

SÍNTESIS DE NANORODS DE CARBONO, APLICACIONES AL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Saromé, Carlos Jorge*¹, Tazare, Julián A.¹, Aguilera, Laura¹, Aguirre, Verónica², Sanchez-Varretti, Fabricio O.¹, García, Guillermo D.¹

(1) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Rafael.

Gral. J. J. de Urquiza 340, San Rafael, Mendoza. M5602GCH. julian.tazare@gmail.com.

(2) Universidad Nacional de Cuyo, Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria.

Bernardo de Irigoyen 375, San Rafael, Mendoza. M5600APG.

RESUMEN

El almacenamiento de energía se ha convertido en uno de los factores fundamentales de desarrollo en una sociedad donde la tecnología crece continuamente y tiene un peso cada vez mayor. Es por esto, que los dispositivos que permiten almacenar la misma, y sobre todo aquellos capaces de entregar altos niveles de potencia, adquieren importancia en cuanto a su estudio y aplicaciones, para poder emplearla cuando se requiera en la misma forma en que se recolectó o en otra diferente.

En particular, las baterías de Ion – Litio presentan propiedades como la elevada capacidad energética, la resistencia a la descarga, la ligereza de sus componentes y su capacidad para funcionar con un elevado número de ciclos de regeneración, lo que ha impulsado muchas investigaciones en cuanto al incremento de la potencia de salida de las mismas, reduciendo la distancia de difusión del Ion – Litio, para el diseño de acumuladores de alto rendimiento, adaptados a aplicaciones de la industria de gran consumo.

Este trabajo de carácter experimental se basará en fabricar estructuras de carbón mesoporoso CMK-3 a partir de estructuras SBA-15, para emplear las mismas en ánodos de baterías Ion – Litio, mediante el seguimiento de un proceso ya conocido. Los productos que se obtengan en dicho proceso serán una parte fundamental de un proyecto de mayor dimensión en el que se aplicaran las mencionadas estructuras.

Palabras Claves: Baterías, Ion – Litio, Nanorods, Síntesis.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando nos referimos a energías renovables, una de las preocupaciones fundamentales que se presentan, radica en poder almacenar las grandes cantidades que se liberan en distintos procesos; por ejemplo, en el caso de la energía solar, el inconveniente lo encontramos en que, cuanto mayor es la cantidad de radiación, menor son las necesidades de consumo, por ello debemos mejorar la efectividad del proceso.

Además, el almacenamiento de energía tiene diversas aplicaciones en el mundo actual, sobre todo en los dispositivos electrónicos, tanto científicos como hogareños. Podemos observar ejemplos de estos últimos en los celulares, GPS, cámaras digitales, entre otros.

Frente a esta problemática y ante la creciente demanda de los dispositivos que funcionan con esta tecnología, muchas investigaciones se han basado en incrementar la potencia de salida de las baterías, siendo las baterías de Ion – Litio el objeto de estudio en gran parte de ellas. [1] Muchos esfuerzos se han enfocado en incrementar las características energéticas de las baterías recargables de litio, mediante la reducción a escala nanométrica de las dimensiones de los materiales que lo almacenan, lo que puede reducir los tiempos de difusión del mismo y que acompaña a las reacciones Farádicas de las partículas activas. Se han aprovechado los beneficios que las mismas aportan, tales como su elevada capacidad energética, resistencia a la descarga y su capacidad para funcionar con un elevado número de ciclos de regeneración.

El presente trabajo de investigación experimental consiste en la fabricación de estructuras de carbón mesoporoso CMK-3 (Material Carbonoso Mesoporoso con estructura cristalina 3D) a partir de estructuras SBA-15 para su posterior utilización en ánodos de baterías recargables. (Figura 1).

En particular, en una primera etapa, la finalidad es llevar a cabo la fabricación de la plantilla sobre la que se depositará el carbón mesoporoso. Se tiene por objetivo la búsqueda de variantes a los métodos propuestos para la obtención de resultados similares, diferentes aplicaciones de los productos y compuestos alternativos para su constitución, buscando maximizar la viabilidad del proceso y ampliar el campo de aplicación del mismo.



Figura 1 Esquema de la estructura geométrica del SBA-15 y CMK-3.

2. MARCO TEÓRICO.

2.1. Materiales Porosos.

Los materiales porosos han sido motivo de gran cantidad de estudios en el último tiempo, debido al gran interés que despiertan sus potenciales aplicaciones tanto de adsorción, como en otros campos, por ejemplo el de catalizadores o soportes de bases activas. También presentan elevadas áreas superficiales y su habilidad para interactuar con átomos, iones y moléculas permiten aplicarlos en separación (cromatografía), intercambio iónico, microelectrónica, tecnología medioambiental, etc. [2] Entre sus principales características podemos mencionar su forma, conectividad y la distribución del tamaño de poro, lo que nos permite diferenciar a los mismos.

Según la clasificación establecida por la I.U.P.A.C. (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), los materiales porosos pueden ser:

- Microporosos: diámetro de poro inferior a 20 Å. (2 nm)
- Mesoporosos: diámetro de poro en el intervalo 20-500 Å. (2-50 nm)
- Macroporosos: con diámetro de poro superior a 500 Å. (50 nm)

2.2. Síntesis y Caracterización de Sílice Mesoporosa SBA-15.

La sílice SBA-15 (“Santa Bárbara Amorphus”) es un material mesoporoso que posee un ordenamiento hexagonal cuyo tamaño de poro puede alcanzar los 30 nm en 2 dimensiones. Este arreglo puede ser controlado por las condiciones de síntesis y factores como el tipo de copolímero usado en la obtención de SBA-15. Sus mesoporos ordenados y conectados hexagonalmente facilitan la difusión en toda la estructura, lo cual representa una ventaja para procesos de catálisis, así como el encapsulamiento de fármacos o de nanopartículas magnéticas para distintas aplicaciones. [3] Además presenta una estabilidad térmica superior al resto de los materiales mesoporosos descubiertos hasta ahora.

Esta estructura mesoporosa altamente ordenada, con poros de paredes gruesas y estructura hexagonal bidimensional, utiliza como agente director de estructura un copolímero amfifílico de

bloque de óxido de polietileno (PEO) y óxido de polipropileno (PPO) (Pluronic P123) en medios altamente ácidos. Este tensioactivo, surfactante de tipo no iónico, es un copolímero tribloque cuya fórmula es $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$. Está compuesto por una cadena hidrofóbica, donde el monómero que se repite es el óxido de propileno (PO), que está rodeado por dos bloques hidrofílicos (o menos hidrofóbicos), donde la unidad que se repite es el óxido de etileno (EO).

Los materiales SBA-15 se sintetizan en medio ácido para dar lugar a mesofases hexagonales planas (grupo espacial $p6mm$) altamente ordenadas. Pueden ser preparados sin dificultad a bajas temperaturas (35-80 °C) con un amplio intervalo de tamaños de poro y espesores de pared uniformes. [4]

La fuente de silicio de la estructura mesoporosa SBA-15, es el compuesto químico Tetraetilo ortosilicato, más conocido como TEOS. Esta molécula se compone de cuatro grupos etilo unidos a SiO_4 -ión, que se llama ortosilicato. Como iones en solución, el ortosilicato no existe. El TEOS es una molécula tetraédrica que tiene la notable propiedad de fácil conversión en dióxido de silicio, reacción que se produce tras la adición de agua. Se utiliza principalmente como un agente de reticulación en polímeros de silicona y como un precursor de dióxido de silicio en la industria de los semiconductores.

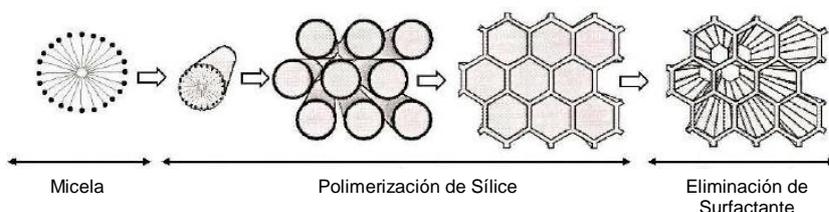


Figura 2 Síntesis de materiales mesoestructurados.

3. METODOLOGÍA Y RESULTADOS.

En el proceso de síntesis de materiales mesoporosos se necesitan moléculas orgánicas que actúen como plantillas. Se producen en un medio acuoso, por interacción entre una fase micelar compuesta por un agente surfactante y la fase inorgánica, constituida fundamentalmente por sílice altamente despolimerizada, la cual adopta una estructura determinada al condensarse.

El SBA-15 es el sintetizado que se emplea como base para la obtención del carbón nanoestructurado.

El primer método llevado a cabo para la síntesis del material mesoestructurado tipo SBA-15 consiste en la realización de los pasos que a continuación se detallan, parte de un proceso ya conocido [5]:

1. En primera instancia se agrega P123 (Pluronic) a una solución de HCl (ácido clorhídrico) 2 molar. Luego se somete a la mezcla a una agitación constante a 40°C, hasta obtener una solución transparente (Figura 3). El P123 tiene una textura viscosa, motivo por el cual se requieren aproximadamente 3 horas para que se disuelva completamente. Durante esta etapa se produce la distribución y orientación de las moléculas del tensioactivo, formándose las micelas.



Figura 3 P123 disuelto en HCl en agitador magnético.

2. Se adiciona gota a gota el TEOS (fuente de silicio), y se mantiene a la misma temperatura y agitación durante 4 hs. En esta instancia, la solución toma un color blancuzco y tiende a ponerse más viscosa, produciéndose la hidrólisis del TEOS, al condensarse la sílice sobre las micelas del tensioactivo.
3. Se deja reposar la solución a 40°C por 20 hs. En este paso de envejecimiento se completa la estructura del silicio.

4. Se lleva a una temperatura de 80°C sin agitación por 48 hs; finalizado este paso, la muestra ya tiene un color blanco, aunque con algunas partes en un tono marrón claro, y se encuentra en estado sólido.
5. Se procede al lavado de la muestra (Figura 4) con abundante agua y etanol, en forma alternada para evitar la formación de espuma, hasta que lo que cae de la filtración tenga la misma conductividad del agua normal.



Figura 4 Lavado de la muestra.

6. Se seca a 60 °C por 12 hs.
7. Se calcina a 550 °C por 6 hs. a 1°C/min; finalizado este paso, se obtiene como muestra un polvo íntegramente blanco (Figuras 5,6). El último paso permite eliminar el tensioactivo (Pluronic) para obtener la sílice mesoporosa.



Figura 5 Calcinación.

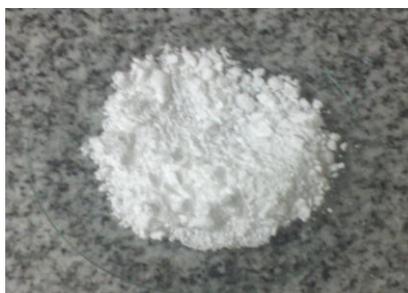


Figura 6 Muestra resultante.

En una segunda experiencia, se decidió repetir el procedimiento antes detallado, pero realizando modificaciones a lo propuesto inicialmente, tomando como base técnicas alternativas de producción de las mencionadas plantillas [6].

Se consideró oportuno sustituir el primer paso del proceso anterior, realizando el que a continuación se detalla:

1. Se disuelve P123 en agua y se agrega HCl hasta obtener una solución 2 molar. Se mantiene una agitación constante a una temperatura de 40°C, durante aproximadamente 3 hs. hasta obtener una composición transparente.

Luego se repiten los pasos 2, 3, 4, 5, 6 y 7 enumerados en el procedimiento anterior. (Figuras 7, 8, 9).



Figura 7 Lavado de la segunda muestra.



Figura 8 *Calcinación de la segunda muestra.*



Figura 9 *Segunda muestra resultante.*

4. CONCLUSIONES.

Hemos sintetizado dos tipos distintos de SBA-15 a partir de la modificación de una técnica ya conocida, obteniendo dos muestras (Figura 10), las cuales presentan una diferencia cualitativa apreciable.

Las muestras obtenidas nos permiten asegurar la viabilidad del proceso de elaboración de Nanorods para su uso en acumuladores de energía. Estos productos serán una parte fundamental de un proyecto de fabricación de baterías $\text{Li} - \text{Li}^+$ en el que se aplicaran las mencionadas estructuras.

Una vez obtenidas las mediciones y el análisis de las muestras, que serán realizadas en la Universidad Nacional de San Luis, se procederá con la etapa siguiente de fabricación de la estructura CMK-3 y la posible expansión de estos productos a otros campos de aplicación.

Se pretende mejorar los procesos productivos, reducir los costos de fabricación, analizar compuestos sustitutos, como así mismo estudiar la factibilidad de industrialización del proceso. También se superaron las dificultades que se presentaron inicialmente, vinculadas fundamentalmente a problemas logísticos y de aprovisionamiento, tanto en el acondicionamiento de las instalaciones y equipos requeridos para la práctica experimental, como así también en lo referente a la disponibilidad de reactivos necesarios.



Figura 10 *Muestras resultantes.*

5. REFERENCIAS.

- [1] Lee, Seung Woo; Yabuuchi, Naoaki. Gallant, Betar M.; Chen, Shuo; Kim, Byeong-Su; Hammond, Paula T; Shao-Horn, Yang. (2010). "High-power lithium batteries from functionalized carbón-nanotube electrodes". *Nature Nanotechnology*. 5, 531.
- [2] María Dolores Esquivel Merino. (2011). Tesis Doctoral "Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos". Universidad de Córdoba.
- [3] Maria Teresa Sánchez Muñoz. Director Dr. Carlos Márquez Álvarez. Memoria para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas. (2008). "Una aproximación vibracional al estudio in situ de los procesos de síntesis de tamices moleculares: obtención de sílice mesoporosa y de aluminosilicatos mesoporosos a partir de precursores de zeolitas". Madrid.
- [4] Nerea González Vega. Directores: Gabriel Morales Sánchez; Antonio Martín Rengel. (2009) Trabajo de Fin de Carrera "Síntesis y evaluación de catalizadores híbridos"

sintetizados mediante polimerización de grupos estirensulfónicos sobre SBA-15". Universidad Rey Juan Carlos.

- [5] Barrera, Deicy; Villarroel Rocha, Jhonny; Marengo, Luis; Sapag, Karim. (2011). "Non-hydrothermal Synthesis of Cylindrical Mesoporous Materials: Influence of the Surfactant/Silica Molar Ratio". Adsorption Science & Technology. 29, 10, 975.
- [6] J.M. Esparza, M.L. Ojeda, A. Campero, A. Domínguez, I. Kornhauser, F. Rojas, A.M. Vidales, R.H. López, G. Zgrablich. (2004). "N₂ sorption scanning behavior of SBA-15 porous substrates". Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 241 (2004) 35–45.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer a la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional San Rafael (UTN FRSR). Al Grupo de Físico Química de Sistemas Complejos (GFQSC) de la UTN – FRSR y a los organizadores del COINI.