio (Tetraetilortosilicato, TEOS 99% Sigma-Aldrich) se incorpora junto con los otros componentes de la síntesis durante un único paso de síntesis. Se utilizó Sacarosa (C₁₂H₂₂O₁₁) como fuente de carbono y Oxiclورو de Circonio (Cl₂OZr x H₂O) como fuente de Circonio. La polimerización sol-gel de la sílice en presencia del surfactante Pluronic P123 y sacarosa da lugar a un composite de sílice/P123/sacarosa que se trata con ácido sulfúrico y luego se carboniza. Por último, la eliminación de la plantilla de sílice da lugar a un material mesoporoso ordenado de carbón. El material obtenido se denomina Zr-CMK-3 con 7% P/P de Circonio (ICP).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1a se muestran las isotermas de adsorción – desorción de N₂ a 77 K, y la Tabla 1 muestra las propiedades texturales determinadas a partir del análisis de fisisorción de nitrógeno. En la Figura 1b se muestra las distribuciones de tamaño de poro, que presenta un pico agudo, lo que indica un arreglo regular de poros. El material mesoporoso de carbono

modificado con Circonio, presenta una elevada área superficial de 820 m²/g y un diámetro de poro de 6,5 nm

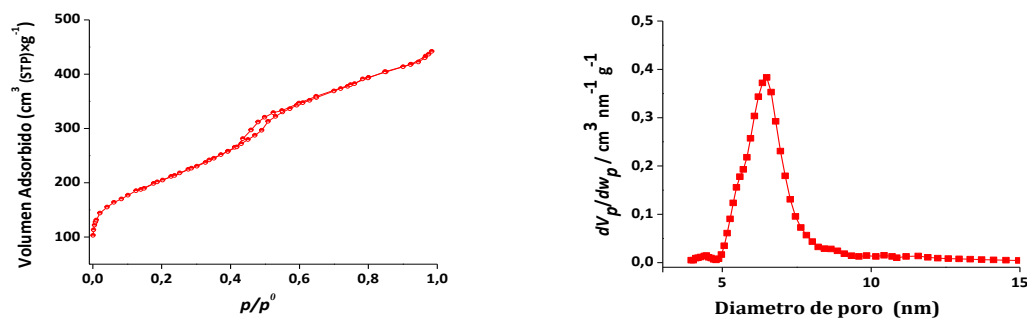


Figura 1. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ y Distribución de Diámetro de poro.

Tabla 1. Propiedades Texturales

Material	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{μP} (cm ³ g ⁻¹)	V _{TP} (cm ³ g ⁻¹)	W _p (nm)
Zr-CMK-3	820	0,13	0,8	6,5

VTP: Volumen Total de Poro; S_{BET}: BET Área Superficial; WP: Diámetro de Poro

TEM

Las imágenes TEM (figura 2) indican claramente visible los arreglos de poros ordenados de este novedoso material CMK-3 modificado con Circonio. El tamaño de poro se encuentra en el rango de los 6-7 nm de acuerdo con los tamaños promedio de poro calculados por el modelo QSDFT (Tabla 1).

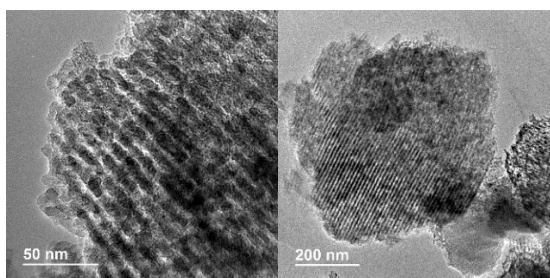


Figura 2. Imágenes TEM

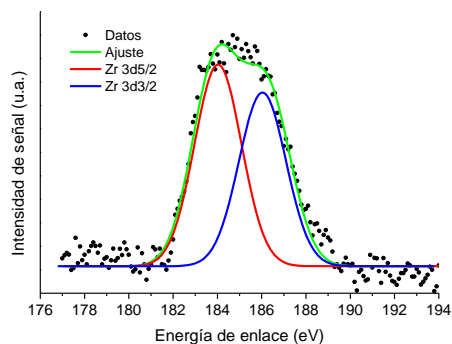


Figura 3. XPS del circonio 3d5/2 y Zr 3d3/2 para la muestra de Zr-CMK-3

Análisis XPS

El espectro XPS para la muestra de CMK-3 modificada con circonio se muestran en la figura 3. Según la literatura, las energías de enlace de Zr 3d_{5/2} y Zr 3d_{3/2} para ZrO₂ puro son alrededor de 182,4 eV y 185,3 eV [4]. Para el óxido metálico estos valores son de 184 y 186 eV. El cambio a una mayor energía de enlace de las bandas en los materiales mesoporosos de carbono podría deberse a la interacción con la matriz carbonosa [5]. L. Armelao y col. observaron corrimientos a energías de enlace más altas del pico de Zr 3d para para las especies de óxido de circonio altamente dispersas en comparación con el ZrO₂ en polvo. [5].

Estudios de almacenamiento de hidrógeno en Zr-CMK-3

Como puede verse el comportamiento de almacenamiento de hidrógeno en Zr-CMK-3 es totalmente reversible. Los datos experimentales de adsorción – desorción de hidrógeno se ajustaron a la isothermas de Freundlich. El ajuste se llevó a cabo por mínimos cuadrados minimizando la función objetivo por el método de Levenberg-Marquard, obteniendo un coeficiente de determinación R²=0,98 (figura 4).

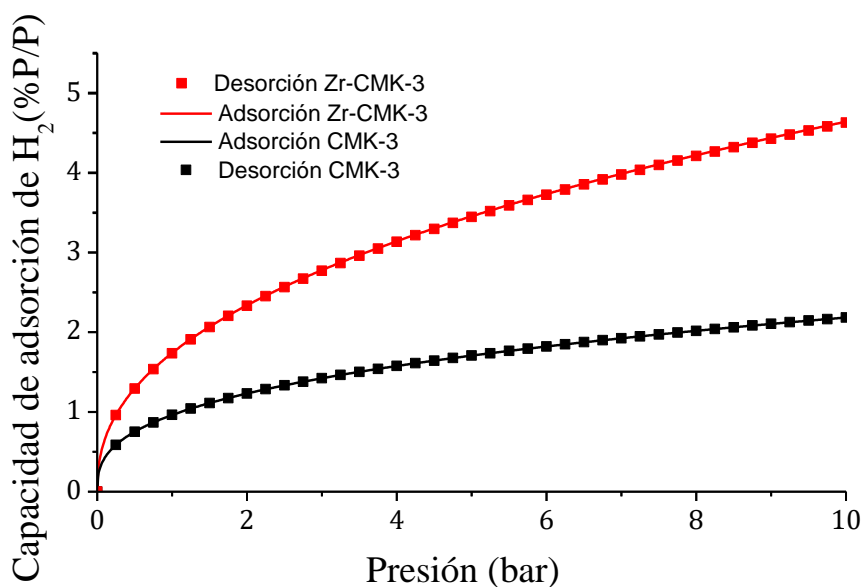


Figura 4. Isothermas de adsorción-desorción de hidrógeno a 77K y hasta 10 bar.

En el carbon CMK-3, existiría un “spillover” de las moléculas de hidrógeno en los nano / microporos CMK-3 como en los carbonos activados [6].

En el caso del CMK-3 con Zr^{+4} la primera capa de moléculas de hidrógeno puede reaccionar con el catión metálico a través de un complejo de dihidrógeno (interacción de Kubas) [7].

La segunda capa de moléculas de hidrógeno adsorbidas en torno a los clusters de óxido metálico se debe a interacciones tipo dipolares, esto es debido a que la partícula metálica induce fuerzas dipolares en la molécula de hidrógeno. Las otras capas podrían interaccionar también por fuerzas dipolares, sin embargo, la fuerza de interacción disminuye a medida que aumenta la distancia a la superficie.

Las capas superiores podrían interactuar con el catión metálico por enlace inducido por dipolo; sin embargo, la fuerza de interacción disminuye cuando aumenta la distancia a la superficie. Hay que tener en cuenta que el soporte CMK-3 ayuda a la dispersión de las partículas de Zr^{+4} con lo cual se obtiene una alta área activa capaz de adsorber moléculas de hidrógeno.

Referencias

- [1] M. Jurczyk, A. Kumar, S. Srinivasan, E. Stefanakos, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1010.
- [2] H. Yang, D. Zhao; *Mater. Chem.* 15 (2005) 1217.
- [3] J.M. Juárez, B.C. Ledesma, M. Gómez Costa, A.R. Beltramone, O.A. Anunziata, *Microporous and Mesoporous Mat.* 254 (2017) 146.
- [4] A. Ramanathan, M.C. Castro-Villalobos, C. Kwakernaak, S. Telalovic, U. Hanefeld, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 961.
- [5] L. Armelao, C. Eisenmenger-Sittner, M. Groenewolt, S. Gross, C. Sada, U. Schubert, et al. *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1838.
- [6] M.B. Gómez Costa, J.M. Juárez, G. Pecchi, O.A. Anunziata, *Bull. Mater. Sci.* 40 (2017) 271.
- [7] Y. Takasu, R. Unwin, B. Tesche, A.M. Bradshaw, M. Grunze *Surf. Sci.* 77 (1978) 219.