

**SINTESIS DIRECTA DEL CARBON MESOPOROSO ORDENADO CMK-3
MODIFICADO CON CIRCONIO APLICADO EN ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA****Lisandro F. Venosta^a, Juliana M. Juárez^{a,*}, Oscar A. Anunziata^a, Marcos B. Gómez Costa^a**

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

E-mail: jjuarez@frc.utn.edu.ar

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, UV-Vis-DRS, 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.

Palabras clave: Circonio, CMK-3, Hidrógeno, Almacenamiento, Energía

Abstract

In this work, we report the synthesis and characterization of zirconium oxide supported in nanostructured carbon material (CMK-3) synthesized by a new direct synthesis technique. This material is promising in hydrogen adsorption and storage application for energy harvesting. The materials with zirconium oxide (Zr-CMK-3) were successfully synthesized and characterized by X-ray diffraction, textural properties, UV-Vis-DRS, X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy analyses. Zr-CMK-3 improved significantly the H₂ storage behavior (4.6 wt% at 77 K and 10 bar) compared with CMK-3. The material synthesized are promising in hydrogen uptake by weak link forces (physisorption). A mechanism of hydrogen adsorption was proposed and Zr⁺⁴ cation roll in hydrogen uptake was discussed.

Keywords: Zirconium, CMK-3, Hydrogen, Storage, Energy

Estamos dispuestos a someter el trabajo a *Catalysis Today*

1. 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. El hidrógeno tiene, actualmente, una atención considerable por su potencial uso como combustible limpio y otros usos industriales [1] y se ha demostrado que es posible hacer funcionar con éxito celdas de combustible y motores de combustión interna [2], por lo tanto, es una alternativa viable respecto de fuentes de energía no renovables como el petróleo. Fabricantes de automóviles tales como BMW, Daimler-Chrysler, General Motors, y Ford, demostraron con éxito el uso de hidrógeno como combustible para el funcionamiento de algunos prototipos de automóviles [3]. 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 [3]. Hay por lo menos tres tecnologías viables para el almacenamiento de hidrógeno para uso como combustible en los automóviles. Son la criogénica de hidrógeno líquido (LH_2), hidrógeno gaseoso comprimido (GH_2) y la de absorción como hidruros metálicos. Sin embargo, los tres presentan ventajas y desventajas [4]. En este sentido, considerando las alternativas disponibles, sus ventajas y desventajas, los nanomateriales y materiales nanoestructurados tienen características fisicoquímicas diversas, que varían en función de su tamaño y forma debido al efecto físico-cuántico y la gran área superficial que poseen. Sobre la base de estos hechos, los nanocomposites o nanomateriales híbridos, pueden ser utilizados con éxito para el almacenamiento de hidrógeno.

Los Carbones Mesoestructurados de Corea (Carbon mesostructured from Korea, CMK) son una familia de carbones mesoporosos ordenados (Ordered Mesoporous Carbon, OMC) [5]. Estos materiales son de gran interés debido a su elevada área superficial, estabilidad térmica, inercia química y biocompatibilidad. Estas características contribuyen a su alto rendimiento en diversas aplicaciones, tales como baterías [6], sensores [7], catalizadores [8] y la adsorción de diversas moléculas [9-12]. 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 m^2/g y volúmenes de poro de 0,5 a 1 ml/g . Los carbones del tipo CMK usualmente se obtienen a través del método con agente plantilla, que implica la introducción de precursores de carbono adecuados, en este caso sacarosa, en los poros ordenados del material mesoporoso en base a silicatos, en este caso SBA-15, seguido de carbonización y finalmente la eliminación térmica de los precursores carbonizados [13-15].

Se han realizado numerosos trabajos para sintetizar de forma directa los carbones mesoporosos ordenados (OMC). Liu et al. utilizó polímeros solubles como precursor orgánico, tetraetilortosilicato prehidrolizado como precursor inorgánico y un copolímero F127 como agente plantilla. Con este tipo de síntesis se obtuvieron OMC's con tamaños de poro de ≈ 6.7 nm y volúmenes de poro de ≈ 2.0 cm^3/g y elevada área superficial de hasta ≈ 2470 m^2/g [16]. La CMK-8 ha sido sintetizada usando Pluronic P123 como agente director de estructura, sacarosa como precursor de carbono y n-butanol en condiciones ácidas [17].

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. Para reacciones catalíticas, Gutierrez et al. [18] demostraron que la introducción de especies de Ti y Zr mejoran significativamente el rendimiento de NiMo en reacciones de HDS. 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 [19].

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 carbón mesoporoso nanoestructurado, modificado con óxido de circonio, la caracterización de este nanomaterial por XRD, adsorción de N_2 , XPS, UV-Vis, TEM y el estudio de la mejora en la adsorción de hidrógeno.

2. Experimental

2.1. Síntesis de Zr-CMK-3

Con este nuevo método de síntesis nuestro objetivo es evitar el uso de un plantilla inorgánico silíceo 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 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) como fuente de carbono y Oxiclورو de Circonio ($Cl_2OZr \times H_2O$) 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.

En una síntesis habitual, se disuelven 4 g de copolímero de bloque P123 y 1 g de sacarosa en 160 mL de HCl 2M en agitación vigorosa a 40 °C. Luego de 3 horas se añaden 9,2 mL de TEOS, transcurridos 15 minutos de agitación, también se añadió Oxiclورو de Circonio y se mantuvo en agitación otros 15 min. El gel obtenido se envejece en un recipiente de polipropileno herméticamente cerrado mediante tratamiento a 100 °C en condiciones estáticas durante 24 horas. El precipitado resultante se filtra, se lava con agua bidestilada y se seca a 50 °C dando lugar al composite sílice/P123/sacarosa.

En una segunda etapa, se mezcla 1 g de composite con una disolución de 1 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Aldrich 98%) en 10 mL de agua destilada. Tras agitación durante 16 horas a temperatura ambiente, la mezcla se trata a 160 °C durante 6 horas. Luego, se realiza un proceso térmico de carbonización a 900 °C durante 4 horas en atmosfera inerte de N_2 . Finalmente, para eliminar la sílice se realizan dos tratamientos en ácido fluorhídrico al 5% P/P. El material obtenido se denomina Zr-CMK-3 con 7% P/P de Circonio (ICP).

2.2. Caracterización

Las características estructurales del material carbonosos fueron obtenidas por difracción de rayos X. Los patrones XRD fueron obtenidos con un equipo Philips X'Pert PRO PANalytical diffractometer con radiación $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm). Las isotermas de adsorción-desorción de N_2

como así también las medidas de área superficial fueron obtenidas utilizando un equipo ASAP 2020, La distribución de tamaño de poros se obtuvo mediante el método QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory) utilizando el kernel slit-cylindrical pores, adsorption branch. Imágenes de microscopía de transmisión electrónica fueron obtenidas en un equipo TEM JEOL 2100F, operado a 200 kV. Los espectros de Raman se obtuvieron en un microscopio InVia Reflex Raman, mientras que las medidas de UV-Vis de reflectancia difusa se realizaron en un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 650. Para las medidas de adsorción de hidrógeno a 77 K se utilizó un equipo ASAP 2050.

3. Resultados y discusión

3.1. Estudios de XRD y propiedades texturales

Se realizaron estudios de difracción de rayos X a bajo ángulo del novedoso carbón mesoporoso modificado con Circonio para determinar el grado de orden estructural. La Figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X de bajo ángulo, que presenta un pico intenso a $2\theta \approx 0.9^\circ$ y otro pico $2\theta \approx 1.4^\circ$ que pueden indexarse como los planos de reflexión (1 0 0) y (1 1 0) respectivamente. Ambos picos de reflexión se pueden asociar con una estructura cristalográfica hexagonal del grupo $P6mm$. [10].

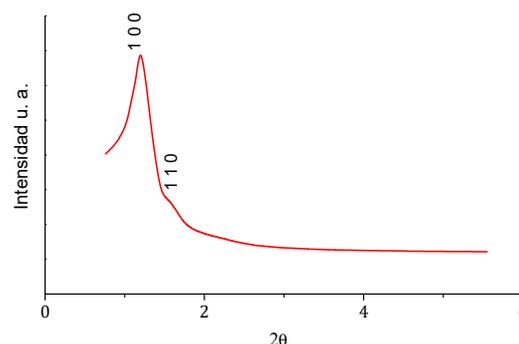


Figura 1. Difractograma de la muestra de Zr-CMK-3

En la Figura 2a se muestran las isotermas de adsorción – desorción de N_2 a 77 K, y la Tabla 1 muestra las propiedades texturales determinadas a partir del análisis de fisorción de nitrógeno. El novedoso material carbonoso modificado con Circonio exhibe isoterma tipo IV con bucles de histéresis tipo H2 típicos de los sólidos

mesoporosos (Clasificación IUPAC). La isoterma de adsorción exhibe una condensación capilar a presiones relativas entre 0,40 y 0,45, lo cual puede estar relacionado con el efecto del bloqueo de poros afectando la presión donde ocurre la evaporación/desorción del poro.

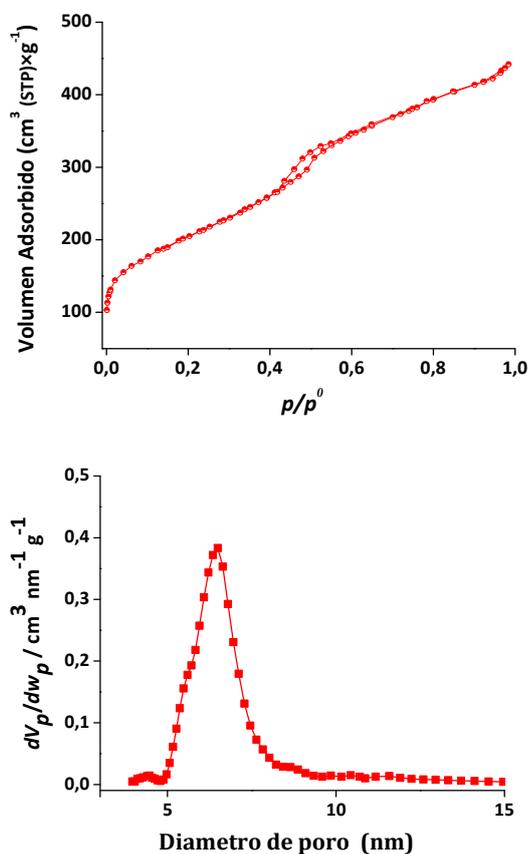


Figura 2. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ y Distribución de Diámetro de poro.

En la Figura 2b 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.

Tabla 1. Propiedades Texturales

Material	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{μP} (cm ³ g ⁻¹)	V _{TP} (cm ³ g ⁻¹)	Wp (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

3.2. TEM

Para obtener más información sobre la estructura y el tamaño de los poros, se realizaron estudios TEM (Figura 3). Las imágenes TEM 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).

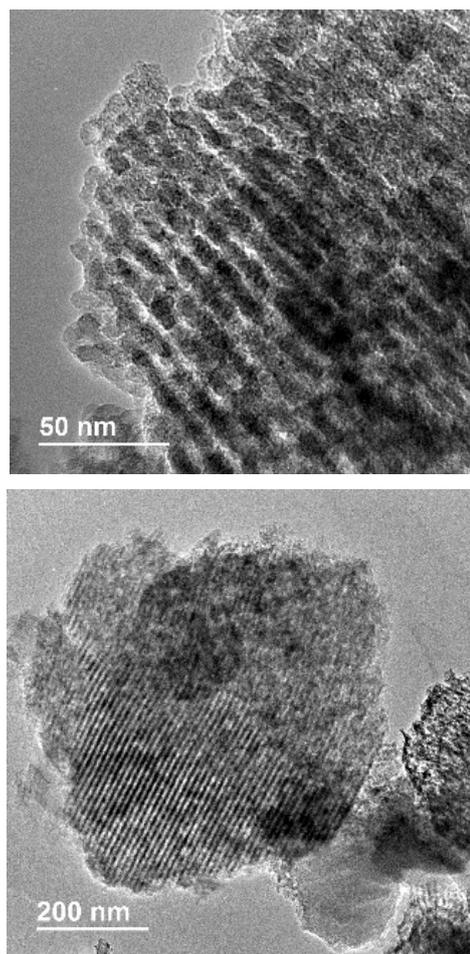


Figura 3. Imágenes TEM

3.3. UV-Visible

El espectro de UV-Vis de Reflectancia Difusa del carbón mesoporoso modificado con Zr se muestra en la Figura 4. Dicho espectro muestra diferentes bandas de absorción ubicadas a ~230 y 290 nm. La primera señal se ha atribuido a la presencia de ZrO₂, y podría ser causada por la transición de un band gap en cristales pequeños de ZrO₂ [20]. Por otro lado, las señales en 245–290 nm se han atribuido a especies Zr⁺⁴ multicoordinadas [21], que presentan diferentes coordinaciones y provienen de oligómeros, dímeros y trímeros de dióxido de Circonio.

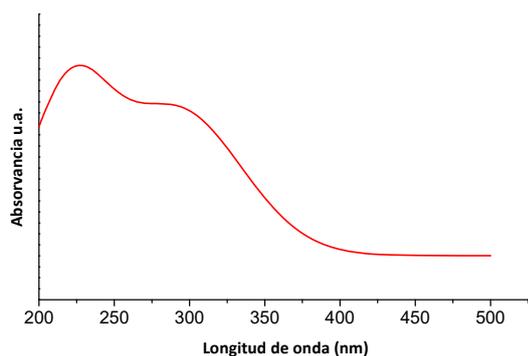


Figura 4. UV-Vis de Reflectancia Difusa

3.4. Análisis XPS

El espectro XPS para la muestra de CMK-3 modificada con circonio se muestran en la figura 5. El análisis XPS en la zona del circonio se realizó para poder determinar en qué estado se encuentra el catión metálico sobre la superficie de la matriz del CMK-3. Según la literatura, las energías de enlace de Zr 3d5/2 y Zr 3d3/2 para ZrO₂ puro son alrededor de 182,4 eV y 185,3 eV [22]. 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 [23]. L. Armelao y col. observaron corrimientos a energías de enlace más altas del pico de Zr 3d para las especies de óxido de circonio altamente dispersas en comparación con el ZrO₂ en polvo. [23].

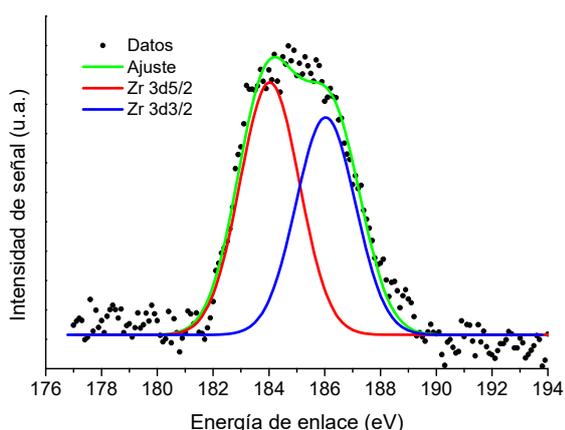


Figura 5. XPS del circonio 3d5/2 y Zr 3d3/2 para la muestra de Zr-CMK-3

3.5. 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 isoterma 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 $R^2=0,98$ (figura 6).

Cómo puede observarse del gráfico hay una adsorción de hidrógeno bastante mayor que sobre el soporte solo. Por lo tanto, la incorporación del metal en la muestra modificada con óxido de Zr⁺⁴ tiene un rol preponderante en la adsorción de hidrógeno potenciando la captación de moléculas de hidrógeno del CMK-3. El óxido de circonio aumentó la capacidad de adsorción de hidrógeno y la importancia radica en el catión de metal Zr⁺⁴ que es el componente principal que aumentó la capacidad de adsorción de estos materiales.

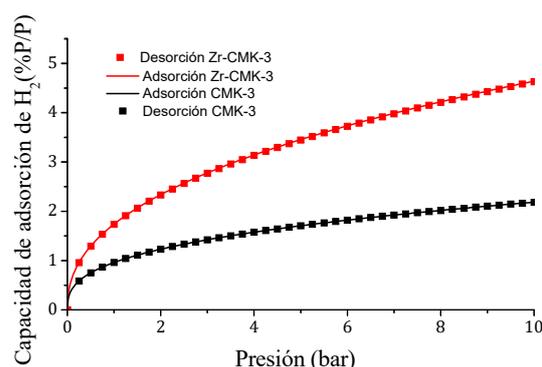


Figura 6. Isothermas de adsorción-desorción de hidrógeno a 77K y hasta 10 bar.

Cómo puede verse en la figura la adsorción de hidrógeno se produce por fuerzas débiles de adsorción por ello el proceso es completamente reversible. En general, los enlaces químicos "fuertes" están bien estudiados; sin embargo, el estudio de la química de las interacciones muy débiles es menos conocido.

El hidrógeno funciona como una base de Lewis débil donde se acepta la carga del adsorbente al orbital σ^* de la molécula de hidrógeno. Por otro lado, el H₂ es un ácido de Lewis débil que dona carga de su orbital σ . Una contribución significativa a la fisisorción de H₂ también puede mostrar fenómenos de polarización, produciendo momentos electrostáticos en la molécula de H₂ y permitiendo una interacción electrostática atractiva con el enlazador. Un momento dipolar o

cuadrupolar local fuerte puede atribuirse a un entorno de polarización de la molécula de H₂.

Cuando no hay metal (como CMK-3 puro) y no hay un grupo aceptor o donante en el enlazador, podría tener lugar una transferencia de carga débil y las fuerzas de dispersión serían los únicos eventos atractivos. En el carbon CMK-3, existiría un “spillover” de las moléculas de hidrógeno en los nano / microporos CMK-3 como en los carbonos activados [12].

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) [24].

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 interactuar también por fuerzas dipolares, sin embargo, la fuerza de interacción disminuye a medida que aumenta la distancia a la superficie.

La interacción de dipolo inducido en una segunda capa adsorbe más moléculas de hidrógeno debido a que la fuerte interacción de las partículas metálicas toma fuerzas inducidas por dipolos en las moléculas de hidrógeno. 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.

4. Conclusiones

Una conclusión importante de este trabajo se refiere al diseño del carbón mesoporoso ordenado obtenido por síntesis directa decorado con óxido de circonio.

Los materiales sintetizados son prometedores en la adsorción de hidrógeno por fuerzas de enlaces débiles (fisorción) totalmente reversible. La actividad de las muestras a la adsorción de moléculas de hidrógeno se atribuye a la dispersión mejorada del óxido de circonio, así como al uso adecuado del soporte, que probablemente puede dispersar el circonio en su gran superficie, permitiendo una gran dispersión del circonio.

El catión Zr⁺⁴ es una especie activa para absorber y almacenar hidrógeno mediante un proceso de fisorción y el soporte desempeña un papel

importante en la dispersión y el tamaño de las partículas metálicas.

Se propuso un mecanismo de almacenamiento de hidrógeno en la superficie activa de los clusters de ZrO₂. El procedimiento de esta adsorción todavía está bajo investigación y optimización. Suponiendo que no se producen interacciones orbitales fuertes entre el catión H₂ y el catión Zr⁺⁴, de modo que la fisorción es la interacción principal, la primera capa interactúa por el mecanismo de Kubas que tiene el potencial de lograr energías de interacción suficientemente fuertes para alcanzar el objetivo deseado. El comportamiento de almacenamiento de hidrógeno en Zr-CMK-3 se puede optimizar controlando el tamaño de las partículas metálicas, la dispersión y la naturaleza del soporte.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET, al FONCYT y a la UTN

6. Referencias

- [1] S. Cho, K. Choo, D. Kim, J. Kim, *Cat. Today* 120 (2007) 336.
- [2] C. White, R. Steeper, A. Lutz, *Int. J. Hydrogen Energy*, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1292.
- [3] M. Jurczyk, A. Kumar, S. Srinivasan, E. Stefanakos, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1010.
- [4] S.M. Aceves, G.D. Berry, J. Martinez-Frias, F. Espinosa-Loza, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 2274.
- [5] H. Yang, D. Zhao; *Mater. Chem.* 15 (2005) 1217.
- [6] Z.J. Li, G.D. Del Cul, W.F. Yan, C.D. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 12782.
- [7] K. Ariga, A. Vinu, Q.M. Ji, O. Ohmori, J.P. Hill, S. Acharya, J. Koike, S. Shiratori, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 7254.
- [8] B.C. Ledesma, J.M. Juárez, V.A. Valles, O.A. Anunziata, A.R. Beltramone, *Catal. Lett.* 147 (2017) 1029.
- [9] G.M. Walker, L.R. Weatherly, *Environ. Pollut.* 99 (1998) 133.
- [10] J.M. Juárez, M.B. Gómez Costa, O.A. Anunziata, *Int. J. Energy Res.* 39 (2015) 128.
- [11] J.M. Juárez, M.B. Gómez Costa, O.A. Anunziata, *Int. J. Energy Res.* 39 (2015) 941.
- [12] M.B. Gómez Costa, J.M. Juárez, G. Pecchi, O.A. Anunziata, *Bull. Mater. Sci.* 40 (2017) 271.

- [13] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun; *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7743.
- [14] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaronice, Z. Liu et al.; *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712.
- [15] S.H. Joo, S. Jun, R. Ryoo; *Microporous Mesoporous Mater.* 44–45 (2001) 153.
- [16] R. Liu, Y. Shi, Y. Wan, Y. Meng, F. Zhang, D. Gu, Z. Chen, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 128(35) (2006) 11652.
- [17] A. Prabhu, A. Al Shoaibi, C. Srinivasakannan, *Mater. Lett.* 136 (2014) 81.
- [18] O. Gutierrez, G. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova, *Catal. Today* 116 (2006) 485.
- [19] J.M. Juarez, B.C. Ledesma, M. Gómez Costa, A.R. Beltramone, O.A. Anunziata, *Microporous and Mesoporous Mat.* 254 (2017) 146.
- [20] S.-Y. Chen, J.-F. Lee, S. Cheng, *J. Catal.* 270 (2010) 196.
- [21] Y. Du, S. Liu, Y. Zhang, F. Nawaz, Y. Ji, F.-S. Xiao *Micropor. Mesopor. Mater.* 121 (2009) 185.
- [22] A. Ramanathan, M.C. Castro-Villalobos, C. Kwakernaak, S. Telalovic, U. Hanefeld, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 961.
- [23] L. Armelao, C. Eisenmenger-Sittner, M. Groenewolt, S. Gross, C. Sada, U. Schubert, et al. *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1838.
- [24] Y. Takasu, R. Unwin, B. Tesche, A.M. Bradshaw, M. Grunze *Surf. Sci.* 77 (1978) 219.