

## UTILIZACION DEL CARBON NANOESTRUCTURADO COMO ELECTRODOS EN DISPOSITIVOS TECNOLOGICOS

Nelson G. Cotella, Mariano M. Bruno<sup>1</sup>, Maria C. Miras<sup>2</sup>, César A. Barbero.<sup>3</sup>

*Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nacional 36 Km 601  
X5804ZAB Río Cuarto (Cba.) – Argentina  
ncotella@ing.unrc.edu.ar  
Facultad de Ingeniería.*

*(1,2,3) Programa de Materiales Avanzados, Facultad de Cs. Exactas Fco-Qcas. y Nat., UNRC*

### RESUMEN

El carbono vítreo adquirió en los últimos años especial interés en aplicaciones electroquímicas debido a que es un material resistente al ataque químico, eléctricamente conductor, de fácil procesabilidad y relativo bajo costo.

El carbono vítreo se obtiene a partir de la carbonización de un polímero orgánico precursor en atmósfera inerte. Este hecho nos permite controlar a escala nanométrica la estructura del carbono vítreo a partir de los métodos y condiciones utilizados en la preparación del polímero precursor. De esta manera es factible la obtención de electrodos de gran superficie específica para aplicación en: capacitores electroquímicos de doble capa, soporte de metales de transición aplicaciones catalíticas, almacenamiento de energía, celdas de combustibles, electrosorción, entre otras.

El presente trabajo presenta distintos métodos sencillos desarrollados en nuestro laboratorio para optimizar el proceso de fabricación y caracterizar los carbones porosos. De acuerdo al campo de aplicación propuesto, la fabricación de carbón mesoporoso se basa en el agregado de elementos formadores de mesoporos a un polímero precursor. Los métodos analizados consisten en el agregado de fibra celulósica dando lugar al carbono vítreo macroporoso o nanomoldes (por ej. surfactantes) para la obtención de carbones mesoporosos.

Para determinar la estructura del carbono vítreo obtenido se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM). Los carbones vítreos mesoporosos obtenidos se caracterizaron mediante isotermas de adsorción de nitrógeno, a fin de determinar el área específica y la distribución de tamaño de poro obtenida. Para determinar el área electroquímicamente accesible y la presencia de grupos superficiales del material obtenido se realizaron técnicas electroquímicas.

**Palabras Claves:** Carbón nanoestructurado, mesoporos, macroporos, electrodos.

## **1. INTRODUCCIÓN**

El desarrollo de electrodos en dispositivos tecnológicos, como ser celdas de combustible [1], [2] o capacitores electroquímicos de doble capa, entre otros, [3] esta fuertemente relacionado con la búsqueda de materiales que optimicen su funcionamiento, reduzcan su costo y sean capaces de proveer una gran durabilidad.

El carbón vítreo (CV) obtenido de la carbonización de polímeros precursores es un material muy utilizado en la fabricación de electrodos para dispositivos tecnológicos, esto se debe principalmente a su accesibilidad, fácil procesabilidad y bajo costo relativo, además de presentar un reducido impacto medioambiental. Es químicamente estable en distintas soluciones (desde fuertemente ácidas a básicas) y es capaz de mantener sus características en un amplio rango de temperaturas [4].

En el presente trabajo se discute la obtención y caracterización para su aplicación de dos tipos de carbones aptos para electrodos: los CV mesoporosos (CVMe) y los carbones vítreos macroporosos (CVM), que combinan macroporos con mesoporos. (Según IUPAC mesoporos son aquellos poros cuyos diámetros se encuentran comprendidos entre 2 nm y 50 nm y los macroporos poseen un diámetro de poro mayor a 50 nm).

El carbón vítreo macroporoso (CVM) presenta las siguientes propiedades que lo hacen apto para aplicaciones tecnológicas: estructura de CV de poro abierto, baja densidad, expansión térmica reducida, excelente resistencia a la corrosión, adecuada conductividad térmica y eléctrica, buena resistencia a elevadas temperaturas en ambientes no oxidantes. [5]. El CVM es un material apto para electrodos, particularmente donde es requerida una baja resistencia al flujo de líquidos y gases. Otras aplicaciones del CVM incluyen: el aislamiento de altas temperaturas, filtros, baterías de acumuladores, electrodos para capacitores, soportes para el crecimiento biológico, fabricación de semiconductores y controles acústicos [6],[7].

La importancia del tamaño del poro obtenido radica en su posibilidad de ser accedidos electroquímicamente por la solución. Los poros con tamaño mayor que 1,1 nm, puede ser accedidos en menos de 0,1 s, mientras que los poros con aproximadamente 0,6 nm sólo pueden accederse en aproximadamente 5 s. La diferencia es principalmente debida al cambio de la velocidad de difusión del electrolito en los poros de diferente tamaño y también debido a la interconexión de la red entre los poros grandes y pequeños. La combinación, en un mismo material; de mesoporos y macroporos provee interesantes características desde el punto de vista electroquímico debido a la mejora en la accesibilidad por el electrolito [8].

## **2. DESARROLLO**

### **2.1 Obtención del CVMe**

Existen distintos métodos de síntesis de polímeros precursores para obtener electrodos de carbono vítreo de gran área superficial. Unos de los métodos de fabricación mas conocidos es la obtención de aerogel de carbono [9], pero el uso de secado supercrítico incrementa conside-

rablemente los costos de producción. Bell et al [10] proponen la utilización de un surfactante como agente formador de poros de escala nanométrica. Este método resulta muy interesante para la fabricación de carbón mesoporoso, ya que evita la utilización del proceso de secado supercrítico y propone un método de bajo costo con la utilización del surfactante.

La obtención del CVMe, a partir del agregado de un agente formador de poros, consta de tres etapas: Síntesis, secado y carbonización de las resinas poliméricas.

1 - La síntesis de resinas se realizó por formación de resinas de resorcinol formaldehído [11]. En este punto del proceso se le agregó un agente formador de poros, ("template") consistente en un surfactante catiónico, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), el cual durante la carbonización produce la destrucción del entrecruzamiento de la resina polimérica, permitiendo la formación de estructuras globulares [12].

2 - Polimerización de la resina: se llevó a cabo elevando la temperatura para asegurar la evaporación del solvente y la polimerización de la resina. En este proceso culmina a los 130 °C.

3 - Carbonización: La carbonización por medio de la pirólisis del polímero obtenido en las etapas anteriores se produce al elevar la temperatura hasta 800 °C en un horno con atmósfera inerte (nitrógeno). El producto obtenido es un carbón vítreo poroso.

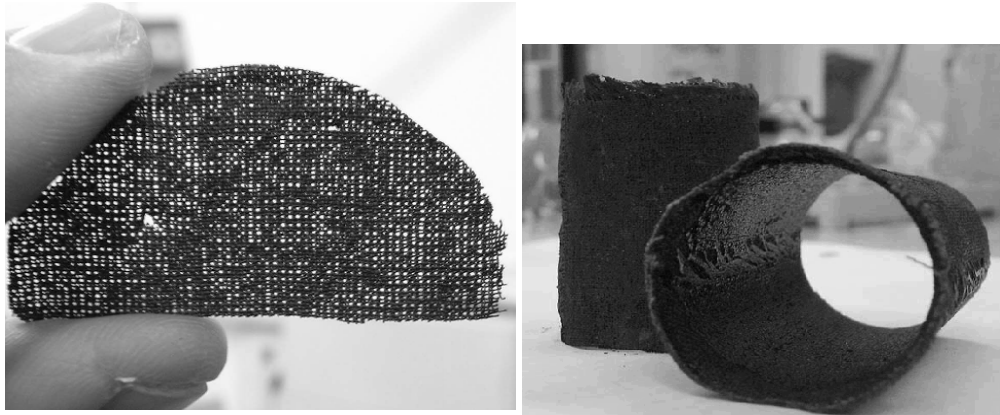
## **2.2 Obtención del carbón vítreo macroporoso**

Con el objetivo mejorar el acceso del electrolito al interior del CVM y permitir la circulación a través del electrodo se presentó la necesidad de combinar mesoporos con macroporos. Para ello se optó por fabricar el carbón embebido el polímero precursor en un material de soporte [13],[14],[15]. A partir del estudio de diferentes tipos de material soporte se obtuvieron adecuados resultados con el uso de una tela celulósica [16], el cual actúa como molde para la formación de macroporos y le confiere resistencia mecánica y mesoporosidad al CVM. La tela celulósica permite además dar forma geométrica a los electrodos obtenidos. Con este método de formación de macroporos es factible controlar las características finales del producto obtenido, a partir de la densidad de la trama de la tela, la cantidad de resina con la cual se impregna la misma y el número de capas de material soporte superpuestas.

La impregnación del material soporte celulósico se llevó a cabo con resina precursora de resorcinol-formol. De esta manera se obtuvo un sistema que combina mesoporos y macroporos sin necesidad el agregado de surfactantes. Los macroporos, en este caso, facilitan el acceso de las soluciones o electrolitos a los mesoporos [17].

Síntesis del CVM compuesto: La formación de CVM compuesto se realizó a partir de la impregnación del material soporte con resina fenol-formol. La siguiente etapa es el entrecruzado de la resina, la que se llevó a cabo por medio del calentamiento a 80 °C durante 3 días. La resina aumenta su viscosidad debido a la pérdida del solvente. Posteriormente a la carbonización, realizada a 800 °C en atmósfera inerte, se obtiene un carbón vítreo homogéneo que puede ser

conformado por corte, ya que la tela celulósica actúa como soporte, impidiendo la propagación de la fisura.



*Figura 1 - Carbón vítreo soportado sobre soporte celulósico, de distinta trama.*

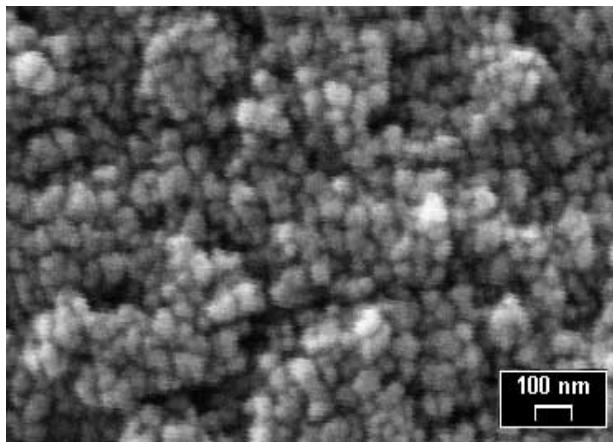
En la figura 1 se muestra una fotografía del carbón vítreo soportado sobre lienzo. Ya que el carbón obtenido ha copiado la trama de la tela, la elección de la densidad de la tela permite controlar el tamaño del macroporo.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSION**

#### **3.1 Caracterización de CVMe**

##### **3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

En la Figura 2 se muestra la microscopía de barrido electrónico (S.E.M.) del mesogel de carbón formado usando un agente surfactante (CTAB).



*Figura 2 - Microscopía electrónica de barrido de carbón vítreo mesoporoso (CVMe).*

La estructura globular obtenida durante la carbonización de las resinas fenólicas entre 450 y 750 °C, se produce por la destrucción del entrecruzamiento de la resina polimérica, formando así las estructuras globulares que se observan por SEM [18]. La agrupación de estas formas globulares forman los mesoporos en el carbón [19].

### 3.1.2 Caracterización Electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó por Voltametría cíclica [20] del material a fin de determinar el área electroquímicamente activa (accesible en solución) a partir del almacenamiento de carga por formación de doble capa eléctrica (EDLC). En la figura 3 se muestra el voltagrama del CVMe obtenido medido a una velocidad de barrido de 1 mV/s en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Los valores de corriente fueron divididos por la velocidad de barrido y la masa de carbón para obtener la capacitancia específica en función de los potenciales aplicados. El valor de capacitancia específica calculado [21] para el CVMe fue de ca. 190 F/g, valor que es mayor a los reportados para el aerogel de carbón, en el mismo medio [22].

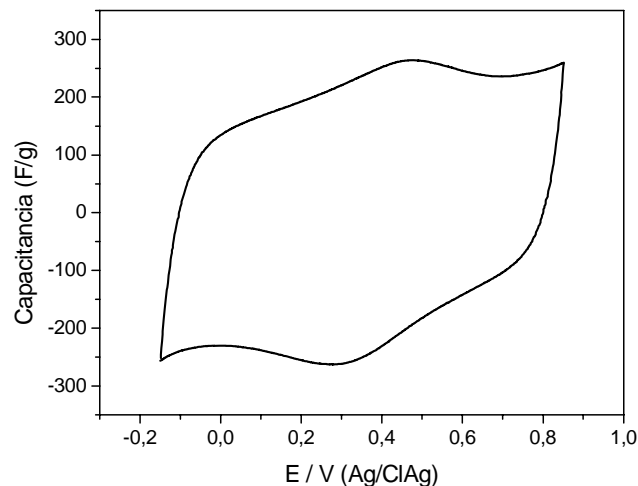


Figura 3 - Voltagrama del carbono vítreo mesoporoso, realizado en ácido sulfúrico 1 M, vel. 1 mV/s.

### 3.1.3 Área específica y tamaño de poro.

Se midió el área específica y el tamaño de poro producido por el surfactante. Estas medidas se realizaron sobre carbón mesoporoso obtenido a 800°C mediante la absorción de nitrógeno, obteniéndose una isoterma tipo II con un área BET específica de 584 (+ / -12) m<sup>2</sup> / g. La distribución del volumen de poros en función del tamaño de los mismos se obtuvo aplicando la ecuación de Kelvin. Los resultados arrojaron una distribución del tamaño de poro prácticamente monomodal, con un máximo alrededor de 34 nm, figura 4. Lo que nos indica una distribución del tamaño de poro muy estrecha. Esto es acorde con la generación de poros a partir del agregado de surfactante [9].

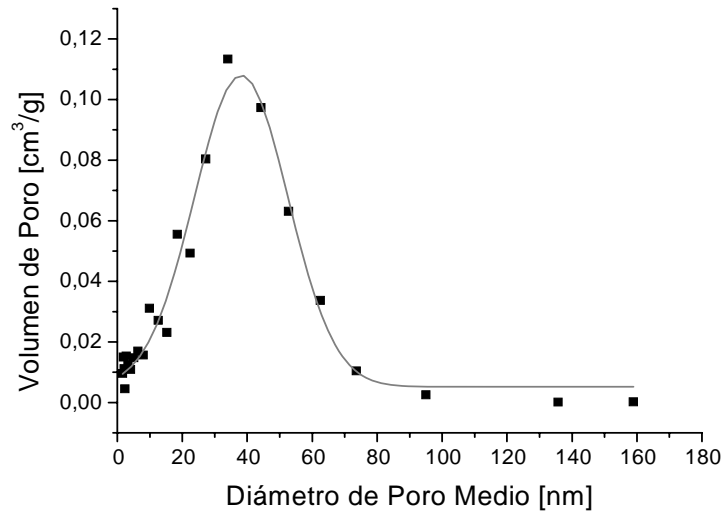


Figura 4 - Distribución del tamaño de poro.

### 3.2 Caracterización del CVM

#### 3.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Para analizar la estructura macroporosa del CVM nanoestructurado se realizaron microscopías SEM. En la figura 4 se observa que el CVM nanoestructurado presenta distintos tipos de macroporosidad: Una macroporosidad abierta e interconectada debida al tramado de la tela empleada, que permite el flujo del electrolito.

Otro tipo de porosidad presente es la formada por macroporos de menor tamaño en la matriz carbonosa que son generados por las fibras que forman los torzales de la tela utilizada y permite el rápido acceso del electrolito a los mesoporos del CV.

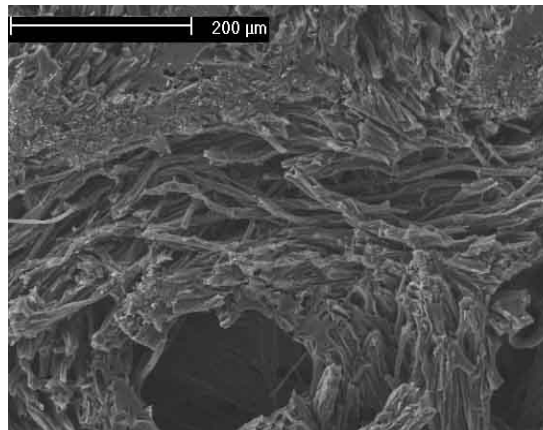


Figura 5 – Microscopía electrónica de barrido del CVM nanoestructurado

Se puede observar en la figura 5 que la estructura del CVM nanoestructurado es similar al material soporte.

### 3.2.2 Superficie específica y tamaño de poro.

Para determinar la superficie específica y la distribución de tamaño de poros se realizó sobre las muestras ensayos de adsorción de nitrógeno a 77 K. La superficie específica calculada según B.E.T es de 557 m<sup>2</sup>/g.

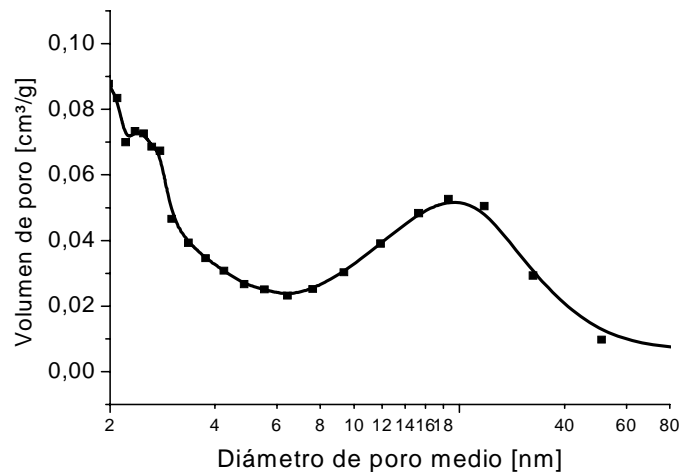


Figura 6 - Distribución del tamaño de poro para el CVM nanoestructurado.

La distribución de poro se calculó a partir del método B.J.H. [23]. En la figura 6 se observan dos picos, uno alrededor de los 2 nm de diámetro. Según IUPAC este tamaño de poro se encuentra en la transición de microporos a mesoporos. El segundo pico se evidencia a los 10 nm de diámetro, ubicándose dentro del rango de los mesoporos.

Estos resultados indican que el soporte celulósico actúa como agente de molde para la obtención de gran área superficial, realizando distintos tamaños de poros en el CVM nanoestructurado.

### 3.2.3 Caracterización Electroquímica: Voltametría cíclica

La voltametría cíclica se realizó en una ventana de potencial de -0,2 V a 0,8 V (vs. ECS) a velocidades de barrido de 1 mV/seg, en ácido sulfúrico 1M, cuyo resultado se muestra en la figura 7.

Para calcular la capacidad específica se procedió de igual manera en el caso del CVMe. En este caso, para CVM, la capacidad específica media obtenida fue de 120 F/g, obteniéndose una capacidad instantánea máxima de 160 F/g.

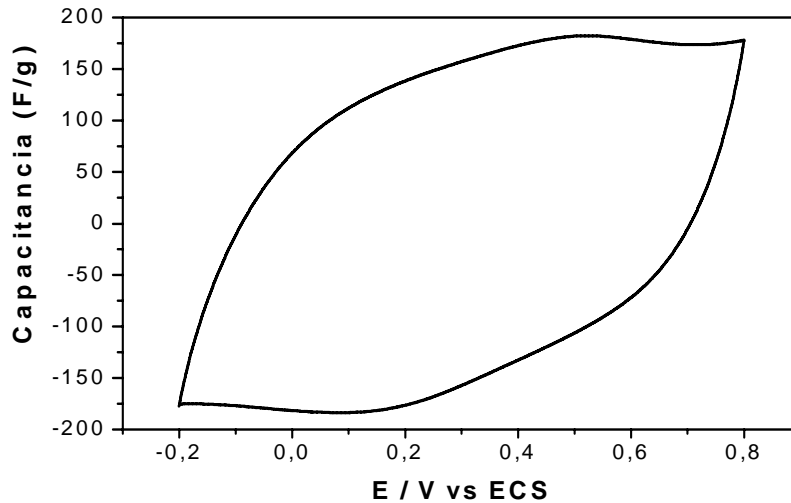


Figura 7 - Voltagrama del CVM en 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para 1 mV/seg.

#### 4. CONCLUSIONES.

Fue factible producir de manera sencilla, estudiar el mecanismo de fabricación y sus propiedades para la aplicación carbonos vítreos de elevada área superficial por dos técnicas distintas, Los CV mesoporosos y los CV macroporosos.

El agregado de surfactante para la generación de poros produce una distribución poro muy estrecha. La utilización de un soporte celulósico, por si mismo, permite obtener carbono vítreo con elevada área electroquímicamente accesible, haciendo innecesario el agregado de un agente formador de poros. Esto permite la fabricación de carbón vítreo poroso mediante un método simple, donde la fibra celulósica actúa como agente formador de macro y mesoporos.

La incorporación de macroporos en un mesogel de carbón, posibilita el flujo a través del material y mejora la respuesta electroquímica del mismo en función del movimiento de los iones desde la solución hacia la matriz porosa. Estos materiales compuestos abren las puertas hacia la fabricación de nuevos CVM, ya que se pueden moldear, controlando el espesor, la macroporosidad, la homogeneidad y la forma.

Los métodos de caracterización utilizados permiten determinar las propiedades relevantes de los materiales para su aplicación tecnológica. Los valores de capacitancia específica obtenidos (160 F/g) en los carbonos son comparables a las capacitancias obtenidas de materiales fabricados por vías más complejas.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

C.A.B. es Investigador Principal de CONICET. El proyecto es financiado por SECYT-UNRC, FONCYT y CONICET.

## 6. REFERENCIAS.

- [1] R. Kötz M. Carlen. Principles and Applications of Electrochemical Capacitors. *Electrochemical Acta*, **45**, 2483, 2000.
- [2] M.M. Bruno – N.G. Cotella – M.C. Miras –E. Pastor Tejera Utilización De Carbón Mesoporoso Como Soporte De Nanopartículas De Platino Para Electrocatálisis En Celdas De Combustible. Congreso SAM/CONAMET 2007. San Nicolás, 4 al 7 Septiembre de 2007.
- [3] M. Bruno, N. Cotella, M. Miras, C. Barbero “Carbones modificados para la formación de supercapacitores híbridos” *Anales del 1er Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales - Sociedad Argentina de Materiales– 2006*.
- [4] E. Frackowiak, Beguin F. “Carbon materials for the electrochemical storage of energy in Capacitors” *Carbon* **39**, 2000, pp 937–950. 2001
- [5] J.M. Friedrich, C. Ponce de Leon, G.W. Reade, F.C. Walsh “Reticulated vitreous carbon as an electrode material” *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **561** 203–217, 2004.
- [6] J. Wang, “Reticulated vitreous carbon—a new versatile electrode material” *Electrochemical Acta*, Volume 26, Issue **12**, 1721-1726, 1981.
- [7] N. G. Cotella, M.M. Bruno, C.A. Barbero “Fabricación de Carbones Poliméricos para Aplicación en Supercapacitores Electroquímicos” *Jornadas Sam/ Conamet/ Simposio Materia. Bariloche*, 2003.
- [8] Qu D, Shi H. “Studies of activated carbons used in double- layer capacitors”. *Journal of Power Sources* 1998, **74** 1. pp 99–107. 1998.
- [9] R. W. Pekala. U. S. patent. 4.873.218, 1989.
- [10] W. Bell and S. Dietz. U. S. Patent: 6,297,293, 2001.
- [11] Kirk-Othmer “Encyclopedia of Chemical Engineering”, Wiley, New York, p384, 1991.
- [12] M. Bruno, N. Cotella, M. Miras, C. Barbero, “Carbón vítreo nanoestructurado formado a partir de nanopartículas de resorcinol-formaldehído” -*Anales del XV Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica*. 2007.
- [13] R, Petricevic, M; Glora, A; Moginger, Fricke, J Skin formation on RF aerogel sheets pp 272–276 *Journal Non Crystalline Solids*, **283**, 272-276, 2001.
- [14] H. Pröbstle, C. Schmitt, J. Fricke, The electrochemical Society, Inc., *Proceedings of the International Symposium*. Vol. **21**, pag 614-624. 2003.
- [15] H. Pröbstle, C. Schmitt, J. Fricke, Button Cell Supercapacitors with Monolithic Carbon Aerogel Electrodes. *Journal of Power Sources*, **105**, 189-194, 2002.
- [16] M. Bruno, N. Cotella, M. Miras C. Barbero “Porous carbon–carbon composite replicated from a natural fibre – Chem Comm”. **47** , 5896–5898. 2005.
- [17] M. Bruno, N. Cotella, M. Miras, C. Barbero “Efecto del soporte celulósico en la formación de carbón vítreo nanoestructurado” en los anales de las Congreso Binacional SAM/CONAMET 2005 – MEMAT 2005, (2005) – ISBN 987-22443-0-8. 2005.

- [18] A. Gupta and I. R. Harrison. Small-angle X-ray scattering (SAXS) in carbonized phenolic resins. *Carbon*, Vol. **32**, No. 5, pp. 953, 1994.
- [19] M. Bruno, N. Cotella, M. Miras K. Sapag C. Barbero. Estudio Del Mecanismo De Accion De Surfactantes Cationicos En La Formacion De Poros En Carbones Polimericos - Mariano Bruno, XXVI Congreso Argentino De Química "Dr. Angel del Carmen Devia" ISBN 10.987.1031.45.9 ISBN 13.978.987.1031.45.0. septiembre de 2006 - Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina. 2006.
- [20] Bard A.J., Faulkner L., "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons LTD, New York USA, 1980.
- [21] J. M. Miller and B. Dunn. Morphology and electrochemistry of ruthenium/carbon aerogel nanostructures. *Langmuir*, **15**, 799, 1999.
- [22] J. M. Miller, B. Dunn, T. D. Tran and R. W. Pekala, Deposition of ruthenium nanoparticles on carbon aerogels for high energy density supercapacitor electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L309, 1997.
- [23] E. P. Barret, L.G Joyner, P. H. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373, 1951.