

T-386

T. 386



60650

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES

POLIMÉRICOS PARA APLICACIÓN EN

SUPERCAPACITORES ELECTROQUÍMICOS.

COTELLA, N.G.
Síntesis y Caracteri

2004

60650

Nelson Gustavo Cotella

Tesis presentada para la obtención del grado de
Magíster en Ciencias de Materiales Tecnológicos Modernos.

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO

Diciembre de 2004

07302

02809



60350

MFN:
Clasif:
T. 3 86

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES
POLIMÉRICOS PARA APLICACIÓN EN
SUPERCAPACITORES ELECTROQUÍMICOS.


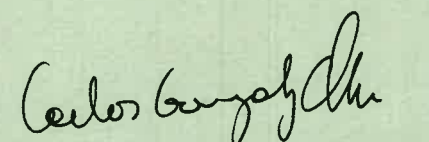


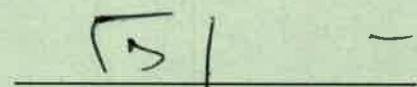
Por

Nelson Gustavo Cotella



Dr. Cesar Alfredo Barbero
Director

APROBADA POR:


Dr. Nello R. Vettorazzi Beauge
Jurado
Dr. Carlos J. R. González Oliver
Jurado
Dra. Miryan C. Cassanello Fernández
Jurado
Dr. César Alfredo Barbero
Director
Ing. Pedro Ducanto
Secretario Académico de la Fac. de Ingeniería
Lic. Enrique Grote
Director de la Escuela de Posgraduación de la UNRC

2004

TABLA DE CONTENIDOS

	Pag.
INDICE DE TABLAS	VII
INDICE DE FIGURAS	VII
RESUMEN.	IX
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	
1.1 INTRODUCCIÓN.	1
1.2 MOTIVACION DEL PROYECTO.	1
1.3 OBJETIVOS.	2
1.3.1 Objetivo General.	2
1.3.2 Objetivos Específicos.	2
1.4 METODOLOGIA DE TRABAJO.	3
1.4.1 Tipos de Carbones Poliméricos.	3
1.4.1.1 Carbones vítreos compactos (CVC).	3
1.4.1.2. Mesogeles de carbón vítreo (MeCV).	3
1.5 SUPERCAPACITORES ELECTROQUÍMICOS.	3
1.5.1 Aplicaciones.	4
1.5.2 Constitución y funcionamiento de los supercapacitores.	6
1.5.3 Forma de almacenamiento de la energía.	6
1.5.4 Prestaciones del condensador.	10
1.5.4.1 Circuito equivalente.	10
1.6 ELECTRODOS PARA SUPERCAPACITORES	11
1.6.1 Carbones.	12
1.6.1.1 Los carbones activados como electrodos.	12
1.6.1.2 Aerogeles y xerogeles de carbono como electrodos para supercapacitores.	13
1.6.1.3 Los mesogeles de carbono como electrodos para supercapacitores.	16
1.6.1.3.1 Comportamiento del Surfactante.	17
1.6.1.3.2 Formación de la estructura mesoporosa.	18
1.6.1.4 Carbón vítreo compacto (CVC)	20
1.6.1.4.1 Fabricación del carbón vítreo.	20
1.7 DISCUSION.	22

CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL	24
2.1 – TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES POLIMÉRICOS.	24
2.1.1. – Estudio de las propiedades intrínsecas de los carbones.	24
2.1.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	24
2.1.1.1.1 Funcionamiento de un equipo IR	25
2.1.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	25
2.1.1.3 Microscopías:	27
2.1.1.3.1 Microscopía óptica:	27
2.1.1.3.2. Microscopía electrónica por barrido (SEM).	27
2.1.2 - Estudio de propiedades requeridas para la aplicación.	28
2.1.2.1 Fisisorción de nitrógeno (Método BET).	28
2.1.2.2. Electroquímica:	30
2.1.2.2.1. Voltametría Cíclica.	30
2.1.2.2.2. Impedancia electroquímica.	33
2.1.2.2.3. Medición de la resistividad y conductividad.	35
2.1.2.3 Difracción de rayos X:	36
2.1.2.3.1 Técnica de difracción:	37
2.2 CARBONIZACION DE LAS RESINAS PARA FORMAR CARBONES VITREOS.	37
2.2.1. Implementación práctica.	39
2.2.2 Ciclo Térmico.	40
2.2.3 Carbonización en horno con control realimentado.	41
2.2.3.1 Control del horno de carbonización	41
2.2.3.1.1 - Implementación del control mediante PC.	42
2.2.4 Discusión del procedimiento de carbonización.	43
CAPÍTULO 3: SINTESIS, FABRICACION y CARACTERIZACION DEL CARBÓN VITREO COMPACTO (CVC)	44
3.1 OBTENCION DEL CARBÓN VÍTREO COMPACTO.	44
3.1.1 - Síntesis de una resina fenólica.	44
3.1.2 Preparación de las muestras.	45
3.1.2.1 – Tratamiento térmico de las muestras.	45

3.1.2.2 - Ciclo térmico.	46
3.1.2.3 Secado (Evaporación del solvente).	46
3.1.2.4 Gelificación	47
3.1.2.5 – Curado.	49
3.1.2.6 Carbonización.	49
3.2 CARBÓN VÍTREO SINTERIZADO (CVSi).	49
3.2.1 - Fabricación de las muestras en incluidora metalográfica.	50
3.2.1.1 Inconvenientes del proceso.	50
3.2.2 - Reformulación del proceso.	51
3.2.2.1 - Construcción de una matriz desarmable.	51
3.2.2.2 - Fabricación de las muestras en matriz metálica.	52
3.2.2.3 - Determinación del ciclo térmico de polimerización.	53
3.2.34 - Carbonización del CVSi.	54
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN VITREO COMPACTO.	54
3.3.1 – Caracterización del CVC obtenido por síntesis de resinas.	54
3.3.1.1 - Espectroscopía infrarroja.	54
3.3.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	55
3.3.1.3 Microscopía de Barrido Electrónico (S.E.M.)	56
3.3.1.4 - Caracterización electroquímica.	57
3.3.1.4.1 Voltametría cíclica.	57
3.3.2. Caracterización del carbón vítreo sinterizado (CVSi).	57
3.3.2.1 Microscopía óptica.	57
3.3.2.1.1. Muestras preparadas en incluidora.	57
3.3.2.1.2. Microscopías ópticas de las muestras de CVSi.	59
3.3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	59
3.3.2.3 Contracción lineal del CVSi durante la carbonización.	61
3.4 - DISCUSION DEL PROCESO DEL CVSi.	61
CAPÍTULO 4: FABRICACION y CARACTERIZACION	
DEL CARBÓN VITREO MESOPOROSO.	63
4.1- OBTENCIÓN DE MESOGELAS DE CARBÓN VÍTREO (MeCV).	63
4.1.1 Preparación del mesogel.	63
4.1.2. Secado.	64
4.1.3. Carbonización.	64

4.1.3.1 Cambios dimensionales durante la carbonización.	64
4.2- CARACTERIZACION DEL MeCV.	65
4.2.1. Conductividad.	65
4.2.2 Microscopía de Barrido Electrónico (S.E.M.)	66
4.2.3. Difracción de rayos X (XRD).	67
4.2.4. Caracterización Electroquímica.	68
4.2.4.1 Voltametría cíclica.	68
4.2.4.2. Impedancia.	71
4.2.5 Área específica y tamaño de poro.	76
4.3 - DISCUSION DE LOS PROCESOS DE FABRICACION DEL MeCV.	78
CAPÍTULO 5: RESULTADOS, APLICACIONES y CONCLUSIONES	79
5.1 – METODO DE FABRICACION	79
5.1.1 Obtención del CVC por sinterización y polimerización del resol.	79
5.2 RESULTADOS COMPARADOS PARA MeCV	80
5.3 - APLICACIONES.	81
5.3.1. Construcción y ensayo del supercapacitor	81
5.4 - CONCLUSIONES	82
5.5 – REFERENCIAS	84

INDICE DE TABLAS

Tabla III.1 Ciclo térmico para la obtención de CVC	46
--	----

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Capacitor electroquímico. General Electric (1957)	4
Figura 1.2 Almacenador electrolítico de energía. SOHIO (1969)	4
Figura 1.3 Densidad de potencia y energía para distintos tipos de dispositivos.	5
Figura 1.4 Formación de la doble capa eléctrica.	7
Figura 1.5 a) Disposición de un condensador de doble capa de célula única. b) Potencial a través de la interfase electrodo / electrolito.	8
Figura 1.6 Voltametrías de carga / descarga para capacitores electroquímicos.	9
Figura 1.7 Circuito equivalente de un capacitor.	10
Figura 1.8 Proceso de sustitución y secado supercrítico.	14
Figura: 1.9 Fotografía SEM de micro partículas porosas de aerogel.	15
Figura 1.10 Secuencia de Fase surfactante / agua en un sistema binario.	17
Figura 1.11 Modelo del mecanismo de formación de estructuras mesoporosas.	19
Figura 2.1 Celda de ensayo de equipo DSC	26
Figura 2.2 Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).	27
Figura 2.3 Voltametría cíclica.	31
Figura 2.4 Técnica galvanostática.	31
Figura 2.5 Modelo de una línea de transmisión.	32
Figura 2.6 Esquema de la celda utilizada en las medidas de impedancia.	34
Figura 2.7 Impedancia de un electrodo de carbón poroso.	34
Figura 2.8 Esquema del montaje del dispositivo de cuatro puntas.	35
Figura 2.9 – Vista en corte del horno.	38
Figura 2.10 – Detalle del crisol.	40
Figura 2.11 – Ciclo térmico para la obtención de carbón vítreo.	41
Figura 3.1 Caja de secado de las muestras.	47
Figura 3.2 Caja de curado de las muestras de CVC.	48
Figura 3.3 Vista en corte de la matriz desarmable.	52
Figura 3.4 Ciclo térmico de polimerización y curado del CVSi.	54
Figura 3.5 Espectro IR de la resina precurada a 87 °C.	55

Figura 3.6 DSC: de resina pura y curada a 130 °C	56
Figura 3.7 S.E.M. de la resina fenólica.	56
Figura 3.8 Voltamperograma en ácido sulfúrico. (5 mV/seg).	57
Figura 3.9 Fotografía óptica de CVSi.	58
Figura 3.10 CVSi – Idem figura 3.9 (campo oscuro).	58
Figura 3.11 CVSi obtenido en la matriz desarmable.	59
Figura 3.12 DSC del prepolímero. Curva inferior sin tratamiento térmico.	60
Figura 3.13 Contracción de las muestras durante la carbonización.	61
Figura 4.1 Fotografía de las muestras carbonizadas.	64
Figura 4.2 Contracción de las piezas carbonizadas.	65
Figura 4.3 Conductividad del mesogel en función de la temperatura de carb.	66
Figura 4.4 Imagen S.E.M. de mesogel de carbono.	66
Figura 4.5 DRX de polímero resorcinol/ formaldehído y carbón mesogel	67
Figura 4.6 DRX de carbones obtenidos a diferentes temperaturas.	68
Figura 4.7 Comparación de MeCV con aerogel en 1M H ₂ SO ₄	70
Figura 4.8 Voltamperograma de MeCV en perclorato de litio 1 M.	70
Figura 4.9 Capacidad esp. a 1 mV / Seg para MeCV en distintos medios.	71
Figura 4.10 Impedancia en 1M H ₂ SO ₄ , de 50 KHz a 0,0028 Hz, 0,275 V.	72
Figura 4.11 Circuito equivalente del supercapacitor.	73
Figura 4.12 Impedancias en 1M H ₂ SO ₄ . Rango: 50 KHz a 0,0028 Hz.	74
Figura 4.13 Capacidad esp. en función del potencial (vs. ECS) a 0,028 Hz.	74
Figura 4.14 Impedancias en Perclorato de litio 1 M. Solvente acetonitrilo.	75
Figura 4.15 Capacidad esp. función del potencial (vs. Ag/ClAg) a 0,028 Hz.	75
Figura 4.16: Comparación del MeCV con aerogel comercial en 1M H ₂ SO ₄	76
Figura 4.17 Adsorción de nitrógeno a 77 K para mesogel.	77
Figura 4.18 Distribución del tamaño de poro.	77
Figura 5.1 Comparación de las áreas esp. de distintos tipos de carbones.	80
Figura 5.2 Foto del capacitor armado.	81
Figura 5.3. Ensayo de carga-descarga galvanostática del capacitor prototipo.	82

RESUMEN

La operación de vehículos eléctricos tanto puros como híbridos requiere del uso de sistemas de almacenamiento de energía, para lo que usualmente se emplean baterías secundarias (Ej. Pb-Ácido). En los últimos años ha surgido una alternativa en la forma de capacitores electroquímicos de alta capacidad (supercapacitores). Estos supercapacitores electroquímicos son dispositivos con capacidades que van desde los 10 a los 5000 F y muy baja resistencia interna, propiedades que se logran por medio de electrodos de gran área que almacenan carga en una doble capa eléctrica y en algunos casos por medio de procesos faradaicos (pseudocapacitancia).

El objetivo del presente trabajo fue fabricar electrodos de carbón aptos para su uso en supercapacitores que cumplieran con los requerimientos planteados. Para ello se procedió a la síntesis de resinas precursoras, las que secadas y pirolizadas en atmósfera inerte dan origen a carbones con porosidad controlada. La formación de resinas fenólicas con formaldehído, la adecuación de los métodos de secado y la optimización de la pirólisis o carbonización permitieron producir carbones de alta área superficial ($>500 \text{ m}^2/\text{g}$) con predominio de mesoporos (34 nm), aptos para uso como electrodos en supercapacitores.

Con este procedimiento se produjeron dos tipos de carbones vítreos: los mesoporos obtenidos a partir de la síntesis de resinas con surfactantes que actúan como nanomoldes creando y manteniendo los poros durante el secado, y los carbones vítreos de alta densidad con el fin de ser utilizados como colectores de corriente para los carbones vítreos mesoporosos.

Para evaluar los materiales obtenidos se utilizaron técnicas de caracterización como: calorimetría diferencial de barrido, microscopías, difracción de rayos X, conductividad, espectroscopías vibracionales e isothermas de adsorción. De esta manera se determinaron propiedades relevantes para su aplicación tecnológica.

Las áreas y las capacidades medidas en los carbones y su desempeño en los supercapacitores hicieron que los materiales obtenidos se presentaran como muy aptos para su aplicación tecnológica. Los materiales presentaron una alta capacidad específica ($>150 \text{ F/g}$), esto los hace útiles para almacenamiento de energía y su aplicación en vehículos eléctricos.

CAPÍTULO 1

1.1 - INTRODUCCIÓN.

El transporte de pasajeros y cargas ocupa un lugar relevante en el mundo actual, debido a este hecho, el número de vehículos automotores impulsados con motores de combustión interna que circulan por el mundo continúa en marcado ascenso. De continuar esta tendencia creciente y si todos estos vehículos fuesen equipados con motores de combustión interna convencionales (diesel, nafta, gas, etc.) los niveles de contaminación producidos por sus gases de escape serían inaceptables para el planeta. Este hecho esta contemplado en las reglamentaciones vigentes de numerosos países que promueven la fabricación y comercialización de vehículos de “emisión cero” o no contaminantes¹.

Esta realidad ha llevado a numerosas empresas automotrices a desarrollar tecnologías, prototipos y producciones de reducidas series de vehículos de tracción eléctrica o híbrida. Es de destacar que la tecnología híbrida contempla el uso a bordo de un motor de combustión interna, el cual funciona en su punto de máximo rendimiento y mínima emisión de contaminantes, recargando los sistemas de almacenamiento eléctrico de a bordo. El conjunto se complementa con un sistema de frenado regenerativo, el cual transforma la energía cinética del vehículo en energía eléctrica durante el frenado para ser almacenada para su posterior reutilización. Esta tecnología esta disponible para producir vehículos de baja emisión².

1.2 - MOTIVACION DEL PROYECTO.

Por un convenio Universidad - Empresa en el año 1997 se realizaron estudios de mercado en el área de transporte público de pasajeros y con los resultados de estos estudios, en el año 1998, el Grupo de Electrónica Aplicada de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Río Cuarto, se asoció a la empresa Zanello para trabajar en el “Desarrollo de un Vehículo Eléctrico Híbrido para el transporte urbano de pasajeros”. En Septiembre de 2000, la Empresa Trolecor, concesionaria de trolebuses de la ciudad de Córdoba, solicitó colaboración al GEA-UNRC con el objetivo de desarrollar un Vehículo Eléctrico para el transporte urbano de pasajeros en el micro centro de grandes ciudades.

1.3 – OBJETIVOS.

El objetivo de este proyecto no es obtener un prototipo de vehículo eléctrico híbrido ensamblando partes comerciales, sino desarrollar diferentes tecnologías partes y subsistemas relacionados con vehículos eléctricos, tanto puros como híbridos, para transferir el conocimiento a industrias nacionales interesadas en desarrollar un nuevo producto³. Acorde con este objetivo, este trabajo desarrolla el método de fabricación y caracterización de materiales para la construcción de supercapacitores destinados a vehículos de tracción eléctrica.

1.3.1 Objetivo General.

- Producir y caracterizar carbones poliméricos para aplicación en supercapacitores electroquímicos.

1.3.2 Objetivos Específicos.

- Implementar métodos de producción de carbón vítreo compacto y materiales de alta superficie.
- Desarrollar técnicas de síntesis de resinas precursoras de carbones con porosidad controlada.
- Poner a punto métodos de secado que preserven la estructura porosa de la resina.
- Lograr métodos de carbonización que permitan producir carbones a partir de resinas.
- Implementar técnicas de caracterización y caracterizar los carbones poliméricos en vista a su aplicación en sistemas electroquímicos.

IUPAC clasifica los poros según su diámetro en: microporos, aquellos poros con diámetros menores que 2 nm, mesoporos, con diámetros entre 2 nm y 50 nm y si los diámetros son mayores de 50 nm son denominados macroporos.

En este trabajo se propone extender el procedimiento de fabricación y agregar al polímero de partida para la preparación de carbones para electrodos de supercapacitores un agente formador de poros, obteniendo posteriormente un carbón mesoporoso. La posibilidad de fabricar por este método estructuras porosas de intersticios uniformes y abiertos, de tamaño y distribución controlada en la región del mesoporo y con disposiciones regulares, ha despertado interés en nuevos materiales mesoporosos para su aplicación como electrodos en supercapacitores.

1.4 METODOLOGIA DE TRABAJO.

1.4.1 Tipos de Carbones Poliméricos.

En este trabajo se produjeron dos tipos de carbón vítreo, los que son adecuados para su aplicación en supercapacitores electroquímicos, a saber:

1.4.1.1 - Carbones vítreos compactos (CVC).

Estos carbones no presentan porosidad y por lo tanto su área superficial es reducida, pero también es insignificante su permeabilidad a los gases y líquidos, esto los hace adecuados para ser utilizados como soporte de los carbones vítreos mesoporosos y como colectores de corriente en supercapacitores.

Este tipo de materiales fue producido de dos formas distintas:

- Por síntesis de resinas fenólicas con formaldehído⁴.
- Por reacción en el molde de resinas precursoras, lo que da origen al carbón vítreo sinterizado (CVSi)

1.4.1.2. - Mesogeles de carbón vítreo (MeCV).

Con este tipo de materiales se abre un interesante panorama en la construcción de supercapacitores electroquímicos de altas prestaciones. Se los produjo mediante síntesis de resorcinoles con surfactantes que actúan como nanomoldes manteniendo los poros durante la gelificación y posterior carbonización. Presentan una porosidad controlada y un área superficial adecuada para fabricar electrodos de supercapacitores aplicables a vehículos eléctricos.

1.5 SUPERCAPACITORES ELECTROQUÍMICOS.

Los supercapacitores o capacitores electroquímicos, son dispositivos destinados a almacenar y entregar energía eléctrica. La principal característica de estos dispositivos radica en la provisión de elevados pulsos eléctricos de corta duración (elevada densidad potencia) y poseer larga vida útil⁵.

Los capacitores de uso común (electrostáticos) se han utilizado como elementos de almacenamiento de energía durante casi un siglo, encontrando como limitante de su aplicación los bajos valores de capacitancia obtenidos⁶, con capacidades del orden del faradio por celda. Los recientes desarrollos orientados a aumentar la energía almacenada y la potencia entregada por estos dispositivos permiten ampliar su rango de aplicación, surgiendo de estas investigaciones los supercapacitores electroquímicos.

Los capacitores electroquímicos son llamados también por varios nombres: supercapacitor, ultracapacitor, o condensador electroquímico de doble-capa. Muchos de estos nombres son tomados de la denominación dada por su fabricante. El término “supercapacitor” es de uso común, pues fue dado a los primeros dispositivos comerciales fabricados por la Nippon Electric Company (NEC).

Estos dispositivos, como el presentado en la figura 1.1, se conocen desde 1957, año que data una patente⁷ de la General Electric. En 1969 la Compañía Standard Oil Company de Cleveland, Ohio (SOHIO) patentó⁸ un dispositivo que almacena la energía en la interfase de la doble capa eléctrica, figura 1.2. Los progresos en la investigación, desarrollo y fabricación de estos dispositivos han continuado ininterrumpidamente desde entonces, llegando a adquirir gran importancia debido a la aplicación de los supercapacitores en vehículos eléctricos híbridos⁹.

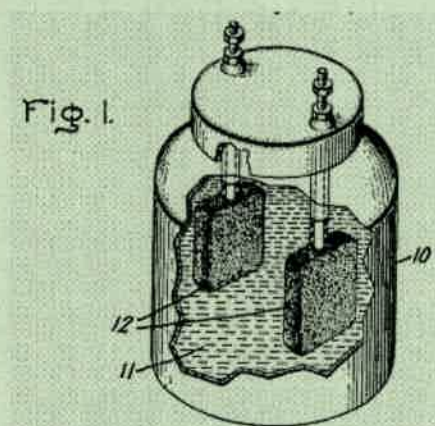


Figura 1.1

Capacitor electroquímico.
General Electric (1957)

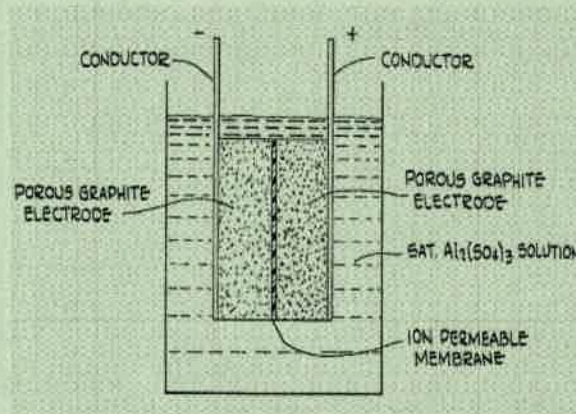


Figura 1.2

Almacenador electrolítico de energía.
SOHIO (1969)

1.5.1 Aplicaciones.

La operación de vehículos eléctricos tanto puros como híbridos requiere del uso de sistemas de almacenamiento de energía factibles de ser llevados a bordo. Los sistemas de almacenamiento eléctrico son usualmente baterías secundarias (p/ej. Pb-Ácido). El uso de supercapacitores electroquímicos¹⁰ provee densidades de potencia significativamente superiores, pero densidades de energía menores que las baterías secundarias. Esto se observa en la figura 1.3 donde se muestra la relación entre densidad de potencia y energía para los dispositivos más usuales de almacenamiento de energía eléctrica. En

ella podemos observar que los supercapacitores llenan el espacio que existe entre las baterías secundarias y los capacitores convencionales.

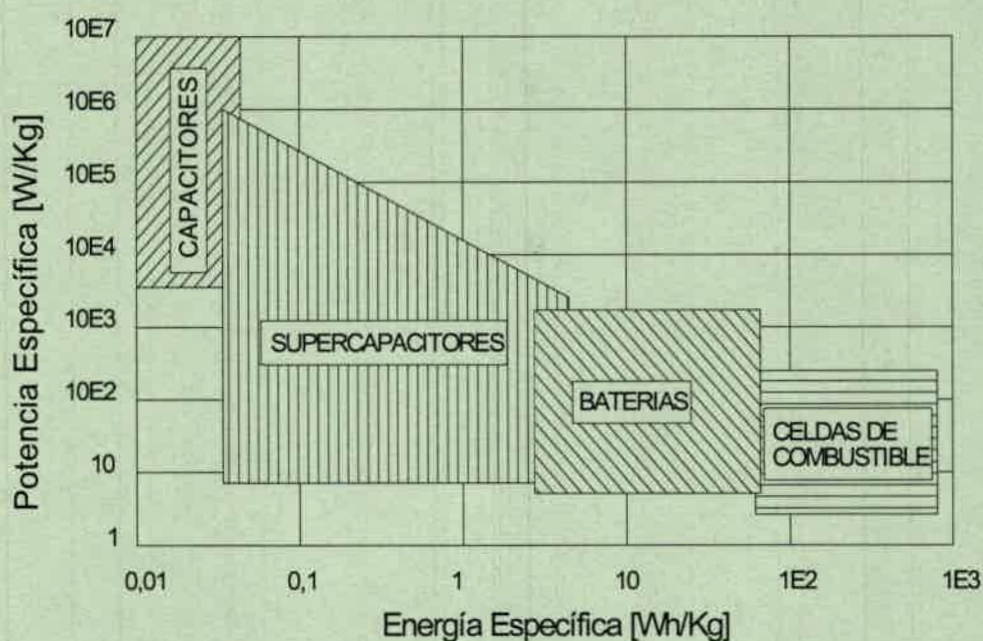


Figura 1.3 –Densidad de potencia y energía para distintos tipos de dispositivos.

Los acumuladores típicos no cumplen las demandas de potencia debido a los procesos electroquímicos que se llevan a cabo en los electrodos acompañando la conversión química en energía eléctrica. La carga puede ser entregada o retirada de los electrodos por medio de un circuito externo lo que da lugar a reacciones electroquímicas faradaicas. La carga se transfiere a través de las interfases, involucrando cambios en el estado de oxidación de los materiales de la celda. Por lo tanto no es posible una elevada potencia o una larga duración en este tipo de fuente de energía.

Además de ocupar el espacio vacante entre los condensadores y baterías, los supercapacitores poseen también varias cualidades deseables que los hacen una opción válida en el almacenamiento de energía eléctrica. Los mecanismos de carga / descarga de los supercapacitores son completamente reversibles, con elevado rendimiento y gran número de ciclos a lo largo de su vida útil¹¹. Pueden entregar la energía en la descarga muy rápidamente, y pueden operar en una amplia gama de temperaturas.

1.5.2 Constitución y funcionamiento de los supercapacitores.

Los capacitores electrostáticos constan de dos electrodos compactos y un dieléctrico sólido, donde almacenan la energía en forma de campo eléctrico. A diferencia el capacitor electroquímico posee electrodos de gran área que almacenan la carga en una doble capa eléctrica¹² y por medio de procesos faradaicos (pseudocapacitancia). La alta velocidad del proceso de formación-ruptura de esta doble capa otorga a los supercapacitores la alta potencia que los distingue de otras fuentes de almacenamiento de la energía eléctrica, como por ejemplo las baterías.

El sistema más simple consta de dos colectores de corriente unidos a un material de alta porosidad⁹ (que forman en su conjunto las dos placas del capacitor) y están separados entre sí por un material aislante poroso denominado separador el cual está impregnado en electrolito.

El electrolito puede ser acuoso o no acuoso y es el responsable de dar conductividad al medio y de formar la doble capa eléctrica. El voltaje del supercapacitor está determinado por el voltaje de descomposición del electrolito, en soluciones acuosas el voltaje máximo está restringido a 1 V debido a la ventana termodinámica y electroquímica del agua. La energía eléctrica almacenada en el capacitor electroquímico es significativamente mayor usando un medio aprótico donde el voltaje de descomposición se encuentra entre 3 a 5 V. La conductividad de estas soluciones se reduce a 20 mS/cm frente a 1 S/cm del medio acuoso lo que reduce la densidad de potencia a obtener. La elección del electrolito depende de la potencia específica y la energía necesarias.

El almacenamiento de cargas eléctricas en la interfase entre un conductor y una solución electrolítica ha sido estudiado por químicos desde el siglo diecinueve, pero el uso práctico de condensadores de doble capa comenzó con la patente de la General Electric de 1957. Esta patente admite en esa fecha que: "No se conoce exactamente lo que tiene lugar en estos dispositivos cuando se los usa para almacenar energía". Actualmente ha sido explicitada la forma de almacenar la energía por los supercapacitores.

1.5.3 Forma de almacenamiento de la energía.

Un condensador convencional guarda la energía en forma de carga eléctrica en dos materiales conductores separados por un dieléctrico. Cuando es aplicado un potencial eléctrico comienzan a fluir electrones por los conductores y aumenta la carga en

cada electrodo. Cuando se retira el potencial los electrodos permanecen cargados hasta que se pongan en contacto mutuo. La cantidad de carga que puede almacenarse es función del potencial aplicado y de la capacidad, y es una medida de la capacidad de almacenamiento de energía de un condensador electrostático.

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon \frac{A}{d} \quad (1.1)$$

Donde C es la capacidad, Q la carga, V el potencial eléctrico, ϵ la constante dieléctrica, A el área de superficie de conductor y d el espesor del dieléctrico del capacitor.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1.2)$$

Donde E es energía almacenada por el capacitor.

En un supercapacitor se combinan simultáneamente dos tipos de almacenamiento de energía¹³: Atracción electrostática y reacciones faradaicas.

Atracción electrostática, es similar a la que ocurre en los capacitores comunes pero aquí la carga no se acumula en dos conductores separados por un dieléctrico, en cambio la carga se almacena en la interfase entre la superficie de conductor y una solución electrolítica, figura 1.4. La carga acumulada forma una doble capa eléctrica y la separación de cada capa es del orden de los angstroms.

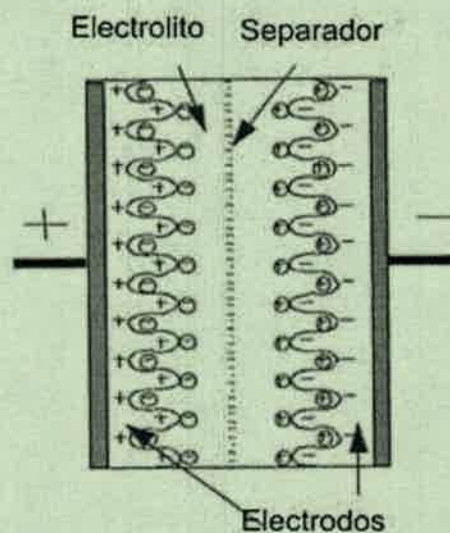


Figura 1.4. Formación de la doble capa eléctrica.

El almacenamiento de la energía eléctrica se basa en la separación de las cargas en una doble capa electroquímica (Capa de Helmholtz) formada en la interfase electrodo / electrolito, figura 1.4. El capacitor electroquímico contiene un electrodo positivo con deficiencia de electrones y un electrodo negativo con un exceso de electrones. Ambos electrodos se construyen del mismo material. El espesor de la doble capa depende de la concentración del electrolito y del tamaño de los iones (del orden de 5–10 Ångstrom para electrolitos concentrados).

La capacidad responde a la ecuación 1.1 para los capacitores electrostáticos siendo “d” la distancia de la doble capa (distancia de la superficie del electrodo al centro de la capa de iones). La energía almacenada se evalúa según la ecuación 1.2, y existe dependencia lineal entre la carga y la tensión del capacitor de doble capa.

Comparando con capacitores convencionales dónde son usuales las capacidades del orden de los pF y μF , la capacidad y la densidad de energía almacenadas en la doble capa electroquímica es elevada. Para lograr capacidades aun más grandes se aumenta el área superficial de los electrodos, usando en su construcción materiales porosos con una superficie eficaz sumamente grande. La combinación de la doble capa y una elevada área superficial provee un capacitor electroquímico de considerable capacidad.

En la figura 1.5(A) se presenta un diagrama esquemático de un condensador de doble capa electroquímico que consiste en una sola célula con un electrodo de elevada superficie que está cargado junto con el electrolito. Ambos electrodos están separados por un material poroso. El potencial a través de la célula se muestra en la figura 1.5(B).

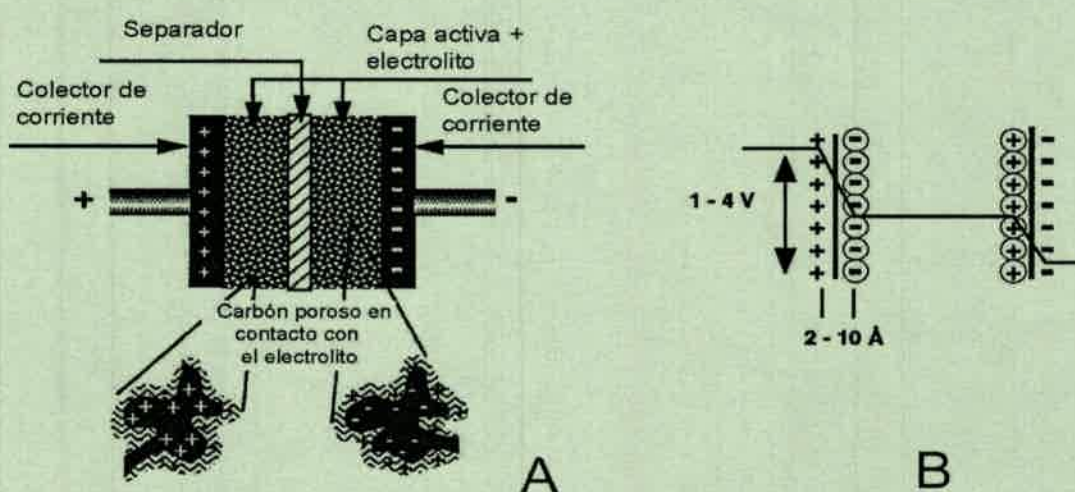


Figura 1.5. A) Disposición de un condensador de doble capa de célula única.
B) Potencial a través de la interfase electrodo / electrolito.

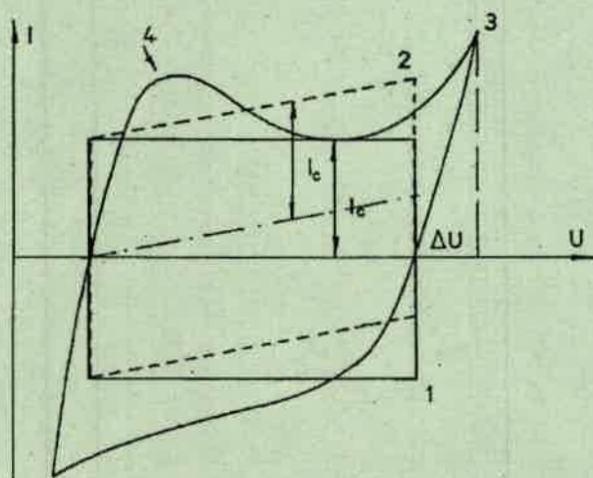
Reacciones faradaicas: Otro proceso que puede contribuir al almacenamiento de cargas en la superficie de los electrodos es la pseudocapacitancia. Esta toma relevancia cuando, por razones termodinámicas, la carga requerida para llevar a cabo el proceso en un electrodo es una función del potencial U ¹³.

El término pseudocapacidad se asocia con especies adsorbidas o inmovilizadas en la superficie, incluso intermediarios, que contribuyen a la capacidad total en paralelo con la doble capa.

Las reacciones faradaicas, que se llevan a cabo en los supercapacitores y dan origen a la pseudocapacitancia, son similares a los procesos que ocurren en los acumuladores.

Una voltametría típica presenta forma rectangular para un material con comportamiento de doble capa ideal, figura 1.6. La corriente se invierte con la inversión del potencial de barrido. En este tipo de almacenamiento de energía el fenómeno es completamente electrostático y la corriente es independiente del potencial. Los materiales para electrodos con pseudocapacitancia presentan una desviación de la forma rectangular y son destacables los picos que revelan la existencia de reacciones de óxido-reducción reversibles superpuestas con las reacciones pseudofaradaicas. En este caso la carga acumulada en el condensador es fuertemente dependiente del potencial del electrodo.

Otro fenómeno puesto de manifiesto es la deposición de iones para formar una monocapa en el electrodo: es un proceso reversible que produce transferencias de cargas faradaicas, y da lugar a pseudocapacitancia de una manera similar a las reacciones de óxido-reducción.



- 1 - Capacitor ideal.
- 2 - Capacitor ideal con resistencia.
- 3 - Capacitor con electrodos de carbono.
- ΔU - Retraso de potencial.
- I_c - Corriente capacitiva.

Figura 1.6: Voltametrías de carga / descarga para capacitores electroquímicos.

Las siguientes modificaciones mejoran de la capacidad específica debida a reacciones faradaicas:

1. Oxidación del carbón para aumentar la funcionalidad de la superficie (a través del tratamiento químico, polarización electroquímica¹⁴, o tratamiento de plasma¹⁵).

2. La formación de compuestos carbón / polímeros conductores¹⁶ por electropolimerización de un monómero conveniente (anilina, pirrol) en la superficie del carbón o usando un método químico para la polimerización.

3. La inserción de partículas electroactivas de óxidos de metales de transición tal como RuO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 . en el material carbonoso^{17,18}.

1.5.4 Prestaciones del condensador.

1.5.4.1 Circuito equivalente.

Las prestaciones del condensador son fuertemente afectadas por diversos componentes que pueden representarse mediante un circuito equivalente. El circuito equivalente de un condensador de doble capa consiste en una capacitancia C , una resistencia en paralelo R_f responsable de la descarga espontánea, una inductancia L , y una resistencia serie equivalente R_s que representa la resistencia interna del condensador, figura 1.7.

Para lograr un supercapacitor de elevada energía y potencia se debe maximizar la capacidad C y minimizar la resistencia serie R_s . La constante de tiempo del circuito de carga / descarga es igual a $C \cdot R_s$, mientras la constante de tiempo de la autodescarga espontánea es igual a $R_f \cdot C$. Con el objetivo de minimizar la autodescarga, R_f debe ser tan grande como sea posible.

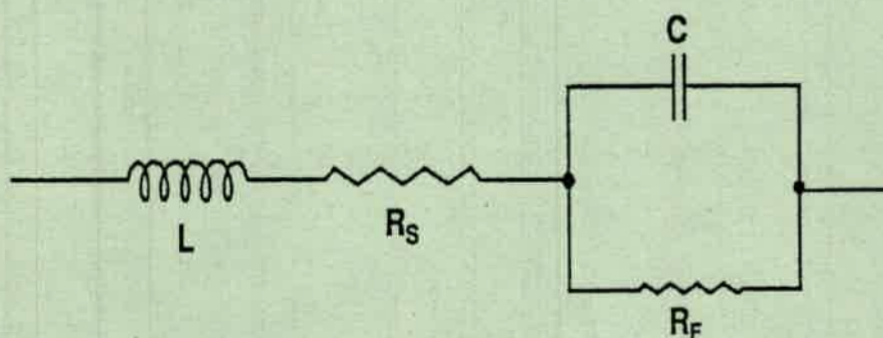


Figura 1.7: Circuito equivalente de un capacitor.

La elección del electrolito influirá marcadamente en la resistencia en serie del condensador. Los electrolitos orgánicos pueden operar a voltajes altos (3 V) deseable

para obtener alta energía y densidades de potencia, mientras los electrolitos acuosos revelan un capacitancia superior y una R_s más baja (10 veces menor). También se han desarrollado electrolitos de gel para condensadores basados en polímeros^{19,20}.

La densidad del material del electrodo afectará significativamente las prestaciones del condensador en lo que hace a densidad de energía másica y volumétrica del dispositivo. Para obtener una elevada energía volumétrica de un condensador los materiales de los electrodos de carbón deben tener una gran densidad que está a menudo en contradicción con un área superficial muy extensa. Para aplicaciones prácticas son usuales valores de capacitancia del orden de 60 F/cm^3 .

1.6 ELECTRODOS PARA SUPERCAPACITORES

El desarrollo de capacitores electroquímicos está fuertemente relacionado con la búsqueda de materiales para electrodos que optimicen el almacenamiento de la energía eléctrica y sean capaces de proveer una gran durabilidad.

El carbón es un material muy utilizado en la fabricación de electrodos para capacitores electroquímicos, 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 temperaturas⁵.

La capacidad de un supercapacitor depende del área activa de los electrodos. Para incrementar esta existen métodos de activación física y química que permiten producir materiales con una elevada área superficial y una distribución de poros controlada, a fin de optimizar su uso como electrodos para aplicaciones en supercapacitores electroquímicos.

Las características antes mencionadas del carbón lo presentan como un material extremadamente atractivo para capacitores electroquímicos destinados al almacenamiento de energía.

Los materiales carbonosos cumplen dos roles en supercapacitores electroquímicos:

- a) Como materiales conductores de gran área sobre la cual se puede almacenar carga en una doble capa electroquímica²¹.
- b) Como colectores de corriente de los materiales de elevada área, para lo cual deben ser no porosos y poseer alta conductividad²².

En ambos roles pueden usarse los llamados carbones poliméricos²³ que se obtienen por pirólisis de materiales poliméricos.

A pesar que existe un gran desarrollo de estos materiales, los de mayor rendimiento (aerogeles de carbono) son de costo elevado y aquellos de costo más moderado (fibras de carbono activadas) requieren colectores de corriente independientes.

En el caso del carbón, la capacitancia de la doble capa asociada con la interfase de la solución / electrodo que varía con el tipo de carbón y sus condiciones de preparación y tiene un valor de 15–50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Tomando un valor medio de 25 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ y un área específica de 1000 m^2/g para el carbón, la capacitancia ideal sería 250 F/g. Los valores obtenidos prácticamente son menores en capacitores de doble capa debido a la accesibilidad limitada de la superficie del carbón por el electrolito.

1.6.1 Carbones.

El carbón presenta diferentes estados alotrópicos como grafito y diamante, y distintas microestructuras como fullerenos y nanotubos, que tienen diferente ordenamiento debido al grado de grafitización. El carbón se presenta bajo diferentes formas (sólidos, polvos, fibras, espumas y compuestos).

Es un material muy atractivo para aplicaciones electroquímicas, especialmente en el almacenamiento de energía, dado que es fácilmente polarizable. Sin embargo su conductividad eléctrica es fuertemente dependiente de su tratamiento térmico, micro estructura, hibridización y contenido de heteroátomos.

1.6.1.1 Los carbones activados como electrodos. Los carbones activados son utilizados como electrodos para los supercapacitores por su bajo costo de fabricación. Durante el proceso de activación pueden alcanzarse áreas del orden de 2000 m^2/g , con una distribución controlada de poros.

Una mayor área superficial de un carbón activado no implica siempre una mayor capacidad. Algunos carbones activados con área menor dan capacitancias específicas mayores que aquellos con un área más grande. Estudios realizados²⁴ muestran que la falta de proporcionalidad entre la capacitancia específica y el área superficial, esta dada por la accesibilidad a los microporos por las diluciones acuosas usadas como electrolitos. Los poros más grandes que 0,5 nm pueden ser químicamente electro accesibles para las diluciones acuosas. En un medio aprótico, teniendo en cuenta el tamaño más grande

de los iones solvatados, los poros de tamaño menor a los accesibles no contribuirán a la capacitancia total de la doble capa. Dependiendo del medio electrolítico usado, el material para los electrodos del capacitor debe seleccionarse del carbón poroso más conveniente.

La movilidad de los iones (conductividad iónica) dentro de los poros esta limitada por la forma de los mismos. La diferente movilidad de los iones en el volumen de electrolito determina la accesibilidad electroquímica. El movimiento de iones es más difícil en los poros pequeños que en los poros grandes. Considerando el modelo del circuito equivalente de un supercapacitor, la resistencia total R_s representa a una red de resistencias que se distribuyen a lo largo del volumen del material.

La morfología de los materiales carbonosos se relaciona estrechamente a su conductividad eléctrica. A mayor área y menor tamaño de partículas la conductividad decrece y es un factor limitante para la densidad de potencia de un condensador²⁵.

En la práctica son utilizados como electrodos para supercapacitores de alta potencia carbones activados con un porcentaje considerable de poros grandes. El tiempo de accesibilidad electroquímica a los poros de varios tamaños se puede obtener del análisis de los datos de espectroscopía de impedancia²⁶ Teniendo en cuenta la resistencia y la capacitancia de los poros, podemos obtener la constante de tiempo que indica cuán rápido pueden cargarse o descargarse los poros de un tamaño dado.

Los poros con tamaño más grande que 1,1 nm, (representan el 25% de la superficie total del carbón activado), puede ser electroquímicamente accedidos en menos de 0,1 s, mientras que los poros con aproximadamente 0,6 nm (representando 70% del área total) sólo pueden accederse en aproximadamente 5s. La diferencia es principalmente debida al cambio de la velocidad de difusión del electrolito en los poros de tamaño diferente y también debido a la interconexión de la red entre los poros grandes y pequeños.

La espectroscopía de impedancia es una técnica muy útil para las medidas de capacitancia. De ella obtenemos la dependencia de la capacidad con la frecuencia²⁷. La frecuencia de codo²⁸ limita dos comportamientos diferentes del supercapacitor. Sobre la frecuencia de codo la parte real de la impedancia es dependiente de la frecuencia, mientras que debajo de este valor, la resistencia cambia poco con la frecuencia y el comportamiento del condensador tiende a acercarse a la capacitancia pura.

1.6.1.2 Aerogeles y xerogeles de carbono como electrodos para supercapacitores. Los aerogeles son materiales sólidos con estructura amorfa y gran porosidad

(aproximadamente el 95% de su volumen es aire). Debido a su estructura entrecruzada presentan un conjunto de propiedades que no reúne ningún otro tipo de material²⁹.

Un gel se forma a partir de una suspensión de partículas en un líquido (sol) que se empiezan a agregar entre sí formando una red capilar (proceso sol-gel). Cuando esta estructura se ha extendido por todo el volumen del recipiente que contiene el líquido obtenemos un gel húmedo.

Como su nombre lo indica un aerogel es un gel en el cual se ha sustituido el líquido por aire, manteniendo su estructura. Esto se lleva a cabo mediante tratamientos a presiones y temperaturas superiores a las del punto crítico del líquido atrapado en el gel. En estas condiciones se produce la evacuación del fluido supercrítico sin que exista una coexistencia de líquido y vapor que destruiría la estructura sólida del gel debido a la tensión superficial.

Una vez obtenido el gel y antes de proceder al secado, se debe extraer todo el agua que queda dentro de los poros por sustitución con solvente (alcohol, acetona)³⁰. El secado supercrítico es el proceso por el cual se extrae el líquido remanente del interior del gel, dejando sólo la red de sólido entrelazado. El proceso se puede llevar a cabo mediante la evaporación del solvente por encima de su punto crítico o mediante un intercambio del solvente con dióxido de carbono seguido de una evaporación supercrítica.

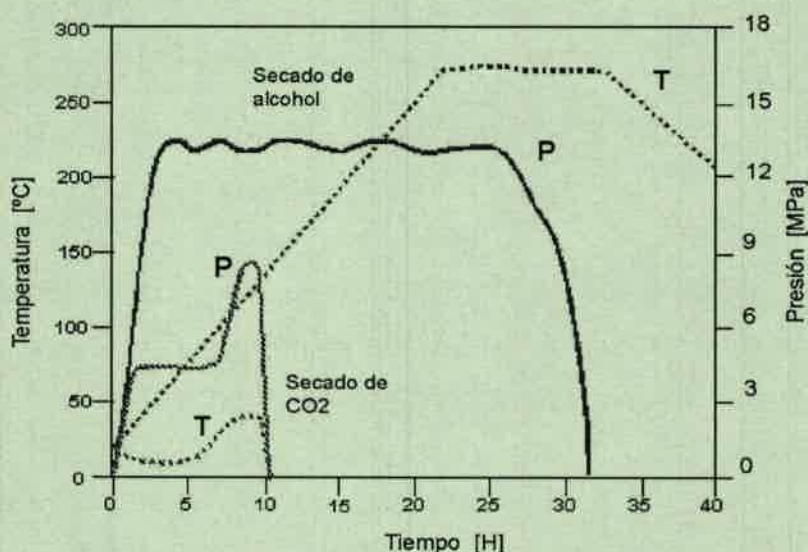


Figura 1.8: Proceso de sustitución y secado supercrítico.

El proceso consiste en colocar los geles en la autoclave. Después se presuriza el sistema a una presión de 5-6 MPa con CO₂ y se enfría hasta alcanzar los 5-10°C. Se

introduce CO_2 líquido dentro del recipiente hasta que se haya intercambiado el etanol de dicho recipiente y del interior de los geles. Posteriormente se lleva el CO_2 a su estado supercrítico ($T_c = 31^\circ\text{C}$, $P_c = 7,4 \text{ MPa}$), donde se procede a disminuir la presión para eliminar el CO_2 desde ese estado. El proceso puede durar entre 12 horas y 6 días. Un proceso típico se muestra en la figura 1.8.

La subestructura de los aerogeles esta formada por partículas pequeñas (2-5nm de diámetro), normalmente con forma esférica u ovoidal como muestra la figura 1.9.



Figura: 1.9 Fotografía SEM de micro partículas porosas de aerogel²⁹.

Los aerogeles de carbono³¹ son redes mesoporosas tridimensionales monolíticas de nanopartículas de carbono. Ellos se obtienen por pirólisis en atmósfera inerte³² de aerogeles orgánicos basados en el resorcinol-formaldehído o fenol-furfural, mediante el proceso sol-gel, con adición de un catalizador básico (carbonato de sodio). La microestructura del producto final (tamaño de la partícula y la distribución de tamaños de poros) esta dada por la composición de gel (catalizador, precursor y fracción sólida) y la temperatura de la pirólisis. La concentración del catalizador controla el tamaño de partícula, y el grado de dilución determina la densidad del material.

Los aerogeles del carbón resultantes son eléctricamente conductores en contraste con otros tipos de aerogeles orgánicos e inorgánicos que generalmente son materiales

aislantes. Los aerogeles del carbón pueden producirse como monolitos, compuestos, películas delgadas, polvos, o micro esferas³³.

Las ventajas de aerogeles del carbón para la aplicación en condensadores son su gran área superficial, su baja densidad, su buena conductividad eléctrica y la posibilidad de su fabricación sin aglomerantes. La porosidad de los aerogeles esta basada en la interconexión de nanopartículas de carbón del mismo tamaño. Esto da origen a una microestructura mesoporosa uniforme con una superficie específica entre 500 y 900 m²/g y un gran volumen de poros (0,4–2,6 cm³/g). La distribución del tamaño de poros del material afecta fuertemente los datos de adsorción de nitrógeno y el comportamiento electroquímico. Los aerogeles de carbono con un diámetro de poros en el rango de 3 a 13 nm obtenidos a temperaturas por encima de 900 °C presentan valores de capacitancia elevados (70–150 F/g) y buenas características eléctricas³⁴.

Los siguientes parámetros influyen en la estructura, propiedades, y desempeño de los electrodos de aerogel de carbono:

1. Precursor orgánico,
2. Condiciones de síntesis, por ejemplo relación resorcinol /catalizador.
3. Densidad.
4. Temperatura de la pirólisis.
5. Compuestos dopantes.
6. Procedimiento de activación.

Los aerogeles de carbono obtenidos de un precursor preparado por un secado convencional, es decir no por el método del secado supercrítico en dióxido de carbono se llaman xerogeles.

El alto costo de los aerogeles deriva de la necesidad de usar tecnología de líquidos supercríticos para su secado³².

1.6.1.3 Los mesogeles de carbono como electrodos para supercapacitores.

El descubrimiento de estructuras mesoporosas moleculares que poseen arreglos de poros uniformes hexagonales regulares y abiertos ha provocado el surgimiento de una serie de nuevos materiales mesoporosos de distintas composiciones que pueden encontrar aplicaciones en la catálisis, adsorción, etc. Estos han abierto una nueva vía para crear materiales del tipo de las zeolitas, donde se destacan los recientes adelantos en el campo de la química de las soluciones surfactante / silicato³⁵.

El procedimiento consiste en agregar al compuesto de partida (gel) un agente formador de poros, ("template o nanomolde") consistente en un surfactante catiónico³⁶. En concentraciones adecuadas este surfactante genera una estructura líquido cristalina hexagonal que sirve de molde para la generación de poros³⁷, los cuales quedarán retenidos en la estructura sólida final obtenida.

Con el procedimiento de agregar al polímero de partida para la preparación de carbones para electrodos de supercapacitores, un agente formador de poros ("template"), y posterior pirólisis se obtiene un carbón mesoporoso. La posibilidad de fabricar por este método estructuras porosas con disposiciones regulares, de intersticios uniformes y abiertos de tamaño y distribución controlada en la región del mesoporo, ha provocado el surgimiento de una serie de nuevos materiales de carbono para su aplicación como electrodos en supercapacitores.

Las características más relevantes para su aplicación de los materiales mesoporosos obtenidos por el procedimiento de nanomoldeado son:

- Estructura del poro bien definida con tamaños de 15-100 Å que pueden controlarse por la adopción cuidadosa de surfactantes, reactivos auxiliares y parámetros de la reacción.
- Área superficial y volumen de poro accesibles elevados³⁸.

1.6.1.3.1 Comportamiento del Surfactante.

En un sistema binario solución-surfactante, las moléculas del surfactante son los componentes activos con estructuras variables de acuerdo con las concentraciones crecientes, como se muestra en la figura 1.10.

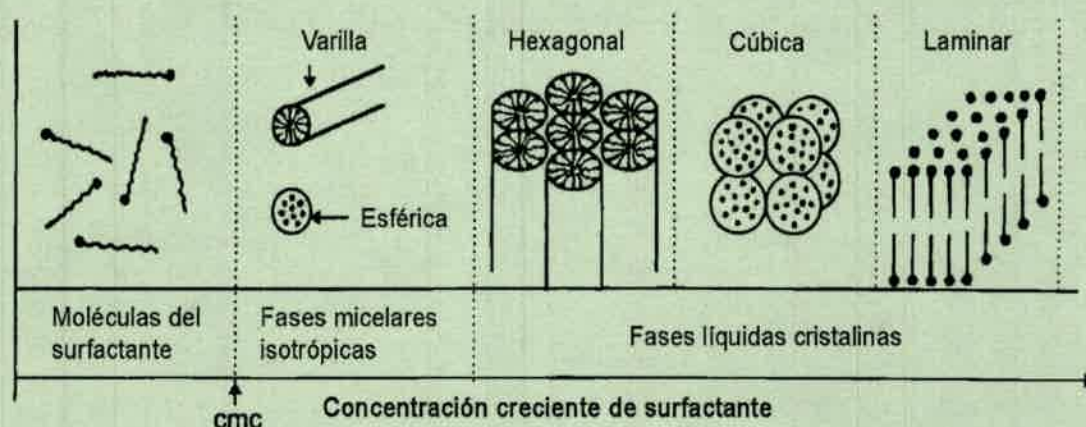


Figura 1.10. Secuencia de Fase surfactante / agua en un sistema binario.

Con bajas concentraciones, los surfactantes existen como monomoléculas. Con concentraciones crecientes las moléculas del surfactante se agregan para formar micelas (para disminuir la entropía del sistema). El umbral de la concentración inicial para el cual las moléculas monoatómicas se agregan para formar micelas isotrópicas se llama concentración de micelización crítica (cmc). Cuando el proceso de la concentración continúa, aparecen fases líquidas con distintos arreglos geométricos del surfactante³⁹.

La fase particular de un surfactante en solución acuosa a una concentración dada no sólo depende de las concentraciones, sino también de la naturaleza del mismo (longitud de la cadena carbono hidrófoba, grupo de la cabeza hidrófilo, y contraión) y los parámetros de la solución (pH, temperatura, atracción iónica y aditivos). Esto se refleja por el efecto en la cmc, que disminuye con el aumento de la longitud de la cadena del surfactante, la valencia del contraión y la atracción iónica en una solución. Por otro lado aumenta con el radio del contraión, pH, y temperatura crecientes.

Se han identificado existencia de tres mesofases diferentes: laminar, hexagonal, y cúbica. La mesofase hexagonal posee arreglos muy regulares, con tamaños cuyos diámetros están en el rango de 15-100 Å, y que dependen de los nanomoldes usados, la suma de compuestos orgánicos auxiliares, y de los parámetros de la reacción. Los poros de este nuevo material son muy regulares.

Para identificar el estado de agregación de las micelas pueden emplearse diversas técnicas de caracterización. Uno de los métodos más usados es la Resonancia magnética nuclear (RMN). En una solución acuosa de cloruro de cetiltrimetilamonio (CTACl) a 90 °C, se verifica por RMN que con el aumento en las concentraciones de surfactante CTACl la secuencia de fases es: micelas isotrópicas \Rightarrow fase hexagonal \Rightarrow hexagonal + fase cúbica \Rightarrow cúbico + fase intermedia \Rightarrow fase laminar.

1.6.1.3.2 Formación de la estructura mesoporosa.

El rasgo más destacado en la preparación de estas estructuras mesoporosas es el uso de surfactantes como nanomoldes. El mecanismo típico para la formación en mesogeles de sílice³⁹, consiste en que los nanomoldes, que son estructuras supermoleculares preformadas actúan como agentes creadores de la estructura, figura 1.11.

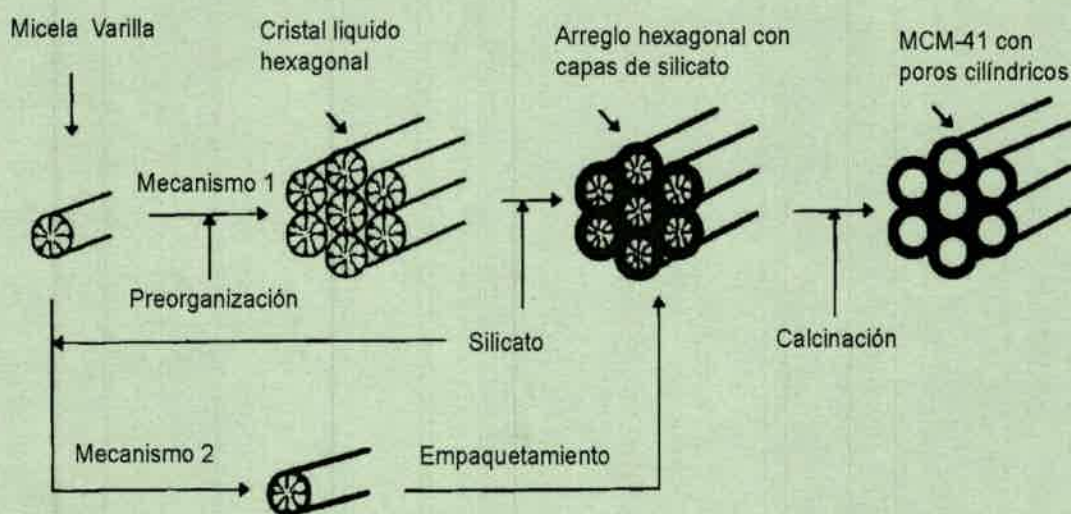


Figura 1.11. Modelo del mecanismo de formación de estructuras mesoporosas en mesogeles de sílice.

El mecanismo de formación de estructuras mesoporosas se denomina “Liquid crystal Templating” o templado de cristal líquido, donde las mesofases del líquido cristalino o micelas actúan como nanomoldes en lugar de moléculas individuales o iones. El producto final es un esqueleto que contiene vacíos que son dejados por estas mesofases. Este proceso puede ser realizado vía dos mecanismos posibles, según la figura 1.11.

1. Las mesofases de cristal líquido pueden formarse antes de agregar el compuesto que conducirá al producto final.
2. Las especies agregadas a la mezcla de reacción pueden influir en el ordenamiento isotrópico de las micelas varilla a una fase líquida cristalina (mesofase hexagonal). Por consiguiente, la mesofase formada es estructuralmente y morfológicamente ordenada por las micelas de cristal líquido existente.

El mecanismo de la formación en aerogeles de sílice se fue evaluado por Beck y Vartuli³⁹ mediante la utilización de difracción de rayos x y análisis termogravimétrico. Con estos análisis los autores no encontraron ninguna mesofase líquida cristalina hexagonal en el gel de la síntesis o en la solución del surfactante usada como nanomolde. Por consiguiente concluyeron que la formación es vía opción 2, figura 1.11.

Las micelas cilíndricas ordenadas al azar actúan recíprocamente con las especies por las interacciones coulómbicas en la mezcla de la reacción para producir dos o tres mono capas de compuesto alrededor de las superficies externas de las micelas. Por ser energéticamente favorable, estas especies dispuestas al azar se disponen espontáneamente en una fase mesoporosa altamente ordenada con un arreglo hexagonal.

En el capítulo 4 se describe detalladamente la formación de mesogeles de carbono, su secado, carbonización y caracterización. Además de la construcción de un supercapacitor prototipo utilizando el mesogel de carbono como electrodos y su caracterización electroquímica.

1.6.1.4 Carbón vítreo compacto (CVC)

Estos carbones no presentan porosidad y por lo tanto su área superficial es reducida, pero también es insignificante su permeabilidad a los gases y líquidos, propiedad que los hace adecuados como soporte para los carbones vítreos mesoporosos y como colector de corriente en supercapacitores.

Estos materiales pueden obtenerse de dos formas distintas:

- Por síntesis de resinas fenólicas con formaldehído⁴.
- Por reacción en el molde de resinas precursoras: (CVSi)

1.6.1.4.1 Fabricación del carbón vítreo.

El carbón vítreo se usa para fabricar prótesis médicas, envases, componentes de baterías, crisoles refractarios y recipientes para altas temperaturas, entre otras aplicaciones, debido a su biocompatibilidad, comportamiento inerte, porosidad, permeabilidad y resistividad eléctrica controlada⁴⁰.

El material de partida para producir carbón vítreo es un resol: éste es un líquido de peso molecular bajo producido por reacción de fenol con metanal (formaldehído). Se lo trata térmicamente para llegar al carbón vítreo. El resol polimeriza a un gel elástico al calentarlo a 87 °C (gelificación). Si se continúa el proceso de calentamiento, a 127 °C, forma un polímero de enlace cruzado duro por una reacción de condensación que produce vapor de agua. El resol curado oscurece de transparente amarillo a castaño transparente al calentar entre 127 °C y 227 °C, y la densidad disminuye con la pérdida de vapor de agua; este proceso es el post curado. Este proceso lleva a un polímero de enlace cruzado, con cadenas cortas en escalera. Al calentar entre 227 °C y 600 °C, el material oscurece tomando un aspecto negro opaco conteniendo una cantidad apreciable de hidrógeno y es aislante. Éste es el proceso de precarbonización.

Si se continúa calentando entre 600 °C y 1227 °C, el material no cambia de apariencia pero se contrae, endurece, y se transforma en conductor eléctrico, desprendiéndose hidrógeno; este proceso es el fin de la carbonización.

El estudio de la evolución microestructural de las resinas fenólicas durante la pirólisis a distintas temperaturas se realiza con difracción de rayos X⁴¹. De aquí se des-

prende que los resoles se transforman en carbón vítreo a partir de los 600 °C de temperatura de carbonización. Los espectros de difracción debajo de 600 °C presentan una cresta ancha que es debida a las cadenas adyacentes de polímero lineal. Con la temperatura creciente de pirólisis esta cresta desaparece por encima de los 600 °C produciendo carbón vítreo, aquí los espectros muestran dos máximos anchos correspondientes a las reflexiones de una estructura de carbono.

La obtención de carbón vítreo sinterizado (CVSi) por polimerización de un compuesto fenólico (prepolímeros de resinas fenólicas) bajo presión y temperatura y posterior carbonización permite obtener piezas con excelentes tolerancias dimensionales y buena terminación superficial.

Este método consiste en colocar el prepolímero fenólico en una matriz metálica (molde), la cual se calienta controladamente hasta 130 °C, el prepolímero reacciona entrecruzándose, obteniéndose así una forma compacta de un polímero llamado baquelita. La reacción de polimerización se produce en el molde y no es reversible, luego de la carbonización de la forma obtenida, el polímero se transforma en carbón vítreo; en este proceso la pieza disminuye su tamaño con mínimas distorsiones⁴².

La forma final la confiere el molde, por lo que es necesario contar con uno adecuado para cada tipo de pieza a obtener. Esto encarece el proceso debido que es una pieza de elevado costo debido a las sollicitaciones térmicas y mecánicas a que se encuentra sometido durante la fabricación de la pieza. Esta fabricación se realiza de una pieza por vez, debiendo colocarse el prepolímero, someterse a presión y temperatura, y posteriormente enfriar el conjunto para permitir un desmolde sin distorsiones en la pieza obtenida. El postcurado, la precarbonización y la carbonización no difieren sustancialmente del polímero obtenido partiendo del resol.

La pérdida de masa y la contracción volumétrica en el proceso de carbonización pueden alcanzar valores elevados, como resultado de la pérdida de gases y la formación de cintas de carbono aromáticas por encima de 1027 °C.

El estudio de los procesos ocurridos durante la carbonización de las resinas fenólicas se realizan por análisis térmico diferencial, combinados con absorción infrarroja para examinar los mecanismos involucrados en la producción de carbón vítreo.

El proceso de carbonización del carbón vítreo debe ser adecuadamente controlado, para evitar roturas, distorsiones y grietas en el material. Los productos gaseosos de las reacciones que ocurren dentro del sólido durante la pirólisis deben escapar de él mediante difusión, por lo tanto la velocidad de calentamiento esta limitada por la velocidad

de difusión de los gases en la muestra. Para producir muestras de carbón vítreo gruesas y libre de las fallas durante el horneado, la velocidad de calentamiento debe ser pequeña. Valores usuales oscilan entre 1 °C/h y 5 °C/h dependiendo del espesor de la muestra. La causa principal de rotura es el aumento de la presión dentro del sólido debido a la dificultad de los productos gaseosos para difundir a tiempo a la superficie⁴³. Si la velocidad de calentamiento es demasiado rápida para un espesor dado, no hay tiempo suficiente para que los productos gaseosos difundan hacia la superficie más cercana; más allá de esta velocidad de calentamiento el vapor queda atrapado en el sólido. Dependiendo del rango de temperatura, esta presión elevada causa ampollas y/o grietas. Es esencial una velocidad de calentamiento reducida cuando la formación de gases es considerable, esto es oneroso para muestras mayores de 3 mm porque implica tiempos de procesos largos y mayor energía empleada en mantener el horno a las temperaturas de proceso.

1.7 DISCUSION.

Los elevados valores de capacitancia asequible en los supercapacitores es el resultado de la combinación de la capacidad de la doble capa y de la pseudocapacitancia. La capacitancia de la doble capa permite obtener buen almacenamiento de carga debido a los materiales de elevada superficie usados como electrodos y al hecho que la separación de cargas ocurre a dimensiones atómicas. La pseudocapacitancia se presenta como reacciones redox o adsorción de iones, incrementando la capacidad obtenida.

En los acumuladores electroquímicos los procesos de carga /descarga dan lugar a reacciones electroquímicas faradaicas en los electrodos, involucrando cambios en el estado de oxidación de los materiales de la celda. Por lo tanto no es factible obtener una alta potencia o una larga duración en este tipo de fuentes de energía. En los supercapacitores los procesos químicos involucrados en los ciclos de carga / descarga son menos relevantes y por ello presentan una larga vida útil¹¹.

En síntesis podemos decir que los supercapacitores poseen:

- Elevadas Capacidades >10 a 5000 F/unidad.
- Alta densidad de potencia. > 10 KW/Kg
- Larga vida útil. > 10⁶ ciclos

Sobre la base de lo expuesto podemos decir que el desarrollo de capacitores electroquímicos esta fuertemente relacionado con la búsqueda de materiales para elec-

trodos que optimicen el almacenamiento de la energía eléctrica y sean capaces de proveer una gran durabilidad.

Los factores importantes que rigen la selección de materiales de carbón para los electrodos de condensadores son los siguientes: El área superficial, la geometría del poro y distribución del tamaño, el tamaño medio del poro, la conductividad, la mojabilidad y la presencia de especies electroactivas.

La mayoría del área superficial de los carbones activados reside en los microporos que son incapaces de formar una doble capa eléctrica. Parte de la superficie puede accederse por migración de los iones en los poros, acompañados por una resistencia del electrolito creciente. Por esto sólo puede obtenerse la energía almacenada a frecuencias bajas o por técnicas de corriente continua.

De lo expuesto surge que los carbones activados presentan inconvenientes para su aplicación exitosa y los aerogeles son de un costo de fabricación considerable. De aquí la propuesta de producir mesogeles, que cumplen con las condiciones de forma tamaño y distribución de poro que optimicen la relación tamaño/capacidad eléctrica, costo/capacidad eléctrica y peso/capacidad eléctrica.

La elevada capacitancia específica obtenida para los electrodos de carbón mesoporoso abre nuevas y prometedoras aplicaciones comerciales para equipos de almacenamiento para los vehículos eléctricos con sistemas de configuración híbrida así como para los sistemas de ignición en los vehículos impulsados con sistemas de motor de combustión tradicional, o incluso para los proyectos espaciales. La presencia de mesoporos provee altas densidades de potencia y energía.

Los carbones vítreos compactos encuentran aplicación como colectores de corriente de los materiales de elevada área, sus características de impermeabilidad y alta conductividad, aunados a un proceso de fabricación controlable los hacen adecuados para esta aplicación.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES POLIMÉRICOS.

En una fase inicial se caracterizaron distintos tipos de carbones poliméricos comerciales, con el fin de desarrollar las técnicas de estudio y tener datos comparativos.

Posteriormente se usaron diversas técnicas de caracterización tanto de los productos intermedios como de los materiales finales obtenidos.

2.1.1. – Estudio de las propiedades intrínsecas de los carbones.

2.1.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier⁴⁴: se utilizó para estudiar la estructura de las resinas, los cambios ocurridos durante la polimerización y la estructura final obtenida. Equipo utilizado: Nicolet Impact 400 (FTIR) Rango de numero de onda: $4000-600\text{ cm}^{-1}$

La espectroscopía infrarroja (IR) es un tipo de espectroscopía vibracional, donde se analizan ciertas oscilaciones moleculares principalmete relacionadas con los enlaces químicos. Es un método rápido y general para estudiar e identificar materiales.

En una molécula los átomos vibran uno con respecto a otro, los enlaces se alargan o se acortan, grupos funcionales enteros oscilan con respecto a otros átomos o grupos, las estructuras en forma de anillos se expanden o contraen, etc. Si existen dipolos eléctricos de cada interacción o modo de vibración, ocurre una interacción con el vector eléctrico o radiación incidente de la misma frecuencia que la del modo vibracional, y esto lleva a la absorción de energía de una frecuencia característica

El método consiste en hacer pasar una radiación electromagnética a través del material y medir la energía absorbida por la muestra. La radiación que se envía a la muestra en este tipo de análisis esta comprendida dentro de la zona de las radiaciones infrarrojas del espectro electromagnético y sus longitudes de onda oscilan generalmente entre los $2,5\text{ }\mu\text{m}$ a $15,4\text{ }\mu\text{m}$ (frecuencia: 4000 a 650 cm^{-1}) aproximadamente.

La muestra absorbe algunas longitudes de onda, dejando pasar otras, en mayor o menor medida, De esta manera se obtiene un espectro infrarrojo que indica para cada radiación, el porcentaje de energía absorbida. El espectrograma de la muestra es un gráfico donde las radiaciones absorbidas por la muestra dan lugar a las bandas de absorción.

Las distintas absorciones que presentan las sustancias a las radiaciones infrarrojas se deben a los grupos moleculares que la forman y al ordenamiento de estos grupos dentro de la molécula. En el caso de los polímeros los diferentes enlaces presentes (C-C, C=C, C-O, C=O, O-H, N-H, etc.) tienen diferentes frecuencias vibracionales. Estas pueden ser, en general de dos tipos: “vibraciones de estiramiento” y “vibraciones de flexión”.

Si un grupo molecular recibe la onda que tiene la longitud para la cual resuena en alguno de sus modos vibracionales, el grupo absorberá la energía de la onda y aparecerá una banda de absorción en el espectrograma correspondiente.

2.1.1.1.1 Funcionamiento de un equipo IR

Los espectrómetros funcionan bajo el sistema de doble haz y constan de una fuente de radiación que es producida por calentamiento de un filamento de carburo de silicio ($5500-600\text{ cm}^{-1}$).

La radiación infrarroja de la fuente es posteriormente dividida en dos haces y focalizada en las muestras por un sistema de espejos. La muestra se coloca en un accesorio portamuestra (celda), y los haces pasan a través de la celda de referencia (vacía) y la celda conteniendo la muestra.

Las intensidades de los haces después de atravesar las celdas se miden con un fotómetro óptico y se comparan las intensidades de los haces de la muestra y de la referencia. Estos son reflejados por un sistema de espejos hacia un espejo rotante que refleja o transmite alternativamente los haces hacia el monocromador. Los dos haces inciden sobre el detector y son amplificados. Si las intensidades son idénticas, el amplificador no tiene salida. Cualquier diferencia en intensidades producirá una señal de salida. Esta señal de desbalance es utilizada para manejar la intensidad del haz de referencia en respuesta a la señal creada en el detector del haz de la muestra. La intensidad del haz de referencia es una medida de la absorción relativa de la muestra.

La relación entre las intensidades de referencia y la muestra (I_0/I) es graficada como transmitancia (T) versus número de onda ($1/\lambda$).

2.1.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)⁴⁵. La técnica de análisis térmico se utiliza para estudiar los cambios que operan en un material con el incremento de la temperatura. Estos cambios ocurren en su estado físico, o cuando se llevan a cabo reacciones químicas, y son acompañados por una absorción o liberación de calor.

La técnica DSC mide el calor que fluye hacia o desde la muestra, mientras esta es calentada, enfriada o mantenida isotérmicamente. Su medición básica es la capacidad calorífica del material, o la energía necesaria para elevar su temperatura.

Los cambios que ocurren al estudiar el flujo de calor con la variación de la temperatura pueden ser físicos, como la fusión, cristalización o evaporación, o químicos como el curado u oxidación. Por ello este método es aplicado a la caracterización de la transición vítrea en polímeros. Aquí en un rango limitado de temperaturas se produce un cambio de propiedades físicas y mecánicas con absorción de energía⁴⁶.

2.1.1.2.1 Principio de operación de un equipo DSC.

La muestra a ensayar, previamente pesada, se coloca en una cápsula dentro de la celda de ensayo del equipo DSC, figura 2.1, conjuntamente con otra cápsula vacía tomada como referencia. Ambas muestras son calentadas separadamente por elementos calefactores controlados individualmente de tal forma de mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura. Cuando se produce un cambio exotérmico o endotérmico en la muestra, se entrega o se extrae energía para mantener ambas muestras a la misma temperatura (Principio de "balance nulo"). El diferencial de energía requerida para alcanzar esta condición se registra en ordenadas mientras que la temperatura programada se registra en abscisas.

La medición provee datos cuantitativos y cualitativos relativos a los cambios físicos o químicos de un material que involucre procesos endotérmicos o exotérmicos.

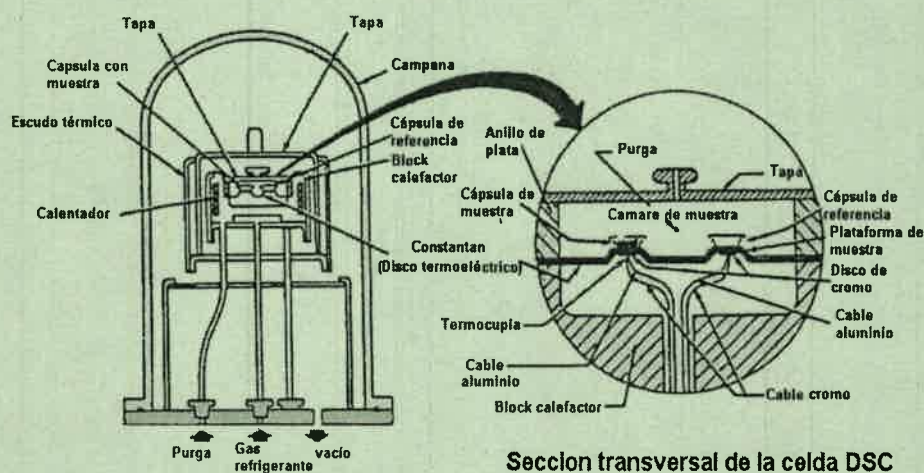


Figura 2.1. Celda de ensayo de equipo DSC.

2.1.1.3 Microscopías:

2.1.1.3.1 Microscopía óptica: se utilizó un banco metalográfico óptico de reflexión Leitz, cuya fuente de luz es una lámpara de xenón, capaz de obtener 2000 aumentos, equipado con cámara de fotografías.

2.1.1.3.2. Microscopía electrónica por barrido (SEM). Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Philips 515 para evaluar la porosidad y morfología superficiales.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento diseñado para estudiar la superficie de los sólidos. El microscopio electrónico de barrido posee una resolución y profundidad de campo mayores que un microscopio óptico, proveyendo además información sobre la topografía, la orientación cristalina, la composición química, y el potencial eléctrico del material en observación⁴⁷.

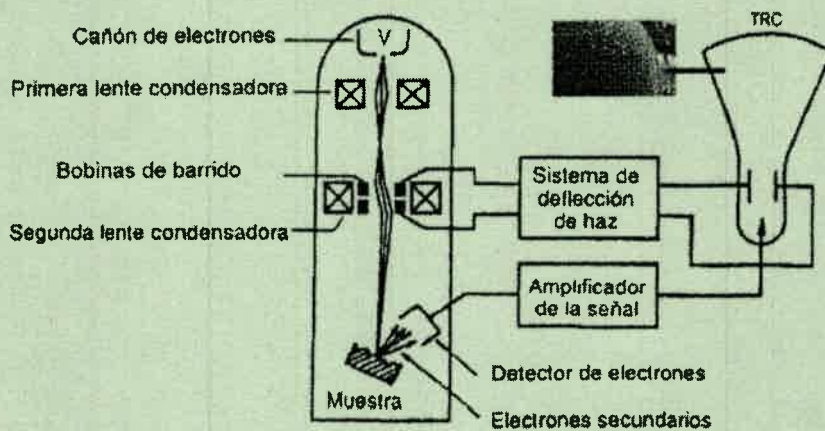


Figura 2.2. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

En la figura 2.2 se presentan de manera esquemática los componentes principales y el modo de operación de un SEM básico. En una columna evacuada se encuentra el cañón de electrones donde un filamento de tungsteno produce una emisión del tipo termoiónica. El haz de electrones producido es acelerado con una energía entre 2 y 40 kV. Varias lentes condensadoras disminuyen el tamaño del haz hasta lograr un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía. El fino haz de electrones es entonces barrido de un lado a otro de la muestra mientras un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía o cualquier otra radiación, que provenga de cada punto de la superficie.

Los electrones son colectados por medio de detectores apropiados y forman una imagen en un tubo de rayos catódicos. Si la operación es repetida varias veces, barrien-

do la muestra, la imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de la muestra. La imagen en la pantalla de un microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación. El contraste representa, entonces, la información presente en la señal detectada que puede ser correlacionada con propiedades de la muestra, y es debido a eventos que tienen lugar en la muestra (p. ej. procesos de dispersión, campos eléctricos o magnéticos). Dos mecanismos básicos son los responsables del contraste observado: el debido a número atómico (composición) y el debido a la topografía de la muestra, siendo este último el más frecuente en la microscopía electrónica de barrido.

2.1.2 - Estudio de propiedades requeridas para la aplicación.

2.1.2.1 Fisisorción de nitrógeno (Método BET). Utilizando técnicas de adsorción de nitrógeno (BET) se determinó el área accesible a la adsorción de iones en solución y la influencia del método de preparación sobre el área. Se realizó con un equipo Digisorb 2600-Micromeritics Instrument Corp.

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ mol⁻¹. Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura.

La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión, a temperatura constante, se puede recoger en una isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión, permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución.

Para determinar isotermas de adsorción a 77 K se utilizan generalmente métodos volumétricos. Para ello, se introduce una cierta cantidad conocida de N₂ en un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio, construyéndose la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando transcurrir el tiempo suficiente

para lograr el equilibrio en cada punto. Para determinar el volumen muerto normalmente se utiliza helio.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- Todos los sitios de adsorción tienen la misma energía superficial.
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (2.1)$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 273,15 K) a una presión parcial P de adsorbato, P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene a partir de la ecuación.

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad (2.2)$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida ($0,162 \text{ nm}^2$).

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de monocapa V_m se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N_2 en una mezcla N_2/He) comprendidas entre el 5 y 20%. Representando P/P_0 frente a $P/[V(P-P_0)]$ y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación (2.1); se obtienen la pendiente, $(C-1)/V_m C$, y la ordenada en el origen, $1/V_m C$. De esta manera quedan determinados los valores de C y V_m . El área superficial S (m^2/g) se obtiene a partir de la ecuación (2.2) con el valor calculado de V_m y tomando $0,162 \text{ nm}^2$ como sección de la molécula N_2 .

2.1.2.2. Electroquímica:

2.1.2.2.1. Voltametría Cíclica.

La voltametría es una técnica electroquímica en la cual la corriente originada por una reacción de transferencia de electrones en la superficie de un electrodo se mide en función del potencial aplicado al mismo. Para ello se aplica un programa de potencial en función del tiempo y se observa el gráfico resultante corriente – potencial ó voltamperograma.

A la corriente que resulta de una reacción electroquímica se la denomina corriente faradaica. En ausencia de corrientes faradaicas, es posible observar corrientes capacitivas o de blanco, relacionadas con la carga descarga de la doble capa eléctrica de electrodo de trabajo.

El procedimiento consiste en colocar dentro de una celda electroquímica y sumergidos en una solución, tres electrodos: el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo. En el electrodo de trabajo ocurre la reacción de interés y es el transductor de una información química en señal eléctrica. El electrodo de referencia tiene un potencial estable con respecto al cual se compara el potencial del electrodo de trabajo. Los tipos más comunes de electrodos de referencia son el electrodo de calomel saturado y el electrodo de plata - cloruro de plata. El contraelectrodo o electrodo auxiliar es un conductor químicamente inerte tal como platino o grafito que permite la circulación de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. No hay paso de corriente a través del electrodo de referencia.

Un potencióstato controla el potencial del electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia y mide la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el auxiliar.

Se utilizó la técnica de voltametría cíclica, donde el potencial alcanza un máximo y luego se reduce invierte el barrido de potencial, registrándose la corriente en la celda, figura 2.3. Otra técnica empleada es la galvanostática, figura 2.4, donde se impone una corriente y se registra en el tiempo la tensión de la celda.

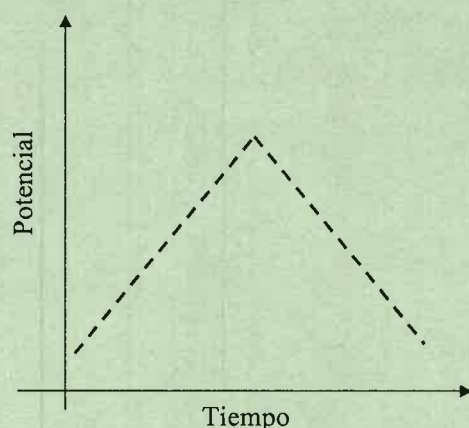


Figura 2.3. Perturbación en voltametría cíclica.

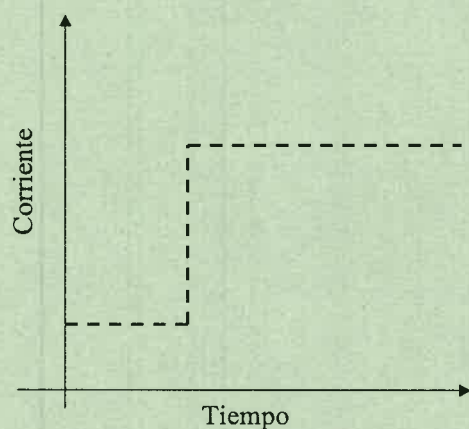


Figura 2.4. Perturbación en la técnica galvanostática.

Voltametría cíclica aplicada a electrodos de capacitores: Desde el punto de vista de su comportamiento eléctrico un electrodo de un capacitor puede ser representado, en su forma mas simple como dos elementos, una capacidad de doble capa C_d y una resistencia en serie R_s que tiene en cuenta todos los elementos resistivos del sistema (electrodo, solución, contactos, etc.), figura 1.7. En electrodos planos, los valores de C_d y R_s son lo suficientemente pequeños, por lo que el voltamperograma se asemeja a un rectángulo: $i = v \cdot C_d$ para el barrido directo, y para el barrido inverso $i = -v \cdot C_d$.

Aumentando la velocidad de barrido (v), la forma que presenta el voltamperograma cíclico va cambiando hasta que, cuando la velocidad es suficientemente alta, se observa un valor de i que depende del tiempo.

Respuestas voltamperométricas de electrodos porosos: En electrodos altamente porosos, como los utilizados en los supercapacitores, donde C_d alcanza valores

elevados, la resistencia R_s ya no puede ser tomada como un valor fijo y pequeño, sino que debe considerarse como una distribución de elementos que tengan en cuenta el aporte de cada grupo de poros al total. El tratamiento de un sistema poroso se asemeja a una línea de transmisión^{48,49}, que explica satisfactoriamente el comportamiento frente a perturbaciones de corriente o potencial⁵⁰ para sistemas con importantes contribuciones de R_s y C_d . Aquí el comportamiento se transforma desde puramente capacitivo a bajas velocidades hacia uno altamente resistivo cuando la velocidad de barrido aumenta lo suficiente.

Este comportamiento es observado para distintos sistemas experimentales¹⁹, los que se comportan como una red de elementos resistivos y capacitivos discretos dispuestos en forma de línea de transmisión como puede verse en la Figura 2.5.

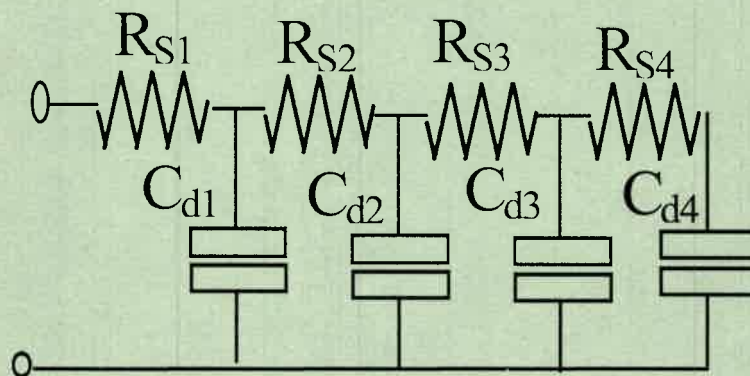


Figura 2.5: Modelo de una línea de transmisión.

Si se alteran las velocidades con las que se barre el potencial en una voltamperometría cíclica en un sistema como el mostrado en la figura 2.5, este presentará un espectro de valores para los parámetros R y C correspondientes a la suma de todas las contribuciones de las R_i , C_i las que solo se alcanzarán a frecuencias apropiadamente bajas, mientras que a altas velocidades de barrido solo se verificará la existencia de los primeros elementos ($R_1C_1..R_2C_2...$). Los valores R_i y C_i representan las contribuciones de la resistencia del electrolito dentro de los poros y la capacidad de doble capa a la que se accede paulatinamente al ingresar dentro de los mismos.

A medida que la frecuencia baja, la señal accede a mayor profundidad, aumentando así en forma continua los valores de R y C del sistema. Este comportamiento es muy común cuando se tiene alta capacidad y estructura porosa²⁴.

También para cargas o descargas galvanostáticas, el comportamiento aparece mejor definido por una línea de transmisión que por un sistema con un único valor de RC (τ). Un sistema como múltiples constantes de tiempo de relajación (τ) como el mostrado en la figura 2.5 tiene un comportamiento particular.

La presencia de grupos funcionales superficiales puede afectar los procesos de formación de la doble capa, esto se refleja en los resultados de la voltametría del electrodo, figura 1.6. La presencia de oxígeno quimiosorbido sobre un electrodo con ultramicroporos produce una gran dependencia de la capacidad con el potencial. Estas diferencias en el comportamiento son debidas a la interacción electrostática de los aniones con los grupos funcionales superficiales, la cual es particularmente intensa cuando los poros son estrechos y los aniones deben acercarse a la superficie. Cuando quienes se acercan son los cationes, esta interacción favorece el proceso.

2.1.2.2.2. Impedancia electroquímica.

La impedancia electroquímica es una herramienta para la investigación de las propiedades eléctricas y electroquímicas del material, ajustándolo a modelos de circuitos equivalentes para obtener una mejor comprensión del proceso físico. Es una técnica de corriente alterna que involucra elementos eléctricos en función de la frecuencia de la señal. La impedancia Z es un vector que se puede representar en el plano complejo en función de una parte real y una imaginaria²⁸:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega) \quad (2.3)$$

Donde ω es la frecuencia.

El trabajo con electrodos porosos acarrea una dificultad adicional que se suma a las comunes en este tipo de análisis. La misma está relacionada con las grandes áreas que presentan los electrodos y con su micro estructura²¹. Mientras que la primera conduce a la utilización del mismo material como electrodo auxiliar para mantener las relaciones de áreas en un nivel que permita las mediciones electroquímicas, la segunda afecta los valores resistencia en serie R_s debido a la imposibilidad de una sujeción mecánica que permita un óptimo contacto eléctrico con el electrodo de trabajo.

Un efecto adicional a tener en cuenta es la geometría de la celda, que en algunos casos puede afectar la medida⁵¹. Para disminuir la incidencia de este factor se utilizó una celda construida en Polipropileno y Teflon, según se muestra en la figura 2.6.

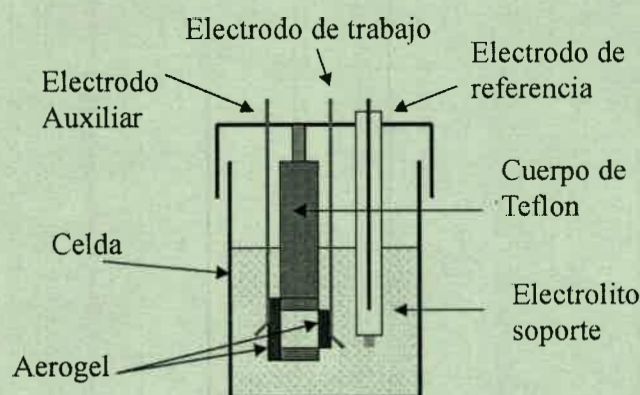


Figura 2.6. Esquema de la celda utilizada en las medidas de impedancia.

Los electrodos de referencia utilizados fueron Ag/AgCl para medios no acuoso y Electrodo de Calomel Saturado (ECS) en medios acuosos.

Los resultados de las medidas de impedancia para determinar la respuesta del sistema se obtuvieron variando la frecuencia. Una curva resultante típica se muestra en la figura 2.7.

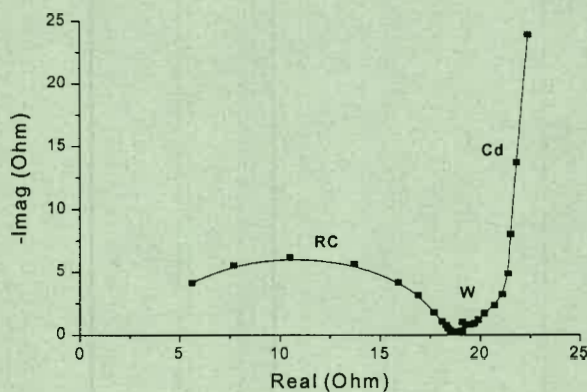


Figura 2.7. Impedancia de un electrodo de carbón poroso.

La región del semicírculo (Rc) es la zona realizada a alta frecuencia. Aquí el proceso electroquímico se encuentra gobernado por procesos cinéticos de transferencia de carga, que ocurren en la superficie donde solo aparece la contribución a la capacitancia de la zona más superficial del material. En esta zona existirá una contribución de la pseudocapacitancia que dependerá del medio.

A medida que disminuimos la frecuencia, se observa la dependencia de la respuesta con la difusión iónica. En cambio a altas frecuencia el movimiento de los iones es muy lento y no ocurre significativamente. A bajas frecuencias, existe posibilidad de difusión iónica y hay una contribución a la corriente por parte de los iones. La zona de

control difusional aparece en el gráfico como una línea diagonal de 45°, conocida como impedancia de Warburg (W). Por último, en la zona de frecuencia más baja se realiza la acumulación de iones en el material por cargado de la doble capa. Para un sistema capacitivo ideal esta zona (Cd) es paralela al eje $-\text{Imag}(Z'')$.

La aplicación de técnicas de medida de la capacidad de doble capa, impedancia faradaica y/o voltametría cíclica⁵² se realizaron con un potenciostato PC4 Potentiostat-Galvanostat-ZRA, Gamry Instruments, completamente computarizado el que permitió realizar la evaluación final del material para su aplicación en el sistema electroquímico. La conductividad se determinó con un potenciostato modelo 2049 AMEL-instruments y con un multímetro HP 3441.

La capacidad se calculó para la zona de baja frecuencia con la ecuación (2.4).

$$C_{esp} = \frac{1}{\omega \times Z'' \times p} \quad (2.4)$$

Donde: $\omega = 2\pi \times$ frecuencia de ensayo. Z'' = Componente imaginaria de la impedancia para frecuencias bajas. p = Peso de la muestra ensayada en gramos.

2.1.2.2.3 Medición de la resistividad y conductividad.

Medición de la resistividad por el método de las cuatro puntas⁵³. Para determinar la resistividad eléctrica de un material se usa el método de las cuatro puntas. Este método se caracteriza por independizar la medida de la resistencia de contacto de los electrodos de medición.

La medición de la resistividad por el método de las cuatro puntas consta de una disposición de cuatro electrodos, igualmente espaciados una distancia "s", que se colocan sobre la muestra a medir. Se hace circular una corriente "I" a través de la muestra mediante por las puntas exteriores y se mide la tensión "V" presente entre las dos puntas internas con un instrumento de alta impedancia. Figura 2.8.

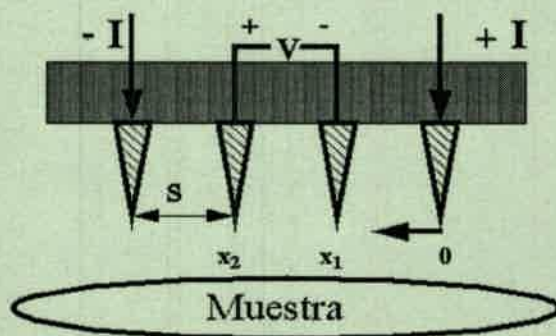


Figura 2.8 Esquema del montaje del dispositivo de cuatro puntas.

La resistividad se calcula considerando a las puntas metálicas de tamaño despreciable frente a la muestra, y que estas tienen considerable desarrollo longitudinal. Considerando las muestras delgadas (el espesor "t" es mucho menor a la distancia entre las puntas "s"), la corriente que emana de las puntas de las sondas exteriores se distribuye en forma anular por la probeta.

La expresión para la resistividad (ρ) para una muestra delgada es:

$$\rho = \frac{\pi.t}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (2.5)$$

Esta expresión de la resistividad es independiente de la separación de las puntas. La conductividad se calcula como el recíproco de la resistividad.

2.1.2.3 Difracción de rayos X: se realizó para detectar estructuras porosas regulares. Se utilizó un difractómetro RIGAKU DII máx. Tubo Cu, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, 40 KV, 20 mA, Filtro Ni.

Se aplica la difracción de RX para la detección de cambios estructurales como aumento del orden de largo alcance (cristalinidad), su principio de operación se basa en el hecho de que cuando un electrón está situado en un campo electromagnético alterno, oscilará con la misma frecuencia con que lo hace el campo aplicado.

Los rayos X son ondas electromagnéticas que viajan en el espacio, todos los electrones que se encuentren en su paso oscilarán. Cada electrón puede ser considerado como un oscilador independiente que emite radiación electromagnética de la misma frecuencia que la radiación primaria. La combinación de estas ondas separadas da como resultante, la onda del átomo. La amplitud de la onda dependerá del número de ondas de los electrones y de sus diferencias de fase respectivamente.

Cuando un haz de Rayos X monocromático incide sobre una muestra que tiene una estructura periódica (región cristalina) los rayos X son dispersados coherentemente. Esto significa que no hay cambios en la longitud de onda ni cambios de fase entre los rayos incidentes y los dispersados. A este proceso se lo llama Efecto de Difracción de RX y es medido por difracción de amplio rango. Si la muestra posee una estructura no periódica, poseyendo regiones cristalinas y amorfas, los rayos X son dispersados de forma incoherente (Dispersión Compton). Este fenómeno se produce con cambio en la longitud de onda y cambio de fase entre los haces incidentes y dispersados. A este proceso se lo llama Difracción de RX Difusa.

2.1.2.3.1 Técnica de difracción:

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos en función del ángulo 2θ .

Únicamente se producen máximos de intensidad cuando se cumple la ley de Bragg, ecuación (2.6), esta ecuación indica la relación entre el espaciado cristalino (d_{hkl}), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractado θ .

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (2.6)$$

Siendo n un número entero. La cristalinidad de la muestra se puede estudiar gracias a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad. En síntesis, a partir de los ángulos de difracción y de la intensidad de la radiación difractada, se pueden determinar las estructuras que se hallan en el material complejo.

2.1.2.3.2 Principio de operación de un difractómetro de RX

Un difractómetro de RX está constituido por una fuente de RX, un colimador y un cristal monocromador. La muestra se monta sobre un goniómetro y posteriormente se coloca un contador de RX que envía la información a un amplificador, un analizador de altura de pulso y un sistema de registro.

2.2 CARBONIZACION DE LAS RESINAS PARA FORMAR CARBONES VITREOS.

Las muestras obtenidas mediante la polimerización y el curado de los precursores se carbonizaron por medio de pirólisis en atmósfera inerte con el fin de obtener carbón vítreo. El procedimiento de carbonización fue aplicable tanto a muestras de CVC como a MeCV.

El proceso de carbonización fue dividido en tres etapas⁴³.

- Postcurado.
- Precarbonización.
- Carbonización.

El postcurado se aplicó a CV provenientes de un resol. En el caso de los CVSi esta etapa ocurrió en el molde de reacción. Las etapas de precarbonización y carbonización son aplicables a todos los tipos de carbón (CVC, MeCV, CVSi).

Al calentar la muestra desde 130 °C hasta 235 °C se llevó a cabo el proceso de postcurado, aquí el resol curado oscureció de amarillo transparente a castaño transparente. En este proceso se desprendió vapor de agua y la densidad de la muestra se incrementó. En el caso de los MeCV la estructura heterogénea dificulta la transparencia de las muestras.

Posteriormente, al elevar la temperatura entre 235 °C y 600 °C tuvo lugar la precarbonización, esto hizo que el material adquiriera el aspecto de un vidrio negro y opaco, el cual contiene cantidad apreciable de hidrógeno y es un deficiente conductor eléctrico. Esto se atribuye a un enlace cruzado y a la existencia de cadenas cortas de polímero en escalera⁴³.

La carbonización propiamente dicha ocurrió a temperaturas superiores a los 600 °C, en la etapa final del calentamiento, el material no cambió de apariencia pero redujo su volumen, endureciéndose y elevando marcadamente su conductividad eléctrica. En esta etapa se desprendió hidrógeno.

Estos procesos se llevaron a cabo en un horno calefaccionado por resistencias eléctricas, figura 2.9. La atmósfera inerte reinante durante todo el proceso evitó la oxidación de la muestra y un control del calentamiento preciso y exacto aseguró la calidad y repetitividad de las muestras obtenidas⁵⁸.

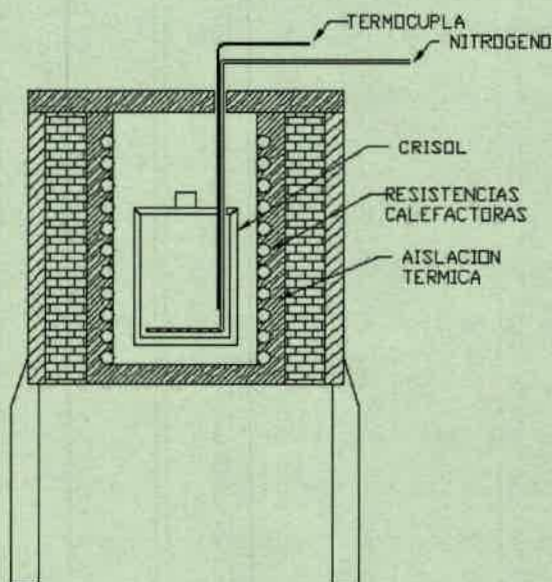


Figura 2.9 – Vista en corte del horno.

2.2.1. Implementación práctica.

Las primeras experiencias de carbonización se realizaron con CVSi, donde las muestras secadas eran colocadas dentro de un crisol de acero inoxidable contenido en un horno eléctrico, tal como se presenta en la figura 2.9. Se aseguró una corriente de nitrógeno proveniente de un sistema exterior para desplazar el oxígeno existente dentro del crisol. El control de la velocidad de calentamiento del horno se realizó por medio de un auto transformador trifásico, el que entregaba una tensión previamente calculada para obtener una potencia tal, que la tasa de incremento de temperatura fuera la adecuada para permitir el escape de gases de las muestras.

Luego de las primeras experiencias de carbonización se observó una marcada oxidación de las muestras, que impedía toda utilización posterior de las mismas. Esto se atribuyó a la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno en la atmósfera de carbonización.

Este inconveniente derivó en extensos trabajos destinados a evitar la presencia de oxígeno en la atmósfera de carbonización. Entre los diversos intentos de solucionar el inconveniente se ensayó la alternativa de incrementar el caudal de nitrógeno que fluye dentro del crisol, a fin de impedir el ingreso de aire exterior. Los resultados fueron aun más desfavorables: las muestras aparecían más dañadas después del proceso de carbonización.

Esto llevó a inferir que el nitrógeno utilizado traía pequeñas cantidades de humedad consigo, siendo ésta la responsable del deterioro de las muestras. Este hecho planteó la necesidad aplicar un tratamiento con el fin de secar el nitrógeno. El método de secado del nitrógeno por medio del tránsito del flujo de gas a través de un desecador conteniendo de sílica gel no se presentó como solución total del problema, aunque disminuyó los efectos perjudiciales sobre las muestras a carbonizar. Se analizaron y ensayaron otros métodos de secado, los que presentaron inconvenientes en su implementación práctica.

La alternativa finalmente adoptada consistió en el relleno del crisol con carbón de leña molido: El nitrógeno es forzado a atravesar primero el carbón de leña y luego alcanzar la muestra. Con esta disposición el carbón de leña actúa como material de sacrificio, dado que el oxígeno presente produce la combustión del carbón liberando dióxido de carbono. La disposición satisfizo las expectativas, ya que se obtuvieron muestras de excelente calidad.

Otro inconveniente surgió en la carbonización cuando se detectó que las muestras tratadas a altas temperaturas presentaban una distorsión en su planitud, adquiriendo una forma de alabeada, lo que las hacía inadecuadas para su utilización como electrodos. Este inconveniente se subsanó con la disposición que se muestra en la figura 2.10. En ella podemos apreciar a las muestras son prensadas entre placas cerámicas porosas a fin de asegurar que las mismas permanezcan confinadas durante la carbonización. La porosidad de las placas permite el escape de los gases producto de la reacción de carbonización.

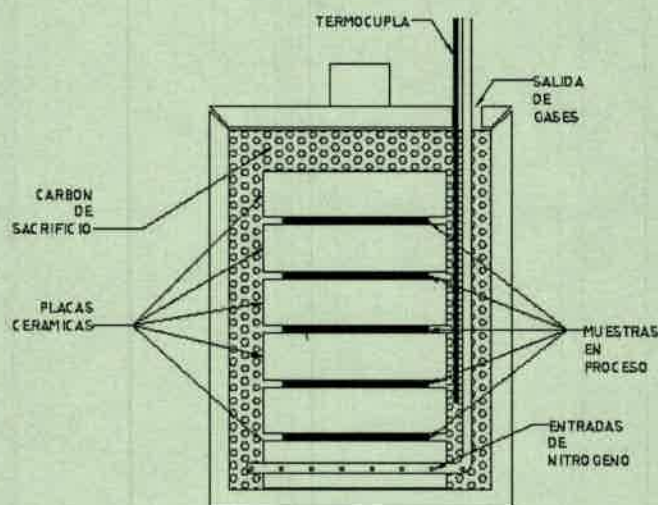


Figura 2.10 – Detalle del crisol.

Para contener todo el montaje antes citado fue necesario construir un nuevo crisol. Este fue construido en material cerámico, a fin de acelerar su fabricación y disminuir costos, elección que se consideró acertada porque luego de innumerables ensayos el mismo no ha visto alterada su función.

2.2.2 Ciclo Térmico.

El ciclo térmico adoptado fue derivado del propuesto por Maleki et al.⁴⁰, en este se analizan las distintas velocidades de calentamiento para obtener CVC sin defectos, minimizando los tiempos de proceso para carbones obtenidos a partir de resoles. En este trabajo se extendió su aplicación a CVSi y MeCV.

Entre las variables que rigen el proceso de carbonización, el espesor de la muestra a tratar determina la velocidad máxima de calentamiento. De aquí se desprende que para mayor espesor debían aplicarse tiempos de tratamiento mayores, a fin de garantizar el escape de los productos de la reacción del seno de la muestra sin que esta se deteriorara o distorsionara.

Los procesos difusionales que ocurren en los MeCV y los CVC son gobernados por la porosidad de la muestra a tratar. Los MeCV poseen gran porosidad interconectada, lo que facilitó el escape de los productos de la reacción de carbonización, por lo que fue factible acortar los tiempos de proceso sin comprometer la integridad de la muestra. Las experiencias llevadas a cabo nos permitieron llegar a establecer prácticamente las velocidades de proceso que se muestran en la figura 2.11. En ella se destaca que para el CVC fueron necesarios tiempos más largos de permanencia a 87°C a fin de permitir la difusión de los gases sin deteriorar la muestra. En ambos casos para muestras de espesor no mayor de 1 mm adoptamos una velocidad de carbonización de 40 °C / hora. La evolución del proceso total de tratamiento térmico se presenta en la figura 2.11.⁵⁷

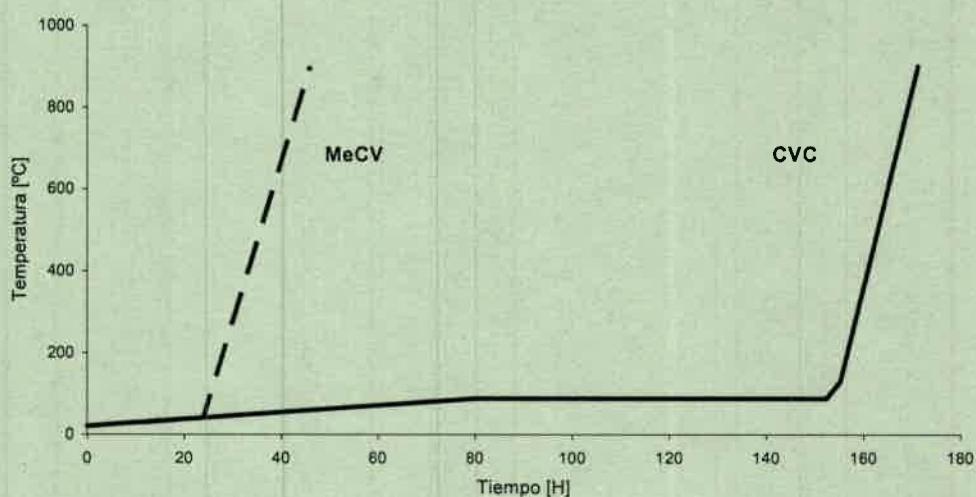


Figura 2.11 – Ciclo térmico para la obtención de carbón vítreo.

2.2.3 Carbonización en horno con control realimentado.

2.2.3.1 Control del horno de carbonización

El control del proceso requirió de un sistema de seguimiento de la curva de temperatura - tiempo propuesta, para ello se implementó un control adecuado al horno eléctrico donde se llevó a cabo el proceso. El sistema utilizado inicialmente, consistente en un auto transformador que limitaba la potencia eléctrica entregada al horno, no aseguraba rampas de calentamiento uniformes y tampoco la repetitividad de los ensayos.

El control de temperatura que se adoptó siguió con mínimo error las distintas curvas de calentamiento utilizadas en las diferentes etapas del proceso de fabricación del carbón vítreo, esto se aplicó a los hornos que se utilizaron en cada etapa del proceso.

El caso más crítico fue el horno de carbonización, el cual presentó el inconveniente de tener que controlar a bajas temperaturas (a partir de temperatura ambiente en el caso de los MeCV) un horno con una potencia de 5 KW, diseñado para alcanzar 1000 °C en pocas horas. La solución consistió en implementar un control de temperatura consistente en un sistema de entrada / salida manejado por un ordenador personal.

Para lograr dicho propósito se modeló matemáticamente el sistema y mediante los resultados de un ensayo de calentamiento con entrada escalón, se ajustaron los parámetros del modelo⁵⁴. Para la implementación de la estrategia de control se utilizó el software "Lab View", una placa de entrada salida aplicada a una computadora para adquirir datos de la termocupla tipo K y comandar un interruptor electrónico destinado al control de la potencia entregada al horno.

El ajuste final del control se efectuó por medio de diversos ensayos con distintas curvas de calentamiento. Esto permitió optimizar las frecuencias de muestreo y los filtros de señales para situar los parámetros dentro de los márgenes de error admisibles.

El control de seguimiento de temperatura del horno respondió en forma adecuada para las señales de prueba, lo que demuestra que la estrategia de control y el método de implementación fueron correctos.

2.2.3.1.1 - Implementación del control mediante PC.⁵⁵

Se configuró una entrada analógica de la placa de entrada salida para la lectura de una termocupla tipo K en modo diferencial y una salida digital para el comando del interruptor electrónico.

Mediante el empleo del software Lab View se creó un archivo de comando, implementándose en éste el algoritmo de control, el filtrado de señal, el control de potencia y la grabación de datos. Como entradas se toman la temperatura medida del horno y la temperatura deseada (desde archivo o ecuaciones), las cuales ingresan al control y obtenemos una salida en Vatios la cual se transforma mediante ecuaciones en el ciclo de trabajo (t_{on}/T), obteniendo una señal SI – NO que comanda el interruptor electrónico y por intermedio de éste la potencia del horno.

2.2.4 Discusión del procedimiento de carbonización.

Se puso a punto y se ajustaron los parámetros con el fin de lograr una carbonización óptima de los carbones vítreos, adecuándose equipos existentes y minimizando los tiempos de proceso, para lograr un producto final apto para la construcción de electrodos de supercapacitores con mínima inversión en hornos y elementos auxiliares.

El control computarizado del horno permitió lograr un producto final homogéneo y repetitivo. El relleno del crisol con carbón de sacrificio evitó complejos procedimientos de secado del nitrógeno utilizado para crear la atmósfera inerte en el interior del crisol. Los sucesivos ensayos condujeron a optimizar los tiempos de carbonización, evitando las fracturas o distorsiones en las muestras.

CAPÍTULO 3

SINTESIS, FABRICACION y CARACTERIZACION DEL: CARBÓN VITREO COMPACTO (CVC)

De acuerdo a lo expuesto en el capítulo anterior este tipo de materiales fue producido por dos vías diferentes:

- Por síntesis de resinas fenólicas con formaldehído⁴.
- Por reacción en el molde (RIM) de resinas precursoras, lo que dio origen al carbón vítreo sinterizado (CVSi)

3.1 OBTENCION DEL CARBÓN VÍTREO COMPACTO.

El proceso de preparación de los electrodos de carbón vítreo partiendo de una resina fenólica (resol) constó de tres pasos.

1. Síntesis de la resina fenólica.
2. Curado de resina.
3. Carbonización de la resina.

3.1.1 - Síntesis de una resina fenólica.

La resina fenólica utilizada se denomina resol. En la obtención de los resoles la policondesación se realizó con catalizador básico y fue detenida deliberadamente antes de completarse en su totalidad. Los grupos funcionales de esta clase de resina son los hidroximetilos y los puentes dimetileter. Ambos son grupos reactivos, en los cuales el proceso de policondesación puede ser recommenzado por calentamiento o adición de catalizador. Los resoles pueden auto-entrecruzarse en un proceso denominado curado⁵⁶.

La síntesis de resina fenólica se preparó teniendo en cuenta las siguientes relaciones:

$$\frac{\text{fenol}}{\text{catalizador}} = 2,484 \quad (3.1)$$

$$\frac{\text{fenol}}{\text{formaldehido}} = 0,258 \quad (3.2)$$

Para homogeneizar los ensayos se utilizó en todos los casos la misma relación de solvente / fase orgánica.

3.1.2 Preparación de las muestras.

En una reacción típica, se utilizaron 15 ml fenol (Cicarelli), 50 ml de formaldehído 37% (Cicarelli) y 7,5 ml de hidróxido de amonio 30% (Cicarelli). Esta solución se llevó a reflujo, para evitar la evaporación de los reactivos, entre 80° C-100° C, durante 90 min o hasta la aparición de una fase separada.

Esta fase separada se diluyó en ácido acético. La proporción del mismo nos permitió adecuar la viscosidad de la solución a las necesidades de manejo del prepolímero. Con el fin de asegurar la repetitividad de los ensayos se estandarizó la cantidad de ácido acético en una relación 1:1 de gramos de fase orgánica / mililitros de ácido acético. Esta solución orgánica se vertió sobre cápsulas de aluminio, de 60 mm de diámetro para dar lugar a la formación de los electrodos de carbón: Para obtener un espesor variable entre 0,4 mm y 2 mm se controló el peso total agregado a cada cápsula.

La cantidad de ácido acético agregada modifica la viscosidad de la resina, por lo que mediante un procedimiento de prueba y error se determinó la mínima cantidad de ácido acético necesaria para obtener una suficiente fluidez en el llenado de las cápsulas y a su vez disminuir la probabilidad de formación de poros por oclusión de solvente en el polímero.

La elección de cápsulas de aluminio se realizó luego de varias experiencias fallidas por lograr un recipiente que contuviera la resina en estado líquido hasta su polimerización, brindándole una superficie inferior plana y una superior propia de la superficie libre del líquido. La resina no se adhirió al recipiente de aluminio, con lo que se logró un fácil desmoldeo sin comprometer la integridad de las muestras al separarlas de la cápsula.

3.1.2.1 – Tratamiento térmico de las muestras.

A los procesos térmicos destinados a la obtención de una muestra sólida a partir de la resina fenólica, se los dividió en tres etapas.

- Secado.
- Gelificación.
- Curado.
- Carbonización.

Cada una de estas etapas estuvo acotada por las características físico – químicas que adquirió la muestra tratada. Los parámetros que las definieron son: la temperatura alcanzada y la velocidad de incremento de la misma.

3.1.2.2 - Ciclo térmico.

El ciclo térmico adoptado fue propuesto por Maleki et al.⁴³. En este se analizaron las distintas velocidades de calentamiento para obtener CVC sin defectos, minimizando los tiempos de proceso.

La variable fundamental que se desprendió del análisis del artículo fue el espesor de la muestra a tratar: a mayor espesor, fueron necesarios tiempos de tratamiento más largos, a fin de garantizar el escape de los productos de la reacción del seno de la muestra sin que esta sufriera deterioros o distorsiones.

Se encontró que este paso es de crucial importancia en la eliminación de los poros del material. Para muestras de un espesor no mayor de 1 mm, en muestras de CVC, se definió el ciclo térmico que se presenta en la tabla III.1.

Tabla III.1 Ciclo térmico para la obtención de CVC

Proceso	Temperatura de comienzo [° C]	Temperatura de finalización [° C]	Rampa de calentamiento [°C / h]	Permanencia [horas]
Gelificación	20	40	0,3	-
Polimerización	40	87	0,83	-
	87	87	-	48
Curado	87	130	5	-
	130	130	-	24
Postcurado	130	235	40	-
Precarbonización	235	605	40	-
Carbonización	605	1000	40	-

3.1.2.3 Secado (Evaporación del solvente).

El proceso de secado con el cual se llevó a cabo la evaporación del solvente contenido en la muestra de resol, se realizó en un dispositivo construido a tal efecto. El mismo consta de un piso y laterales de madera, con una tapa superior transparente que permitió realizar un seguimiento visual del proceso. Figura 3.1.

Esta caja de secado posee en su interior un tabique divisor, atravesado en sus extremos por dos perforaciones, una de las cuales esta dotada de un ventilador. Dicho ventilador asegura la circulación de aire y la homogeneidad de la temperatura en la caja. El aire en su tránsito atraviesa un banco de resistencias eléctricas las que elevan su temperatura. Como el aire interior se enriquece de los productos del secado, en especial de

ácido acético, se practicaron dos perforaciones enfrentadas a la succión y descarga del ventilador, las cuales son parcialmente obturadas por medio de reguladores deslizantes para asegurar la renovación del aire sin comprometer la estabilidad de la temperatura.

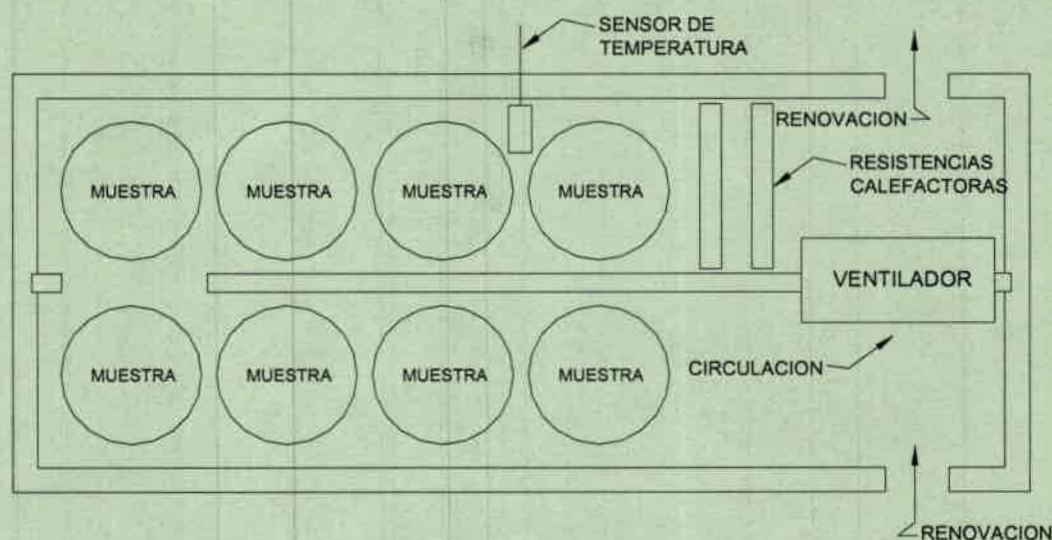


Figura 3.1. Caja de secado de las muestras.

La temperatura se elevó a razón de $5^{\circ}\text{C}/\text{día}$ por medio de un termostato para asegurar la evaporación del ácido acético. Este proceso se continuó hasta alcanzar los 40°C . El tiempo total de tratamiento alcanzó los cuatro días. Las pérdidas de peso evolucionaron durante el secado de acuerdo a las temperaturas de las muestras, determinándose una pérdida promedio de un 17,26% en peso debida principalmente a la evaporación del ácido acético.

En esta etapa del proceso las muestras no fluyen, pero a temperatura ambiente presentaron el aspecto de un gel elástico, lo que permitió cortarlas con un sacabocados construido a tal fin con un diámetro de 47 mm. El corte se debió realizar en la muestra y la cápsula de aluminio simultáneamente con el objeto de dotar a la resina secada de un refuerzo metálico para facilitar su manipulación.

3.1.2.4 Gelificación

Las muestras secadas y dotadas de su respaldo de aluminio se colocaron nuevamente en cápsulas de aluminio para proceder a su gelificación. La temperatura se elevó a 87°C , a razón de 20°C por día, manteniendo la temperatura en 87°C durante dos días. El resol polimerizó transformándose en un gel frágil. Su aspecto fue límpido, transpa-

rente, de color ámbar claro. La pérdida de peso durante esta fase del proceso alcanzó un valor promedio de un 3,1 %.

Para llevar a cabo esta fase del proceso tuvo que implementarse un recinto, capaz de soportar 87° C, con un flujo interno de aire adecuado a fin de mantener homogénea la temperatura y evacuar los productos gaseosos de la reacción. Después de varios ensayos, se concluyó que la muestra debía permanecer en posición absolutamente horizontal en esta fase del tratamiento, ya que la fluidez alcanzada y el tiempo permitían el escurrido de la resina y en consecuencia la muestra tomaba distintos espesores en sus diferentes direcciones radiales, o sea forma de cuña lo cual dificultaba su aplicación ulterior.

Un estudio detallado del proceso antes citado nos llevó a la necesidad de contar con un horno especialmente dedicado a esta fase del tratamiento. Para ello se adaptó la caja aislada térmicamente perteneciente a un cromatógrafo en desuso. La misma posee un recinto de chapa de acero inoxidable, que fue dividido en dos zonas delimitadas en el plano horizontal mediante un tabique perforado, figura 3.2. En la cámara inferior se encuentra un ventilador para forzar la circulación interior de aire y la resistencia calefactora eléctrica, y en la cámara superior se colocaron las muestras a curar. La robustez mecánica de la misma y la horizontalidad en su montaje, permitieron la obtención de muestras perfectamente planas.

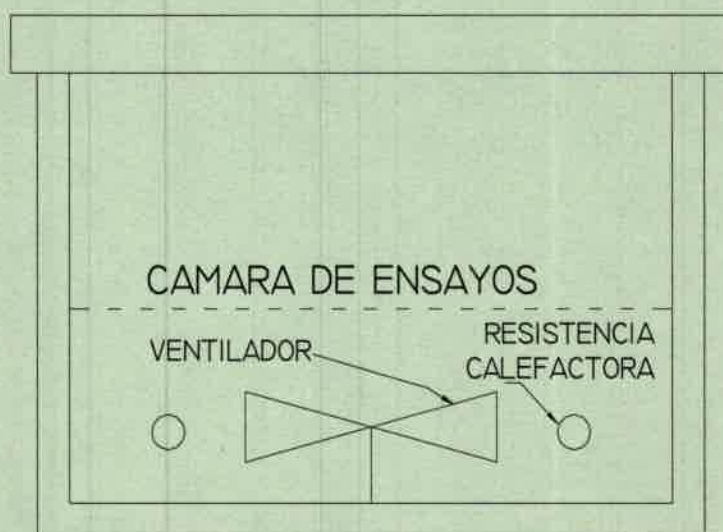


Figura 3.2. Caja de curado de las muestras de CVC.

Después del tratamiento térmico se despegaron las muestras de su respaldo de aluminio. Esto debió hacerse en esta etapa del proceso ya que el material consiguió la resistencia mecánica adecuada para auto sostenerse. De continuar con el proceso posterior (curado) se producía una marcada adhesión entre la muestra y el aluminio de respaldo, lo que dificultaría su separación, comprometiendo la integridad de la muestra.

3.1.2.5 – Curado.

El curado se realizó continuando el calentamiento de 87° C a 130° C a razón de 5° C / hora. El procedimiento se llevó cabo en el mismo dispositivo que el precurado, pero adecuando la tasa de aumento de la temperatura.

Las muestras ya despojadas del respaldo se colocaron sobre cápsulas de aluminio. El gel proveniente de la etapa anterior, una vez curado formó un polímero de enlace cruzado duro por una reacción de condensación que produjo vapor de agua, obteniéndose un producto rígido de color amarillo con una densidad de 1,24 g/ml a 21° C.

3.1.2.6 Carbonización.

La etapa de carbonización comprende tres subetapas: postcurado, precarbonización y carbonización propiamente dicha, estas se realizan en el mismo horno y a la misma velocidad de calentamiento sin interrupción entre ellas. Este procedimiento se detalla en el punto 2.2, correspondiente a carbonización de las muestras.

3.2 CARBÓN VÍTREO SINTERIZADO (CVSi).

La obtención de carbón vítreo compacto por reacción en el molde (RIM) se llevó a cabo por sinterización y posterior polimerización de un compuesto fenólico, (prepolímeros de resinas fenólicas) bajo presión y temperatura adecuadas. Este compuesto luego de carbonizado permitió obtener piezas de carbón vítreo con excelentes tolerancias dimensionales y buena terminación superficial.

Este método consistió en colocar el prepolímero fenólico en una matriz metálica (molde), la cual se calentó controladamente hasta 130 °C. El prepolímero reaccionó entrecruzándose, obteniéndose así una forma compacta de baquelita. Como la reacción de polimerización se produjo en el molde y es irreversible, fue factible mediante la carbonización la obtención de carbón vítreo. En este proceso la pieza disminuyó su tamaño con mínimas distorsiones.

3.2.1 - Fabricación de las muestras en incluidora metalográfica.

Estas muestras se prepararon con un prepolímero comercial destinado a la fabricación de componentes tecnológicos de baquelita y la polimerización se llevó a cabo en el molde (reacción en el molde). En esta etapa se produjo el entrecruzamiento final aplicando presión y temperatura determinadas, obteniéndose la forma deseada.

En los ensayos preliminares se utilizó una incluidora metalográfica marca "PRAZIS", destinada a la inclusión de probetas para metalografía. La misma consta de un recinto donde se realiza la reacción de la resina fenólica, el cual es accionado por una prensa hidráulica y rodeado por un sistema de calefacción.

La cámara de polimerización posee forma cilíndrica con un pistón accionado hidráulicamente en la parte inferior y una tapa removible con traba para colocar el prepolímero y extraer la muestra luego del proceso. En este equipo se construyeron discos de 30 mm de diámetro y espesor variable entre 0,5 y 2 mm.

Se realizaron numerosos ensayos, los que constaban de la fabricación de grupos de discos de baquelita de distinto espesor y su posterior carbonización, la que se llevó a cabo según el procedimiento descrito en el capítulo 2 con una rampa de calentamiento de 40 °C/h.

3.2.1.1 Inconvenientes del proceso.

Los inconvenientes surgidos por la presencia en las muestras de porosidad en forma de intersticios irregulares, detectadas por observaciones en el microscopio metalográfico, hicieron a estas inadecuadas para los fines perseguidos. Por ello se estudió la posibilidad de mejorar algunos parámetros que condicionan la polimerización del prepolímero. Entre ellos podemos citar:

1. La rampa de calentamiento y temperatura final alcanzada por la muestra. Esto fue difícil de controlar y medir en la incluidora metalográfica, estando fuertemente influidos por las condiciones ambientales externas.
2. Los gases que se produjeron durante el proceso de entrecruzamiento pudieron quedar atrapados en el interior de la cavidad de reacción impidiendo la densificación de la muestra, ya que no hay un camino destinado para la evacuación de dichos gases.
3. La presión mecánica aplicada a la cámara de reacción pudo ser insuficiente para densificar correctamente la muestra.

Estos inconvenientes surgieron del hecho que el sistema no está diseñado para la obtención de muestras de resina fenólica para la posterior obtención de CVSi. Se analizaron las posibilidades de reformular el equipo existente para obtener mejores resultados frente a la alternativa de construir un equipo totalmente nuevo.

Se descartó el proyecto de modificar el equipo usado por las limitaciones que imponía y la necesidad de seguirlo utilizando para el fin que fue concebido. Esto trajo como resultado la construcción de un sistema que permitiera trabajar en condiciones adecuadas, eliminando y/o minimizando los problemas enumerados y asegurando la repetitividad de los resultados.

3.2.2 - Reformulación del proceso.

3.2.2.1 - Construcción de una matriz desarmable.

Se diseñó y construyó una matriz desarmable tal como se presenta en la figura 3.3. La misma consta de tres cuerpos principales y tres discos intermedios. Este dispositivo se coloca en el vano de ensayo de una prensa hidráulica a efectos de lograr la presión requerida para el proceso.

El calentamiento del dispositivo se realizó por medio de un suncho calefactor, consistente de una cubierta de acero inoxidable que rodea al conjunto de la matriz. La misma posee en su interior una resistencia eléctrica de 220 V 500 W. Esta potencia asegura la rampa de calentamiento máxima necesaria para la reacción. Para la medición y control de temperatura se utilizó una placa de entrada salida colocada en una computadora personal y un programa adecuado al caso, según se describe en el punto 2.2.3.1 referido al control del horno de carbonización.

La matriz posee tres discos intermedios los que permiten obtener igual número de muestras simultáneas con idéntica presión y ciclo térmico.

El desmolde se realiza, una vez frío el conjunto, retirando la envuelta exterior, sosteniendo la camisa intermedia y presionando sobre el pistón interior. Este sistema permite la extracción de las muestras obtenidas sin dificultad, lo que asegura la integridad física de las muestras.

El dispositivo fue diseñado para obtener muestras de un diámetro de 50 mm las que pueden ser sometidas a una presión máxima de 763 kg/cm² durante su fabricación, con la aplicación de una fuerza de 15 toneladas obtenibles de una prensa hidráulica comercial de taller.

Toda la matriz fue construida por mecanizado cilíndrico en torno, partiendo de una barra redonda maciza de acero SAE 4140 y posteriormente templada. Como acabado final se le efectuó un rectificado, un recubrimiento de cromo duro por baño electro-lítico y un rectificado final a fin de asegurar la calidad superficial y las tolerancias dimensionales de los distintos elementos.

Los tres cuerpos principales permiten la realización de vacío en el interior de la matriz durante la reacción, lo que facilita la extracción de gases producidos durante el proceso. Para ello se practicó un orificio roscado en el cuerpo exterior a fin de recibir la conexión proveniente de una bomba de vacío. Para asegurar la estanqueidad y la existencia de un vacío elevado se dotó al dispositivo de aros sellos de caucho siliconado (o'rings), los que se alojaron en ranuras practicadas en el cuerpo de la matriz durante la fabricación de la misma.

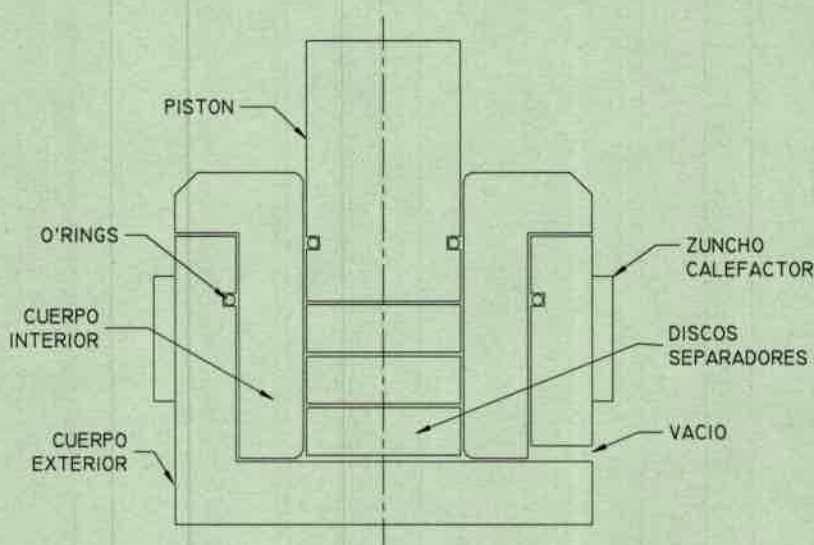


Figura 3.3 Vista en corte de la matriz desarmable.

3.2.2.2 - Fabricación de las muestras en matriz metálica.

Las muestras se realizaron colocando masas controladas de prepolímero, (para obtener los espesores deseados) entre los discos y entre el disco superior y el pistón. Armada la matriz se colocó en la prensa hidráulica, se conectó la bomba de vacío y se efectuó el ciclo térmico. Terminado este se aguardó que la matriz se enfríe, y se procedió al desmolde y posterior carbonización de la manera descrita en el capítulo 2. Los parámetros que rigen el proceso dentro de la matriz se estudiaron por medio de las reacciones de polimerización en la resina fenólica.

3.2.2.3 - Determinación del ciclo térmico de polimerización.

El estudio de la resina fenólica condujo a la determinación del ciclo térmico a que debe someterse el prepolímero para polimerizar en su totalidad dentro de la matriz metálica, en el menor tiempo posible y con un mínimo consumo de energía. Se debe tener especial cuidado de no elevar excesivamente la temperatura a fin de no dar comienzo a las reacciones de carbonización dentro de la matriz, hecho este que nos llevaría a la destrucción de la muestra por la presencia de oxígeno.

Para ello se estudiaron las reacciones del prepolímero en función de la temperatura alcanzada, en especial la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m). La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se presentó como un medio de análisis interesante, ya que pone de manifiesto los calores que intervienen en las distintas reacciones que ocurren a las diferentes temperaturas de tratamiento.

Para llevar a cabo el proceso de sinterización la temperatura de tratamiento alcanzada debe asegurar la completa polimerización dentro de la matriz. De acuerdo a ensayos previos⁴³ la temperatura recomendada para esta fase del proceso es de 87°C. Evaluando los resultados del ensayo de DSC se corroboró esta temperatura, que es mayor que la temperatura de glasificación (T_g), lo que permite aumentar la fluidez del prepolímero, y contribuye a disminuir la existencia de poros en el producto final sin elevar demasiado la presión mecánica. W. Firsich⁴² sugiere en su patente una presión de 300 kg/cm² sobre la muestra (lo que representa 6000 Kg en la prensa que acciona la matriz).

Posteriormente se realizó el curado. Este procedimiento que se lleva a cabo dentro de la matriz para evitar distorsiones en la muestra, consiste en un calentamiento a 130 °C, lo que forma un polímero del enlace cruzado duro, mediante una reacción de condensación que produce vapor de agua. Maleki et al⁴⁰ sugieren para un espesor de muestra de 1,5 mm, una velocidad de calentamiento de 35 °C/h y un tiempo de permanencia no menor de 3 horas a 130 °C. En la figura 3.4 se presenta la evolución de la temperatura con el tiempo en los procesos de fabricación de muestras en la matriz metálica. En ella se aprecia la curva propuesta y la seguida por la matriz mediante el control asistido por computadora.

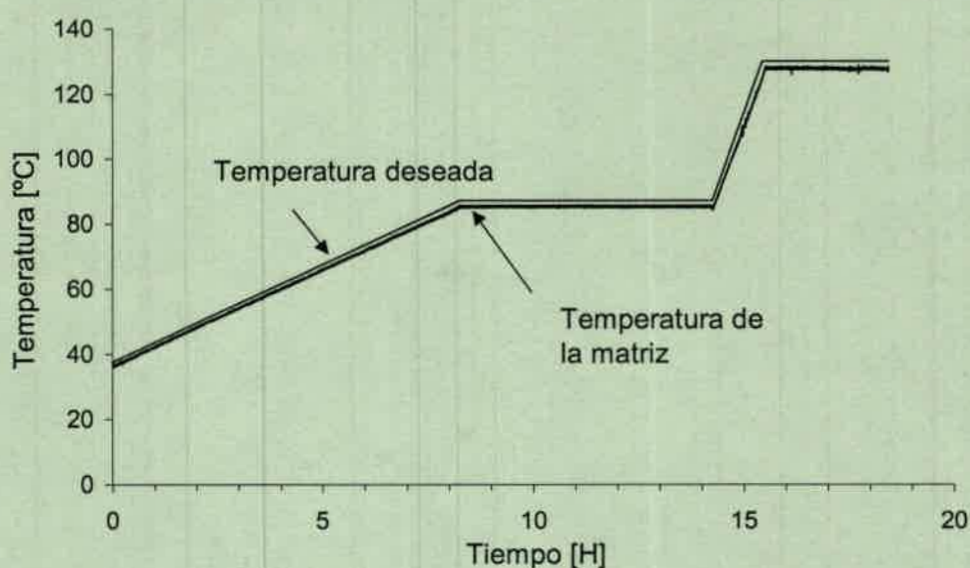


Figura 3.4 Ciclo térmico de polimerización y curado del CVSi.

3.2.34 - Carbonización del CVSi.

La marcha de la carbonización se realizó de acuerdo a lo expuesto en el capítulo 2 referido a la carbonización de los Carbones vítreos.

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN VITREO COMPACTO

3.3.1 - Caracterización del CVC obtenido por síntesis de resinas.

Después de obtenido el CVC mediante la pirólisis del resol se procedió a determinar sus características físico - químicas principales que hacen a su aplicación como electrodos de supercapacitores⁴.

3.3.1.1 - Espectroscopía infrarroja.

Para la caracterización del carbón vítreo compacto obtenido por síntesis de resinas se realizaron espectros infrarrojos⁴⁴ por transmisión en pastillas de bromuro de potasio con una resolución de 4 cm^{-1} . Los resultados obtenidos para la resina precurada hasta $87\text{ }^{\circ}\text{C}$ se presentan en la figura 3.5. En esta figura se observan bandas que pueden ser asignadas a vibraciones de estiramiento del grupo fenólico ($-\text{OH}$) a 3300 cm^{-1} , como una banda angosta con picos menores debidos a la existencia de grupos OH libres.

Se observan también bandas a 1250 cm^{-1} , debidas al estiramiento de los grupos hidroximetilenos ($-\text{CH}_2\text{OH}$) y las demás bandas son características de aromáticos.

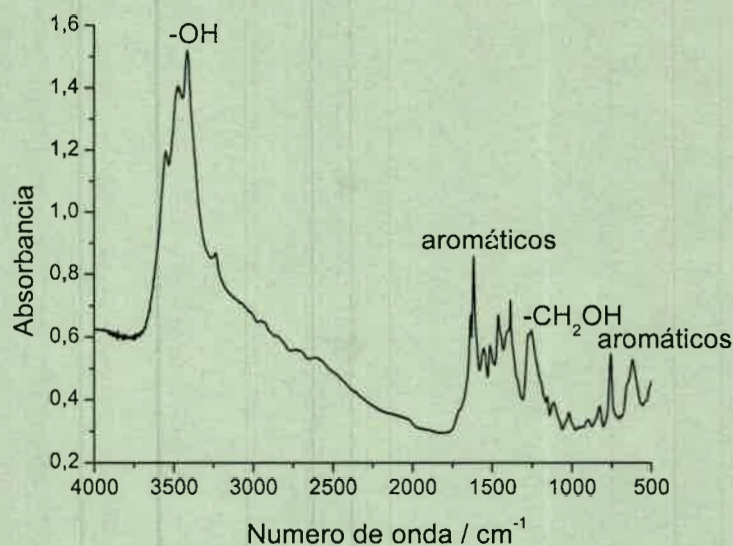


Figura 3.5. Espectro IR de la resina precurada a 87 °C.

Estos resultados indican que el proceso de precurado o polimerización se llevó a cabo ya que se produjo la policondensación de los anillos fenólicos con el formol.

3.3.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El estudio de las muestras obtenidas por medio de calorimetría diferencial de barrido⁴⁵ se realizó utilizando una velocidad de barrido de 10 °C/min. Figura 3.6. La curva A representa los resultados obtenidos del pre-polímero sintetizado y detenido con ácido acético. La curva B, la resina sometida previamente al proceso de pre-curado y curado hasta 130 °C y la curva C una nueva determinación sobre la muestra anterior. De esta última curva se desprende que no ocurren nuevas reacciones significativas en el seno de la muestra después de calentar hasta 250 °C.

Del análisis se observa que la eliminación de solvente produce un pico agudo a 115°C. La reacción de entrecruzamiento no puede ser identificada en la primera curva ya que esta oculta en la evaporación de solvente. Para la resina curada, podemos destacar una banda ancha, debida a la reacción del polímero y la posterior descomposición que ocurre por encima de los 200°C.

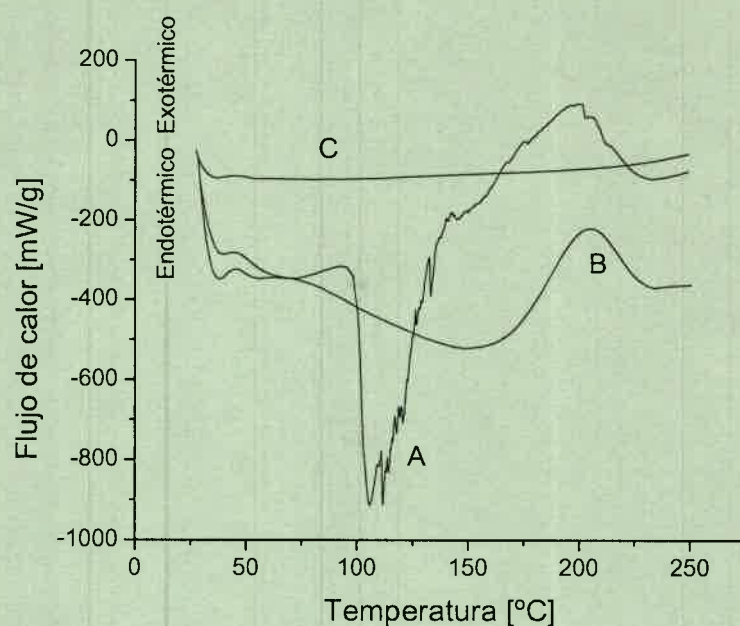


Figura 3.6. Curvas DSC: (A) resina pura, (B) resina curada a 130 °C (C) segunda corrida sobre la muestra anterior.

3.3.1.3 Microscopía de Barrido Electrónico (S.E.M.)

Para estudiar la estructura se realizaron microscopías de barrido (S.E.M.)⁵⁷. Los resultados de la microscopía de barrido electrónico se presentan en la figura 3.7. El carbón presenta reducida porosidad superficial aislada, dentro de una matriz compacta, esto lo torna impermeable y apto para su uso como colector en electrodos de carbón mesoporoso.⁵⁸

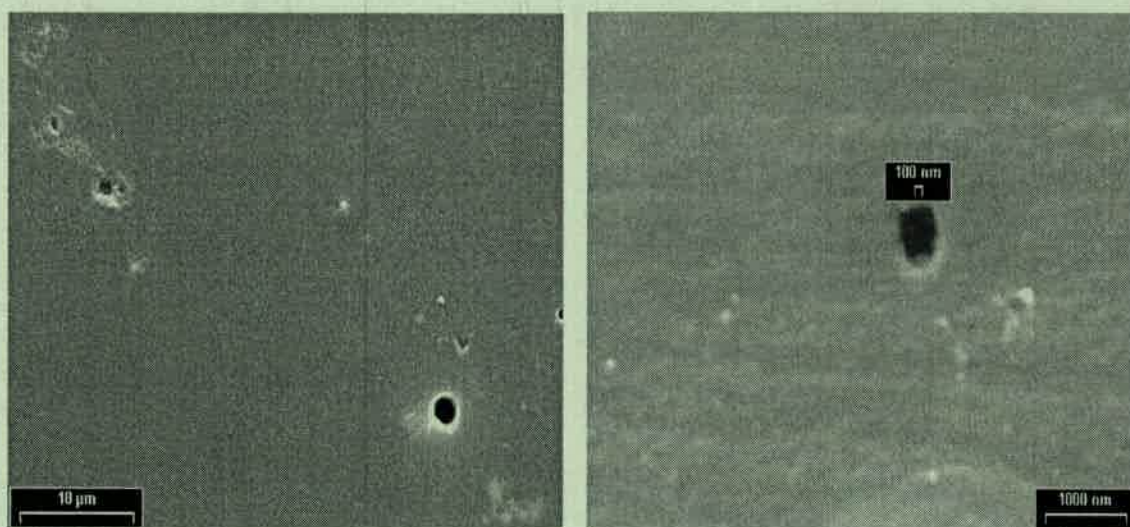


Figura 3.7. S.E.M. de la resina fenólica.

3.3.1.4 - Caracterización electroquímica.

3.3.1.4.1 Voltametría cíclica.

Para realizar la caracterización electroquímica por medio de voltametría cíclica⁵², las muestras fueron sujetadas con alambre de platino. Como medio electrolítico, se utilizó ácido sulfúrico 1 M. En la figura 3.8, se muestran los resultados de barridos entre 0,0V y 1,0 V (Vs ECS), con una velocidad de 5 mV/seg. La solución fue previamente desgasada con burbujeo de N₂.

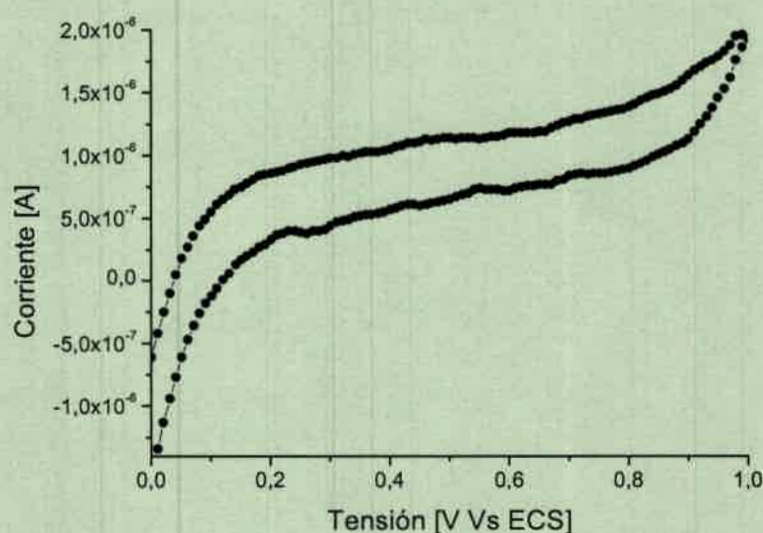


Figura 3.8. Voltamperograma en ácido sulfúrico. (5 mV/seg).

El ruido presente en la corriente se debe a las bajas corrientes que se miden. A altos potenciales se observa una corriente anódica debida principalmente a la oxidación de la superficie con generación de grupos quinónicos y/o oxidación de impurezas. La corriente a potenciales bajos es atribuida a la reducción de protón.

3.3.2. Caracterización del carbón vítreo sinterizado (CVSi).

3.3.2.1 Microscopía óptica.

3.3.2.1.1. Muestras preparadas en incluidora.

Las muestras de carbón vítreo obtenidas se evaluaron por medio de microscopía óptica de reflexión. Para ello se cortaron las muestras y una fracción se incluyó en acrílico transparente a fin de poder observar claramente la posición de dicha muestra dentro de la probeta. La preparación de la superficie se realizó en una pulidora metalográfica

marca Struers, comenzando con un desbaste grueso con papel abrasivo de carburo de silicio grano 240 y continuando con granos más finos hasta borrar las marcas dejadas por el abrasivo anterior hasta llegar al grano 1200. El acabado final se logró con suspensión de alúmina azul (Carlo Erba), y posterior lavado con alcohol y secado en aire caliente.

Los resultados del análisis de las probetas en el microscopio⁵⁸ se presentan en la figura 3.9 donde observamos una matriz carbonosa no compacta, la misma presenta intersticios de forma irregular orientados aleatoriamente en su seno.

Un análisis realizado con iluminación lateral en el microscopio (campo oscuro) según se observa en la figura 3.10 nos permite apreciar la forma irregular de la superficie interna del poro. La existencia de esta porosidad irregular y no controlada en el CVSi trae como inconvenientes la permeabilidad del mismo lo que dificulta su utilización como colector de corriente en placas de supercapacitores²³.

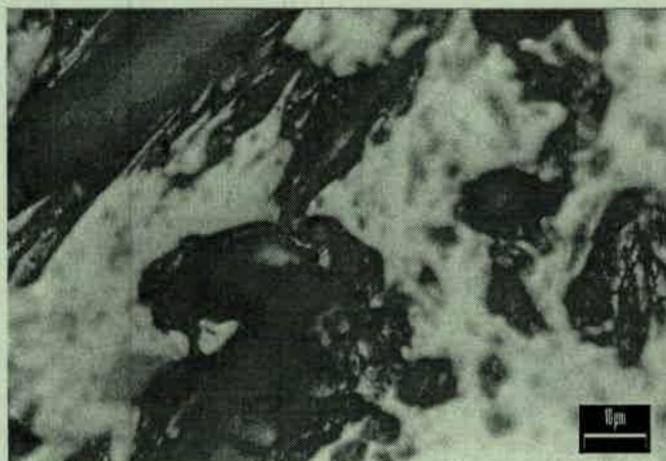


Figura 3.9- Fotografía óptica de CVSi.

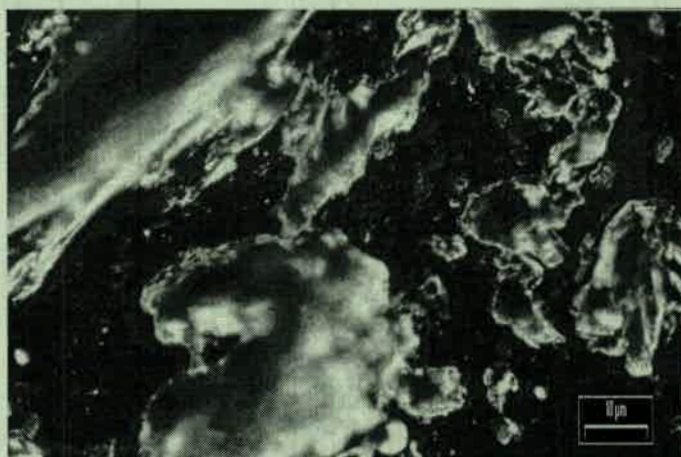


Figura 3.10 - CVSi – Idem figura 3.9 (campo oscuro).

3.3.2.1.2. Microscopías ópticas de las muestras de CVSi.

Del análisis de la figura 3.11 la cual presenta los resultados obtenidos de las muestras preparadas en la matriz, observamos la presencia de una menor porosidad interconectada dentro de una matriz carbonosa. Esto permite inferir que el control de la presión de ensayo, la temperatura y la realización de vacío mejora el producto obtenido pero no logra una matriz compacta.

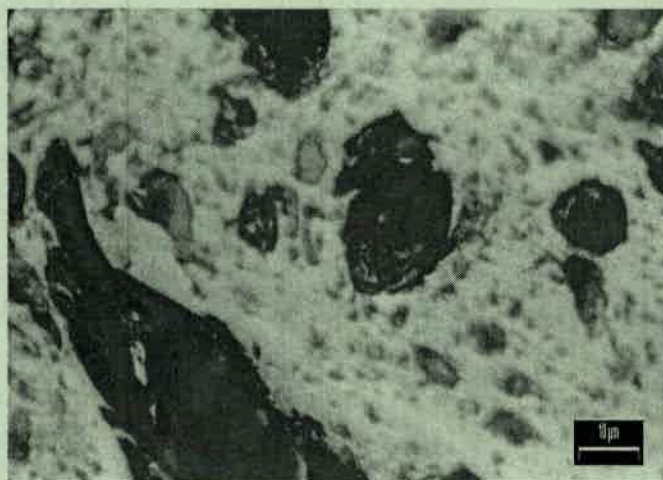


Figura 3.11 - CVSi obtenido en la matriz desarmable.

3.3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Para estudiar las reacciones del prepolímero en función de la temperatura alcanzada, en especial la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se presentó como un medio de análisis interesante, ya que nos puso de manifiesto los calores que intervienen en las distintas reacciones que ocurren a las diferentes temperaturas de tratamiento.

Transición Vítrea: En los polímeros estudiados mediante la técnica de la DSC, la transición vítrea se manifestó como un incremento en el calor específico del polímero a una determinada temperatura T_g . Como la transición vítrea involucra un cambio en el calor específico pero no un calor latente, es una transición de segundo orden.

Fusión: Esta transición térmica ocurre a una temperatura denominada T_m , donde el polímero funde y las cadenas poliméricas comienzan a moverse libremente. La fusión es una transición de primer orden, en ella la temperatura del polímero no se incrementará hasta que hayan fundido todo el mismo. Como se debe suministrar energía para que el polímero funda, es una transición endotérmica que involucra un calor latente, por lo que es una transición de primer orden.

Para las medidas mediante calorimetría diferencial de barrido se tomó como referencia una cápsula de aluminio, lo que nos condujo a los resultados que se muestran en la curva inferior de la figura 3.12. Este gráfico muestra, para el prepolímero en estudio, la existencia de una transición vítrea T_g que da comienzo a los $70\text{ }^\circ\text{C}$ y un punto de fusión T_m a los $112\text{ }^\circ\text{C}$.

Este estudio nos permitió determinar el ciclo térmico a realizar que asegure la completa polimerización, a la temperatura sugerida ($87\text{ }^\circ\text{C}$) se procedió a analizar el efecto del tiempo de tratamiento sobre la curva de DSC, para ello se estudió la evolución de las transformaciones que sufre el prepolímero luego de permanecer cierto tiempo a temperatura constante.

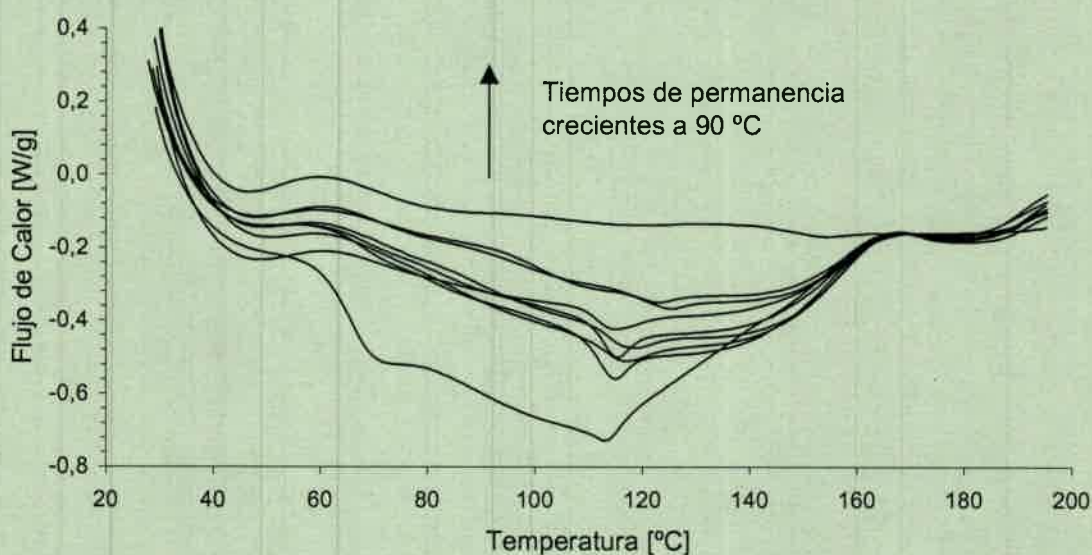


Figura 3.12: DSC de prepolímero. Curva inferior sin tratamiento térmico previo. Curvas superiores con tiempos de permanencia crecientes a $90\text{ }^\circ\text{C}$. (normaliz. a $170\text{ }^\circ\text{C}$).

Este ensayo se realizó sometiendo un conjunto de muestras de prepolímero a una temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ (ligeramente superior a los $87\text{ }^\circ\text{C}$ para compensar eventuales errores por defecto del termostato del horno), y retirándose éstas a las 0, 1, 3, 5, 6, 9, 7, 9, 24, 168 horas para analizar por DSC.

En la figura 3.12 observamos que las curvas superiores muestran los resultados obtenidos de este ensayo. Las curvas se sitúan en la parte más elevada de la figura 3.12. a medida que más tiempo permanecieron en el horno a $90\text{ }^\circ\text{C}$. La desaparición de la T_g que se manifiesta desde la segunda muestra analizada (1 hora a $90\text{ }^\circ\text{C}$), refleja que la polimerización avanzó en la muestra conforme transcurrió el tiempo de permanencia dentro del horno. Es posible determinar gráficamente que el prepolímero ha reaccionado

debido a que hay un aumento paulatino del punto de fusión en las muestras (aumento del peso molecular del prepolímero).

En base de estos resultados podemos decir que a 90°C el prepolímero reacciona y que aproximadamente después de las 6 horas de permanencia a esta temperatura la polimerización es completa.

De lo antes dicho podemos concluir que el calentamiento hasta 87°C y la permanencia en la matriz durante 6 horas asegura la polimerización total de la muestra analizada. La velocidad de aumento de temperatura hasta alcanzar los 87°C debe asegurar la uniformidad en toda la masa de la matriz y la capacidad de evacuar los gases que se produzcan, de acuerdo a W. Firsich (1997) se seleccionaron 6 °C/hora.

3.3.2.3 Contracción lineal del CVSi durante la carbonización.

Las medidas de la contracción lineal del espesor de las probetas en función de la temperatura se realizaron partiendo de un grupo de muestras idénticas y realizando la carbonización con el mismo programa térmico, pero deteniéndolo a distintas temperaturas. Los datos obtenidos muestran una clara variación del espesor de las muestras tratadas en función de la temperatura final de proceso. Figura 3.13.

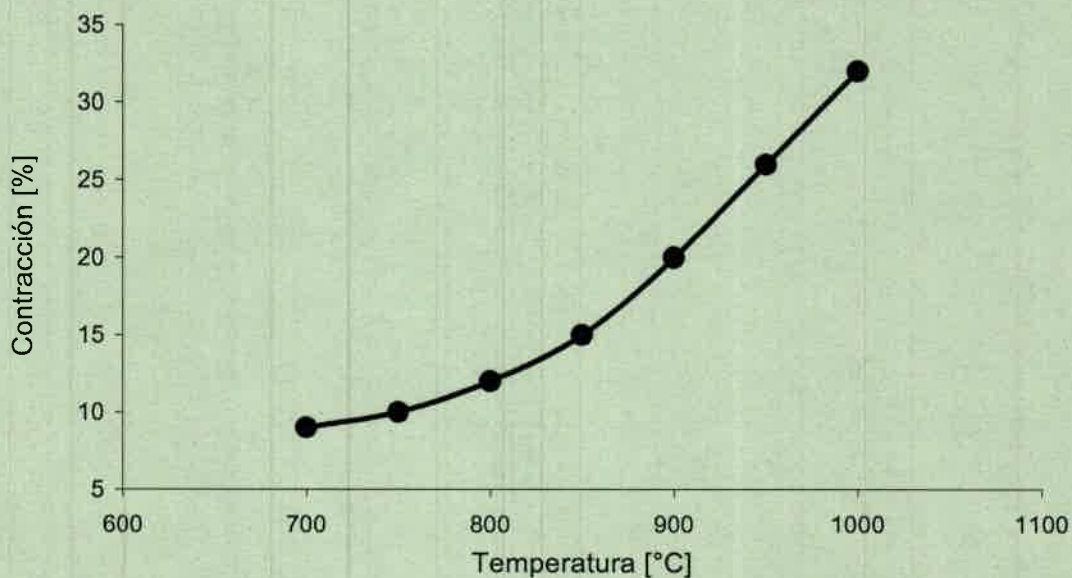


Figura 3.13 - Contracción de las muestras durante la carbonización.

3.4 - DISCUSION DEL PROCESO DEL CVSi.

La forma de los poros resultantes permite inferir la existencia de materias extrañas (cargas) dentro del prepolímero utilizado. Estos componentes no identificados des-

aparecen durante la carbonización dejando los intersticios que se presentan en la figura 3.11. Ante la dificultad de adquirir un prepolímero destinado a la fabricación de baquelita de composición conocida y exento de cargas, se optó por preparar un resol partiendo de fenol y una solución de formaldehído. Este presenta mayor dificultad en la preparación, gelificación secado y obtención de la forma final, pero permite mantener el control de los parámetros del proceso independizándonos de la calidad de los materiales provistos por terceros.

En este proceso la forma final la confirió el molde, por lo que fue necesario contar con uno adecuado para cada tipo de pieza a obtener. Esto encarece el proceso debido que es una pieza de elevado costo debido a las sollicitaciones térmicas y mecánicas a que se encuentra sometida durante la fabricación de la pieza, la que se realiza de una por vez. El procedimiento consistió en colocar el prepolímero, someterlo a presión y temperatura, y posteriormente enfriar el conjunto para permitir un desmoldeo sin distorsiones en la pieza obtenida. Esto nos llevó a concluir que es un proceso lento, oneroso y que insume atención permanente del operador.

CAPÍTULO 4

FABRICACION y CARACTERIZACION DEL CARBÓN VITREO MESOPOROSO.

4.1- OBTENCIÓN DE MESOGEL DE CARBÓN VÍTREO (MeCV).

Existen distintos métodos para la fabricación de carbones mesoporosos utilizando nanomoldes dentro de la estructura de una resina fenólica. Un método⁵⁹ propone la preparación de la resina fenólica dentro de los poros de la plantilla de aluminosilicato mesoporoso, la que posteriormente se polimeriza y carboniza. Después se quita la plantilla inorgánica con ácido fluorhídrico y se obtiene el carbón mesoporoso formando una red tridimensional interconectada con poros de un tamaño medio de 2 nm⁶⁰.

Otro procedimiento, que fue el finalmente adoptado por su implementación mas sencilla⁶¹, consiste en agregar al compuesto de partida (gel) un agente formador de poros, ("template o nanomolde") consistente en un surfactante catiónico³⁶. En concentraciones adecuadas este surfactante genera una estructura líquido cristalina hexagonal que sirve de molde para la generación de poros³⁹, los cuales quedan retenidos en la estructura sólida final obtenida. Esta estructura posteriormente sometida a pirólisis dio origen a un carbón mesoporoso. La posibilidad de fabricar por este método estructuras porosas con disposiciones regulares, de intersticios uniformes y abiertos de tamaño y distribución controlada en la región del mesoporo, condujo a producir una serie de nuevos materiales de carbono para su aplicación como electrodos en supercapacitores.

En este capítulo se detalla la síntesis, secado, carbonización y caracterización de los materiales mesoporosos obtenidos por la técnica detallada.

4.1.1 Preparación del mesogel.

Para realizar la síntesis del polímero mesoporoso se utilizó resorcinol (Fluka), formol al 37% (Cicarelli), carbonato de sodio en una solución 0,4 molar y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) sólido. Las relaciones molares utilizadas fueron resorcinol / formaldehído 1:2, CTAB / resorcinol 0,06:1 y CO_3Na_2 / resorcinol 0,005:1. Además, se agregaron 3 ml de agua bidestilada por cada gramo de CTAB.

La solubilización de resorcinol y CTAB se realizó en la fracción de agua y la solución de carbonato de sodio agregada. Esta fue agitada y calentada sobre la temperatura mínima a la que se forman micelas (temperatura de Kraft para la micelización), por último se agregó el formaldehído, para minimizar la evaporación. La mezcla fue vertida

es cápsulas de Petri las que fueron colocadas en un recipiente, bajo saturación de agua a 70°C, durante 24 horas.

4.1.2. Secado.

El secado se realizó colocando las muestras en un sistema de flujo de aire termostático a 30°C, las muestras permanecieron en estas condiciones por tres horas cada 0,5 mm de espesor. El dispositivo utilizado consistió en la caja termostática con flujo forzado y renovación permanente del aire presentada en el capítulo 3.

Posteriormente al secado, las muestras presentaron una leve contracción, lo que facilita su desmoldeo. Sin embargo, esta contracción es progresiva desde el centro hacia los bordes del disco, lo que provoca una deformación de la pieza, la que resultó en forma de casquete esférico. Las piezas presentan un color marrón y son fácilmente mecanizables, esto permite otorgarle una forma plana por abrasión.

4.1.3. Carbonización.

El último paso de la fabricación fue la carbonización, donde las muestras fueron tratadas en atmósfera de nitrógeno a diferentes temperaturas finales. La velocidad de calentamiento óptimo que minimizó los tiempos de tratamiento sin producir fallas en la pieza por fisuración debida al escape de gases se situó en 40 °C / h. El dispositivo utilizado se describe en la sección 2.2.

4.1.3.1 Cambios dimensionales durante la carbonización.

La figura 4.1 presenta las muestras de MeCV obtenidas a diferentes temperaturas de carbonización. El color mostrado no coincide con el real, esto se debe a diferentes ángulos de incidencia de los haces de luz sobre las muestras al tomar la fotografía.

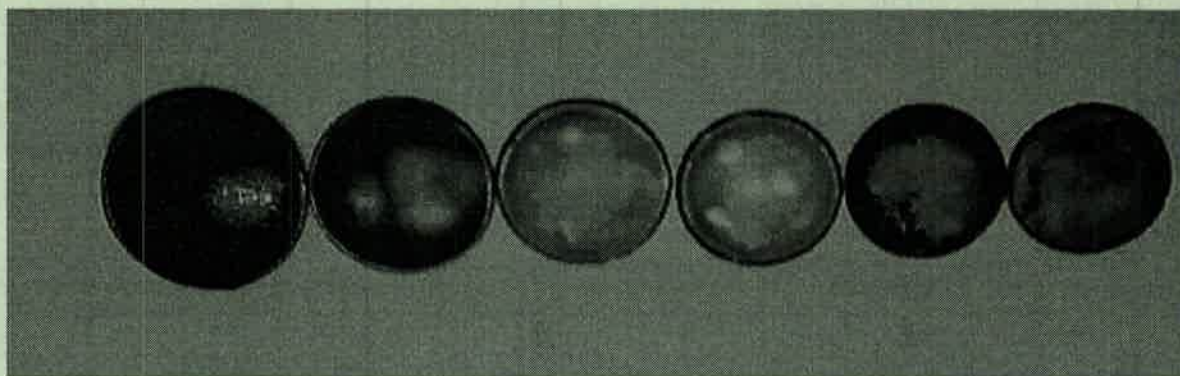


Figura 4.1. Fotografía de las muestras sin carbonizar y carbonizadas a 400, 600, 700, 800 y 900°C.

Se observa en la figura 4.1 una marcada reducción del diámetro de las muestras carbonizadas. Esto se grafica en la figura 4.2 donde se muestra el diámetro en función de la temperatura de carbonización.

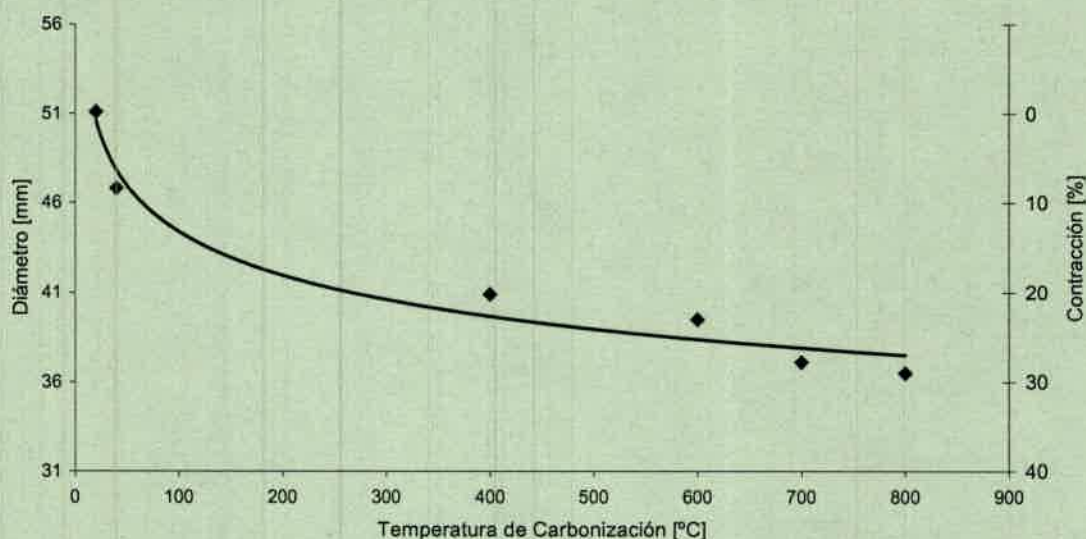


Figura 4.2. Contracción de las piezas carbonizadas a diferentes temperatura finales.

Del análisis de la figura 4.2 se desprende que existe una marcada contracción entre la muestra húmeda y curada. Durante el secado a bajas temperaturas (polimerización y curado) se observa una contracción importante y posteriormente continúa cuasi lineal con el incremento de la temperatura en la fase de carbonización.

4.2- CARACTERIZACION DEL MeCV.

4.2.1. Conductividad.

La temperatura de carbonización tiene un marcado efecto sobre la conductividad de las muestras. Una mayor conductividad nos lleva a placas de supercapacitores más eficientes que proveen mayor densidad de potencia. Se estudió el efecto de la temperatura de carbonización sobre la conductividad de las muestras, midiéndola sobre carbones producidos a distintas temperaturas finales, los que se obtuvieron de una misma solución de partida. Para la medición se utilizó el método de las cuatro puntas, como se detalla en el punto 2.1.2.2.3. Para ello se fijaron a las láminas de carbón cuatro contactos por medio de pintura de plata. Las medidas se realizaron imponiendo una corriente en el galvanostato y midiendo la caída de potencial con un multímetro. Los resultados se presentan en la figura 4.3.

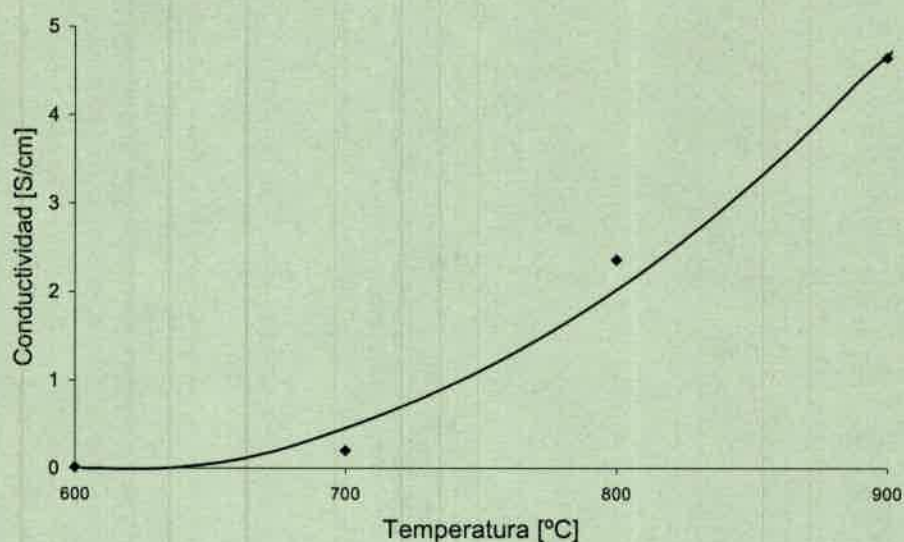


Figura 4.3. Conductividad del mesogel en función de la temperatura de carbonización.

Se observó un marcado aumento de la conductividad para temperaturas mayores a los 700 °C. No se pudo determinar, por esta técnica, la conductividad de la muestra preparada a 400 °C. Esto concuerda con datos previos²³ para resinas de fenol-formol, según los cuales solo por encima de 500 °C comienza la deshidrogenación de la muestra con la formación de enlaces C-C responsables de la conductividad eléctrica.

4.2.2 Microscopía de Barrido Electrónico (S.E.M.)

Para estudiar la estructura del MeCV se realizaron microscopías de barrido (S.E.M). En la figura 4.4 se observa la superficie de un mesogel de carbono pirolizado a 800 °C, donde la superficie mostrada se obtuvo por fractura de la muestra inicial.

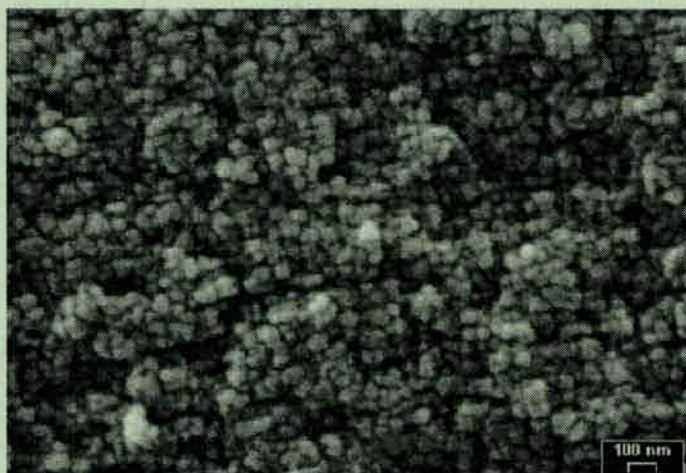


Figura 4.4. Imagen S.E.M. de mesogel de carbono.

Se destacan formas globulares que poseen un tamaño que oscila entre los 10 a 30 nm, los cuales se agrupan dejando una importante porosidad interconectada, estos resultados concordaron con lo reportado previamente por Román-Martínez et. al.⁵⁷.

4.2.3. Difracción de rayos X (XRD).

Las estructuras de la resina curada y el mesogel de carbono obtenido por pirólisis de la resina a 800 °C se estudiaron por medio de difracción de rayos X. Los resultados de estos ensayos se muestran en la figura 4.5. La curva inferior presenta los resultados obtenidos del polímero sintetizado, el cual no presenta ningún pico característico, lo que confirma que la muestra no tiene un arreglo tridimensional definido. La curva superior corresponde al carbón obtenido a 800 °C. Del análisis del espectro de la muestra se destacan dos bandas anchas a $2\theta = 24^\circ$ y 43° respectivamente, estas bandas están relacionadas con la reflexión en los planos (002) y (100), respectivamente, las cuales, por su ubicación y ancho, son características de carbones vítreos, con intercapas carbonosas desordenadas⁶⁰.

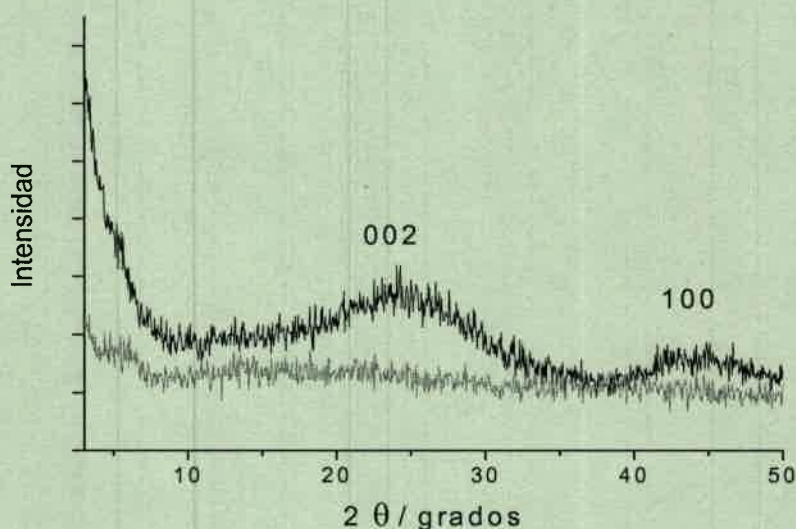


Figura 4.5. DRX Curva inferior: polímero resorcinol/ formaldehído.
Curva superior: carbón mesogel obtenido a 800 °C.

La figura 4.6 muestra las DRX de las muestras carbonizadas a 400°C, 600°C, 700°C, 800°C. Los cuales muestran características semejantes con lo reportado previamente para resinas fenol-formol⁵⁸.

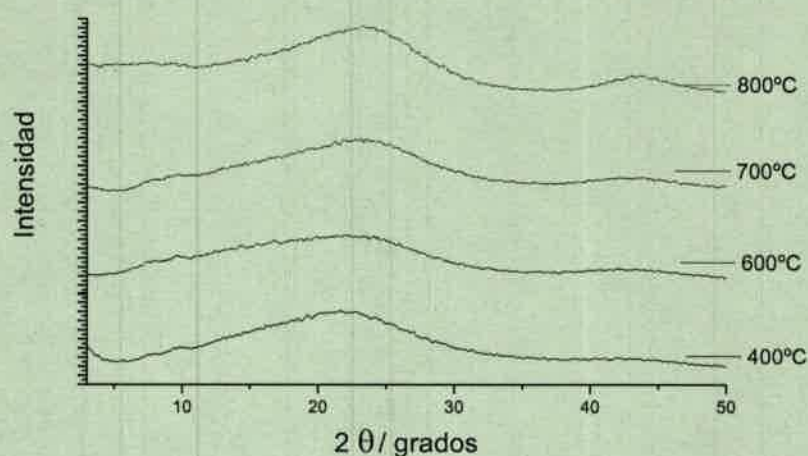


Figura 4.6 DRX de carbones obtenidos a diferentes temperaturas.
(Curvas desplazadas según las ordenadas para permitir distinguir las).

4.2.4. Caracterización Electroquímica.

La caracterización electroquímica⁶² se realizó en una celda de 3 electrodos, en ella se utilizó como referencia un electrodo de calomel saturado, excepto para las medidas en acetonitrilo, que se utilizó un electrodo de Ag / ClAg. De contraelectrodo se empleó un aerogel de carbono comercial, las muestras analizadas fueron pulidas y sujetadas con platino. Previo a la caracterización las muestras son mojadas en el electrolito y llevada a vacío durante 4 horas, después se realiza un proceso de oxidación y reducción (quemado o "burn-in") que consta de un ciclado entre 0 y 800 mV a 10 mV/seg.

4.2.4.1 Voltametría cíclica.

Las técnicas de voltametría cíclica y de impedancia fueron utilizadas para determinar la capacidad específica de la muestra. Para calcular la capacidad partiendo de los resultados obtenidos con esta técnica se utilizó la siguiente aproximación:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta \varepsilon} \quad (4.1)$$

C = capacidad.

ΔQ = Carga total.

$\Delta \varepsilon$ = Ventana de potencial.

Donde la carga total es calculada por integración del área encerrada por el voltamperograma, dividido por la velocidad de barrido.

Los valores de corriente, en cada punto del voltamperograma fueron divididos por la velocidad de barrido para obtener la capacitancia vs. la ventana de potencial:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta \varepsilon} \frac{\partial t}{\partial t} = \frac{i}{v} \quad (4.2)$$

i = Corriente.

v = Velocidad de barrido (V / seg).

Las medidas de voltamperometría cíclica fueron realizadas para carbón mesoporoso pirolizado a 800°C. La voltametría cíclica, figura 4.7, se realizó con diferentes electrolitos: Se realizó el primer ensayo con ácido sulfúrico 1 M a una velocidad de barrido de 1 mV / seg. Esto se analiza con la siguiente ecuación para un estado cuasi estacionario.

$$E = E_{Ap} - RCv \quad (4.3)$$

E = Potencial del sistema.

E_{Ap} = Potencial aplicado.

R = Resistencia (Ohm).

El producto RC es la constante de tiempo τ del sistema. Ambos factores R y C tienen una contribución importante al valor de τ . Por parte de R tenemos la suma de una alta resistencia a la difusión dentro del poro adicionado a los espesores considerables de las muestras (alrededor de 0,4 mm).

Además de usarse para medir la capacidad, el voltamperometría cíclica se uso para verificar la reproducibilidad de los resultados de las diferentes síntesis. Luego de analizar los resultados de numerosos ensayos se observó una buena reproducibilidad en los resultados.

De la curva mostrada en la figura 4.7, se observa la contribución de la pseudocapacitancia, que aparece alrededor de 0,4 V (vs. ECS). Esto esta relacionado con una reacción superficial de transferencia de carga de grupos quinona / hidroquinona. A potenciales positivos de oxidación se observa la oxidación del H_2O y / o la oxidación de impurezas unidas en la superficie del electrodo.

Los resultados obtenidos fueron comparados con aerogel de carbono comercial, figura 4.7, que presenta las corrientes de oxidación y reducción en los extremos del voltamperograma, pero no muestra la contribución de grupos quinónicos. Para poder comparar los voltamperogramas se normalizó la corriente en función de la masa de la muestra. Esta normalización es aproximada, porque la voltametría cíclica mostró la contribución a la capacidad de la parte superficial de la muestra.

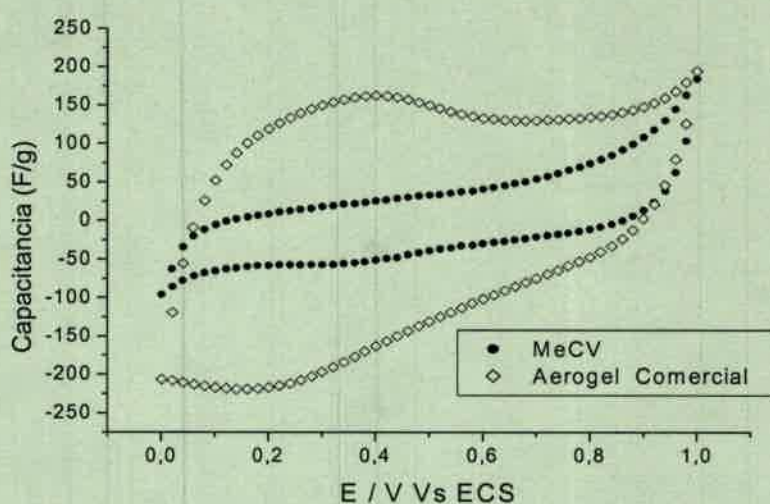


Figura 4.7. Comparación de MeCV con aerogel en 1M H₂SO₄,
Velocidad de barrido 1mV / seg.

La figura 4.8, muestra el voltamperograma del carbón mesoporoso en una solución de perclorato de litio 1 M en acetonitrilo. Como referencia se utilizó un electrodo de Ag / ClAg en una solución saturada de ClNa. La velocidad de barrido seleccionada fue de 1 mV / seg.

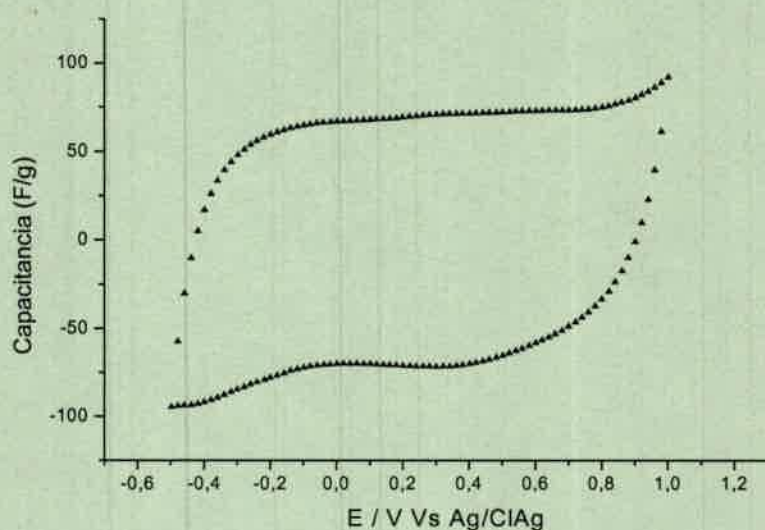


Figura 4.8. Voltamperograma de MeCV en perclorato de litio 1 M en acetonitrilo.

En el barrido anódico se observa una corriente casi constante, mientras que en el barrido catódico se observa una forma característica tipo "mariposa". Esta ha sido atribuida a la dependencia de la capacidad de doble capa con el potencial⁶³.

Los valores de capacidad específica, obtenidos por voltamperometría con una velocidad de barrido de 1 mV / seg, figura 4.9, muestran una mayor capacidad para el MeCV, frente al aerogel de carbono comercial tomado como referencia, aquí la máxima capacidad específica se obtuvo utilizando como electrolito una solución de ácido sulfúrico 1M, Este incremento en la capacidad total se debió principalmente a la contribución de los fenómenos de pseudocapacitancia.

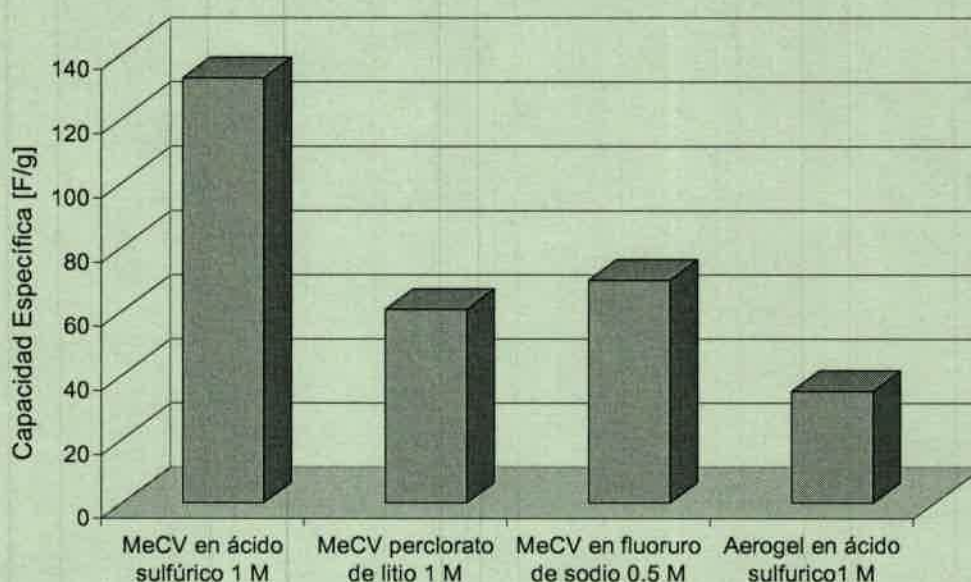


Figura 4.9. Capacidad específica a 1 mV / Seg para MeCV en distintos medios.

4.2.4.2. Impedancia.

Los espectros de impedancia fueron tomados desde de 50kHz a 0,002812 Hz, con una amplitud de potencial de 1mV. Para cada determinación el sistema es previamente estabilizado al potencial de medida, comenzándose el ensayo cuando la corriente no estacionaria es del orden de los 100 nA.

Como electrolito se empleó ácido sulfúrico (Merck) a diferentes concentraciones, fluoruro de sodio 0,5 M (Merck) y hidróxido de sodio 1 M (Merck) y perclorato de litio 1M (Fluka) en acetonitrilo (Cicarelli), todos los reactivos de calidad analítica y los solventes HPLC.

Se ha utilizado las medidas de impedancia para determinar la respuesta del sistema variando la frecuencia. Además, la impedancia es una herramienta para la investigación de las propiedades eléctricas y electroquímicas del material, ajustándolo a modelos de circuitos equivalentes.

Para facilitar el análisis, se usan sistemas lineales corriente vs. voltaje. Mediante la aplicación de una pequeña perturbación de potencial, fijada en 1 mV. La técnica de impedancia es muy sensible a la modificación de las variables, por lo que las mediciones se realizaron todas en el mismo día, realizándose la estabilización del sistema al potencial, previo proceso de quemado y mojado. Todas las medidas espectroscópicas de impedancia fueron desarrolladas sobre carbón mesoporoso carbonizado a 800°.

La figura 4.10 muestra el espectro de impedancia en ácido sulfúrico 1 M. Con una frecuencia de barrido de 50000 Hz a 0,0028 Hz. A 0,275 Voltios (vs. ECS).

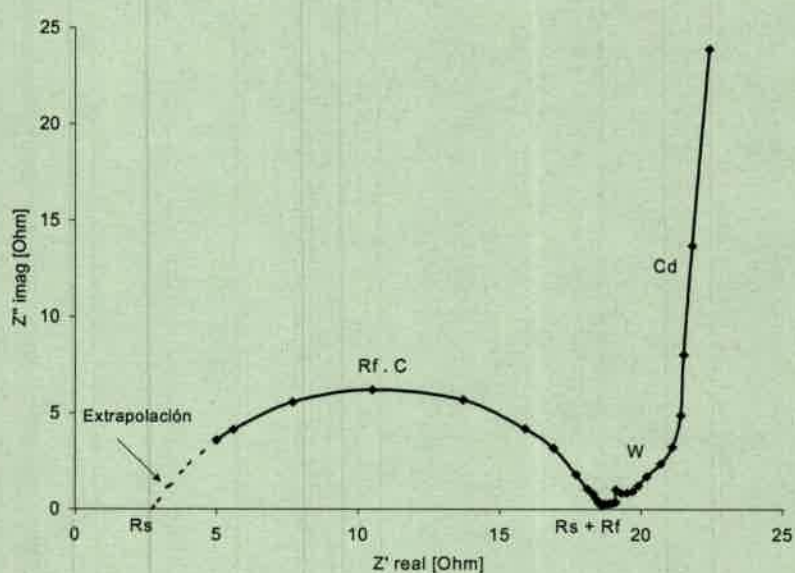


Figura 4.10. Impedancia en 1M H_2SO_4 , de 50 KHz a 0,0028 Hz, 0,275 V (vs. ECS).

La impedancia es dependiente de la frecuencia. La región del semicírculo (RC) es la zona medida a alta frecuencia. En esta zona el proceso electroquímico se encuentra gobernado por procesos cinéticos de transferencia de carga, los que pueden estar ocurriendo en la superficie. Se deduce que solo estamos analizando la contribución a la capacitancia de una zona superficial del material. En esta zona existirá una contribución de la pseudocapacitancia que dependerá del medio.

A medida que disminuimos la frecuencia comienza la dependencia de la respuesta con la difusión de iones, debido a que el movimiento de los iones es comparable con la frecuencia aplicada. La zona de control difusional aparece en el gráfico como una línea diagonal de 45°, conocida como impedancia de Warburg (W). Por último, en la zona de frecuencia más baja realizamos la acumulación de iones en el material por car-

gado de la doble capa. A bajas frecuencias, no hay control por difusión de iones. Para un sistema capacitivo ideal esta zona es paralela al eje Imag (Z''), en la zona Cd.

En la figura 4.11 se presenta el circuito equivalente del sistema ensayado, cuyos resultados se presentan en la figura 4.10. Los puntos de intersección del semicírculo de alta frecuencia con el eje real representan los valores de las resistencias involucradas. La intersección izquierda, que surge de la prolongación del semicírculo, es el valor de R_s y del punto de intersección derecho se obtienen los valores de $R_s + R_f$.

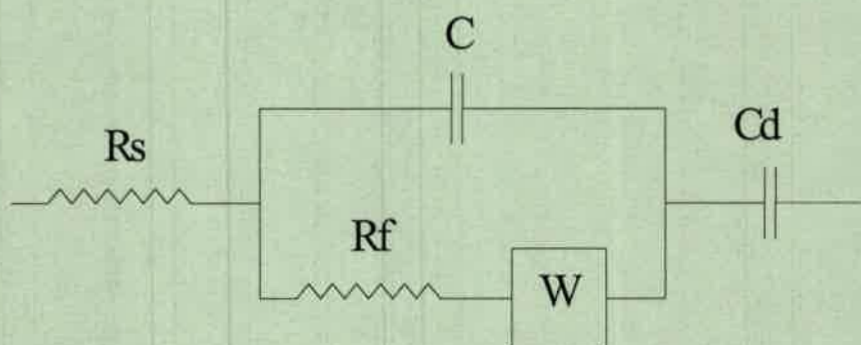


Figura 4.11 Circuito equivalente del supercapacitor.

Donde:

R_s = Resistencia óhmica serie de todos los elementos que no varíen con la frecuencia (contactos, electrolito, resistencia electrónica del material, etc.).

R_f = Resistencia faradaica o de transferencia de cargas en la interfase electrolito / solución.

C_d = Capacitancia de la doble capa mas pseudocapacitancia de toda el área activa del electrodo.

C = Capacitancia del sistema a alta frecuencia asociada con el área geométrica expuesta al electrolito.

W = Impedancia de Warburg: Representa los procesos difusivos que controlan el transporte de cargas.

La figura 4.12, muestra los espectros variando el potencial. Se realizaron medidas desde 0,0 V a 0,7 V (vs. ECS). A 0,7 voltios el sistema presenta una desviación de la linealidad a bajas frecuencias. Según lo analizado mediante la voltametría cíclica, esto es atribuido a una reacción faradaica (oxidación).

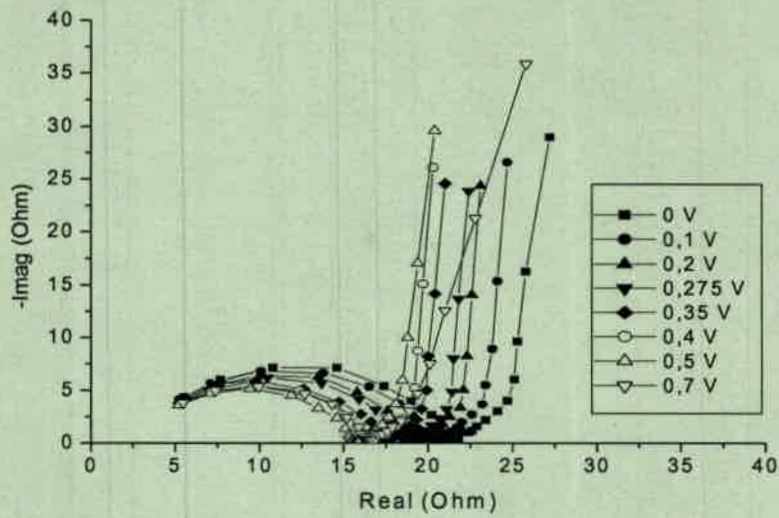


Figura 4.12. Impedancias en 1M H₂SO₄. Rango: 50 KHz a 0,0028 Hz.

De cada curva, se ha tomado la capacidad específica (F / g). Para realizar esta medida se consideró que el sistema se comporta como puramente capacitivo. Los datos obtenidos a cada potencial medido versus electrodo de calomel saturado (ECS) se presentan en la figura 4.13.

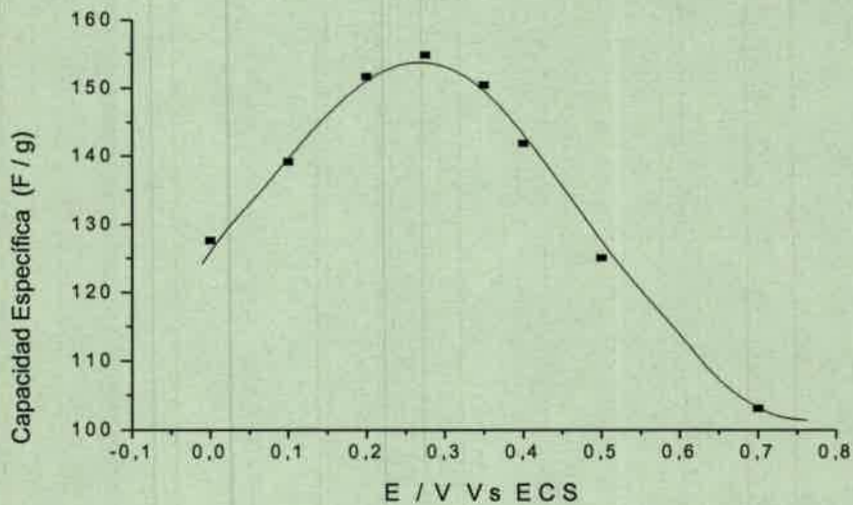


Figura 4.13. Capacidad específica en función del potencial (vs. ECS) a 0,028 Hz.

El gráfico muestra un máximo a 0,275 Voltios. Esto se debe a la máxima contribución de los grupos quinónicos a la pseudocapacitancia.

Se realizó el mismo procedimiento en perclorato de litio 1 M en acetonitrilo, figura 4.14. Los potenciales se variaron desde -0,2 V a 0,4 V (vs. Ag / ClAg): Se realizó el procedimiento, ya descrito, para de toma las medidas espectroscópicas de impedan-

cia. El gráfico muestra un corrimiento en el eje X debido al aumento de la resistencia de la solución. Además presenta un semicírculo mas pequeño, ya que posee una menor contribución de los grupos quinónicos.

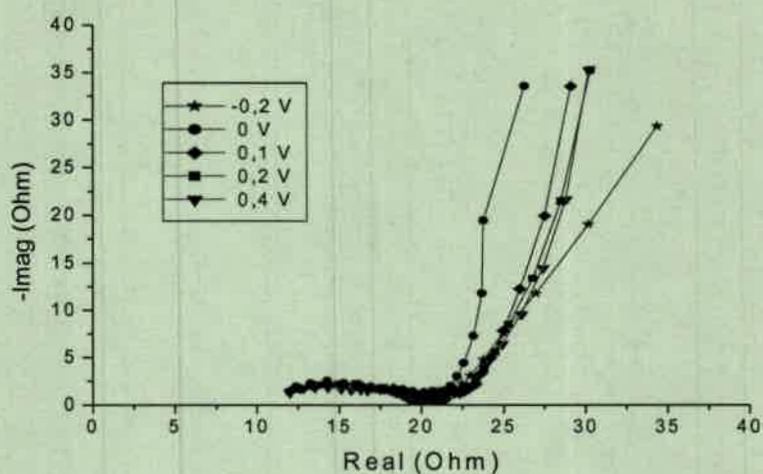


Figura 4.14. Impedancias en Perclorato de litio 1 M. Solvente acetonitrilo.

Rango: 50 KHz a 0,0028 Hz.

Las medidas espectroscópicas de impedancia para $-0,2$ V presentan mayor desviación. Esto se atribuye a la reducción del oxígeno.

Las medidas de capacidad específica (F/g) se grafican en función del potencial en la figura 4.15.

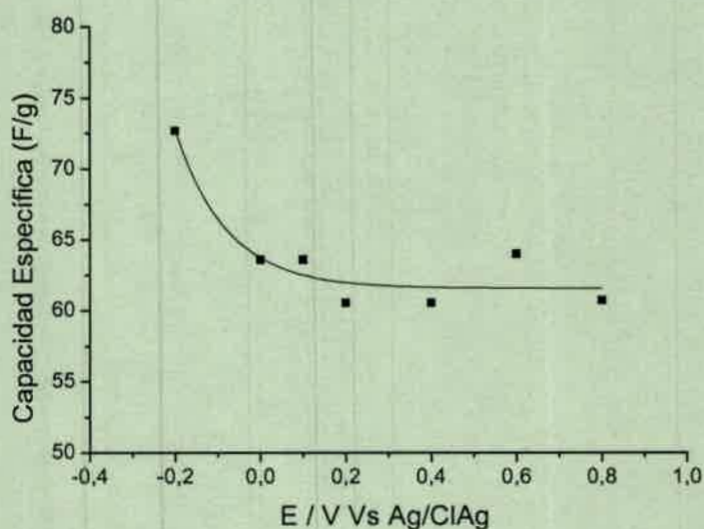


Figura 4.15. Capacidad específica en función del potencial (vs. Ag/ClAg) a 0,028 Hz.

(Perclorato de litio 1 M en acetonitrilo a 0,002812 Hz.)

Los resultados muestran que la capacidad específica ha disminuido en el medio no acuoso. La diferencia probablemente radica en que no se observa contribución a la pseudocapacitancia de los grupos quinónicos.

En la figura 4.16 se presenta la comparación de las capacidades específicas en función del potencial de electrodo para el MeCV y un aerogel comercial. Ambos fueron ensayados en una solución 1M H₂SO₄.

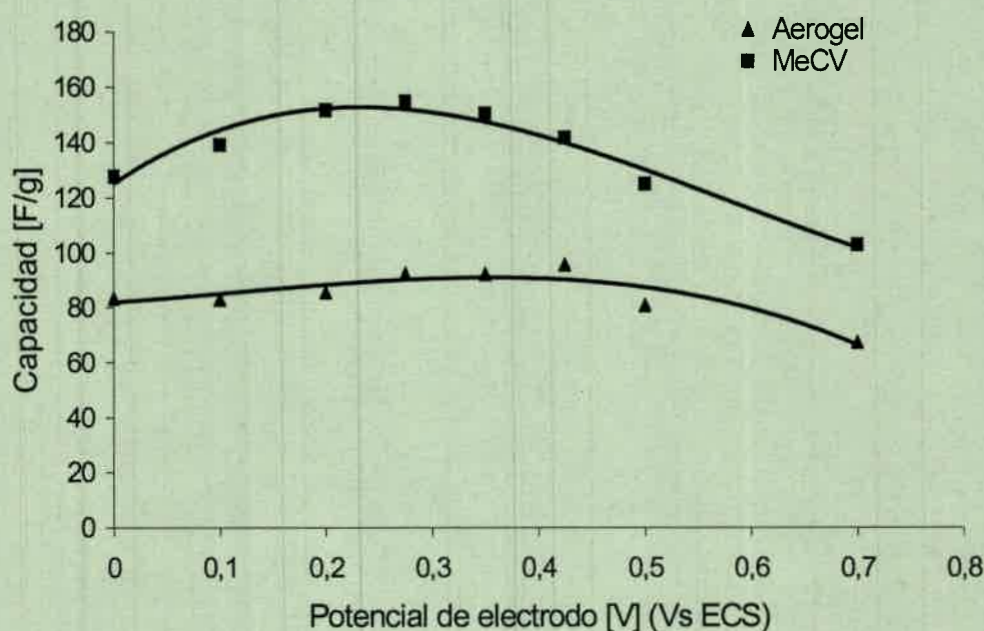


Figura 4.16: Comparación del MeCV con aerogel comercial en 1M H₂SO₄

Del análisis de los datos presentados podemos decir que la capacidad específica obtenida del MeCV prácticamente duplicó la capacidad específica obtenida con electrodos confeccionados con aerogel comercial para idénticas condiciones de ensayo.

4.2.5 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. Los resultados muestran una isoterma tipo II de acuerdo con la clasificación BDDT⁶⁴, figura 4.17, con un área BET específica de 584 (+ / -12) m² / g.

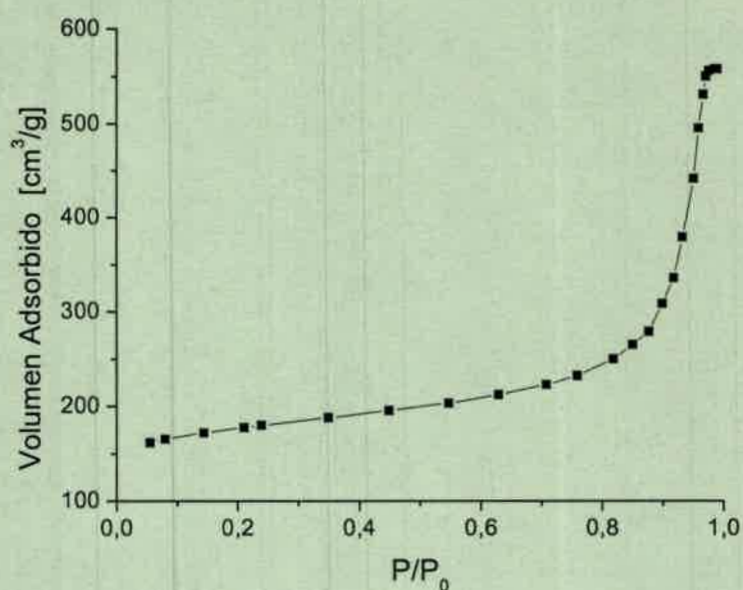


Figura 4.17. Adsorción de nitrógeno a 77 K para mesogel.

Utilizando la ecuación de Kelvin es posible obtener la distribución del volumen de poros en función del tamaño de los mismos. La distribución del tamaño de poro es prácticamente monomodal, con un máximo alrededor de 34 nm, figura 4.18. Lo que nos indica una distribución del tamaño de poro muy pequeña. Esto es acorde con la generación de poros a partir del agregado de surfactante³⁶.

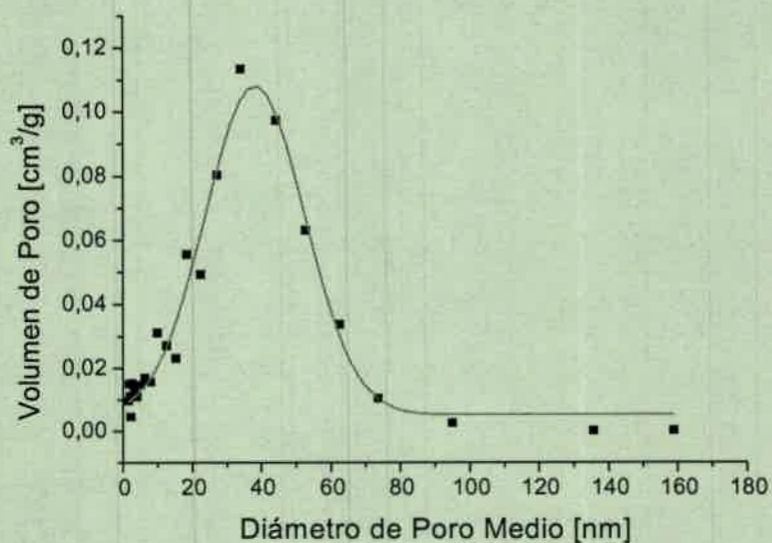


Figura 4.18 - Distribución del tamaño de poro.

4.3 DISCUSION DE LOS PROCESOS DE FABRICACION DEL MeCV.

Se desarrolló un nuevo tipo de carbón poroso a partir de agregar al compuesto de partida un agente formador de poros. Se definió el procedimiento de fabricación, se ajustaron sus parámetros a fin de optimizarlo y se emplearon distintos métodos de caracterización a fin de aplicarlos a los carbones mesoporosos y caracterizar así el producto obtenido.

Del análisis de los resultados surge que la fabricación de mesogeles de carbón vítreo abre un nuevo horizonte en los materiales para electrodos de supercapacitores, donde la importancia radica en la obtención de un material con excelentes parámetros electroquímicos por medio de una síntesis menos compleja, comparada con otros procedimientos de fabricación de electrodos de carbón poroso.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES GENERALES

5.1 – METODO DE FABRICACION

5.1.1 Obtención del CVC por sinterización y por polimerización del resol.

Las diferencias existentes entre los métodos de obtención del CVC por sinterización y por polimerización de un resol, se pusieron de manifiesto al considerar por vías separadas las dimensiones geométricas, la estructura y la composición química del material obtenido.

Las muestras de CVC obtenidas por medio de la polimerización en una matriz metálica, con aplicación de vacío, presión y temperatura a un prepolímero de resina de fenol formaldehído, nos llevó a obtener productos finales de dimensiones geométricas ajustadas, excelente terminación superficial y espesores regulables con precisión. En contrapartida se presentó el inconveniente de adquirir en el mercado un prepolímero de composición conocida. El material que estuvo a nuestro alcance no declaraba la composición y contenía cargas inertes de naturaleza desconocida, las que luego de la carbonización dejaban intersticios de formas irregulares producto de la descomposición de las cargas a las elevadas temperaturas utilizadas en el proceso de carbonización. Estos intersticios malogran la pieza obtenida, ya que interrumpen la continuidad de la matriz carbonosa, lo que disminuye su conductividad eléctrica y pueden proveer permeabilidad a la misma.

Con los CVC obtenidos a partir de resoles la situación fue distinta, los mismos fueron preparados en el laboratorio partiendo de una composición estrictamente conocida, lo que condujo a un resultado óptimo desde el punto de vista de la composición final del carbón vítreo. En contraposición el curado y la polimerización llevó tiempos largos (alrededor de una semana), lo que retrasó considerablemente el proceso de fabricación.

El hecho de haber partido de un compuesto en fase líquida (resol) hizo que las muestras polimerizadas adquiriesen la forma del recipiente que las contenía, lo que facilitó la obtención de su forma final. La necesidad de llevar a cabo la polimerización con una superficie libre a fin de permitir el escape de los productos gaseosos de reacción, nos llevó a obtener un producto final con un menisco pronunciado en la parte superior externa de la muestra, el que debió ser eliminado por corte. La estructura del CVC obtenida a partir de un resol, estudiada por medio de microscopía electrónica y óptica, es totalmente compacta y exenta de porosidad.

5.2 RESULTADOS COMPARADOS PARA MeCV

A fin de validar la aplicación de los MeCV surgió la necesidad de una comparación con productos destinados a electrodos para supercapacitores de uso corriente en el mercado. Como parámetro de comparación se seleccionó el área específica, los resultados son presentados en la figura 5.1, en la cual se confrontan las áreas específicas obtenidas para MeCV con valores reportados por la literatura y los fabricantes de materiales para electrodos de supercapacitores. Entre ellos podemos destacar: Carbón mesoporoso obtenido y caracterizado según se describe en el capítulo 4; Aerogel de carbono obtenido por W. Bell, S. Dietz.³⁶; Nanotubos de carbono Multipared Activado (A / Co_xMg_(x-1))⁶⁵; New mesoporous carbón (NMC), reportados por Yoon et al⁶⁰; Telas de Fibra de carbono³⁶; Tamices Moleculares de carbono (MSC25)⁶⁰.

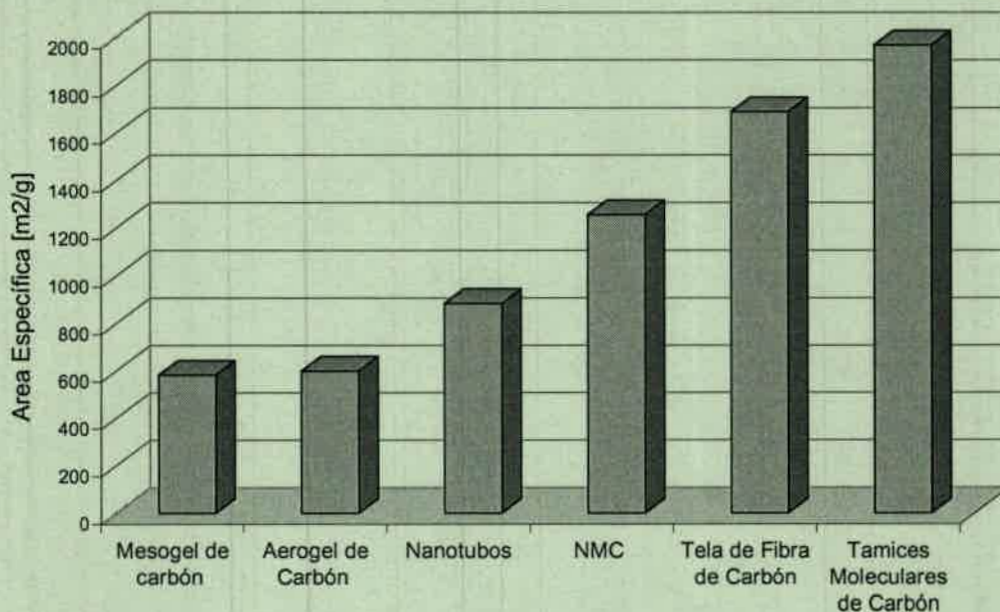


Figura 5.1: Comparación de las áreas específicas de distintos tipos de carbonos.

La importancia de estos resultados radicó en la obtención de valores de área específica comparables con el aerogel de carbono, destacando que la obtención de los mesogeles se llevó a cabo por medio de una síntesis menos compleja⁶⁶.

La falta de proporcionalidad entre la capacidad específica presentada en la figura 4.16 y el área superficial presentada en la figura 5.1 estuvo dada por la mejor accesibilidad del electrolito a los microporos de tamaño uniforme presentes en el MeCV, lo que condujo a capacidades específicas elevadas.

5.3 - APLICACIONES.

5.3.1. Construcción y ensayo del supercapacitor.

Se procedió al armado de un capacitor prototipo, utilizando como electrodos el carbón mesoporoso obtenido. El electrolito elegido fue ácido sulfúrico 1 M y se dispuso un separador de polipropileno microperforado. Como colector de corriente de los electrodos de MeCV se utilizaron discos de carbón vítreo compacto CVC. El sistema se fijó dentro de un tubo aislante por medio de presión externa aplicada con una prensa a tornillo, figura 5.2. Los ensayos se realizaron por medio de carga – descarga galvanostática.

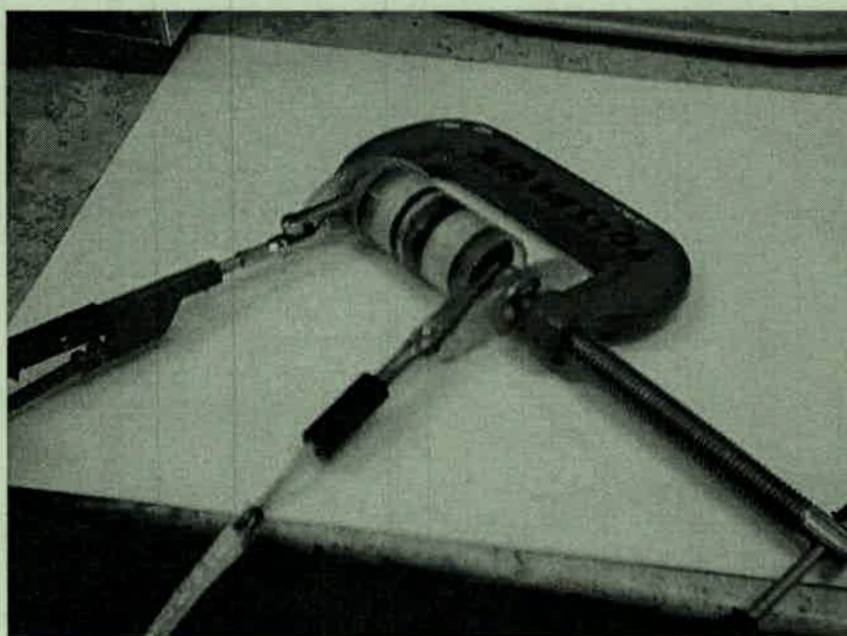
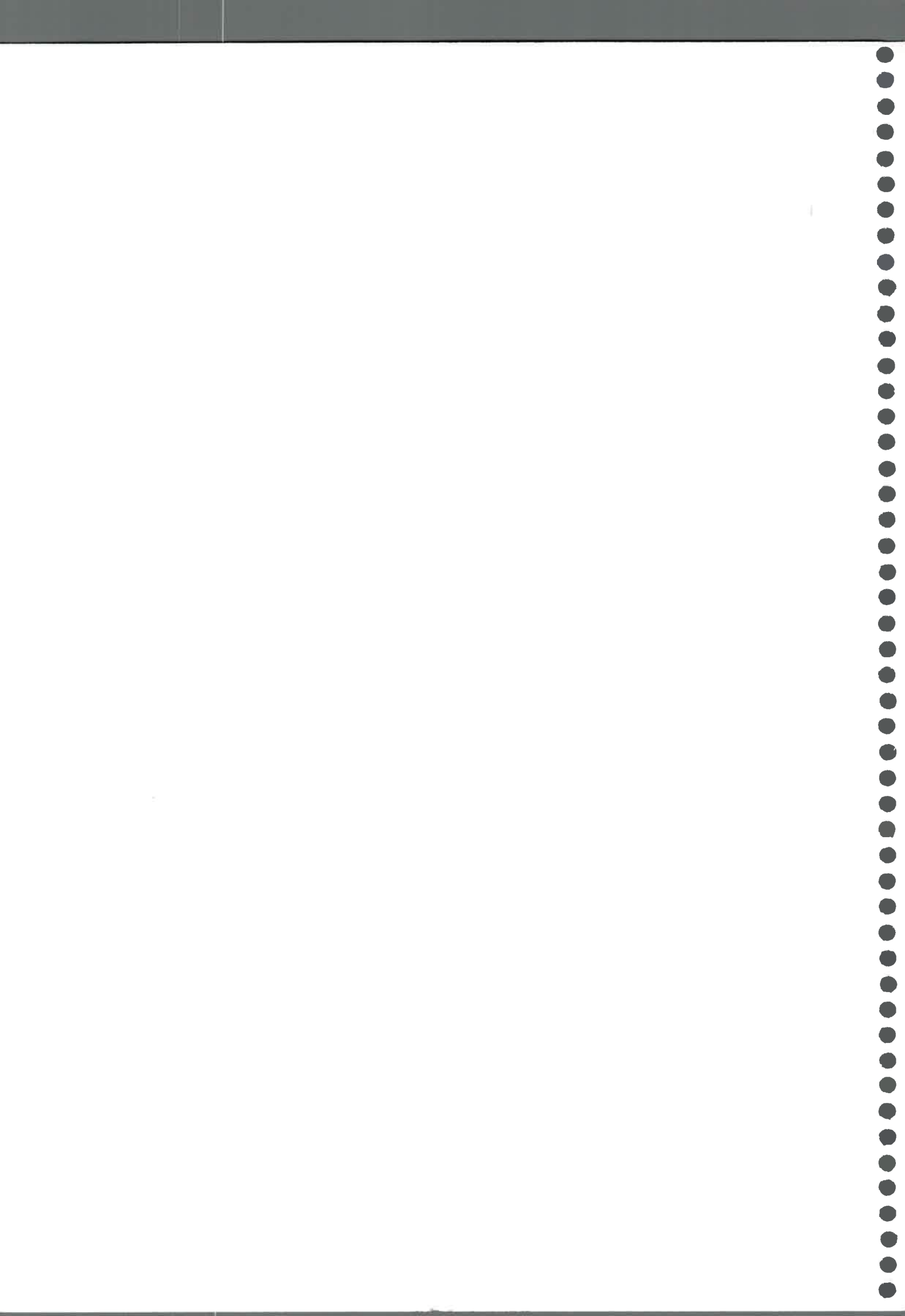


Figura 5.2. Foto del capacitor armado.

El carbón fue sometido a un proceso de quemado (“burn-in”) para favorecer la formación de los grupos quinónicos y eliminar impurezas en la superficie. Además, se sometió a mojado en vacío para favorecer la penetración del líquido en los poros del material.

La carga-descarga galvanostática, se llevó a cabo en un rango de potencial de +0,5 V a -0,5 V, con respecto del mismo carbón. Los ciclos de carga-descarga, fueron llevados a cabo a 1 mA, 5 mA y a 10 mA.

En la figura 5.3 se presentan los resultados del ensayo en función de la carga específica (mAhg^{-1}). Dicha carga fue calculada multiplicando los datos de tiempo (obtenidos del muestreo) por la corriente a la cual se realizó la determinación.



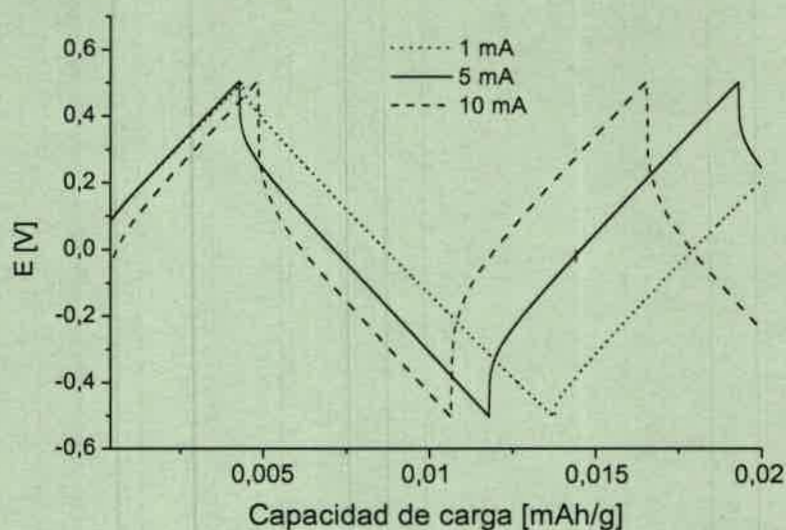


Figura 5.3. Ensayo de carga-descarga galvanostática del capacitor prototipo.

La inversa de la pendiente es igual a la capacidad del material. Este resultado se lleva a capacidad específica (F / g) dividiendo el resultado por la masa del material, suponiendo que la capacidad obtenida es la capacidad en serie de los dos electrodos, los cuales poseen la misma contribución.

Los valores de capacidad obtenidos fueron:

17,59 F / g para una corriente de 10 mA.

16,63 F / g para una corriente de 5 mA.

18,84 F / g para una corriente de 1 mA.

Estos valores de capacidad específica obtenidos del capacitor prototipo son menores a los obtenidos en el punto 4.2.4.2. Esta pérdida en capacidad de carga es debido a la caída ohmica (IR) del sistema con el aumento de corriente. Otro factor importante es la alta capacidad de material que requiere una alta concentración de electrolito. Por lo que el sistema pudo haber sido deficiente en electrolito durante la carga.

5.4 - CONCLUSIONES

Fue factible producir de manera sencilla dos tipos de carbones vítreos: Los carbones vítreos mesoporosos que se mostraron aptos para la fabricación de electrodos de supercapacitores y los carbones vítreos compactos aptos para ser utilizados como colectores de corriente para los carbones vítreos mesoporosos.

La producción de resinas nanoestructuradas usando micelas catiónicas como moldes de geles de resorcinol-formol y el agregado de surfactante para la generación de poros produjo una distribución de poros muy pequeña en los carbones vítreos mesoporosos.

La fabricación de mesogeles de carbón vítreo abrió un nuevo horizonte en los materiales para electrodos de supercapacitores. Durante el desarrollo de este trabajo se pusieron a punto los procesos de síntesis y carbonización del producto.

Los métodos de caracterización utilizados permitieron determinar las propiedades relevantes de los materiales para su aplicación tecnológica.

La polimerización y posterior carbonización controladas permitieron transformar las resinas en carbones de alta área superficial ($>500 \text{ m}^2/\text{g}$) con predominio de mesoporos (34 nm).

Las áreas y las capacidades medidas en los carbones y su desempeño en los supercapacitores hicieron que los materiales obtenidos se presentaran como muy aptos para su aplicación tecnológica. Los materiales presentaron una alta capacidad específica ($>150 \text{ F/g}$), esto los hace útiles para almacenamiento de energía y su aplicación en vehículos eléctricos.



5.5 - REFERENCIAS

- ¹ <http://www.epa.gov/ttn/chief/index.html>
- ² Burke A.F. "Hybrid/electric Vehicle Design Options and Evaluations". SAE Technical Paper 920447 - International Congress & Exposition Detroit, MI -1992. pp 53-77.
- ³ García G., Leidhold R., De Angelo C., Bossio G. y otros "Implementación De Un Vehículo Eléctrico Experimental", Congreso Brasileiro de Automática, Natal RN Brasil. 2002. pp.2162-2167.
- ⁴ Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Engineering", John Wiley & Sons LTD, New York USA, 1991.
- ⁵ Frackowiak E., Beguin F. "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in Capacitors" Carbon 39, 2000, pp 937-950. 2001
- ⁶ Namisnyk A.M. - "A Survey Of Electrochemical Supercapacitor Technology" - Faculty of Engineering, University of Technology, Sydney Australia- 2003.
- ⁷ Becker H., Ferry V. "Low voltage electrolytic capacitor". U.S. Pat. 2 800 616 - 1957.
- ⁸ Boos D.I., Heiss G. "Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes". U.S. Patent 3 536 963 1970.
- ⁹ Kötzt R., Carlen M. "Principles and applications of electrochemical capacitors" Electrochimica Acta 45, 2000, pp 2483-2498.
- ¹⁰ Jung D., Kim Y. "Development of Ultracapacitor Modules for 42 Volt Automotive Electrical Systems" - NESSCAP CO., Ltd. 29-9 Wonchun-Dong, Paldal-Ku, Suwon, Kyunggi-Do, Korea. 2002.
- ¹¹ Pell W. Brian E. Conway A, William A., Adams B, de Oliveira J. "Electrochemical efficiency in multiple discharge recharge cycling of supercapacitors in hybrid EV applications". Journal of Power Sources 80, 1999, pp 134-141.
- ¹² Sarangapani S., Tilak B. V., Chen C. P. "Materials for Electrochemical Capacitors. Theoretical and Experimental Constraints" Journal of the Electrochemical Society, 143, 1996, pp 3791-3799.
- ¹³ Conway BE. "Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage". Journal of Electrochemical Society. 138 6, 1991. pp 1539-48.
- ¹⁴ Momma T, Liu X, Osaka T, Ushio Y, Sawada Y. "Electrochemical modification of active carbon fiber electrode and its application to double-layer capacitor". Journal of Power Sources. 60, 1996, pp 249-53.

- ¹⁵ Ishikawa M, Sakamoto A, Morita M, Matsuda Y, Ishida K. "Effect of activated carbon fiber cloth electrodes with cold plasma upon performance of electric double-layer capacitors." *Journal of Power Sources*;60 2, 1996, pp 233–8.
- ¹⁶ White A.M., Slade R.C. "Polymer electrodes doped with heteropolymetallates and their use within solid-state supercapacitors" *Synthetic Metals* 139, 2003, pp 123–131.
- ¹⁷ Maldonado-Hodar F. J., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Hanzawa Y., Yamada Y. "Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals" *Langmuir* 16, 2000, pp 4367-4373.
- ¹⁸ Wohlfahrt-Mehrens M., Schenk J., Wilde P.M., Abdelmula E., Axmann P., Garche J. "New materials for supercapacitors" *Journal of Power Sources*. 105, pp 182–188, 2002.
- ¹⁹ Ingram MD, Pappin AJ, Delalande F, Poupard D, Terzulli G. "Development of electrochemical capacitors incorporating processable polymer gel electrolytes". *Electrochimica Acta* vol 43 N° 10 11, 1998, pp 1601-1605.
- ²⁰ Osaka T, Liu X, Nojima M, Momma T. "An electrochemical double layer capacitor using an activated carbon electrode with gel electrolyte binder". *Journal of the Electrochemical Society* 1999, 146 5 – pp 1724-31.
- ²¹ Mayer S.T., Pekala R.W., Kaschmitter J.L., "The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-Layer Energy Storage Device". *Journal of Electrochemical Society*, 140, 1993, pp 446-54.
- ²² Sullivan M.G., Schnyder B., Barstch M., Alliaata D., C. Barbero, R. Imhof, R. Koetz, J. "Electrochemically Modified Glassy Carbon for Capacitor Electrodes Characterization of Thick Anodic Layers by Cyclic Voltammetry, Differential Electrochemical Mass Spectrometry, Spectroscopic Ellipsometry, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, FTIR, and AFM." *Journal of the Electrochemical Society*., 147, 2000, p 2636.
- ²³ Jenkins G.M., Kawamura K., "Polymeric carbons- carbon fiber, glass and char", Cambridge University Press USA, Cambridge, 1976. pp 11-14.
- ²⁴ Shi H. "Activated carbons and double layer capacitance". *Electrochimica Acta* 1996; 41 10. pp 1633–9.
- ²⁵ Kastening B, Hahn M, Rabanus B, Heins M, Felde U. "Electronic properties and double layer of activated carbon". *Electrochimica Acta* 1997; 42 - 18 – pp 2789–800.
- ²⁶ Qu D, Shi H. "Studies of activated carbons used in double- layer capacitors". *Journal of Power Sources* 1998, 74 1. pp 99–107.

- ²⁷ Bonnefoi L, Simon P, Fauvarque JF, Sarrazin C, Sarrau JF, Lailier P. "Multi electrode prismatic power prototype carbon/ carbon supercapacitors". *Journal of Power Sources*. 1999;83, 1-2, pp162-9.
- ²⁸ Conway BE. "Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications", New York: USA Plenum, 1999.
- ²⁹ http://www.icmab.es/dciqes/lcdrx/lcdrx_esp/lineas_archivos/lineas_e_down.htm
- ³⁰ <http://eande.lbl.gov/ECS/aerogels/sapreps.htm>
- ³¹ Tran T., Farmer J., Pekala R. "Carbón aerogeles and Their Applications in Supercapacitors and Electrosorption Processes" - Chemistry & Materials Science Department Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94550 - PPG Industries, Inc., Monroeville, PA 15146
- ³² Kaschmitter J; Mayer S. Pekala R. "Supercapacitors based on carbon foams" U.S. Pat. No. 5,260,855. 1993
- ³³ Pekala R.W., Farmer J.C., Alviso C.T, Tran T.D., Mayer S.T., Miller J.M., Dunn B. "Carbon aerogels for electrochemical applications" . *Journal of Non-Crystalline Solids* 225, 1998, pp 74 - 80.
- ³⁴ Saliger R., Fischer U., Herta C., Fricke J. "High surface area carbon aerogels for supercapacitors". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 1998 pp 81-85
- ³⁵ Zhao X.S., Lu G. Q. Millar G.J. "Advances in Mesoporous Molecular Sieve" MCM-41 2075 *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, pp 2075-2090
- ³⁶ Bell W., Dietz S. "Mesoporous carbons and polymer", U.S. Pat 6,29,293. 2001
- ³⁷ Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W. J., Vartuli J.C., Beck J. S., "Ordered mesoporous molecular sieves by a liquid crystal templates mechanism" *Nature*, Vol 359, 1992. pp 710-712
- ³⁸ Celzard A, Collas F., Mareche J., Furdin G., Rey I.. "Porous electrodes based double layer capacitors: pore structure versus series resistance". *Journal of Power Sources*. 4727. 2002. pp 1-10
- ³⁹ Beck J., Vartuli J. "Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves" *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1996, 1:76-87 Current Science Ltd.
- ⁴⁰ Maleki H., Holland L. R., Jenkins G. M., Zimmerman R. L. "Determining The Shortest Production Time For Glassy Carbon Ware" - *Carbon* Vol. 35, No. 2, 1997, pp 227-234.

- ⁴¹ Tzeng S., Chr Y.G. – “Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis” *Materials Chemistry and Physics* 73 2002. pp162–169
- ⁴² Firsich D. “Carbon supercapacitor electrode materials”. U.S. Pat 5.993.996, 1999.
- ⁴³ Maleki, H. Holland, L., Jenkins, G. Zimmerman R. L. Porter, N. “Maximum heating rates for producing undistorted glassy carbon ware determined wedge-shaped samples”. *Journal Mater. Res.* Vol 11, N° 9. Sep 1996 pp. 2368 - 2373.
- ⁴⁴ Urban M.W. “Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surfaces”, John Wiley & Sons LTD, New York USA, 1993.
- ⁴⁵ Hohne G., Hemminger W., Flammersheim H-J. “Differential Scanning Calorimetry”, Springer, Berlin, Alemania 1996.
- ⁴⁶ Hiemenz P. “Polymer Chemistry”, Marcel Dekker Inc, New York, 1984.
- ⁴⁷ Alonso-Vante, N. Das Neves, S. y otros. *Electroquímica y electrocatálisis. Técnicas de investigación aplicada a sistemas electroquímicos in situ y ex situ.* ISBN 1-4135-0124-9. Edición virtual 2003
- ⁴⁸ De Levie R., “On porous electrodes in electrolyte solutions—IV” *Electrochimica Acta* 9 1964 p1231.
- ⁴⁹ De Levie R., “On impedance measurements: The determination of the double layer capacitance in the presence of an electrode reaction” *Electrochimica Acta* 10 1965 p 113.
- ⁵⁰ Pell, W.G. Conway, B.E. “Voltammetry at a de Levie brush electrode as a model for electrochemical supercapacitor behaviour” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 500 2001 p121.
- ⁵¹ Ross Mac Donald J., “Impedance Spectroscopy : Emphasizing Solid Materials and Systems”, Wiley-Interscience 1987, p103.
- ⁵² Bard A.J., Faulkner L., “Electrochemical Methods”, John Wiley & Sons LTD, New York USA, 1980.
- ⁵³ http://microlab.berkeley.edu/ee143/Four-Point_Probe/
- ⁵⁴ Ogata K. “Ingeniería de Control Moderna” –3° Edición. Ed. Prentice Hall. 1998
- ⁵⁵ De Angelo, M. G., Ramírez A. A. “Control de seguimiento de temperatura de un horno eléctrico”. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Río Cuarto. 2000.
- ⁵⁶ Willianson, L. Kenneth L – “Organic Experiments”, 8th ed. Fieser, Ed. Houghton Mifflin, 1998.

- ⁵⁷ Roman Martinez. M.C. Cazorla Amoros D. Linares Solano A. Salinas Martínez, C. Atamny F. "Structural study of a phenolformaldehyde char". *Carbon – Vol 34*, 1996, N° 6 pp 719-727.
- ⁵⁸ Shinn-Shyong T. Ya-Ga Chr "Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis" *Materials Chemistry and Physics* 73, 2002, pp 162–169.
- ⁵⁹ Jurewicz K., C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, S. Saadallah, M. Reda, c, J. Parmentier, J. Patarin, F. Beguin "Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65, 2004, pp 287–293.
- ⁶⁰ Yoon S., Lee J., Hyeon T., Oh S., "Electric Double-Layer Capacitor Performance of a New Mesoporous Carbon" *Journal of Electrochemical Society*, 147, 2000, pp 2507-2512.
- ⁶¹ Cotella, N.G., Bruno, M.M. y Barbero, C.A. "Fabricación de carbones poliméricos para aplicación en supercapacitores electroquímicos" *Anales SAM / Conamet / Simposio Materia 2003*, [ISBN: 987- 20975-0-X; CD] 2003, pp.840-843.
- ⁶² Bruno M. M., Cotella N.G., Miras M.C., Barbero C.A. "Aplicación de materiales nanoestructurados en supercapacitores electroquímicos" *Anales SAM / Conamet / Simposio Materia 2003*, [ISBN: 987- 20975-0-X; CD] 2003, pp.836-839.
- ⁶³ Hahn M., Baertschi M., Barbieri O., Sauter J. C., Koetz R., Gallay R., "Interfacial Capacitance and Electronic Conductance of Activated Carbon Double-Layer Electrodes" *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(2), A33-A36, 2004.
- ⁶⁴ 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, p 1723, 1940.
- ⁶⁵ Frackowiak E., Beguin F. "Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons" *Carbon* 40, 2002, pp 1775–1787
- ⁶⁶ Pekala R. W. "Low density, resorcinol- formaldehyde aerogels". US Pat. No 4,873,218, 1989.

U. N. C.
Biblioteca Central



68650

68650