



## ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN VÍTREO POROSO NANOESTRUCTURADO

J.M. BALACH<sup>1</sup>, NELSON G. COTELLA<sup>1</sup>, MARIANO M. BRUNO<sup>2</sup>, H.R. CORTI<sup>1</sup>,  
MARIA C. MIRAS<sup>1</sup>, CÉSAR A. BARBERO<sup>1</sup>, L. TAMBORINI<sup>1</sup>, F. SOLDERA<sup>3</sup>, D.F.  
ACEVEDO<sup>1</sup>, F. MÜCKLICH<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Río Cuarto  
Programa de Materiales Avanzados  
Río Cuarto, Córdoba, Argentina

<sup>2</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
San Martín, Buenos Aires, Argentina

<sup>3</sup>Saarland University  
Department Materials Science  
Saarbrücken, Germany

(Recibido 25 de mayo de 2011, revisado 27 de julio de 2011, para publicación 10 de agosto de 2011)

**Resumen** – Se fabricaron estructuras jerárquicas de carbono poroso para su uso en supercapacitores, conteniendo macroporos y mesoporos, por medios que incluyen: i) molienda y cribado de carbón poroso monolítico, ii) síntesis por microemulsión inversa de microesferas porosas y iii) 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 for-mador de mesoporos. Las resinas son posteriormente secadas y carbonizadas en atmósfera inerte para dar lugar a los carbonos porosos nanoestructurados. Posteriormente se procedió a la caracterización electro-química por voltametría cíclica. El estudio de la estructura interna del material se realizó mediante la combinación de un haz de iones focalizados (FIB) y un microscopio electrónico de barrido (SEM). Esto permitió realizar determinaciones cuantitativas y obtener información tales como: área superficial, volumen de poro, porosidad y conectividad entre poros. 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. Fue posible combinar macroporos con meso y microporos usando el proceso de modelo perdido.

**Palabras clave** – Carbón nanoestructurado, estructura jerárquica, multicapas autoensambladas.

### 1. INTRODUCCIÓN

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].

Los carbones vítreos altamente porosos se obtienen por pirolisis de resinas fenólicas porosas [2]. 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/macroscópicos.

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 [3]. 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 [4], 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. FABRICACIÓN DEL CARBÓN 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) [5].

#### 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.

#### 2.1.3 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).

#### 2.1.4 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 cerrados 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).

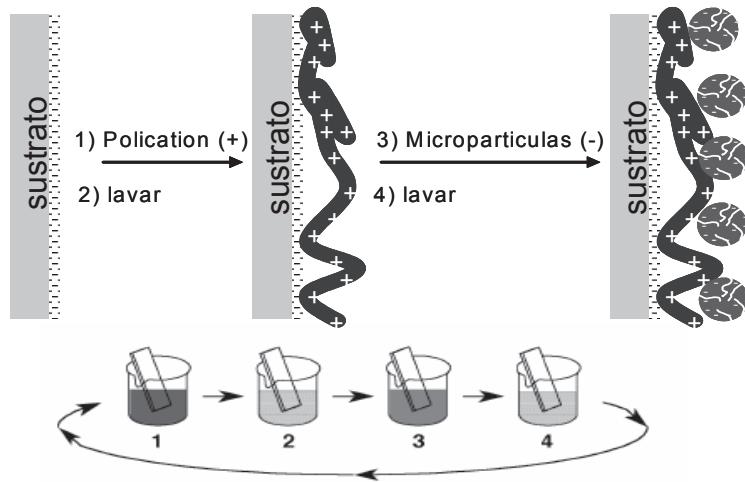


Fig. 1. Descripción de los pasos necesarios para el autoensamblado.

### 2.1.5 Autoensamblado capa-por-capa

Se utilizó el método capa-por-capa (*layer-by-layer* (LbL)) para la fabricación de mult capas, usando capas de PDAMAC (polication que no presenta conductividad electrónica) y de mPC. Para ello se realizaron inmersiones sucesivas según se muestra en la Fig. 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 [6]. 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 Fig. 2 se observa el carbón poroso nanoestructurado obtenido con orientación de fibras bidireccional. Es posible obtener carbones con fibras orientadas en diferentes direcciones, produciendo carbones monolíticos con macroporosidad anisotrópica.

En la Fig. 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 seca 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 Fig. 3b.

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

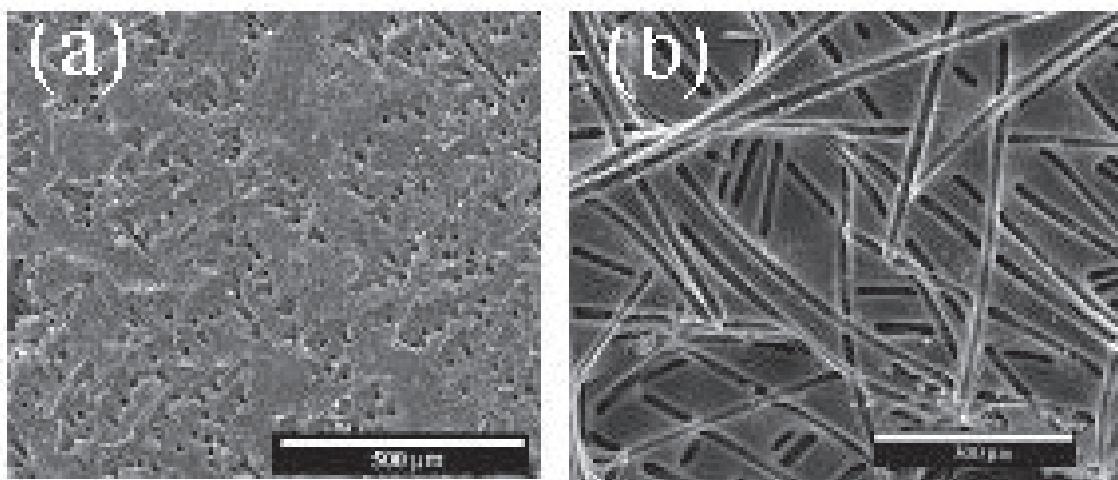


Fig. 2. Microscopia de barrido: (a) vista superior. (b) vista lateral de muestras con conductos capilares obtenidos despues de la carbonización de las fibras.

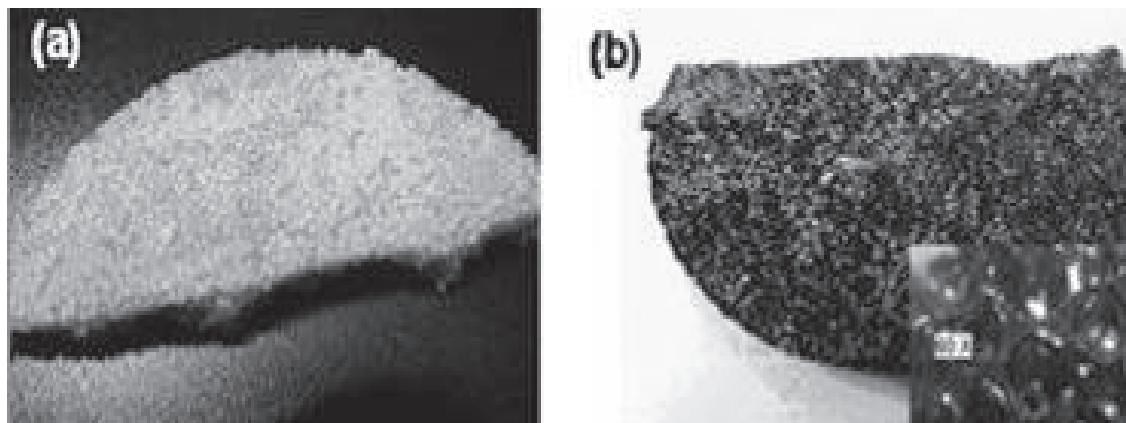


Fig. 3. Micrografías ópticas de (a) resina RF con microesferas de PVA ocluidas. (b) ópalo inverso de carbón resultante de la pirolisis.

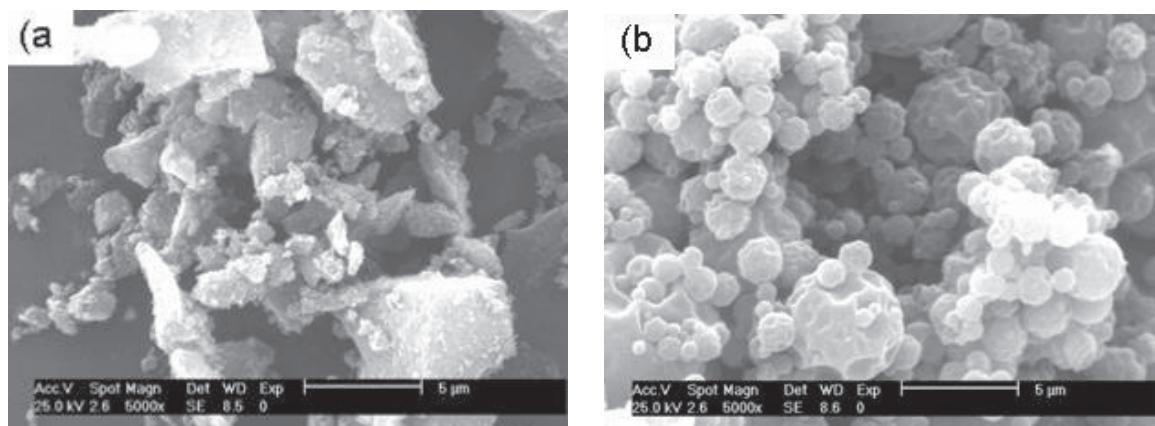


Fig. 4. SEM de (a) mpc-m (molidas y cribadas), (b) mpc-ei (emulsión inversa).

En la Fig. 4 b) se observa el carbón obtenido por emulsión inversa (EI), (punto 2.1.4) obtenidas mediante la polimerización de resorcinol con formaldehído y dispersada en una solución micelar de SPAN80 en ciclohexano formando una emulsión inversa.

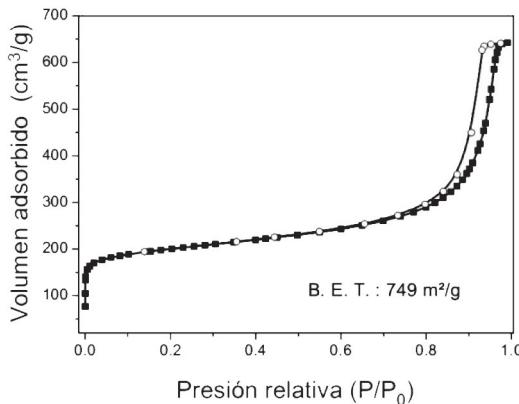
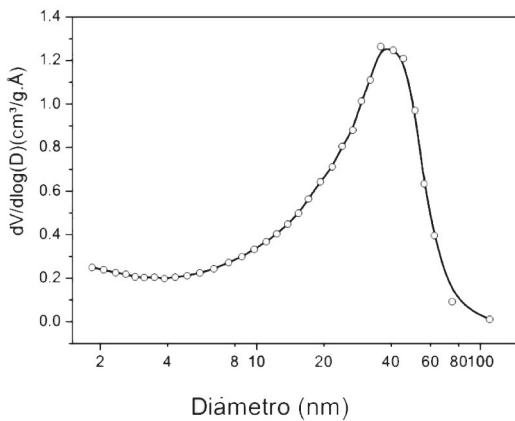
Fig. 5. Isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  en el carbón nanoporoso con fibra.

Fig. 6. Distribución de tamaño de poros del carbón nanoporoso.

### 3.1.2 Determinación de la superficie específica

La determinación de la superficie específica y la distribución de tamaño de poros se realizó utilizando técnicas de adsorción de nitrógeno (BET), que consiste en un ensayo de adsorción de nitrógeno a 77 K [7].

Los resultados de la determinación del área accesible se presentan en la Fig. 5.

Los materiales fabricados presentan nanoporosidad, con áreas superficiales mayores a  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ , con poros en la región de los mesoporos. Utilizando la ecuación de Kelvin fue posible obtener la distribución del volumen de poros, en función del tamaño de los mismos. La distribución del tamaño de poro es prácticamente monomodal (Fig. 6).

### 3.1.3 Determinación de la permeabilidad intrínseca

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

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

donde  $\eta$  es la viscosidad del fluido y  $dp$  es la diferencial de presión. Para agua, se obtuvo una  $k=1.84 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$  que, de acuerdo a la ecuación de Kozeny-Carman [9], representa una macroporosidad de ca. 50%.

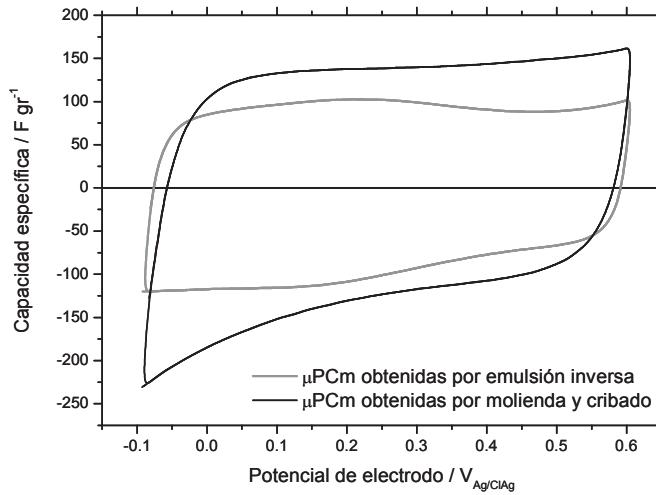


Fig. 7. Voltágrafos Cíclicos de películas de mPCm obtenidas a partir de molienda y cribado.

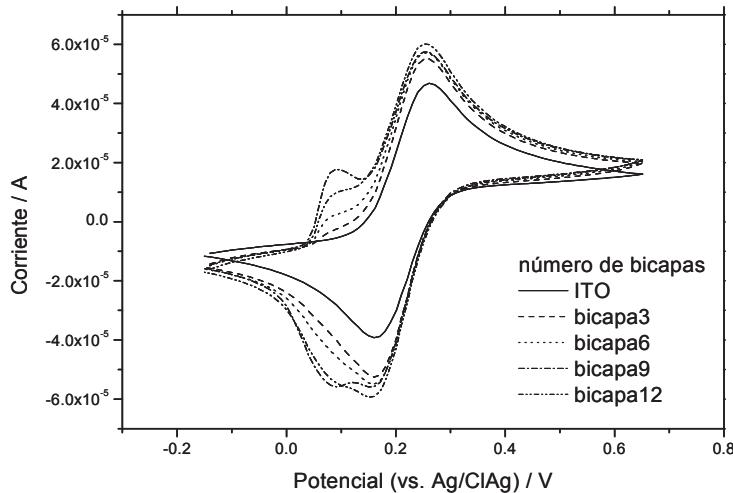


Fig. 8. Voltágrafos cíclicos de PDAMAC/mPC en ferrocianuro de potasio (10 mm).

### 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.

Los materiales carbonosos ensayados muestran respuestas voltamétricas capacitivas, según la Fig. 7, por estos valores obtenidos permiten sugerir su aplicación en supercapacitores [10].

Otra prueba del comportamiento jerárquico se observa en la respuesta voltamétrica frente a una pareja soluble (ión ferrocianuro). En la Fig. 8 se observan dos picos. El que se observa a menores potenciales es atribuido a la reacción dentro de los poros (especie redox confinada) [4]. El que se observa a mayores potenciales, se asigna al área fuera de los poros (especie redox con difusión semi-infinita) [4].

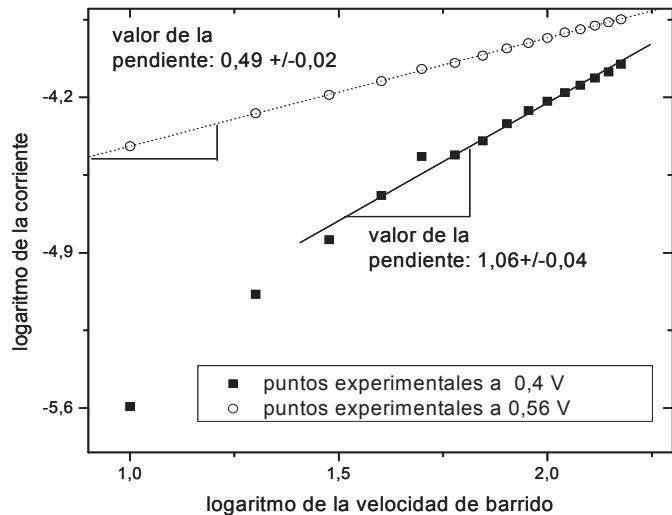


Fig. 9. Corriente de pico ( $i_p$ ) vs velocidad de barrido ( $v$ ). Electrolito = 1 M KCl. electrodo de referencia: Ag/ClAg, contra electrodo: platino, velocidad de barrido = 50 mV/s. Autoensamblado depositado sobre oxido de estanho-indio (ITO).

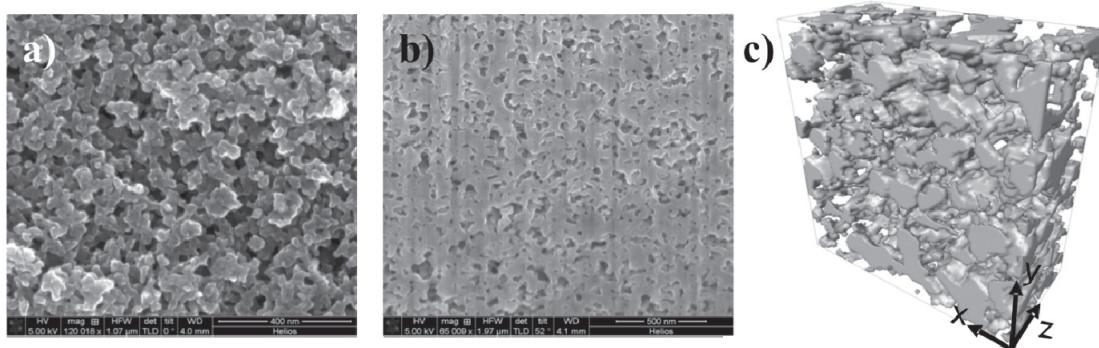


Fig. 10. a) Micrografía SEM de la superficie de carbón monolítico, b) micrografía SEM del corte transversal realizado a la muestra de carbón empleando un FIB, y c) nanotomografía FIB/SEM de carbón poroso. El sólido representa el poro del material. [XYZ] = 250 x 250 x 50 nm<sup>3</sup>.

Este modelo predice que el pico a menores potenciales tendrá una dependencia lineal con la velocidad de barrido de potencial (especie redox confinada) y el de mayores potenciales será lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (especie redox difusión semi-infinita) [4]. En la Fig. 9 se grafican las corrientes de pico en función de la velocidad de barrido, ambas en escala logarítmica. Se observan dos gráficas lineales, con pendiente unitaria para el primer pico y pendiente cercana a  $\frac{1}{2}$  para el segundo pico. De esta manera se comprueba que los datos experimentales concuerdan con el modelo.

### 3.1.5. Caracterización mediante nanotomografías en 3D

A partir de microscopía SEM se puede observar que la superficial del carbón monolítico es altamente poroso (Fig. 10a). Además, al realizar un corte transversal a la muestra empleando un FIB, es posible apreciar que la muestra presenta una porosidad uniforme en el interior del material (Fig. 10b). Mediante una inspección visual usando nano-tomografías FIB/SEM se puede observar que el carbón monolítico presenta una porosidad homogénea en el material con un alto grado de conectividad entre poros. (Fig. 10c). Los análisis cuantitativos revelan un 35% de porosidad en la muestra y un área superficial atribuida a la presencia de mesoporos de  $46 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esta área superficial correlaciona bien con los valores teórico esperados para carbones con el mismo diámetro de poro (ca. 20 nm) [11].

#### 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 mult capas 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.

La nanotomografías FIB/SEM, demuestro ser una útil herramienta mediante la cual se pudo observar directamente la porosidad no ordenada producida durante la formación de la resina.

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

#### 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.

#### REFERENCIAS

- [1] Frackowiak, E., Béguin, F., “Carbon materials for the electrochemical storage of energy in Capacitors”, *Carbon*, **39**, 937 (2001)
- [2] Bruno, M.M., “Desarrollo de materiales nanoestructurados usando plantillas moleculares”. Tesis doctoral, UNRC, Argentina (2007)
- [3] Decher, G., Hong, J-D., “Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: I. consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles”, *Makromol Chem. Macromol Symp.*, **46**, 321-327 (1991)
- [4] Bard, A.J., Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons, New York (1980)
- [5] Balach, J.M., Cotella, N.G., Bruno, M.M., Corti, H.R., Miras, M.C., Barbero, C.A., “Fabricación de estructuras jerárquicas basadas en carbon nanoestructurado”, Congreso SAM/CONAMET (2009)
- [6] Cotella, N.G., Bruno, M.M., Miras, M.C., Barbero, C.A., “Utilización del Carbon Nanoestructurado como electrodos en dispositivos tecnológicos”, I Primer Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica (2008)
- [7] Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E., “On a theory of van der Waals Adsorption of Gases”, *Journal of the Am. Chemical Society*, **62**, 1723 (1940)
- [8] Faber, T.E., *Fluid Dynamics for Physicists*, Cambridge University Press, Cambridge (1995)
- [9] Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., “Role of chemical activation in the development of carbon porosity”, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects*, **241**, 15-25 (2004)
- [10] Kötz, R., Carlen, M., “Principles and applications of electrochemical capacitors”, *Electrochimica Acta*, **45**, 2483-2498 (2000)
- [11] Bruno, M., Cotella, N., Miras, M., Barbero, C., “Characterization of monolithic porous carbon prepared from resorcinol/formaldehyde gels with cationic surfactant”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **358**, 13-20 (2010)

## STUDY AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED POROUS VITREOUS CARBON

**Abstract** – Hierarchical structures for use in supercapacitors, were made of porous carbon, containing micropores and mesopores, by different means including: i) grinding and sieving porous carbon monoliths ii) reverse microemulsion synthesis of porous microspheres and iii) production of nanostructured macroporous carbon by the “lost wax” method. The nanostructured carbon precursor resin is obtained by polymerization of resorcinol with formaldehyde in basic medium, using a mesopore forming agent. The resins are then dried and carbonized in an inert atmosphere to give porous nanostructured carbons. Then we proceeded to electrochemical characterization by cyclic voltammetry. The study of the internal structure of the material is made by combining a focused ion beam (FIB) and a scanning electron microscopy (SEM). This allowed quantitative determinations and information of parameters such as surface area, pore volume, porosity and pore connectivity. The grinding and sieving process produce microparticles with full access to the nanopores. Using the inverse microemulsion process is possible to prepare nanostructured carbon microspheres, but they have less access to the nanopores due to the collapse of surface porosity. We were able to produce monoliths containing mesopores and macropores using the “lost wax” process.

**Keywords** – Nanostructured carbon, Hierarchical structures, Self assembled multilayers.