



## **FABRICACIÓN DE CARBONES POLIMÉRICOS PARA APLICACIÓN EN SUPERCAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**

**Ing. Nelson Gustavo Cotella**  
Director Dr. Cesar A. Barbero

Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de Río Cuarto

Tesis presentada para la obtención del grado de  
Magíster en Ciencias de Materiales Tecnológicos Modernos.  
Diciembre de 2004

### **1. INTRODUCCIÓN**

El desarrollo y la construcción de vehículos eléctricos requiere de sistemas de almacenamiento de la energía eléctrica adecuados para lograr prestaciones óptimas de dicho vehículo. Para dar repuesta a este requerimiento en los últimos años han surgido los capacitores electroquímicos de alta capacidad (supercapacitores). Estos sistemas tienen densidades de energía menores que las baterías pero permiten densidades de potencia significativas.

Los supercapacitores electroquímicos son dispositivos con capacidades que van desde los 10 a 5000 F y presentan una reducida resistencia interna, propiedades estas que se logran por medio de electrodos de gran área que almacenan carga en una doble capa eléctrica [1] y en algunos casos por medio de procesos faradaicos (pseudocapacitancia).

El sistema mas simple consta de dos colectores de corriente unidos a un material de alta porosidad [2] que forman en su conjunto las placas del capacitor, separadas entre si por un material aislante poroso impregnado en un electrolito que es el responsable de dar conductividad iónica al medio y permitir el formado de la doble capa eléctrica.

El presente trabajo se centra en la fabricación y caracterización de materiales carbonosos para supercapacitores. Los materiales carbonosos pueden cumplir dos roles en supercapacitores electroquímicos:

- a) Como materiales conductores de gran área sobre la cual se puede almacenar carga en la doble capa electroquímica [3].
- b) Como colectores de corriente de los materiales de gran área, para ello se utilizan carbones vítreos de alta densidad (CVAD) los cuales deben ser no porosos y poseer alta conductividad [4].

En ambas aplicaciones se utilizaron carbones poliméricos [5] obtenidos por carbonización de resinas poliméricas.

A pesar que existe un gran desarrollo de estos materiales, los de mayor rendimiento (aerogeles de carbón) son de costo elevado y aquellos de costo más moderado (fibras de carbón activadas) requieren colectores de corriente independientes. El alto costo de los aerogeles deriva de la necesidad de usar tecnología de líquidos supercríticos para su secado [6]. La alternativa presentada aquí es la producción de mesogeles de carbono vítreo (MeCV) en los cuales los poros se producen por nanomoldeado con surfactantes [7]. El secado en este caso no requiere líquidos supercríticos.

## 2. RESULTADOS Y DISCUSION

### 2. 1 Producción de los materiales.

La producción de carbones poliméricos consta de tres etapas: Síntesis de resinas poliméricas, secado de las resinas poliméricas y carbonización.

1 - La síntesis de resinas se realizó por formación de resinas fenólicas con formaldehído [8]. Se usaron fenoles para la formación de CVAD y resorcinol para los MeCV.

El material del cual partimos para obtener el CVAD es una resina polimérica llamada resol. Este resol producido por una reacción de formación de resinas fenol-formol (policondensación de la resina fenólica) en la cual se usa un catalizador básico y es detenida deliberadamente antes de completarse. Los grupos funcionales de esta clase de resina son reactivos, por lo que el proceso de policondensación puede ser recommenzado por calentamiento a 87 °C, donde polimeriza formando un gel elástico.

La fabricación de MeCV se realizó por condensación de resorcinol y formol, que es similar a la reacción de fenol/formaldehído. A este polímero se le agregó un agente formador de poros, ("template") consistente en un surfactante catiónico [9]. En concentraciones adecuadas este surfactante genera una estructura líquido cristalina hexagonal que sirve de molde para la generación de poros [10].

2 - Secado de las resinas poliméricas, El proceso de secado conduce a la polimerización de la resina, se llevó a cabo elevando la temperatura a razón de 5° C/día para asegurar la evaporación del solvente (ácido acético) y la polimerización de la resina. Este proceso se continúa hasta alcanzar los 40° C.

Precurado: Las muestras secadas son precuradas. Para ello la temperatura se eleva a 87 °C, a razón de 20° C por día, manteniendo la temperatura en 87° C durante dos días. Esta fase del proceso se llevan a cabo en un recinto calefaccionado eléctricamente con un programa térmico controlado por medio de una computadora, el mismo posee un flujo interno de aire adecuado a fin de mantener homogénea la temperatura y evacuar los productos gaseosos de la reacción.

Curado final: El curado se realiza continuando el calentamiento de 87 °C a 130 °C a razón de 5 °C/hr. Manteniendo posteriormente la muestra durante 24 horas a 130 °C. El procedimiento se lleva cabo en el mismo dispositivo que el precurado.

3 - Carbonización: La carbonización por medio de la pirolisis del polímero obtenido en las etapas anteriores se produce al elevar la temperatura hasta 900 °C a una velocidad de 40 °C/hr. Se realiza en un horno con atmósfera inerte (nitrógeno) y sistema de control de temperatura computarizado que permite la realización de programas térmicos complejos. Esto permitió realizar el ciclo térmico para la formación de carbono vítreo.

Las muestras se colocaron dentro del horno en un crisol de material refractario. Al mismo se le aplicó una corriente de nitrógeno de 0,2 lt/min.

### 2.2 Caracterización.

#### 2.2.1 Microscopía de Barrido Electrónico.

Para estudiar la estructura se realizaron microscopías de barrido (S.E.M). En la Figura 1 se observa la superficie de fractura de un mesogel de carbón obtenido a 800 °C. En la misma 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 concuerdan con lo estudiado previamente por otros autores [11].

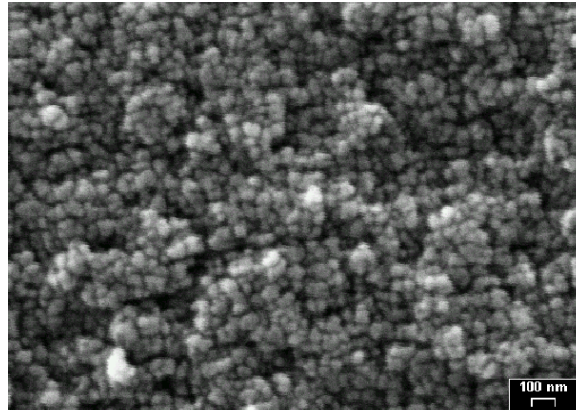


Figura 1. Microfotografía S.E.M. de mesogel de carbón

### 2.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

Las estructuras de la resina curada y el mesogel de carbón obtenido por carbonización de la resina a 800 °C se estudiaron por medio de difracción de rayos X. En la figura 2 la curva inferior presenta los resultados del polímero sintetizado, el cual no muestra ningún pico por no presentar arreglo tridimensional definido. La curva superior corresponde al carbón obtenido a 800 °C. El espectro de la muestra presenta dos bandas anchas a  $2\theta = 24^\circ$  y  $43^\circ$  respectivamente, estas bandas están relacionadas con la reflexión (002) y (100), respectivamente, las cuales, por su ubicación y ancho, son características de carbones vítreos, con intercapas carbonosas desordenadas [12]. Los resultados presentados muestran características semejantes con lo reportado previamente para carbones provenientes de resinas fenol-formol [13].

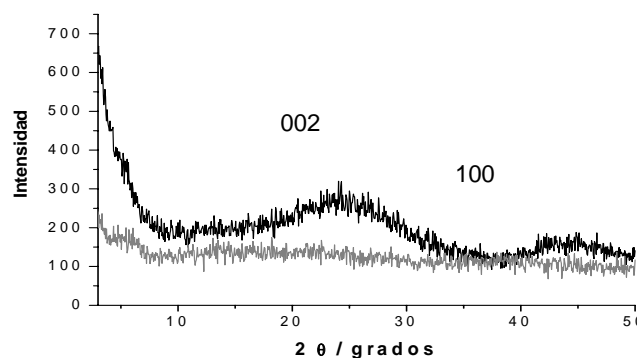


Figura 2. DRX Curva inferior: polímero resorcinol/ formaldehído.  
Curva superior: mesogel obtenido a 800 °C.

### 2.2.3 Area específica y tamaño de poro.

El área específica y el tamaño de poro del material se determinaron por medio de isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K. En la figura 3 se muestra una isoterma normal para el carbón obtenido a 800 °C. El área BET específica es de  $584 (+/-12) m^2/g$ . La distribución de poros es prácticamente monomodal con un máximo alrededor de 34 nm, la cual

es acorde con la generación de estos a partir de nanomoldes [9].

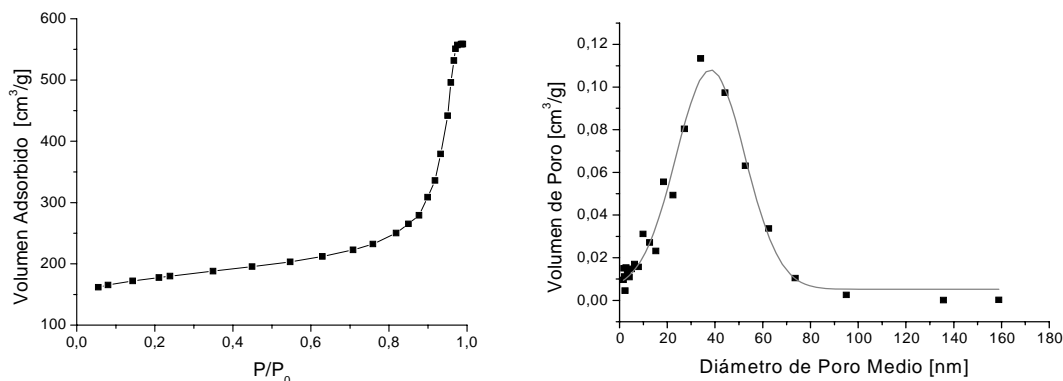


Figura 3. Adsorción de nitrógeno en MeCV - Distribución del tamaño de poro.

### 2.2.4 Voltamperometría Cíclica (VC).

En la figura 4 (línea llena) se observa una VC, medida a 1 mV/s de un mesogel de carbón (MeCV) en  $H_2SO_4$  1 M. Se observa la contribución a la pseudocapacitancia, que aparece alrededor de 0,4  $V_{ECS}$ . Esta se relaciona con la reacción de transferencia de carga a grupos quinónicos en la superficie. En el extremo anódico se observa la descarga de oxígeno y/o la oxidación de impurezas unidas en la superficie del electrodo. A potenciales más negativos se observa el comienzo de la reducción del protón. Los resultados obtenidos fueron comparados con electrodos de aerogel de carbón comercial (línea de puntos). Este último presenta las corrientes de oxidación y reducción en los extremos del voltamperograma, pero no muestra la contribución de grupos quinónicos.

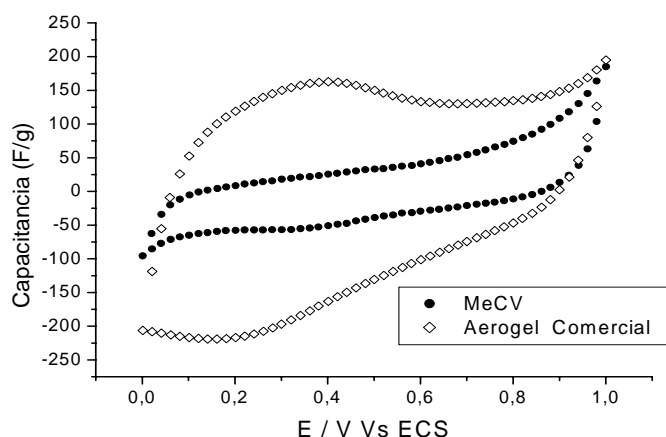


Figura 4. VC de carbón mesoporoso y aerogel de carbón, **1M  $H_2SO_4$**  a 1mV/seg.

### 2.2.5 Impedancia AC.

Se usaron medidas de impedancia para determinar la respuesta del sistema variando la frecuencia entre 50 KHz a 2,8 mHz y se mide a 0,275  $V_{ECS}$ , con una perturbación de 1 mV. El valor de impedancia es dependiente de la frecuencia.

En la figura 5 se muestra el efecto del potencial sobre los espectros de impedancia. A 0,7 voltios el sistema presenta una desviación de la linealidad a bajas frecuencias. Esto puede deberse a que según lo analizado en la voltametría cíclica, estemos en presencia

de una reacción faradaica (oxidación). La capacidad específica (F/g) se realizó con la aproximación de que en ésta zona, el sistema se comporta como puramente capacitivo [14]. La dependencia de la capacidad específica con el potencial presenta un máximo (967 F/g) a ca. 0,275 V<sub>ECS</sub>. Esto puede deberse a que en este potencial se produce la máxima contribución de la pseudocapacitancia.

A alta frecuencia se observa un semicírculo, característico de un elemento RC. El proceso electroquímico se encuentra gobernado por procesos cinéticos, de transferencia de carga que pueden estar ocurriendo en la superficie. Solo contribuye a la capacitancia la zona superficial del material. En esta zona existe una contribución de la pseudocapacitancia que dependerá del medio electrolítico.

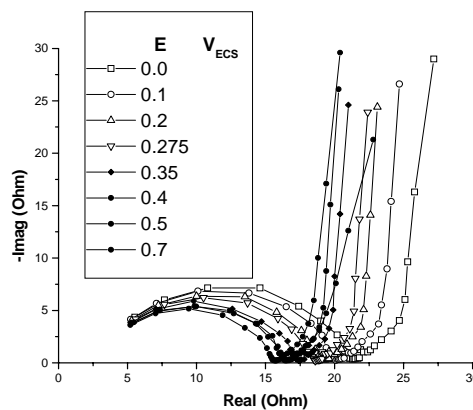


Figura 5. Impedancia de MeCV en 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en ácido sulfúrico 1 M.

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. Aquí se encuentra un valor máximo de 150 f/g a 0,275 Voltios 0,028 Hz. Esto se debe a la máxima contribución de los grupos quinónicos a la pseudocapacitancia.

### 3 - APLICACIONES.

#### 3.1. Construcción y ensayo del supercapacitor.

Con el carbón mesogel se armó un supercapacitor electroquímico [3], como electrolito se usó ácido sulfúrico 1 M. se dispuso un separador de polipropileno microperforado. Como colector de corriente de los electrodos de MeCV se utilizaron discos de carbón vítreo compacto CVC.

La carga-descarga galvanostática se llevó a cabo en un rango de potencial de +0,5 V a -0,5 V, a corrientes de 1 mA, 5 mA y 10 mA. Figura 6.

Los valores de carga-descarga específica (mAhg<sup>-1</sup>) muestran que con el aumento de corriente la carga específica disminuye notoriamente, mientras que la capacidad es de 18,84 F/g (1 mA), 16,63 F/g (5 mA) y 15,59 F/g (10mA). La pérdida en capacidad de carga con el aumento de corriente es debido a la caída óhmica (iR) del sistema. Los bajos valores de capacidad específica pueden deberse a los fenómenos difusivos que gobiernan en el sistema durante la carga.

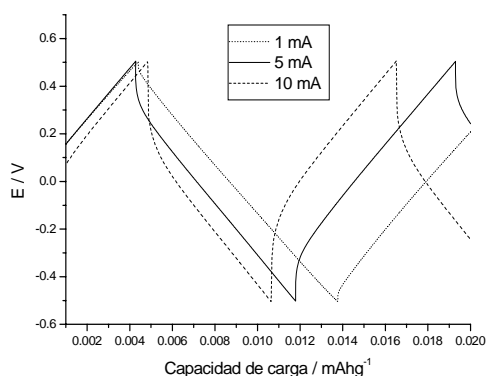


Figura 6. Curvas de carga-descarga del super-capacitor prototipo.

#### 4. CONCLUSIONES

Es factible producir de manera sencilla dos tipos de carbones vítreos: los mesoporosos y los carbones vítreos de alta densidad. Los métodos de caracterización utilizados permiten determinar las propiedades relevantes de los materiales para su aplicación tecnológica. El agregado de surfactante para la generación de poros produce una distribución poro muy pequeña. Los carbones porosos se muestran aptos para la fabricación de electrodos de supercapacitores y los carbones vítreos de alta densidad para ser utilizados como colectores de corriente para los carbones vítreos mesoporosos.

#### 5. REFERENCIAS

1. S. Sarangapani, B. V. Tilak, C. P. Chen., *Journal of Electrochemical Society*. **143**, 1996, p 3791.
2. R. Kötz, M. Bärtzsch, A. Braun, O. Haas, *The 7th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deepfield Beach, Florida, December 8 -10, 1997, *Proceedings Volume 7*.
3. S.T. Mayer, R.W. Pekala, J.L. Kaschmitter,. *Journal of Electrochemical Society*. **140**, 1993, p446.
4. M.G. Sullivan, B. Schnyder, M. Barstch, D. Allia, C. Barbero, R. Imhof, R. Koetz, *Journal of Electrochemical Society*. **147**, 2000, p 2636.
5. G.M. Jenkins, K. Kawamura, "Polymeric carbons- carbon fiber, glass and char", Cambridge University Press, Cambridge, 1976, p 42.
6. (a) R.W. Pekala, *Journal of Materials Science*, **24**, 1989, p 3221; (b) J.L. Kaschmitter, S.T. Mayer, R.W. Pekala, U.S. Pat. No 5,260,855, 1993.
7. J. Uppenbrink, *Science*, **293**, 2001, p561.
8. Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Engineering", Wiley, New York, 1991, p384.
9. W. Bell and S. Dietz. U.S. Pat 6,29,293. 2001
10. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W. J. Roth, J.C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, Vol **359**, 1992. pp 710-712
11. M.C. Roman-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez De Lecea, F. Atamy, *Carbon*, **34**, 1996 , pp 719-720.
12. S. Yoon, J. Lee, T. Hyeon, and S. M. Oh, *Journal of Electrochemical Society*, **147**, 2000, pp2507-2512.
13. S-S Tzeng, Y-G Chr, *Materials, Chemical & Physics*, **73** 2002, pp 162-169.
14. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluner Academic/ Plenum Publishers, 1999, pp 479-556.