



II CAIM 2010
Segundo Congreso Argentino
de Ingeniería Mecánica
San Juan - Noviembre 2010

CARACTERIZACION DEL CARBON VITREO NANOESTRUCTURADO CON ESTRUCTURAS JERÁRQUICAS

J. M. Balach,¹ N. G. Cotella,^{*2} M. M. Bruno,³ H. R. Corti,⁴ M. C. Miras,⁵ C. A. Barbero.⁶

^{1,3,4,5,6} *Programa de Materiales Avanzados, Universidad Nacional de Río Cuarto,
5800 Río Cuarto, Córdoba, Argentina.*

E-mail: ncotella@ing.unrc.edu.ar

²*Departamento de Física de la Materia Condensada, Comisión Nacional de Energía Atómica
1650 General Paz 1499, San Martín, Buenos Aires.*

RESUMEN

En los electrodos de carbón nanoporoso es importante la presencia conjunta de macroporos y nanoporos. Los macroporos aseguran el rápido acceso y el flujo constante del electrolito al interior del electrodo y por ende a los nanoporos presentes en el material. Los nanoporos son los encargados de proveer un electrodo de elevada área superficial para la formación de la doble capa eléctrica [1].

Para satisfacer lo expuesto se fabricaron estructuras jerárquicas basadas en carbono poroso, por medios que incluyen molienda y cribado de carbón poroso monolítico, síntesis por microemulsión inversa de microesferas porosas y fabricación de carbón nanoestructurado macroporoso usando técnicas de modelo perdido.

La resina precursora del carbón nanoestructurado es obtenida mediante la polimerización de resorcinol con formaldehído en medio básico, empleando un agente formador de poros. Las resinas son posteriormente secadas y carbonizadas en atmósfera inerte para dar lugar a los carbones porosos nanoestructurados [2]. Posteriormente se procedió a la caracterización por microscopía óptica y de barrido electrónico, difracción de rayos X e isothermas de adsorción de nitrógeno. Las prestaciones electroquímicas se determinaron por voltametrías cíclicas [3].

Podemos concluir que de los procesos de fabricación el proceso de molienda y cribado produce micropartículas con acceso completo a los nanoporos. Con los procesos de microemulsión inversa es posible preparar microesferas de carbón nanoestructurado, estas presentan un menor acceso a los nanoporos debido al colapso de la porosidad superficial. Sin embargo el acceso puede mejorarse por impregnación forzada del electrolito usando vacío. Las micropartículas pueden ser ensambladas bidimensionalmente sobre superficies, creando estructuras que contienen macro, meso y microporos.

De igual manera fue posible combinar macroporos con meso y microporos usando el proceso de modelo perdido. Para ello se prepara la resina monolítica en presencia de esferas micrométricas de polímeros lineales (polivinilalcohol, poliestireno) o de fibras de polipropileno que actúan como moldes. Durante la pirolisis, la resina se convierte en carbón meso/microporoso mientras el molde se descompone en volátiles creando los macroporos.

Palabras claves: carbón nanoestructurado, estructura jerárquica, multicapas autoensambladas.

1 – INTRODUCCIÓN.

Los carbones vítreos altamente porosos se obtienen por pirolisis de resinas fenólicas porosas. Estas resinas son factibles de ser obtenidas mediante policondensación de resorcinol con formaldehído en medio acuoso, utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como nanomolde (template). [2]]. Las resinas porosas obtenidas poseen una gran área superficial ($> 500 \text{ m}^2/\text{g}$), con secado convencional (no supercrítico).

Las resinas pueden ser pirolizadas para formar carbones vítreos nanoestructurados con una gran área superficial. Siendo polímeros termoformados, es posible crear estructuras de tamaño micrométrico o milimétrico usando moldes micro/macros cópicos.

El carbón vítreo poroso obtenido preserva las propiedades del carbón, (buena conductividad eléctrica, alta resistencia a la corrosión y estabilidad térmica, entre otras). Esto hace a este material de gran utilidad en aplicaciones donde se requiere una extensa superficie de interfase electrodo/electrolito [1]. Por ejemplo los supercapacitores electroquímicos (SE) para almacenamiento de energía. Los SE se pueden dividir en dos categorías: capacitores de doble capa eléctrica (EDLC) o pseudocapacitores redox. Los EDLCs se basan en la acumulación de carga en la doble capa eléctrica sin reacciones faradaicas. Sin embargo, el carbón monolítico poroso presenta una lenta respuesta debido a la difícil accesibilidad al interior del material por parte del electrolito. A fin de subsanar este inconveniente, se construyen estructuras jerárquicas de tamaño poros, las que adiciona a la nanoporosidad, macroporosidad. Una forma de obtenerla es usando micropartículas de carbón mesoporo (mPCm) que estén eléctricamente conectadas entre si, pero que sean permeables al electrolito. La formación de multicapas autoensambladas electrostáticamente (ESAMU) fue propuesto por Decher en 1991 [4]. La amplia difusión de este método se debe a la facilidad de construir capas funcionales ordenadas en el espacio de macromoléculas o nanopartículas. Por otra parte, es posible construir macroporos en el material monolítico por una técnica de modelo perdido [5], en la cual una micropartícula polimérica es embebida en la resina. Durante la carbonización, la micropartícula se descompone dejando lugares vacíos con la forma inicial. En otras aplicaciones de los carbones porosos (descontaminación, desionización, supercapacitores, celdas de combustible) se requiere de su interacción con un medio líquido o gaseoso, aquí el control de la dimensión suprananométrica influirá en las propiedades del material.

2. FABRICACION DEL CARBON POROSO.

2.1 Obtención del Carbono monolítico.

2.1.1- Síntesis y carbonización del polímero precursor.

Se realizó la síntesis del polímero precursor de carbón poroso con resorcinol formaldehído (RF) al 37 %, utilizando carbonato de sodio, como catalizador, (0,4M). Como agente formador de nanoporos se utilizó bromuro de cetiltrimetilamonio, (CTAB) [6].

2.1.2 Modelo perdido.

Para nanoestructurar la resina previamente preparada se utilizaron como modelo perdido fibras y microesferas poliméricas. En el primer caso la mezcla homogénea de polimerización se agregó tela de polipropileno. La combinación del agente formador de nanoporos y las fibras y/o microesferas de distintos tamaños proveen el carbón una elevada área superficial y una macroporosidad interconectada que permite el acceso del electrolito a los nanoporos internos.

2.1.2 Micropartículas por molienda y cribado (MC).

Se fabricaron láminas monolíticas sin macroporos por polimerización de resinas precursoras a 70 °C. Estas fueron molidas (molino de palas de 8000 rpm) y cribadas (malla de acero inoxidable de 600 mesh) para obtener las micropartículas molidas (mPC-MC).

2.1.3 Micropartículas por emulsión inversa (EI).

Las resinas obtenidas mediante la polimerización de resorcinol con formaldehído en medio básico acuoso, utilizando carbonato de sodio como catalizador y CTAB como agente formador de poros, fueron colocadas en recipientes cerrado en saturación de agua a 70 °C durante 24 hs. Idéntica solución de resina fue dispersada en una solución micelar de SPAN80 en ciclohexano formando una emulsión inversa. La emulsión fue agitada durante 24 hs a una temperatura de 50 °C, obteniéndose micropartículas de resina. Ambas resinas secas fueron carbonizadas en atmósfera inerte, obteniéndose microesferas (mPC-EI)

2.1.4 Autoensamblado Capa-Por-Capa.

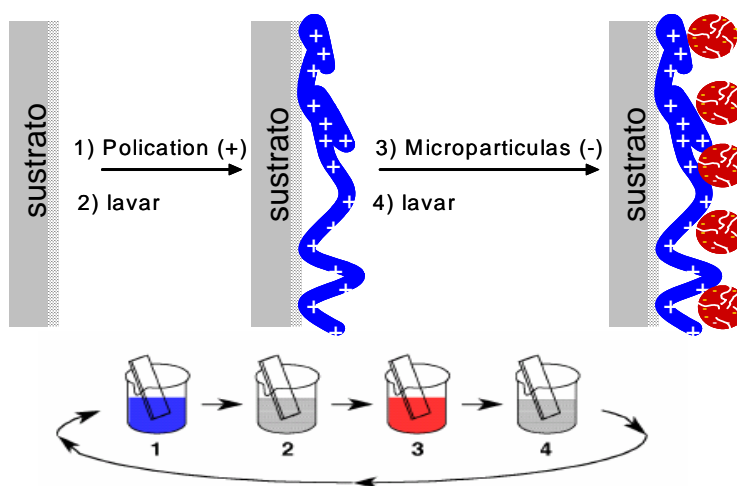


Figura 1. Descripción de los pasos necesarios para el autoensamblado.

Se utilizó el método capa-por-capa (“layer-by-layer (LbL)”) para la fabricación de multicapas, usando capas de PDAMAC (polimerización que no presenta conductividad electrónica) y de mPC. Para ello se realizaron inmersiones sucesivas según se muestra en la figura 1, en solución de PDAMAC (1 %) y suspensión de mPC.

2.2 Secado y Carbonización.

Las resinas RF fueron secadas lentamente en estufa hasta los 130 °C y posteriormente carbonizadas hasta una temperatura de 800 °C en atmósfera inerte (Ar), con una velocidad de calentamiento de 40 °C/h [7]. En el proceso de carbonización, tanto las fibras como el poliestireno agregado se descomponen, dejando el lugar que antes ocupaban libre, lo que produce una importante porosidad interconectada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Caracterización de los Carbones Nanoestructurados Obtenidos.

3.1.1 Caracterización por medio de microscopías.

Para determinar la estructura de los materiales se realizaron microscopías óptica y de barrido electrónico (SEM). En la figura 2 se observa el carbón poroso nanoestructurado obtenido con orientación de fibras bidi-reccional. Es posible obtener carbones con fibras orientadas en diferentes direcciones, produciendo carbones monolíticos con macroporosidad anisotrópica.

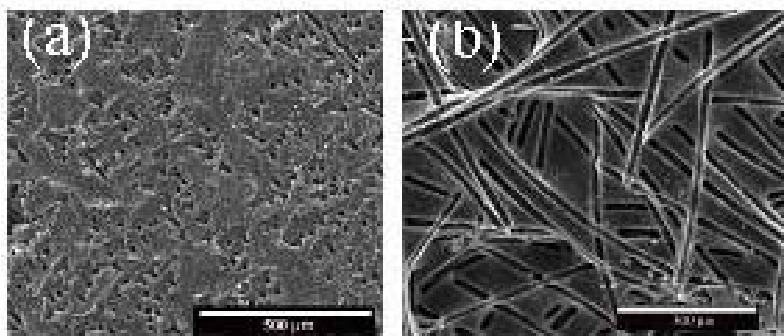


Figura 2. Microscopía de barrido: (a) vista superior.

(b) vista lateral de muestras con conductos capilares obtenidos después de la carbonización de las fibras.

En la figura 3, podemos observar las muestras obtenidas mediante el agregado a la mezcla de polimerización de microesferas (50-80 µm) de poli(vinilalcohol) / poli(vinilacetato). La hidroflicidad del PVA ayuda el mojado por la solución de polimerización. La pieza de resina RF se seco por tres días en aire. De esta manera se obtienen piezas monolíticas con las microesferas en la resina. La carbonización forma la pieza de carbono poroso monolítico, en la cual las microesferas se han descompuesto dejando cavidades esféricas interconectadas como se observa en la figura 3b.

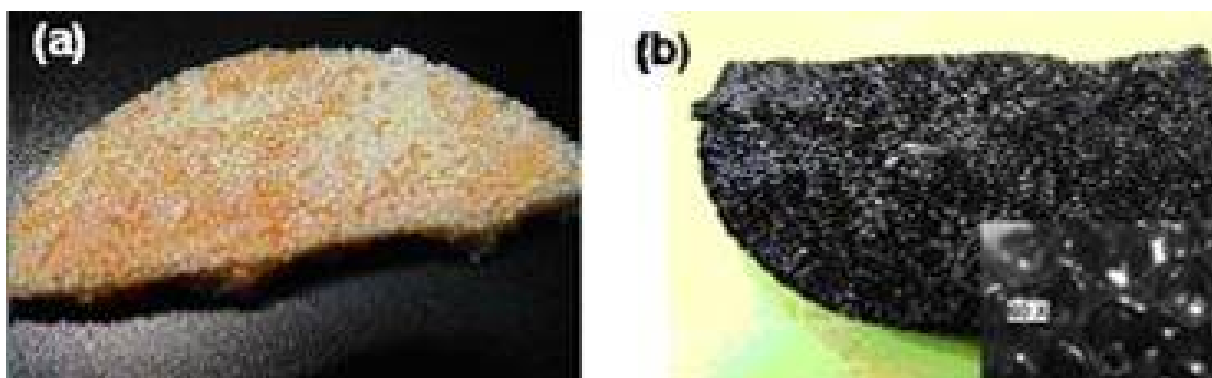


Figura 3. Micrografías ópticas de (a) resina RF con microesferas de PVA ocluidas.

(b) ópalo inverso de carbón resultante de la pirolisis.

En la figura 4 a) se observan las micropartículas obtenidas por molienda y cribado según lo propuesto en el punto 2.1.2

En la figura 4 b) se observa el carbón obtenido por emulsión inversa (EI), (punto 2.1.3) obtenidas mediante la polimerización de resorcinol con formaldehído y dispersada en una solución micelar de SPAN80 en ciclohexano formando una emulsión inversa.

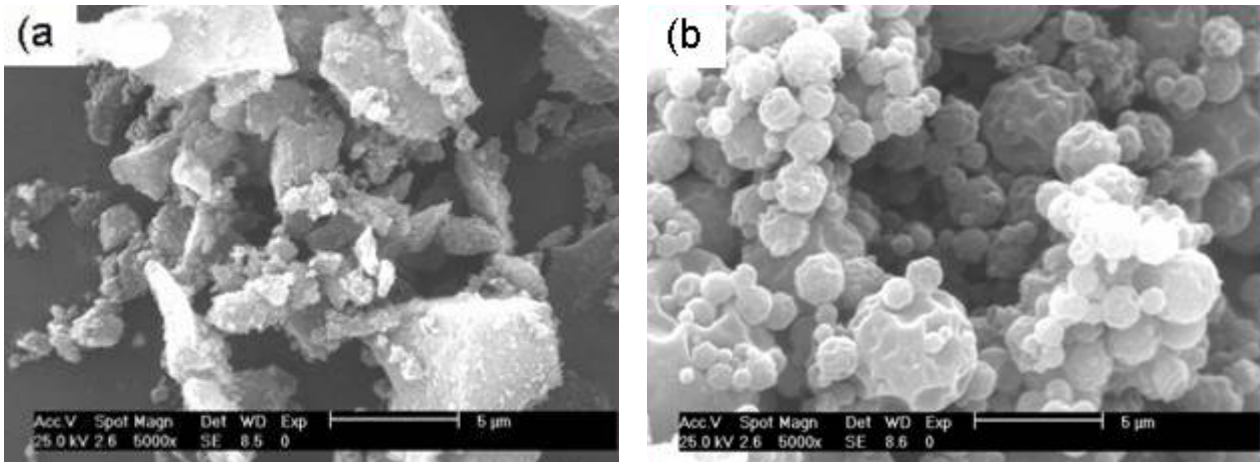


Figura 4. SEM de (a) mpc-m (molidas y cribadas), (b) mpc-ei (emulsión inversa)

3.1.2 Determinación de la superficie específica.

Para determinar la superficie específica y la distribución de tamaño de poros se realizó sobre las muestras un ensayo de adsorción de nitrógeno a 77 K.

Utilizando técnicas de adsorción de nitrógeno (BET) se determinó el área accesible. los materiales fabricados presentan nanoporosidad, con áreas superficiales mayores a 500 m²/g, con poros en la región de los mesoporos (Figura 5) Utilizando la ecuación de Kelvin fue posible obtener la distribución del volumen de poros en función del tamaño de los mismos. Figura 6 b.

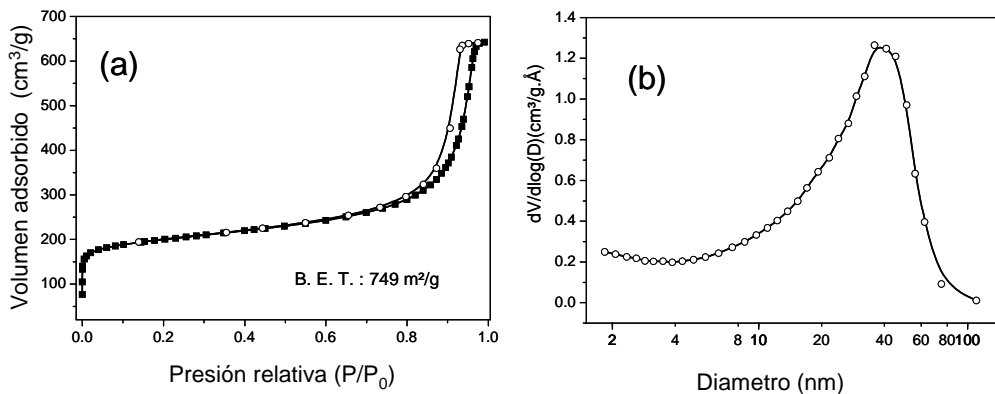


Figura 5. (a) Isotherma de adsorción de N₂ en el carbón nanoporoso con fibras.
(b) distribución de tamaño de poros del carbón.

3.1.3 Determinación de la permeabilidad intrínseca.

La permeabilidad intrínseca (k) del carbón macroestructurado con fibras fue calculado con la ley de Darcy, [8] para percolación a través de medios porosos (1):

$$J = -\frac{k}{\eta} \frac{dp}{dx} \quad (1)$$

Donde η es la viscosidad del fluido y dp es la diferencial de presión. Para agua, se obtuvo una $k = 1.84 \cdot 10^{-10}$ m² que, de acuerdo a la ecuación de Kozeny-Carman [9], representa una macroporosidad de ca. 50 %.

3.1.4 Determinaciones por voltametrías cíclicas.

Mediante este ensayo se determinó la corriente originada por una reacción de transferencia de electrones en la superficie de un electrodo en función del potencial aplicado al mismo. Para ello se aplicó un programa de potencial en función del tiempo y se observó el gráfico corriente – potencial ó voltamperograma.

Mediante voltametrías cíclicas (VC) [3], se estudió la capacidad específica de los materiales y las respuestas redox de cuplas solubles sobre las multicapas autoensambladas. Con el mismo método se estudio la adsorción de quinonas sobre los carbonos.

Los materiales carbonosos ensayados muestran respuestas voltamétricas capacitivas, según la Figura 6, por estos valores obtenidos permiten sugerir su aplicación en supercapacitores [10].

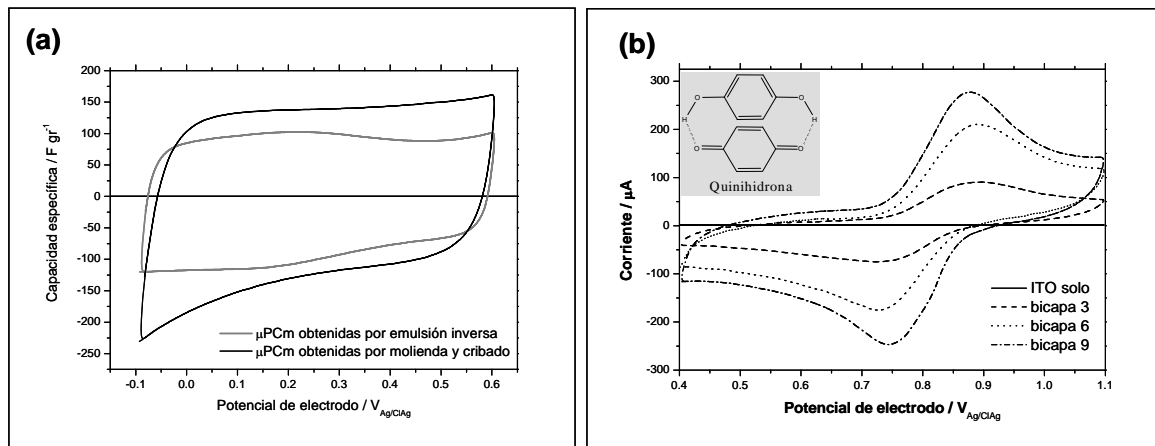


Figura 6. Voltagramas Cíclicos de películas de mPCm obtenidas a partir de molienda y cribado (mPCm-MC, línea negra) o emulsión inversa (mPCm-EI, línea gris);

Otra prueba del comportamiento jerárquico se observa en la respuesta voltamétrica frente a una cupla soluble (ion ferrocianuro). En la Figura 7.a se observan dos picos, uno atribuido a la reacción dentro de los poros y otra fuera de los poros. Este modelo ajusta adecuadamente con la respuesta a la velocidad de barrido según se observa en la figura 7.b.

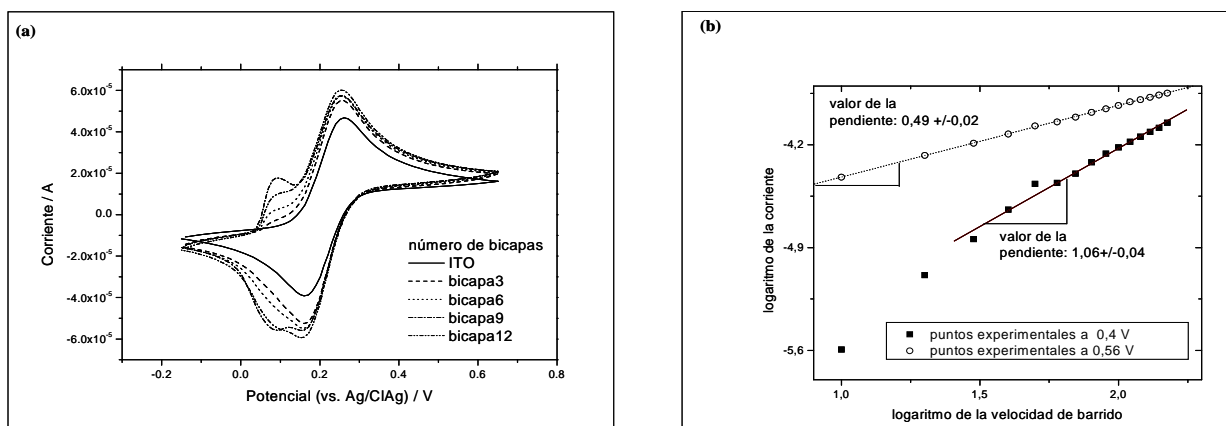


Figura 7. (a) voltagramas cíclicos de PDAMAC/mPC en ferrocianuro de potasio (10 mm). (b) Corriente de pico (i_p) vs velocidad de barrido (v). Electrolito = 1 M KCl. electrodo de referencia: Ag/ClAg, contra electrodo: platino, velocidad de barrido = 50 mV/s. autoensamblado dep. sobre electrodo de oxido de estaño-indio, (ITO).

4. CONCLUSIONES.

Se consiguieron fabricar carbones monolíticos macroporosos con estructuras de porosidad jerárquica, usando técnicas de modelo perdido con microfibras o microesferas poliméricas actuando como modelos.

Fue posible sintetizar micropartículas de carbón poroso (mPC) con una gran capacitancia específica usando diferentes métodos: i) molienda y cribado de carbón poroso monolítico o ii) síntesis de micropartículas de resina precursora por emulsión inversa.

Se construyeron multicapas autoensambladas usando mPCm las cuales presentan conectividad electrónica entre ellas y pueden ser usados en electrodos tridimensionales. Las mPC muestran una alta velocidad de respuesta y pueden ser usadas en supercapacitores EDLCs.

Los materiales capilares muestran una macroporosidad del 50 %, pudiendo usarse como sustratos para electrodos de celdas de combustible.

5. REFERENCIAS.

-
- [1] E. Frackowiak, F. Beguin. "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in Capacitors" Carbon, 2001, 39, 937.
- [2] M.M. Bruno, "Desarrollo de materiales nanoestructurados usando plantillas moleculares". Tesis doctoral, UNRC, Argentina, 2007.
- [3] P. Jiang, J.F. Bertone, V.L. Colvin, "A lost-wax approach to monodisperse colloids and their crystals," Science, 2001, 291, 453.
- [4] G. Decher, J-D. Hong, *Makromol. Chem Macromol Symp* 1991, 46, 321; G-Decher, J-D. Hong, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 1991, 95, 1430.
- [5] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*; John Wiley and Sons: New York, 1980; p 218, p410.
- [6] J.M. Balach, N.G. Cotella, M.M. Bruno, H.R. Corti, M.C. Miras, C.A. Barbero.. *Fabricación De Estructuras Jerárquicas Basadas En Carbon Nanoestructurado*. Congreso SAM/CONAMET 2009 Buenos Aires, 19 al 23 de Octubre de 2009.
- [7] Nelson G. Cotella, Mariano M. Bruno, Maria C. Miras, César A. Barbero. *Utilizacion Del Carbon Nanoestructurado Como Electrodo En Dispositivos Tecnológicos*. I. Primer Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica 2008 - Bahia Blanca Octubre 2008.
- [8] T. E. Faber, *Fluid Dynamics for Physicists*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [9] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 2004, 241, 15.
- [10] Kötze R., Carlen M. "Principles and applications of electrochemical capacitors" *Electrochimica Acta* 45, 2000, pp 2483–2498.

6. AGRADECIMIENTOS.

El presente trabajo fue financiado por FONCYT, CONICET, SECYT-UNRC y Agencia Cordoba Ciencia. M. Bruno y J. Balach agradecen a CONICET por becas de posdoctorado y posgrado, respectivamente. H. Corti y C.A. Barbero son investigadores de CONICET.