

SÍNTESIS DE ELECTRODOS DE XEROGELES DE CARBONO EN FORMA DE
MICROESFERAS PARA EL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

ALEJANDRO MARÍN SÁNCHEZ

MATEO ACOSTA MEDINA

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

MEDELLÍN

2014

SÍNTESIS DE ELECTRODOS DE XEROGELES DE CARBONO EN FORMA DE
MICROESFERAS PARA EL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

ALEJANDRO MARÍN SÁNCHEZ

MATEO ACOSTA MEDINA

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

ZULAMITA ZAPATA BENABITHE

Ingeniero Químico Ph.D.

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

MEDELLÍN

2014

19 de septiembre de 2014

Alejandro Marín Sánchez

Mateo Acosta Medina

“Declaro que esta tesis (o trabajo de grado) no ha sido presentada para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en esta o cualquier otra universidad” Art 82 Régimen Discente de Formación Avanzada.

Firma

Alejandro Marín S.

Mateo

*Agradecemos a nuestros padres, hermanos y amigos
por darnos la posibilidad de encaminar esta aventura y
acompañarnos en este trayecto.*

AGRADECIMIENTOS

A nuestra directora de trabajo de grado, Zulamita Zapata Benabithe que nos estuvo acompañando incondicionalmente en este proceso y ayudo a sacarlo adelante.

Al grupo de Energía y Termodinámica por conseguir los recursos para hacer los ensayos y disponer de los equipos y laboratorios.

A la Dra. Erika Arenas Castiblanco por apoyarnos en todo momento.

A la Dra. Margarita Enid Ramírez Carmona, quien estuvo presente en toda la fase inicial de este proyecto, apoyándonos con la metodología para estructurarlo de la mejor manera.

A la Dra. Lina Marcela Hoyos Palacio quien facilito el servicio para realizar las pruebas SEM de los xerogeles de carbono.

Al Dr. German Camilo Quintana Marín del grupo de investigación en Pulpa y Papel, Dr. Robín Zuluaga del grupo GRAIN y Dr. Santiago Betancourt Parra del grupo de GINUMA de la UPB, por permitirnos utilizar sus instalaciones durante la ejecución de nuestro proyecto.

A nuestras familias por apoyarnos en todo momento.

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABLAS	10
GLOSARIO.....	11
RESUMEN.....	12
INTRODUCCIÓN.....	13
CAPITULO 1. SUPERCONDENSADORES	17
1.1. GELES DE CARBONO COMO ELECTRODOS DE SUPERCONDENSADORES	21
CAPITULO 2. XEROGELES DE CARBONO EN FORMA DE MICROESFERAS COMO ELECTRODOS DE SUPERCONDENSADORES	27
2.1. Preparación de Microesferas de Carbono	27
2.2. Temperatura de gelación.....	28
2.3. pH solución inicial.....	28
2.4. Tiempo de gelación	28
2.5. Solvente	29
2.6. Surfactante.....	29
2.7. Preparación Sol-gel.....	30
2.8. Relación Sol-gel, surfactante y solvente	31
2.9. Agitación	31
2.10. Antecedentes de electrodos de supercondensadores a partir de geles de carbono en forma de microesferas	32
CAPITULO 3. EXPERIMENTACIÓN.....	34
3.1. Síntesis de xerogeles de carbono.....	34
3.2. Activación de xerogeles de carbono	36
3.2.1 Activación física.....	36
3.2.2 Activación química	37
3.3. Caracterización xerogeles de microesferas de carbono y activados.....	37
3.3.1. Propiedades viscoelásticas.....	37
3.3.2. Morfología.....	38
3.3.3. Propiedades texturales y superficiales	38
3.3.4. Densidad real.....	41

3.3.5. Correlaciones para determinar la capacidad de almacenamiento de energía	42
CAPITULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	45
4.1. Punto de gelación.....	45
4.2. Diseño de experimentos.....	47
4.3 Preparación de microesferas.....	47
4.4. Morfología de los xerogeles de carbono en forma de microesferas	48
4.5. Porosidad y área superficial de xerogeles de carbono y activados en forma de microesferas.....	51
4.6. Estimación capacidad de almacenamiento eléctrico.....	56
CONCLUSIONES	61
RECOMENDACIONES.....	62
REFERENCIAS	63
ANEXOS.....	70
I. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS	71
II. FOTOGRAFÍAS SEM	72
III. ARTÍCULO.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. La energía renovable como porcentaje del consumo total de energía primaria.....	14
Figura 2. Modelo de Helmholtz para la doble capa eléctrica	18
Figura 3. Diagrama de Ragone para diferentes equipos de almacenamiento o conversión de energía.	19
Figura 4. Adsorción de los iones de electrolito en los poros del material.....	21
Figura 5. Reacción de polimerización de series RF.	22
Figura 6. Influencia de la relación R/C sobre la polimerización de RF.....	23
Figura 7. Esquema montaje para la síntesis de xerogeles de microesferas de carbono	35
Figura 8. Horno tubular para el proceso de carbonización y activación térmica.	36
Figura 9. Equipo de adsorción de gases para la medición del área superficial.....	39
Figura 10. Picnómetro de helio para la medición de densidad real.....	42
Figura 11. Correlaciones para la capacidad gravimétrica para materiales de carbono por (a) y (b) Zapata-Benabithé y col., (c) Bleda-Martínez y col., (d) Chang Yun y col. y (e) Liu, Sheng & Liu.	44
Figura 12. Tiempo de gelación por criterio del factor de pérdida para las muestras MA1, MA2 y MA3.....	46
Figura 13. Morfología hidrogel de microesferas de carbono MA2900.....	48
Figura 14. Resultados SEM para (a) MA1 a 600 rpm, (b) MA2 a 600 rpm, (c) MA3 a 600 rpm y (d) Superficie porosa MA2 a 900 rpm.....	49
Figura 15. Tamaños de diámetro promedio de microesferas de xerogeles carbono menor a 90 μm	50
Figura 16. Isotermas de adsorción de N_2 a -196°C para los xerogeles carbonizados en forma de microesferas.	52
Figura 17. Isotermas de adsorción con N_2 a -196°C para los xerogeles de carbono en forma de microesferas activados físicamente.	53
Figura 18. Isotermas de adsorción para la muestra MA2900 a -196°C	54
Figura 19. Comportamiento de la muestra MA2900 en sus fases de síntesis.	55
Figura 20. Dependencia de la capacidad gravimétrica en función del volumen de microporo para la estimación de electrolitos acuoso y orgánico.....	57

Figura 21. Efecto del porcentaje de porosidad sobre la capacidad gravimétrica en función de las muestras carbonizadas.....	59
Figura 22. Distribución diámetro promedio muestra MA1.....	71
Figura 23. Distribución diámetro promedio muestra MA2.....	71
Figura 24. Distribución diámetro promedio muestra MA3.....	71
Figura 25. Muestra MA1 a 400 rpm.....	72
Figura 26. Muestra MA1 a 600 rpm.....	73
Figura 27. Muestra MA1 a 900 rpm.....	74
Figura 28. Muestra MA2 a 400 rpm.....	75
Figura 29. Muestra MA2 a 600 rpm.....	76
Figura 30. Muestra MA2 a 900 rpm.....	77
Figura 31. Muestra MA3 a 400 rpm.....	78
Figura 32. Muestra MA3 a 600 rpm.....	79
Figura 33. Muestra MA3 a 900 rpm.....	80

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Comparativa de condensador electrolítico, supercondensador y batería.	20
Tabla 2. Relaciones molares sol-gel para las muestras MA1, MA2 y MA3	34
Tabla 3. Correlaciones para la estimación de la capacidad gravimétrica en función del área superficial y volumen de microporo.....	44
Tabla 4. Tiempo de gelación a 50°C de los geles preparados	46
Tabla 5. Diseño de experimentos arrojado por STATGRAPHICS PLUS.....	47
Tabla 6. Pérdida de peso para los procesos de carbonización y activación.....	52
Tabla 7. Propiedades superficiales y porosas de los xerogeles carbonizados en forma de microesferas.	54
Tabla 8. Propiedades superficiales y porosas de los xerogeles de carbono en forma de microesferas activados físicamente.	55
Tabla 9. Valores de capacidad gravimétrica estimados para los xerogeles de carbono activados físicamente.	56
Tabla 10. Características físicas y almacenamiento de carga de las muestras carbonizadas.	59
Tabla 11. Capacidad interfazil para los xerogeles de carbono activados físicamente.	60

GLOSARIO

Supercondensador: Acumulador de energía eléctrica, su funcionamiento se basa en la separación y almacenamiento de cargas en dos electrodos de característica porosa por acción electrostática, tienen alta ciclabilidad y dependiendo de porosidad alta capacidad y velocidad de carga.

Electrodo: (Electroquímica) una superficie sobre la cual ocurren reacciones de óxido-reducción

Doble capa eléctrica: Modelo propuesto por Helmholtz en 1853, consta de la acumulación de cargas en la interfaz de la superficie de un electrodo y una solución electrolítica.

Pseudocapacidad: Surge de reacciones farádicas oxido-reductoras reversibles que se producen en el electrodo [1].

Reacción de policondensación: Reacciones de polimerización entre varias sustancias para producir uno o más monómeros.

Xerogeles de carbono: Materiales carbonosos secados a presiones subcríticas, obtenidos a partir de reacciones de policondensación entre un benceno hidroxilado y un aldehído.

Microesferas: Material con morfología esférica con un diámetro micrométrico.

Punto de gelación: Es el punto en el cual inicia pseudotransición en la estructura del material pasando de la fase líquida a la fase sólida.

Carbonización: Eliminación de la materia orgánica contenida en materiales carbonosos para obtener un material con características fisicoquímicas estables.

Activación: Incremento del área superficial y porosidad de un material carbonoso.

Atmósfera inerte: Alrededores que no reaccionen con el objeto de estudio, como el Nitrógeno, Helio o Argón.

Agente activante: Compuesto que aumenta la reactividad o química superficial de un material o sustancia.

RESUMEN

Mediante la reacción de policondensación de Resorcinol (R) – Formaldehído (F) con carbonato de potasio como catalizador (C) por emulsión inversa, se prepararon xerogeles de carbono en forma de microesferas con el objetivo de utilizar estos materiales como electrodos de supercondensadores. El trabajo se realizó en tres etapas: la primera de ellas consiste en la elaboración de las microesferas, donde se varió la concentración del catalizador a una relación molar R/C de 600 y 800, la relación de dilución a una relación molar R/W de 0,0767 y 0,132 y la velocidad de agitación realizada a 400, 600 y 900 rpm, con una proporción constante gel/solvente/surfactante de 10/87,5/2,5 %, respectivamente, y a una temperatura fija de 50 °C. Posteriormente, los xerogeles orgánicos fueron secados a vacío y carbonizados bajo una corriente de nitrógeno a 840 °C y fueron activados con CO₂ a 900 °C durante 6 h. Los xerogeles de carbono y activados en forma de microesferas fueron caracterizados textural y morfológicamente mediante técnicas de adsorción de gases y microscopía electrónica de barrido SEM. Los xerogeles carbonizados presentaron valores de área superficial entre 84 y 493 m²/g y diámetro de partícula promedio entre 11 y 85 μm. Después del proceso de activación se logró incrementar el área superficial obteniendo valores entre 481 y 1577 m²/g. Finalmente, se estimó el valor de la capacidad de almacenamiento de energía mediante la obtención de correlaciones extraídas de trabajos experimentales, a partir de las cuales se alcanzaron valores de capacidad gravimétrica entre los 43 y 218 F/g y capacidad volumétrica entre 44 y 85 F/cm³.

Palabras claves: Xerogeles de carbono; Microesferas de carbono; Supercondensadores; Almacenamiento de energía.

INTRODUCCIÓN

En la sociedad moderna los países del tercer mundo reportan consumos más bajos de energía con respecto a los países más desarrollados, dicho consumo se asocia al bienestar, salud y esperanza de vida del ser humano, como al nivel de desarrollo de los sectores de la economía de las naciones. La Agencia Internacional de Energía [2] indicó que con el aumento del número de habitantes el consumo de energía en el mundo se incrementará un 53% entre 2008 y 2035, pasando de 505 cuatrillones de BTU en 2008 a 770 cuatrillones de BTU consumidos en 2035, con lo que prevén que el consumo de petróleo y otros combustibles líquidos tengan un aumento de 85,7 millones de barriles por día en 2008 a 112,2 millones de barriles por día en 2035 y el gas natural pase de 110,7 billones de pies cúbicos en 2008 a 168,7 billones de pies cúbicos en 2035 [2], con lo que el precio de estas fuentes de energía no renovables seguirán en aumento [3].

La energía puede clasificarse en tres grandes categorías: 1) Combustibles fósiles, 2) Energía nuclear y 3) Energía renovable. La primera siendo una fuente de energía no renovable, compuesta por los combustibles como carbón, petróleo y gas natural y es la encargada de impulsar la economía moderna [4]. Sin embargo, los sistemas impulsados con estos combustibles generan emisiones de dióxido de carbono que pasarán de 30,2 millones de toneladas métricas reportadas en 2008 hasta 35,2 mil millones de toneladas métricas en 2020 [2], lo cual es atribuido en gran parte al aumento demográfico de la población. Adicionalmente, la presencia de éste gas en la atmósfera contribuye al efecto invernadero y al incremento del calentamiento global [5,6]. La segunda categoría corresponde a la energía nuclear, la cual produce residuos que deben mantenerse aislados y controlados durante largo tiempo ya que repercuten en el medio ambiente y en los seres vivos. En la tercera categoría se ubican las fuentes de energía renovable que a diferencia de los combustibles fósiles constituyen una fuente de energía inagotable como lo son la energía hidroeléctrica, biomasa, geotérmica, eólica, solar entre otras [7], la cual corresponde a un 9 % (Figura 1) [8].

El creciente interés por la producción de energía a partir de fuentes renovables y la necesidad de generar la energía eléctrica en el mismo momento en que se produce su demanda hace que el funcionamiento de los sistemas eléctricos sea complejo, esto es debido a la gran dificultad que actualmente existe para su almacenamiento. Uno de los

principales inconvenientes que presentan las energías renovables (eólica, solar y mareomotriz) es que su producción fluctúa con las condiciones climatológicas [9].

Para la sociedad humana se ha vuelto urgente el desarrollo de formas de energía limpias y eficientes que posibiliten el desarrollo sostenible de la sociedad. Los usuarios fijos pueden acceder fácilmente a redes de alimentación (como la mayoría de los electrodomésticos) pero los usuarios móviles (automóviles, celulares) tienen que depender de dispositivos de almacenamiento de energía [10], por esta razón se han buscado sistemas que permitan el almacenamiento y suministro de energía con mayor durabilidad.

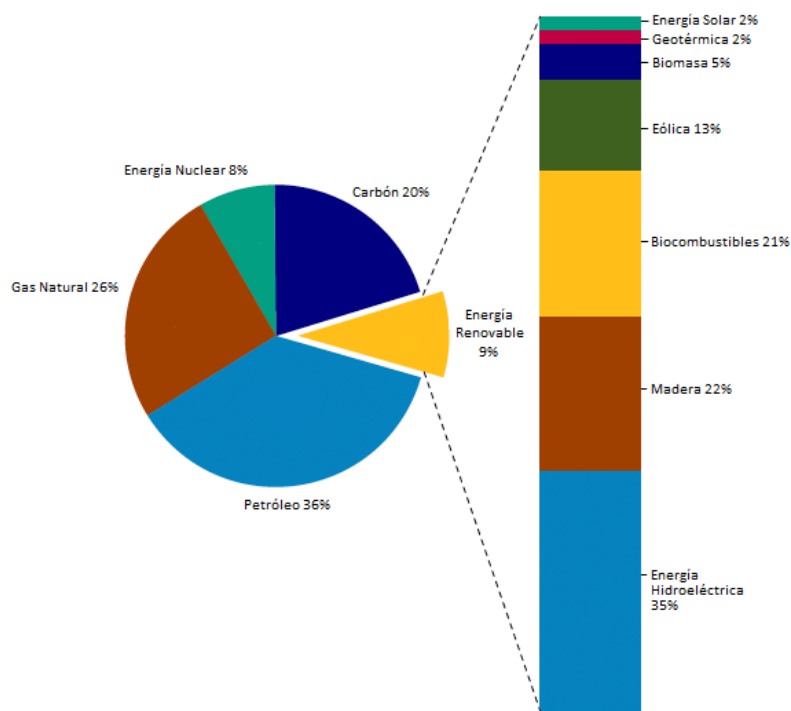


Figura 1. La energía renovable como porcentaje del consumo total de energía primaria.

Actualmente existen varios dispositivos para el almacenamiento y generación de energía, tales como las baterías convencionales o de Ion-Litio, celdas de combustible y supercondensadores. Éstos se diferencian en sus propiedades como el tipo de energía primaria que almacenan, los rangos de energía y potencia que abarcan, su ciclo de vida y el sector de aplicación. Cada tecnología posee una eficiencia global y un costo de producción que los hace versátiles en un sector específico creando competitividad en el mercado [11].

Los supercondensadores son considerados como sistemas idóneos para el almacenamiento de energía ya que tienen mayor potencia que las baterías, soportan cientos de miles de ciclos de carga y descarga, no requieren mantenimiento, y poseen tiempos de respuesta más rápidos que las baterías convencionales [12], lo que les permite integrarse a diversos equipos brindándoles mayor autonomía, un mejor aprovechamiento de la energía y reduciendo las emisiones de dióxido de carbono al ambiente. A través de su diseño, tanto la energía específica y la potencia específica pueden cubrir varios ordenes de magnitud lo que los hace extremadamente versátiles como dispositivos de energía independiente, o en combinación con las baterías como un sistema híbrido lo que permite a los supercondensadores ocupar una posición funcional entre las baterías y los condensadores convencionales [13]. La densidad de energía específica los supercondensadores alcanza valores de 1 a 10 Wh/kg [14].

Los electrodos de los supercondensadores son desarrollados a partir de materiales polarizables con una alta superficie, alta conductividad y poros adaptados al tamaño de los iones, con el propósito de mejorar el rendimiento de este tipo de dispositivos, tales como materiales de carbono, óxidos metálicos y polímeros conductores [15]. Recientemente, los materiales de carbono como los geles de carbono, nanotubos de carbono, carbones activados y fibras de carbono, se han perfilado como candidatos promisorios para su aplicación en supercondensadores debido a su forma versátil de preparación, diseño de la estructura porosa, alta conductividad y alta área superficial para la formación de la doble capa [16]. Sin embargo, durante el proceso de preparación se involucran un alto consumo de reactivos, energía y tiempo para obtener el producto final [17].

En este trabajo se prepararon materiales de carbono a partir de la polimerización de resorcinol y formaldehído por emulsión inversa utilizando como catalizador carbonato de potasio, con el fin de obtener estructuras microesféricas de carácter gráfico, porosas, con área superficial moderada y actividad química superficial directamente asociada a su estructura, que puedan ser utilizadas como electrodos de supercondensadores.

El desarrollo experimental de este trabajo se basó en la variación de las concentraciones del catalizador y del agua durante la preparación del hidrogel y las condiciones de tiempo de reacción y velocidad para la obtención de microesferas de

carbono homogéneas, aisladas y de tamaño controlado. Los materiales obtenidos se caracterizaron morfológica y fisicoquímicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y adsorción de gases N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, los xerogeles de carbono con las áreas superficiales más altas se activaron físicamente con dióxido de carbono con el fin de incrementar el área superficial y la porosidad. De acuerdo a estos resultados se estimó la capacidad de almacenamiento de energía a partir de correlaciones obtenidas de resultados experimentales en medios acuoso y orgánico.

CAPITULO 1. SUPERCONDENSADORES

El aprovechamiento de la energía eléctrica desde su generación u obtención hasta su consumo, implica tener sistemas adecuados para su almacenamiento de forma que se aumente la eficiencia de los sistemas eléctricos al reducir la necesidad de centrales de generación de respaldo, aumentando la confiabilidad de los sistemas eléctricos al evitar los costos de interrupción del suministro y la disponibilidad de fuentes renovables [18].

Los supercondensadores (SCs) también son conocidos como condensadores de doble capa electroquímica (ELDC) o ultracondensadores. Estos operan sobre principios similares a los de los condensadores electrostáticos convencionales. Los condensadores convencionales están conformados por dos materiales conductores separados por un dieléctrico, cuando se le aplica un potencial eléctrico comienzan a fluir las cargas y acumularse en el material conductor, cuando este proceso termina el material se encuentra cargado y puede entregar energía [1]. En el caso de los SCs están conformados dos electrodos (ánodo y cátodo), un separador dieléctrico que impide el contacto electrónico entre los materiales conductores y un electrolito [19]. El electrolito debe tener una elevada conductividad iónica y una baja conductividad eléctrica de manera que los electrones son obligados a circular por el exterior del dispositivo, proporcionando así la energía deseada [19]. La cantidad de carga eléctrica almacenada en relación con la diferencia de potencial se conoce como capacidad. La relación entre capacidad de carga del supercondensador y la diferencia de potencial está dada por la ecuación (1.1).

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

Donde:

C: capacidad almacenada (Faradios).

Q: carga eléctrica almacenada (Coulombios).

V: diferencia de potencial medida en (Voltios).

El valor de la capacidad de un ELDC se determina por dos principios:

- ✓ **Capacidad de doble capa eléctrica:** la carga de los SCs se acumula en la interfaz entre la superficie del electrodo y una solución electrolítica, la separación de la carga es del orden de los Angstroms, la cantidad de carga eléctrica almacenada es proporcional a la tensión aplicada y depende de la superficie del electrodo (Figura 2) un estimado de la capacidad puede obtenerse a partir del modelo de la doble capa propuesto por Helmholtz en 1853 dada por la ecuación (1.2) [1].

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon}{4\pi\delta} \quad (1.2)$$

Donde:

C: Capacidad.

A: Área superficial.

ϵ : Constante dieléctrica relativa.

δ : Distancia entre las dos capas.

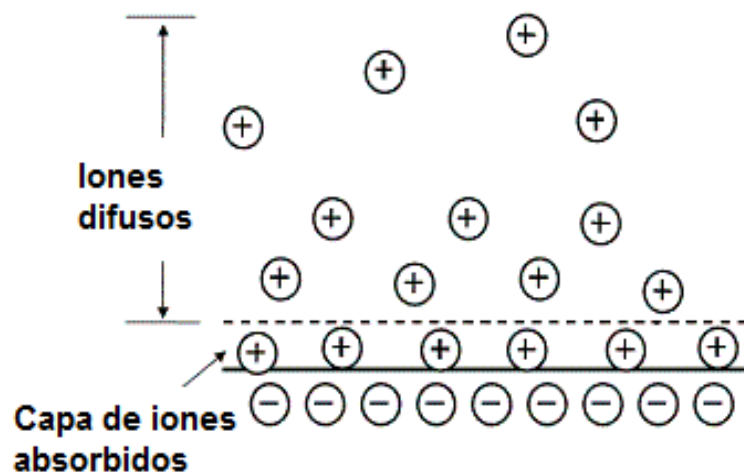


Figura 2. Modelo de Helmholtz para la doble capa eléctrica

- ✓ **Pseudocapacidad:** Surge de reacciones farádicas oxido-reductivas reversibles que se producen en el electrodo [1].

La acumulación de energía eléctrica en un supercondensador se produce en principio, por la separación de cargas (en caso de iones) entre los dos electrodos, en la superficie del ánodo se concentran los aniones, y en la del cátodo los cationes. No se

basan en una reacción química por lo contrario esta separación es puramente electrostática, lo que explica la alta velocidad a la que ocurren los fenómenos de carga y descarga del condensador, así como su alta ciclabilidad [20]. Al ofrecer rápidas velocidades de carga y descarga, y la capacidad de sostener millones de ciclos, estos dispositivos son atractivos para su uso en vehículos eléctricos híbridos, equipos electrónicos portátiles, almacenamiento de energía proveniente de fuentes renovables, entre otros.

Los supercondensadores cierran la brecha entre las baterías, que ofrecen altas densidades de energía con una densidad de potencia baja, y los condensadores electrolíticos convencionales, que son rápidos pero tienen bajas densidades de energía como se muestra en el diagrama Ragone de la Figura 3 [21,22]. Los supercondensadores se caracterizan por provocar un menor impacto ambiental y un buen desempeño electroquímico [18].

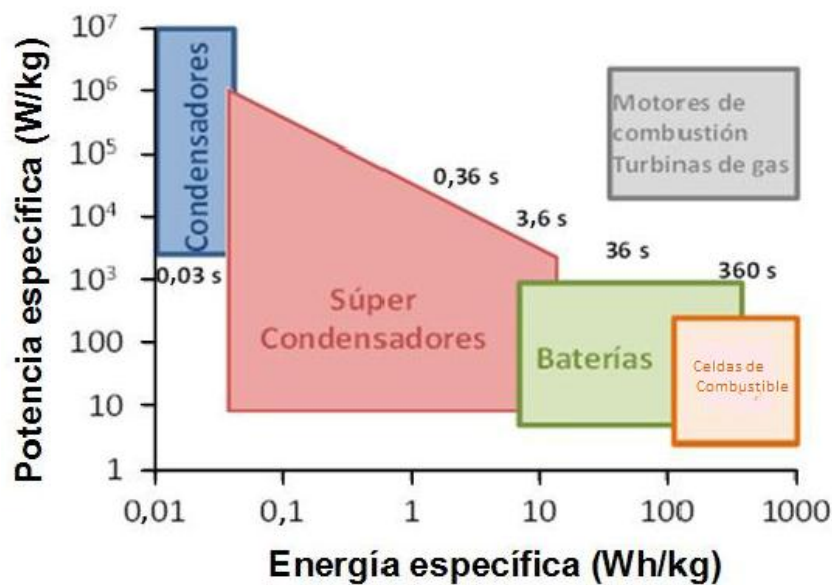


Figura 3. Diagrama de Ragone para diferentes equipos de almacenamiento o conversión de energía.

A continuación se mencionan algunas de las características más importantes de los supercondensadores como lo son la energía específica, potencia específica, tiempo de carga y descarga, ciclo de vida entre otras; y su comparación con otras fuentes de almacenamiento de energía como se muestra en la Tabla 1 [13].

- Energía específica de 0,05 a 10 Wh/kg;
- Trabajan en rangos de energía de 1 a 10 MJ;
- Rango de potencia específica de 10 a 10^6 W/kg;
- Ciclo de eficiencia global de ~90 %;
- Tiempo de carga y descarga de segundos;
- Ciclo de vida >100.000 cargas [18]

Tabla 1. Comparativa de condensador electrolítico, supercondensador y batería.

Característica	Condensador electrolítico	Supercondensador	Batería
Energía Específica (Wh/kg)	<0,1	1-10 h	10-100
Potencia específica (W/kg)	>>10000	500-10000	<1000
Tiempo de descarga	10^{-6} a 10^{-3} s	10^{-2} s \leq t \leq 10^2 s	0,3 - 3 h
Tiempo de carga	10^{-6} a 10^{-3} s	10^{-2} s \leq t \leq 10^2 s	1-5 h
Carga/Descarga (%)	~ 100	85-98	70-85
Ciclos de vida	Infinito	> 500 000	~ 1000
Determinante máximo potencial	Espesor y resistencia dieléctrica	Potencial de estabilidad entre electrodo y electrolito	Termodinámica de las reacciones de fase
Determinante carga almacenada	Área de los electrodos y dieléctrica	Microestructura de electrodos y el electrolito	Masa activa y la termodinámica

El desafío primordial para el desarrollo de supercondensadores de alto rendimiento es la preparación de materiales con micro y mesoporosidad controlada [23], donde la atracción electrostática de los iones se da principalmente en los microporos y los mesoporos favorecen el transporte de los iones hacia ellos [22] para operar a altas densidades de corriente de carga. Las investigaciones alrededor de este tema se han enfocado en desarrollar nuevos materiales carbonosos con áreas superficiales altas para mejorar tanto la densidad de energía como la densidad de potencia [24] y en estudiar el comportamiento de los materiales durante la carga y la descarga para evaluar el acceso del electrolito a la porosidad [25], como se muestra en la Figura 4.

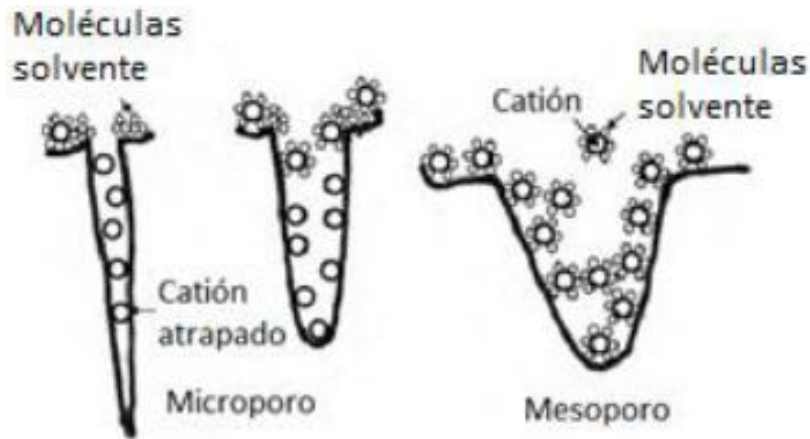
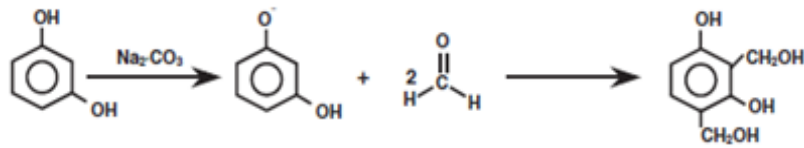


Figura 4. Adsorción de los iones de electrolito en los poros del material.

1.1. GELES DE CARBONO COMO ELECTRODOS DE SUPERCONDENSADORES

Los geles de carbón son considerados como un grupo de materiales avanzados de carbón introducidos por Pekala en 1989 [19,20] que se obtienen por carbonización de geles orgánicos. Estos geles orgánicos se preparan mediante una polimerización sol-gel de ciertos monómeros orgánicos como se muestra en la Figura 5, donde en primera instancia se dan reacciones de adición entre el resorcinol (R) y el formaldehído (F) en presencia de un catalizador (C), seguidamente se dan las reacciones de policondensación de dichas estructuras hasta formarse el sol-gel [28]. La síntesis sol-gel se aplicó originalmente a la preparación de sólidos inorgánicos y la química-física del proceso se ha detallado en varios trabajos y libros [21,22,23,24]. La ventaja de la síntesis sol-gel es que se obtienen materiales de alta pureza, homogeneidad y porosidad controlada a base de carbono.

1. Reacción de Adición



2. Reacción de Condensación

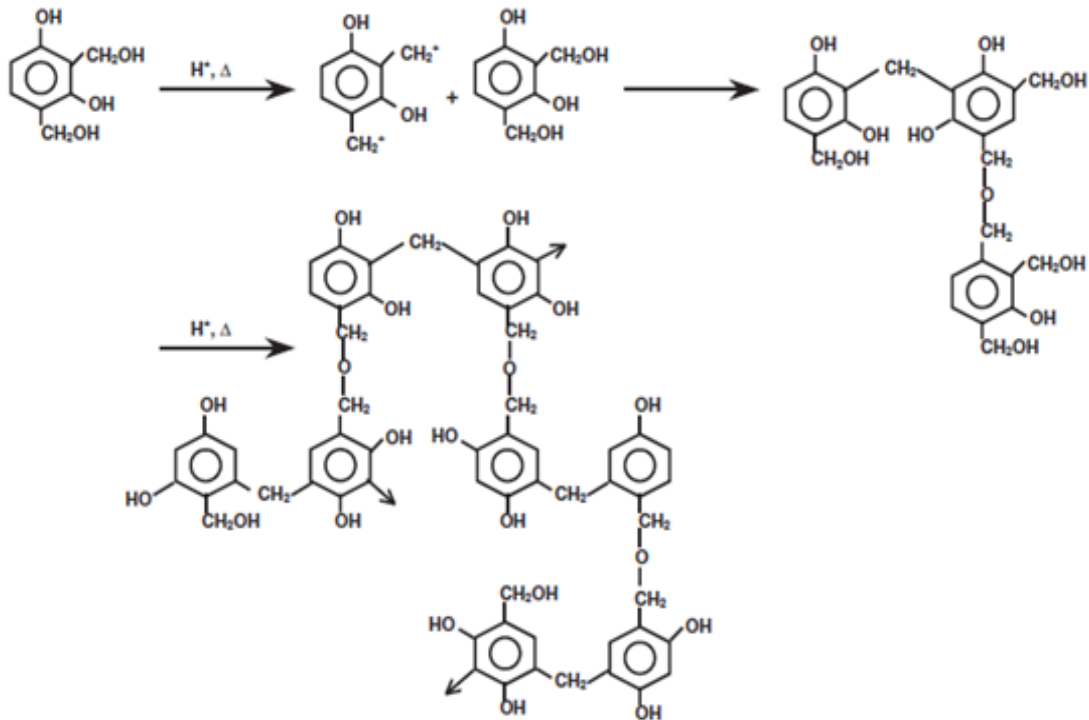


Figura 5. Reacción de polimerización de series RF.

Las partículas de gel que se forman a partir de la reacción de polimerización son afectadas por la cantidad de catalizador controlado por las relaciones molares de R/C, influyendo inicialmente en el crecimiento de las partículas individuales y en la agregación de las partículas coloidales y posteriormente en la formación de la red estructural y en el tamaño de los poros interparticulares. Antes de alcanzar el tiempo de gelación la agregación de las partículas se da de forma unimodal hasta formar redes estructurales más definidas con un tamaño de poro bimodal como se muestra en la Figura 6.

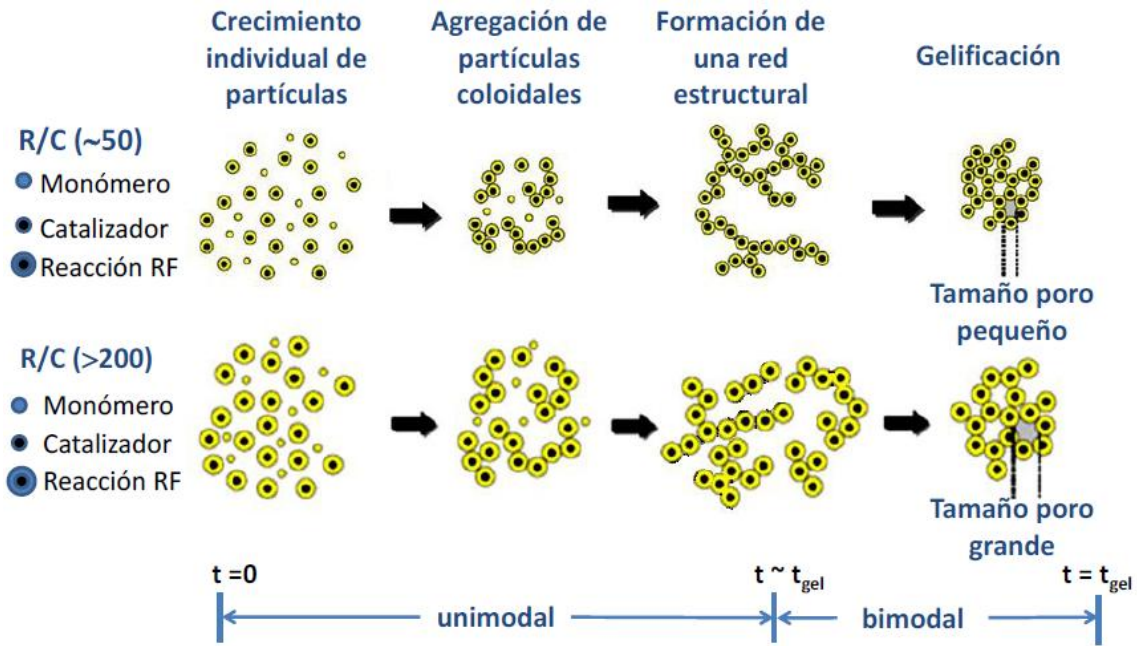


Figura 6. Influencia de la relación R/C sobre la polimerización de RF.

La característica más atractiva de estos materiales es su versatilidad de preparación, ya que los geles de carbón se pueden obtener en forma de monolitos, esferas, polvos, y láminas y poseen una micro y mesoporosidad bien desarrollada y una superficie específica elevada. Estas propiedades pueden ser controladas mediante la selección apropiada de los precursores, concentración, curado, secado, temperatura de carbonización, agente activante y temperatura de activación. La preparación de los geles de carbono se puede dividir en cuatro etapas importantes: i) Preparación de la mezcla del sol, ii) Secado del sol-gel, iii) Carbonización del gel orgánico seco, y iv) Activación del gel carbonizado (etapa opcional).

Numerosos estudios han sido realizados para mejorar la capacidad de almacenamiento de energía mediante el incremento del área superficial y porosidad de los geles de carbono a partir de las variables mencionadas anteriormente. Li y col [33] prepararon aerogeles de carbón sintetizados a temperatura ambiente variando la relación molar de R/C, entre 500 y 1500, en este rango encontraron que a menor relación obtenían aerogeles con una mayor área superficial ($989 \text{ m}^2/\text{g}$); los aerogeles de carbono fueron caracterizados electroquímicamente mediante pruebas de capacidad de carga y descarga. Los electrodos de aerogel de carbono, preparados a una relación R/C de 1500 ofrece una menor resistencia lo cual permite que el

electrolito (KOH) tenga fácil acceso a los poros, y por tanto una mejor conductividad eléctrica; la mayor capacidad específica de los geles fue 183,6 F/g para una relación molar R/C de 1500 y un voltaje de 1,2 V.

Zapata-Benabithé y col. [34] prepararon aerogeles de carbono utilizando resorcinol y pirocatecol con formaldehído. Los aerogeles preparados con resorcinol fueron principalmente micro-mesoporos mientras que los preparados con pirocatecol básicamente microporosos. Los aerogeles fueron activados con KOH a dos relaciones KOH/C 2/1 y 4/1 para mejorar sus propiedades texturales y porosas, el aerogel preparado con resorcinol y activado a una relación 4/1 fue el que desarrolló mayor área superficial (1935 m²/g). En las estructuras micro-mesoporosas se obtuvo una retención de la capacidad gravimétrica del 80 % mientras la microporosa una del 70 %, esta resistencia disminuye linealmente con el aumento de la densidad de la partícula. Los valores de capacidad volumétrica más altos se obtuvieron en la estructura microporosa de 1935 m²/g, valor superior al requerido en aplicaciones prácticas (60 F/cm³).

Liu y col. [35] evaluaron el desempeño electroquímico de aerogeles de resorcinol y formaldehído preparados como electrodos de supercondensadores. Los geles de carbón se activaron con dióxido de carbono, para dicho proceso se empleó un horno tubular donde se elevó la temperatura desde 25 °C hasta 1.040 °C con un flujo de nitrógeno de 80 ml/min durante tres horas, la temperatura se mantuvo durante 4 horas con un flujo constante de 60 ml/min de CO₂ y posteriormente enfriado mediante un flujo continuo de nitrógeno. Las muestras activadas presentaron valores de área superficial, diámetro de poro promedio y capacidad específica de 3.147 m²/g, 2,08 nm, y 149 F/g respectivamente en comparación con muestras sin un proceso de activación con resultados de 573 m²/g, 2,13 nm, y 43 F/g.

Tsuchiya et al [36] analizaron el efecto del proceso de activación en el área superficial por lo que sintetizaron xerogeles de carbono en forma de discos de resorcinol y formaldehído. Utilizando relaciones molares de R/F y R/C de 0,5 y de 50 a 1000 respectivamente. La polimerización de la mezcla se llevó a 30°C por 4 a 22 h y a 60°C por 72 h en una incubadora e inmersos en ter-butanol a 50°C y secado con aire a 120°C por 72 h. A los xerogeles obtenidos fueron carbonizados en un flujo de N₂ de 100 ml/min a 250°C por 2 horas luego hasta una temperatura de 1000 °C por 4 h, por último se realizó un proceso de activación física con en un flujo de N₂ con CO₂ al 16,7% en volumen a 1000°C a diferentes tiempos de hasta 2 h a un flujo de 120

ml/min. Obteniendo un área superficial S_{BET} en un rango de 190 hasta 2965 m^2/g y volumen de mesoporos entre 0,033 hasta 3,4 cm^3/g , con una conversión desde un 47 hasta 83% en el proceso de activación, teniendo muestras con una cantidad de mesoporos mayor a medida que se aumenta la relación R/C; y teniendo una capacidad gravimétrica entre 84,9 y 251 F/g.

Zhu y col. [37] prepararon materiales de carbono mediante un proceso sol-gel usando resorcinol y formaldehído con KOH como catalizador con relaciones másicas de KOH/R desde 1 hasta 4; la solución se preparó a 90°C durante 24 h y secado a 110°C. Los geles fueron carbonizados a 700°C durante 1 h a razón de calentamiento de 3°C/min, donde el KOH es usado como agente activante, luego se lavó con agua desionizada y luego se agitó durante 1 a 2 h en HCl 0,1 M y lavada nuevamente con agua desionizada para mantener un pH entre 6 y 7, por último las muestras se secaron a 110°C. En su trabajo obtuvieron áreas superficiales entre 522 hasta 2760 m^2/g , un volumen de microporo entre 0,304 y 1,347 cm^3/g y una capacidad gravimétrica por voltametría cíclica de 176 a 217 F/g.

Khalid y col [38] sintetizaron criogeles de carbono de grafeno reticulados de formaldehído y melanina rico en nitrógeno preparado vía sol-gel catalizado con Na_2CO_3 . La relación molar M/F fue de 1:3,7 y el pH controlado a un valor de 10, la solución fue calentada a 70 a 75°C en un baño de agua y fue enfriado a temperatura ambiente reduciendo el pH a 2 con la adición de HCl al 30%. Diferentes porcentajes de óxido de grafeno sintetizado de melanina y formaldehído se adicionó a la solución manteniendo el pH en 2 agitando durante 1 h. El proceso de curado fue en un baño de agua a 85°C por 3 días y colocados en agua desionizada cambiándola regularmente hasta que el pH alcanzó valores entre 6 y 7; el óxido de grafeno se redujo a grafeno mediante calentamiento a 800°C durante 1 h. Obtuvieron áreas superficiales entre 88,44 y 261,33 m^2/g , volumen del mesoporos entre 0,18 entre 0,36 cm^3/g y una capacidad gravimétrica entre 59,23 y 297,19 F/g.

García y col [39] sintetizaron geles de carbono en forma de monolitos de alta pureza a partir de furaldehído y resorcinol a una relación de 2,5 utilizando como catalizador hexametilentetramina o NaOH a una relación de resorcinol a catalizador de 5, los cuales fueron usados como electrodos para supercondensadores. Las muestras se sometieron a un tratamiento térmico durante 7 días y luego fueron secadas al vacío a -50 °C, posteriormente se somete a pirolisis la muestra bajo un flujo de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta una temperatura máxima de 900 °C

en la cual se mantuvo durante 180 min, para la activación se tuvieron las muestras en contacto con aire con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta una temperatura de 420°C durante 240 min. Posteriormente fue pusieron en contacto nuevamente con nitrógeno durante 180 min a 900°C bajo la misma velocidad de calentamiento para eliminar grupos funcionales adicionales al carbono. Los electrodos se fabricaron con un espesor de 0,08 mm y un diámetro de 10 mm a partir de los electrodos a partir de los materiales de carbono molidos y mezclados con un aglutinante (Politetrafluoroetileno - PTFE). Las mediciones electroquímicas se realizaron con una ventana de potencial 0 y 2 V y variando la corriente a 0,5; 1; 5; 10; 50 y 100 mA para los ciclos galvánicos y para la medición de espectroscopía de impedancia electroquímica a una amplitud de 10 mV a una frecuencia entre 0,1 MHz a 1 MHz, obteniendo valores de capacidad de gravimétrica hasta 85,04 F/g.

CAPITULO 2. XEROGELES DE CARBONO EN FORMA DE MICROESFERAS COMO ELECTRODOS DE SUPERCONDENSADORES

Las microesferas de carbono están compuestas por láminas de grafeno normalmente abiertas, dejando una serie de huecos en los extremos abiertos, lo que las hace especialmente atractivas para su uso en adsorción y catálisis. Adicionalmente su elevada actividad superficial se debe a que estas partículas no están aisladas como cuerpos discretos, sino que se agrupan formando aglomerados de esferas. La formación de microesferas de geles de carbono es una alternativa para la preparación de estos materiales de baja densidad a nivel industrial, debido a que pueden ser producidas mediante un proceso semi-continuo. Las ventajas de este proceso son: tiempo más corto de síntesis, equipos de bajo costo, obtención de microesferas en polvos sueltos y moldeado por compresión rentable [40].

Los geles de carbono en forma de microesferas son obtenidos por emulsión inversa, en donde la reacción de polimerización se da en presencia de un surfactante y un disolvente no miscible para formar una suspensión coloidal. En la mayoría de investigaciones se evalúa el efecto de la composición y método de preparación sobre las propiedades químicas y texturales, sin embargo muy pocas se han enfocado en la evaluación del efecto de la preparación sobre el efecto de las propiedades electroquímicas para la evaluación de estos materiales como electrodos de supercondensadores y baterías.

2.1. Preparación de Microesferas de Carbono

Las principales variables que influyen en la formación de las microesferas de carbono son: precursores, temperatura, pH inicial, tiempo de polimerización que depende de las concentraciones del sol-gel y surfactante, velocidad de agitación, tipo de solvente y surfactante.

2.2. Temperatura de gelación

La temperatura de gelación influye en el número de colisiones interparticulares y en la estabilidad del sistema (sedimentación, flotabilidad o floculación de las partículas). Según Tamon & Ishizaka [41] la temperatura de gelación de geles de resorcinol-formaldehído (RF), entre 25 y 50 °C, no tiene una influencia muy grande sobre las propiedades mesoporosas de los materiales obtenidos. La temperatura de gelación para preparación de microesferas de carbono varía entre 25 y 85 °C.

2.3. pH solución inicial

El pH de la solución inicial es un factor importante durante la preparación del sol-gel debido a que se producen cambios sensibles en la densidad aparente y la porosidad del gel. Hwang y Hyun [42] prepararon geles de carbono a partir de resorcinol-formaldehído variando el pH de la disolución inicial entre 3 y 7,5. Los geles obtenidos presentaron un área superficial entre 300 y 400 m²/g y una densidad entre 0,4 y 1,16 g/cm³. Los geles se activaron con aire a 450 °C durante 1 h para modificar las funcionalidades de la superficie y mejorar la afinidad con el electrolito. Los resultados electroquímicos revelaron que la capacidad de los geles de carbono era dependiente del pH de la disolución inicial de resorcinol-formaldehído en el intervalo de pH 3,0–6,5. La capacidad más alta (220 F/g) se obtuvo con el electrodo de gel de carbón preparado a un pH de 5,5 y activado en aire durante 1 hora en una disolución de H₂SO₄ 6 M.

2.4. Tiempo de gelación

El volumen y tamaño de mesoporos en los geles de carbón son altamente dependientes del tamaño de las partículas coloidales, estimadas a partir de la finalización del crecimiento unimodal [43]. El tiempo requerido para la formación de la estructura depende de la relación molar catalizador/agua (C/W), el cual decrece con el incremento de C/W. Este parámetro puede acelerarse mediante un tratamiento térmico, que permite un mayor entrecruzamiento de los clusters y por consiguiente un aumento de densidad. El tratamiento de curado de los geles de carbono varían entre 25 y 90 °C durante un período de 3 a 8 días y en algunos casos hasta 20 días [44]. La gelación es considerada como la transición gradual de un líquido viscoso a un sólido viscoelástico [33,34]. Al inicio del proceso de gelación hay un incremento

individual del diámetro de las partículas coloidales y a medida que avanza la reacción el incremento es más acelerado debido a la agregación de las partículas formadas. El tiempo de gelación (t_{gel}) es definido como el tiempo necesario para que la dilución precursora pierda la capacidad de fluir [35,36] y depende primordialmente de los valores de relaciones molares R/F y R/C. Cerca al tiempo de gelación ($t=t_{gel}$) el crecimiento de las partículas ya no es unimodal sino bimodal, indicando la formación de una red estructural por medio de agregación de partículas coloidales [43].

2.5. Solvente

El tipo de solvente modifica las condiciones de solubilización y la morfología de las partículas formadas [49]. Los solventes utilizados pueden ser: hexano, heptano, p-xileno, octano, ciclohexano y alcoholes de cadena larga. Lee y col. [50] prepararon microesferas utilizando tolueno y ciclohexano como solventes. Las microesferas preparadas con tolueno-Span60 eran cinco veces más grandes que las obtenidas en ciclohexano-Span60. En algunas investigaciones se han utilizado solvente poco convencionales como aceite de maní [51] a alta temperatura o aceite de parafina [52] como medio de suspensión.

2.6. Surfactante

La adición del surfactante estabiliza la suspensión, favorece la formación de esferas y evita problemas de macroagregación controlando la tensión superficial entre el solvente y el sol-gel [52]. Los surfactantes se clasifican en aniónicos, catiónicos y no iónicos. El tipo de surfactante empleado condiciona el carácter de la emulsión y por consiguiente la estabilidad de la mezcla sol-gel. Una concentración elevada de surfactante con lleva a un exceso de éste en la superficie del líquido, el cual no es adsorbido, y promueve la formación de agregados moleculares coloidales [53].

Matos y col. [54] estudió el efecto del tipo de surfactante utilizando un surfactante no iónico (Triton), catiónico (CTAB) y otro aniónico (Sipex) en un rango de concentración entre 0,1 y 15 %. Las muestras preparadas con el surfactante no-iónico presentaron características mesoporosas y una red estructural compleja interconectada, sin afectar aparentemente las características porosas debido a su concentración. Los materiales preparados con el surfactante catiónico presentaron características micro y mesoporosas, sin embargo al incrementar la concentración del surfactante hasta 15 %

sólo se obtuvo un material netamente microporoso. La distribución de tamaño de poros es más amplia y el tamaño de poros incrementa a concentraciones de surfactante catiónico de 0,1 a 1 %, mientras que a concentraciones superiores la distribución de poro es más estrecha. Los materiales preparados con surfactantes aniónicos independiente de la concentración del surfactante los materiales presentaron micro y mesoporos, sin embargo a concentraciones superiores a 0,1 % el volumen de mesoporos se duplica (0,3 a 0,6 cm³/g).

Zhou y col. [55] utilizaron el surfactante no-iónico F127 para incrementar la porosidad de aerogeles de carbono preparados a partir de RF en forma de microesferas para su aplicación en supercondensadores. La concentración del surfactante se varió entre 0 y 6 %, y estudiaron el efecto sobre las propiedades morfológicas, porosas y electroquímicas. A medida que la concentración del surfactante se incrementa el tamaño de partículas disminuye, de 4–11 μm a 200–400 nm. El área superficial BET y el volumen de microporos disminuyeron con el incremento de la concentración de surfactante de 614 a 404 m²/g y 0,27 a 0,12 cm³/g, respectivamente. Mientras que el volumen de mesoporos presentó un máximo de 0,7 cm³/g a una concentración de surfactante de 0,6%. Las curvas de voltametría cíclica mostraron un buen desempeño de éstos materiales como supercondensadores. La máxima capacidad específica fue de 100 F/g para las muestras preparadas con una concentración de surfactante de 0,6 %.

2.7. Preparación Sol-gel

La mezcla más empleada para la preparación de microesferas ha sido resorcinol formaldehído a una relación molar R/F de 0,5 [16,17,18,19] y una temperatura de polimerización entre 50 y 80 °C [16,19,20], usando catalizadores (C) en la forma de disolución de carbonatos o hidróxidos alcalinos (K o Na) K₂CO₃ [16] y Na₂CO₃ [45,19] a diferentes relaciones molares de R/C entre 500 y 1500, [57] y agua destilada como disolvente (W) [57]. En el caso de aplicaciones como el almacenamiento de energía, se presenta un mejor desempeño del material con la presencia de heteroátomos en su estructura carbonosa, por tal motivo en algunas investigaciones han optado por incluir en la preparación del sol-gel precursores de nitrógeno principalmente melamina [24,47], urea o pirrol [59].

2.8. Relación Sol-gel, surfactante y solvente

Liu y col. [60] variaron la concentración de sol-gel entre 10 % y 50 % y evaluaron las características finales en las microesferas de aerogeles de carbono obtenidas. En esta investigación encontraron que a una concentración de gel del 50 % se lograba desarrollar una mayor área superficial ($650 \text{ m}^2/\text{g}$) y a la concentración más baja obtuvieron un mayor diámetro de mesoporos (4,68 nm). Las relaciones molares R/C de 50 y 100, con una concentración de gel del 50 %, y una temperatura de gelación de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, presentaron los valores más altos de capacidad específica en medio ácido (100–200 F/g).

2.9. Agitación

El tamaño de las esferas formadas depende en mayor parte de la velocidad de colisión de las gotas de líquido, y la velocidad de reacción de los monómeros de los que se compone la solución acuosa [61]. La agitación en procesos de emulsión promueve el flujo de turbulencia y cizallamiento, que influyen sobre el equilibrio dinámico de los dos mecanismos contradictorios presentes: rotura de gota y la coalescencia [62]. Un incremento en la velocidad causa un efecto de cizallamiento en la fase continua y provoca un estiramiento de la gota sol-gel que se transforman en partículas más pequeñas las cuales son estabilizadas. A altas velocidades de agitación se forman partículas pequeñas y a velocidades bajas partículas grandes. Horikawa y col. [63] variaron la velocidad de agitación entre 200 y 800 rpm y encontraron que a medida que aumenta la velocidad de agitación disminuye el tamaño de partícula.

El tipo de sistema de agitación implementado durante el proceso de gelación también afecta el tamaño de partícula [50]. Según Lee y col [64] un impeler tipo media lunar produce un efecto tanto radial como axial y por lo tanto es posible cortar las gotas en partes más pequeñas. Adicionalmente, utilizaron ultrasonido para agitar la mezclas RF, reduciendo el tamaño de partícula de 124 a $4 \text{ }\mu\text{m}$ [50]. Sharma y col. [62] estudiaron el efecto del método de agitación de mezclas RF mediante agitación magnética, ultrasonido, sonda y agitador mecánico. En este estudio a bajas concentraciones de surfactante se lograron obtener esferas mediante agitación magnética ($12,31 \text{ }\mu\text{m}$) y por ultrasonido ($4,79 \text{ }\mu\text{m}$), mientras que el agitación mecánica no fue muy efectiva.

2.10. Antecedentes de electrodos de supercondensadores a partir de geles de carbono en forma de microesferas

Li y otros [65] reportaron los estudios realizados en esferas de carbón mesoporosas enriquecidas con nitrógeno en su estructura porosa para el desarrollo electrodos para un condensador electroquímico de doble capa. La polimerización se llevó a cabo utilizaron melamina-formaldehido, después de la carbonización se obtuvieron partículas de un tamaño entre 1 y 2 μm , con una superficie específica hasta 1460 m^2/g y un tamaño de poro uniforme hasta 31 nm. Las esferas de carbón presentaron una capacidad específica de 150 F/g a 0,5 A/g y 130 F/g a densidad de corriente más alta 20 A/g.

Moreno-Castilla y col. [66] prepararon xerogeles de carbono dopados con nitrógeno en forma de microesferas utilizando agua como solvente. Los xerogeles preparados fueron esencialmente microporosos con una porosidad muy estrecha y partículas sinterizadas. El tamaño de los microporos varió entre 0,48 y 0,6 nm, los cuales eran totalmente accesibles a los iones hidratados bisulfato (0,53 nm). Las curvas de voltametría cíclica obtenidas no presentaron una forma rectangular, indicando una desviación de la idealidad debida a la contribución de las funcionalidades O- y N- y no a efectos cinéticos en los poros. La capacidad específica varía entre 70 y 137 F/g y la capacidad interfacial entre 7 y 31 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. La capacidad interfacial de los xerogeles disminuyó con el incremento del área superficial microporosa. Este comportamiento se puede ser debido a que la EDLC es mucho menor en planos basales en grafito que en sus bordes, aumento del área superficial microporosa aumenta la proporción de sitios de superficie constituida por planos basales en comparación con los sitios de borde, reduciendo la capacidad interfacial.

Wang y col. [16] sintetizaron exitosamente microesferas de carbón por polimerización por emulsión inversa de RF, secadas a temperatura ambiente y carbonizadas a 800 °C. Los resultados presentaron que el tamaño y poros de las microesferas dependen fuertemente de la velocidad de agitación y de la concentración de surfactante. Las microesferas preparadas tienen un tamaño de partícula entre 2 y 50 μm dependiendo de la velocidad de agitación, un área superficial entre 414 y 603 m^2/g y un volumen de mesoporos entre 0,028 y 0,432 cm^3/g . Los resultados obtenidos por voltametría cíclica indicaron que las microesferas preparadas a una velocidad de 480 rpm y una relación

de volumen surfactante/solvente de 0,01 tiene un comportamiento ideal en medio acuoso (KOH 6 M) con una capacidad específica de 180 F/g.

Zhang y col. [67], sintetizaron esferas de carbono altamente porosas para supercondensadores a partir de la mezcla de amoníaco líquido, etanol, agua desionizada, resorcinol y formaldehído a 30 °C durante 24 horas, para el proceso de secado utilizaron un autoclave a 100 °C durante 24 horas que posteriormente fue secado en aire a 100 °C por 24 horas, el producto obtenido fue carbonizado a 350 °C durante dos horas y luego 6 horas a 600 °C y fueron activadas físicamente a temperaturas de 850 a 950 °C durante 4 horas, obteniendo esferas con un área superficial S_{BET} entre 608 y 2905 m²/g y capacidades entre 78 y 168 F/g para los diferentes materiales evaluados.

Veselá & Slovák [68], evaluaron el efecto que tiene sobre la superficie y las propiedades los xerogeles de carbono dopados con compuestos nitrogenados por pirólisis asistida con amoníaco, para lo cual sintetizaron xerogeles orgánicos en forma de microesferas con relaciones molares R/F de 0,75 y 0,5 (catálisis ácida y alcalina respectivamente) con carbonato de sodio como catalizador y agua como solvente, los cuales fueron sometidos a procesos de pirólisis con una atmósfera inerte de N₂ hasta una temperatura de 800 °C, al llegar a 800 °C se les añadió un flujo de NH₃ gaseoso a una razón de 175 ml/min, condiciones baja las cuales aseguran alta incorporación de nitrógeno a la superficie de los xerogeles sin tener efectos significativos sobre la morfología de las muestras, pero si afirman que mejora la estructura porosa en comparación con la melanina y la urea; obteniendo un material por catálisis ácida con área superficial de 698 m²/g a uno N-dopado con de 889 m²/g y para la catálisis alcalina un material con área de 572 m²/g a un N-dopado de 740 m²/g.

CAPITULO 3. EXPERIMENTACIÓN

A continuación se describen los materiales y procedimiento experimental llevado a cabo para la preparación y caracterización superficial, morfológica y electroquímica de los xerogeles de carbono a base de microesferas de carbono.

3.1. Síntesis de xerogeles de carbono

Los xerogeles orgánicos se sintetizaron a partir de la polimerización entre resorcinol (R), formaldehído (F), carbonato de potasio como catalizador (C) y agua (W) como disolvente. Se prepararon tres recetas diferentes muestras denotadas como MA1, MA2 y MA3, en las cuales se mantuvo constante la relación molar R/F = 0,5; variando las proporciones molares R/C y R/W para estudiar el efecto de estos factores en las propiedades superficiales, morfológicas y estructurales como se muestra en la Tabla 2. La disolución se preparó a temperatura ambiente bajo agitación constante hasta obtener una disolución homogénea a la cual se le midió el pH.

Tabla 2. Relaciones molares sol-gel para las muestras MA1, MA2 y MA3

Parámetro	MA 1	MA 2	MA 3
R/F	0,5	0,5	0,5
R/C	800	600	600
R/W	0,132	0,132	0,0767
C/W	$1,65 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-4}$	$1,28 \times 10^{-4}$
pH	5,2	5,32	5,3

En la Figura 7 se presenta una fotografía del montaje experimental usado para la síntesis de las microesferas de carbono. El montaje está compuesto por un balón de tres bocas de diámetro con referencia 24/40 de 1000 ml, condensador, sistema de agitación de impeler tipo turbina helicoidal de 4 aspas y punto de muestreo y registro de temperatura. Los xerogeles en forma de microesferas se prepararon mediante emulsión inversa en un volumen total de 300 ml a una proporción de 2,5 % de surfactante, 87,5 % de solvente (Ciclohexano) y 10 % de sol-gel a una temperatura (50 °C) y agitación constante. En el balón se introdujo inicialmente el solvente y el

surfactante hasta alcanzar la temperatura de reacción, posteriormente se incorporó la disolución sol-gel a un tiempo de polimerización menor al tiempo de gelación.



Figura 7. Esquema montaje para la síntesis de xerogeles de microesferas de carbono

La mezcla surfactante/solvente/sol-gel se agitó a tres velocidades, 400, 600 y 900 rpm [63], durante un tiempo de reacción equivalente al tiempo de gelación. La velocidad de agitación se varió con el propósito de evaluar el efecto de la velocidad sobre el tamaño de partículas y las características superficiales de las microesferas para cada receta presentada en la Tabla 2.

Las suspensiones obtenidas se filtraron en una bomba a vacío a temperatura ambiente, posteriormente el sol-gel se puso en contacto con etanol en un periodo de 5 días, renovando el etanol cada 24 horas, con el fin de desplazar el solvente remanente.

El sol-gel se secó inicialmente a temperatura ambiente durante 24 horas, inmediatamente se llevaron a una estufa a vacío a una presión y temperatura de -0,2 bar y 60 °C, respectivamente, hasta llegar a peso constante. Estas condiciones fueron seleccionadas para favorecer la ebullición lenta de la sustancia de lavado, en este

caso el etanol, del seno de las microsferas, tomando como base una temperatura inferior al punto normal de ebullición del etanol a -0,2 bar.

Los xerogeles orgánicos se carbonizaron en un horno tubular vertical (Figura 8), 0.7 m l. x 0.0254 d., a una temperatura de 840 °C, durante 1 h, bajo un flujo de nitrógeno de 150 ml/min que permitiera tener una atmosfera inerte evitando la fluidización de las partículas, [59,63,64] y una velocidad de calentamiento de 13 °C/min, carbonizando así entre el 60 al 80 % del xerogel orgánico obtenido para cada tipo de muestra, pesando entre 0,4 y 0,6 g de material activo y soportado sobre en una malla en acero inoxidable.



Figura 8. Horno tubular para el proceso de carbonización y activación térmica.

3.2. Activación de xerogeles de carbono

3.2.1 Activación física

La activación física se realizó utilizando como agente activante dióxido de carbono con un flujo de 150 ml/min, a una temperatura de 900°C durante 6 h [65,66] en un horno tubular vertical (Figura 8), tomando entre el 60 al 80% de la muestra carbonizada, de igual manera que en el proceso de carbonización se pesan entre 0,4 y 0,6 g del material activo y se utiliza una malla en acero inoxidable como soporte.

3.2.2 Activación química

La activación química se llevó a cabo por impregnación del material de carbono con hidróxido de potasio al 37 % en disolución, a una relación másica de KOH/material carbonoso de 2/1, durante 1 hora en agitación constante y temperatura ambiente. Posteriormente, la muestra impregnada es secada a 60 °C durante 12 horas y tratada térmicamente en un horno tubular vertical con un flujo de N₂ de 100 ml/min a 300 °C durante 2 horas. Los xerogeles de carbono activados se lavaron con HCl 1 M, durante 2 horas con agitación constante a temperatura ambiente, posteriormente lavados con agua destilada constantemente hasta eliminar la presencia de cloruros y adicionando gotas de nitrato de plata al filtrado hasta que no se presente turbiedad. El material activado se secó nuevamente a 60 °C durante 12 horas.

3.3. Caracterización xerogeles de microesferas de carbono y activados

Los xerogeles de carbono en forma de microesferas se caracterizaron mediante de diferentes métodos para determinar sus propiedades viscoelásticas, morfología, textura porosa, y superficial, y las propiedades electroquímicas de los mismos.

3.3.1. Propiedades viscoelásticas

El tiempo de gelación de las tres recetas presentadas en la Tabla 1, MA1, MA2 y MA3, se determinó de manera cualitativa y cuantitativa. En el método cualitativo se visualizó el cambio tanto de color como la fluidez en función del tiempo a una temperatura constante, donde se establece el tiempo en el que la disolución pasa de líquido a sólido. En el método cuantitativo se utilizó la técnica de Análisis Dinámico Mecánico (DMA) que mide como cambian las propiedades mecánicas de un líquido viscoso a un sólido viscoelástico en función del tiempo, temperatura o frecuencia mientras que el material se ve sometido a una fuerza oscilatoria o esfuerzo periódico.

La fuerza medida se descompone en los módulos de almacenamiento (G') y el de pérdida (G''), que tienen en cuenta la parte elástica y viscosa respectivamente; a partir de los datos medidos se determina el desfase como la tangente del cociente entre el módulo de pérdida y de almacenamiento, dicho desfase se conoce como el factor de pérdida según la ecuación (3.1) [73]. Cuando el material alcanza la temperatura de transición vítrea en un determinado tiempo se le conoce como el punto de gelación

(T_g), con la técnica DMA se puede obtener a partir del análisis del comportamiento del máximo valor del factor de pérdida ($\tan\delta$) respecto al tiempo.

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (3.1)$$

Las pruebas dinámicas mecánicas se llevaron a cabo en un equipo METTLER TOLEDO DMA/SDTA861 con un rango desde 0.001 Hz hasta 1000 Hz. Para los experimentos la temperatura fue de 50 °C con el fin de poder comparar con los resultados cualitativos.

El tiempo de gelación es importante dado que permitió estimar el tiempo máximo en el cual se debe incorporar la disolución RF a la mezcla solvente/surfactante y que se dé la emulsión inversa.

3.3.2. Morfología

La morfología de los xerogeles de carbono orgánicos secos se determinó mediante un microscopio óptico modelo XSP – 136 A para verificar la formación de material esférico. La caracterización morfológica de las muestras carbonizadas se realizó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo modelo Jeol JSM-6490LV. Con este equipo se obtuvieron imágenes con un aumento entre 35 y 40.000 X. La técnica SEM utiliza colisiones de electrones en lugar de luz para formar una imagen, donde un filamento genera un haz de electrones que ilumina la muestra con un recubrimiento de oro y con diferentes detectores se recogen los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen de tipo composicional que refleja las características superficiales de la muestra, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes [74].

3.3.3. Propiedades texturales y superficiales

Los xerogeles de carbono y activados se caracterizaron mediante un picnómetro de helio y adsorción física de gases utilizando N_2 a -196 °C y CO_2 a 0 °C para determinar

características superficiales y porosas, tales como área superficial, volumen y tamaño de microporos y densidad real.

Las isothermas de adsorción y desorción de gases se obtuvieron en un equipo AUTOSORB-1 de Quantachrome Instruments mostrado en la Figura 9. Para el análisis se pesó entre 0,14 y 0,18 g de los xerogeles de carbono en una celda de vidrio 9 mm de diámetro previamente calibrada. La muestra se trató previamente mediante desgasificación a vacío durante 10 horas a 105°C.



Figura 9. Equipo de adsorción de gases para la medición del área superficial.

A partir de la obtención de las isothermas, se aplicaron los modelos de Dubinin-Radushkevich (Método DR), y Brunauer, Emmet y Teller (Método BET).

3.3.3.1. Método DR

La ecuación de Dubinin-Radushkevich se aplica a sólidos con una estructura microporosa uniforme [75]. La teoría de Dubinin-Radushkevich asume que la adsorción física se da por el llenado del volumen en los microporos con un adsorbato en estado similar al líquido y supone un tamaño heterogéneo de los poros siguiendo una distribución Gaussiana [22]. Dubinin y Radushkevich propusieron la expresión

empírica (3.2) para las curvas características o isotermas de los adsorbentes microporosos [76].

$$\frac{V}{V_0} = \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^2 \right] \quad (3.2)$$

$$A = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad , \quad E = \beta E_0 \quad (3.3)$$

Al combinar las expresiones (3.2) y (3.3), se obtiene la ecuación Dubinin-Radushkevich (DR) dada por la ecuación (3.4) [64,67].

$$\frac{V}{V_0} = \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (3.4)$$

donde V ($\text{cm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$) es el volumen adsorbido como líquido a una presión relativa de equilibrio, V_0 ($\text{cm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$) es el volumen total de microporos, R la constante universal de los gases en ($\text{kJ}/\text{kmol K}$), T (K) la temperatura de saturación, B es una constante que caracteriza la distribución gaussiana de tamaño de poros, A es el potencial de adsorción, β es la constante de afinidad del adsorbato, en el caso del N_2 a -196 °C $\beta = 0,33$ y para CO_2 a 0 °C $\beta = 0,35$ [22], y E_0 (kJ/mol) es la energía de adsorción característica.

A partir de E_0 se puede determinar el ancho de microporo promedio L_0 (nm) con la ecuación (3.5) de Stoeckli [78], para valores de E_0 entre 42 y 20 kJ/mol [79].

$$L_0 = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (3.5)$$

Mientras que para valores de E_0 menores a 20 kJ/mol puede usarse la expresión (3.6).

$$L_0 = \frac{24}{E_0} \quad (3.6)$$

3.3.3.2 Método BET

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) se basa en la suposición de que las fuerzas de Van der Waals son las responsables del proceso de adsorción, por lo que la ecuación de BET solo es aplicable a fenómenos de adsorción física [76].

La ecuación de BET se muestra en la expresión (3.7).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} \quad (3.7)$$

Donde V es el volumen adsorbido en (cm³/g) a la presión P (torr), P₀ es la presión de saturación del adsorbato (torr), las constantes V_m es el volumen correspondiente a la monocapa en (cm³/g a condiciones normales de temperatura y presión) y C es una constante que está en función del calor de adsorción de la primera capa y del adsorbato.

A partir de la capacidad de la monocapa, V_m, se puede determinar la superficie específica S_{BET} con la expresión (3.8).

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22414} * N * A_m * 10^{-20} \quad (3.8)$$

3.3.4. Densidad real

La densidad real, densidad de la fracción sólida o densidad verdadera (true density) de los materiales porosos se define como la masa del material seco por unidad de volumen ocupado por la parte sólida, es decir excluyendo el volumen de los poros abiertos y cerrados [80].

La densidad real de los xerogeles de carbono y activados se determinó mediante un picnómetro de Helio, modelo Micromeritics AccuPyc II 1340 como se muestra en la Figura 10. El picnómetro de Helio se basa en la ley de los gases ideales, específicamente con la ley de Boyle-Mariotte que relaciona de manera inversamente el volumen y la presión de un gas a temperatura constante. Los átomos de helio al ser esféricos con 0,23 nm de diámetro y al no presentar fuerzas de van der Waals no se adsorbe sobre la superficie de los sólidos. El helio cumple la ley de los gases ideales y adicionalmente por su tamaño y el no interactuar con la superficie del sólido junto con las características de mantener la cantidad de gas y la temperatura constante, se puede correlacionar de manera inmediata la presión a la que está sometido el gas y el volumen que ocupa, por lo que teniendo el valor del peso del sólido se determina la densidad real de un sólido [81].

Para un realizar un ensayo se tiene en cuenta el número de purgas y de ciclos que se realice. Las purgas consisten en flujos de Helio a una presión determinada con el fin de arrastrar o lavar todas las sustancias indeseables para el análisis, dejando la superficie de las partículas y el interior de los poros en un entorno inerte. A medida que el material es más poroso, o presenta una mayor superficie específica el número de purgas es mayor a 10. El número de ciclos es el número de corridas de forma consecutivas para determinar el valor de la densidad, para evaluar la precisión del valor arrojado el equipo proporciona la desviación estándar de la medida final. En la medición de la densidad real de los xerogeles de carbono se tomó un número total de 70 purgas y 100 ciclos de medición.



Figura 10. Picnómetro de helio para la medición de densidad real.

3.3.5. Correlaciones para determinar la capacidad de almacenamiento de energía

La estimación de la capacidad de almacenamiento de energía de los xerogeles de carbono y activados en forma de microesferas se determinó mediante correlaciones o expresiones obtenidas de trabajos experimentales donde emplearon carbones activados u otro material carbonoso para su aplicación en supercondensadores. Las expresiones de la capacidad gravimétrica están en función de las propiedades superficiales y/o morfológicas del material activo utilizado.

Zapata-Benabithé y col. [82] sintetizaron aerogeles de carbono de resorcinol y pirocatecol con formaldehído en forma de monolitos, activados con KOH y dopados superficialmente con grupos de oxígeno y nitrógeno obteniendo un rango de capacidad gravimétrica de 92 y 224 F/g, un área superficial S_{BET} entre 90 y 1935 m^2/g , un volumen de microporos entre 0,04 y 0,77 cm^3/g y una capacidad volumétrica de 65 y 123 F/cm^3 ; las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo con H_2SO_4 1M, donde los perfiles de voltametría cíclica tuvieron una velocidad de barrido entre 0 y 10 mV/s con

una ventana de potencial entre 0-0,75 V. Donde se extrajeron dos correlaciones, una en función del V_0 y en función del área S_{BET} según se muestra en las Figura 11(a) y Figura 11(b) respectivamente.

Bleda-Martínez y col. [83] se estudiaron carbones activados a partir de antracita con otros materiales carbonosos sintetizados por casas fabricantes y fibras de carbono, activados con KOH y CO_2 ; las pruebas electroquímicas fueron realizadas con H_2SO_4 1 M como electrolito, la voltametría cíclica se realizó a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s a una ventana entre 0 y 0,7 V. Obteniendo una capacidad gravimétrica de carga entre 28 y 198 F/g y un área superficial BET entre 262 y 3054 m^2/g . La correlación que se dedujo está descrita por la Figura 11(c).

Chang, Wu & Wu [84] obtuvieron xerogeles de carbono en forma de microesferas de resorcinol con formaldehído y ácido acético como catalizador, activados físicamente con CO_2 , logrando una capacidad gravimétrica entre 34,7 y 324,8 F/g, con un área superficial entre 449,1 y 3418,6 m^2/g ; las mediciones electroquímicas fueron efectuadas con H_2SO_4 0,5 M a 26°C donde los perfiles de voltametría cíclica fueron registrados a velocidades de barrido de 5, 10, 20 y 50 mV/s con una ventana de potencial de 0-0,6; 0-0,8 y 0-1 V respectivamente. La correlación que se extrajo de la capacidad en función del área S_{BET} está dada por la Figura 11(d).

Liu, Shen & Liu [85] sintetizaron aerogeles de carbono en forma de microesferas a base de resorcinol y formaldehído con carbonato de sodio como catalizador, activados físicamente con CO_2 ; logrando una capacidad gravimétrica de carga entre 43 y 149 F/g y un área superficial entre 654 y 3431 m^2/g . Las pruebas electroquímicas fueron llevadas a cabo con tetrafluoroborato (Et_4NBF_4) 1M como electrolito, los perfiles de voltametría cíclica se realizaron a una velocidad de barrido entre 5 y 2000 mV/s en una ventana de potencial de 0-2,3 V; la correlación entre la capacidad en función del área S_{BET} , se muestra en la Figura 11(e).

En la tabla 3 se presentan las correlaciones extraídas de la literatura denotadas por las letras A hasta la E, mostrando el parámetro que se tomó en cuenta para determinar la capacidad gravimétrica.

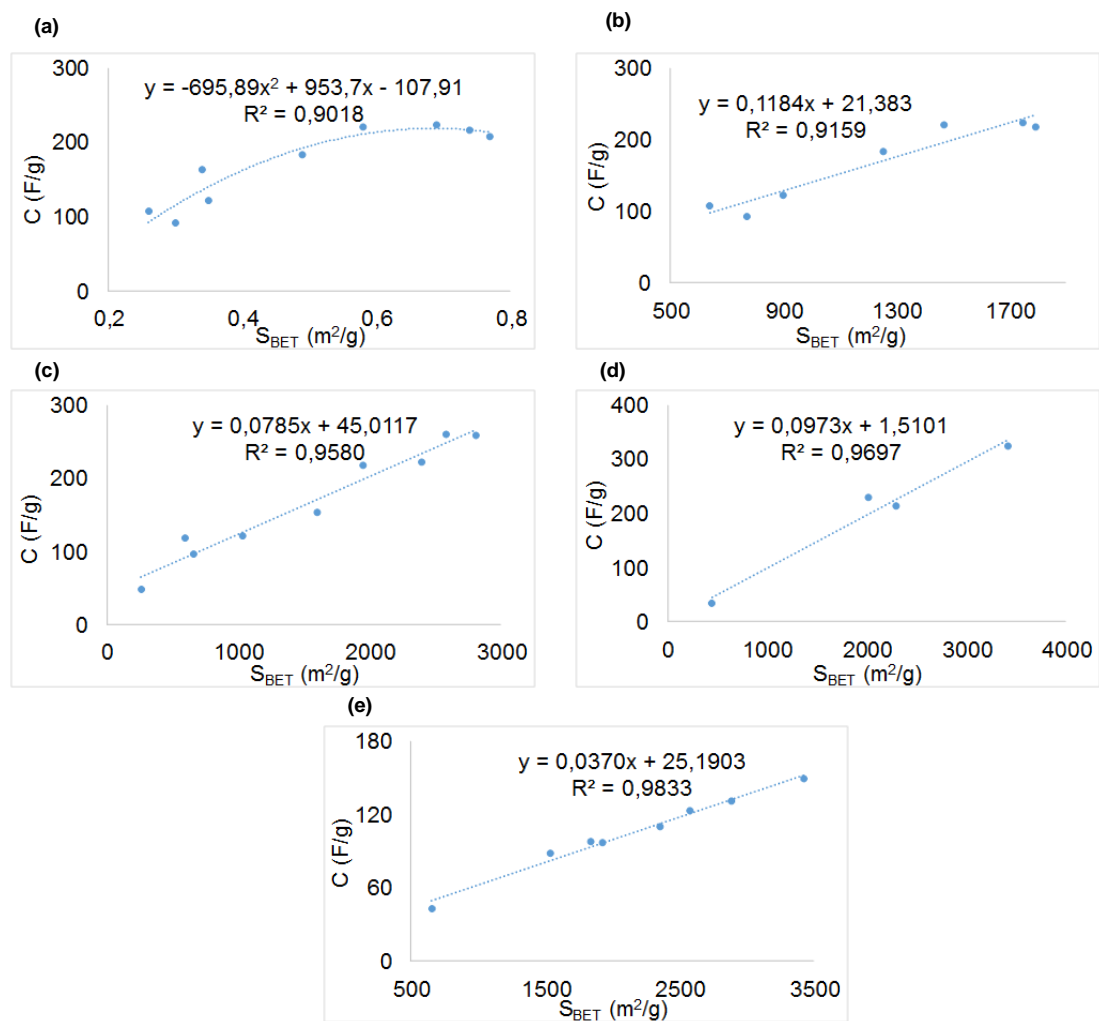


Figura 11. Correlaciones para la capacidad gravimétrica para materiales de carbono por (a) y (b) Zapata-Benabithé y col., (c) Bleda-Martínez y col., (d) Chang Yun y col. y (e) Liu, Sheng & Liu.

Tabla 3. Correlaciones para la estimación de la capacidad gravimétrica en función del área superficial y volumen de microporo.

	Correlación	Referencia
A	$C (F/g) = -695,89 * V_0^2 (cm^3/g) + 953,7 * V_0^2 (cm^3/g) - 107,91$	Zapata-Benabithé [82]
B	$C (F/g) = 0,1184 * S_{BET} (m^2/g) + 21,383$	Zapata-Benabithé [82]
C	$C (F/g) = 0,0785 * S_{BET} (m^2/g) + 45,012$	Bleda-Martínez [83]
D	$C (F/g) = 0,0973 * S_{BET} (m^2/g) + 1,5101$	Chang, Wu & Wu [84]
E	$C (F/g) = 0,0371 * S_{BET} (m^2/g) + 25,1$	Liu, Shen & Liu [56]

CAPITULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Punto de gelación

En la determinación del punto de gelación de las muestras, MA1, MA2 y MA3, se prepararon los geles orgánicos en tubos de ensayos herméticamente sellados para evitar la evaporación del formaldehído. Los tubos se introdujeron en un baño de agua a 50 °C, verificando de manera visual el cambio de color y fluidez de la disolución en el tiempo. Todas las muestras preparadas tuvieron cambios que fueron desde una fase líquida con un color inicial amarillo tenue hasta una sólida con un color naranja rojizo. El pH inicial de la solución fue similar para todas las muestras ya que tenían la misma relación R/F como se presenta en la tabla 2.

En la preparación de las muestras MA1 y MA2, luego de un tiempo de 2 horas la muestra MA2 presentó un cambio notorio en su viscosidad mientras que la muestra MA1 seguía líquida, dándose para ambas muestras un tiempo de gelación de 3 horas y 38 minutos para MA1 y de 2 horas y 58 minutos para MA2; lo anterior fue debido a que la muestra MA2 presentaba mayor cantidad de catalizador pudiendo alcanzar la transición a sólido en menor tiempo que la muestra MA1. Mientras que para la muestra MA3 tuvo un tiempo de 3 horas y 20 minutos, comparado con la muestra MA2 que poseen igual cantidad de catalizador, MA3 fue más lenta debido a que posee una cantidad mayor de agua lo que provoca un mayor distanciamiento de las moléculas entre sí y por tanto una mayor dificultad para que reaccione [86], esto debido a que a una mayor relación molar de dilución disminuye la energía de activación por lo que la reacción se hace más lenta [87]. Los tiempos mencionados anteriormente fueron registrados por visualización en tiempo real.

El tiempo de gelación también se determinó de manera experimental aplicando la técnica del análisis dinámico mecánico (DMA), mediante la variación del factor de pérdida ($\tan\delta$) en función del tiempo. En la Figura 12 se puede observar el comportamiento correspondiente a las muestras preparadas según la técnica DMA en función del tiempo a 50 °C.

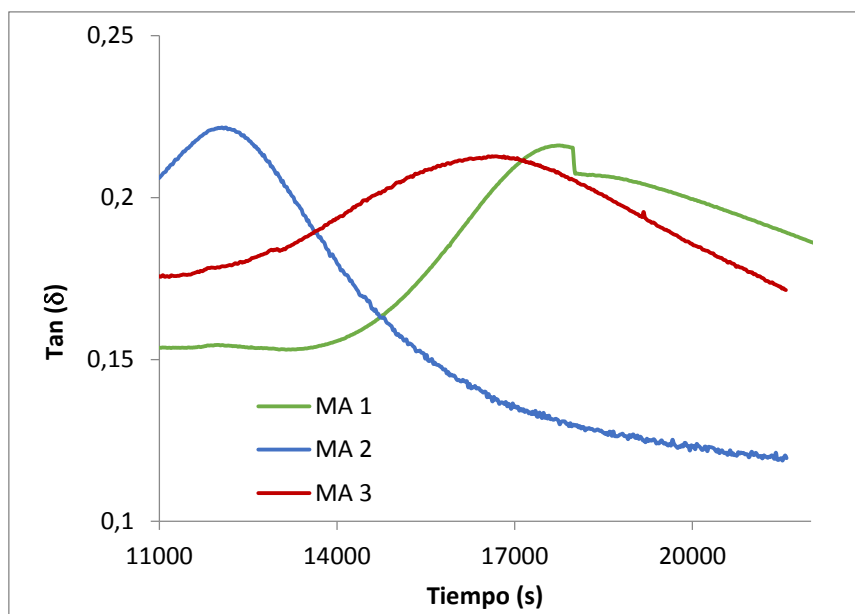


Figura 12. Tiempo de gelación por criterio del factor de pérdida para las muestras MA1, MA2 y MA3.

En la Tabla 4 se muestran los resultados de los tiempos de gelación que se obtuvieron tanto por medición visual como por medición del DMA. Los tiempos de gelación por observación visual presentan una desviación o error relativo entre el 11 % y el 28 % con respecto a los obtenidos en el análisis DMA; siendo más confiables los datos arrojados por éste último método dado que el observador no puede captar el tiempo en el que cambian las propiedades viscoelásticas de las muestra.

Tabla 4. Tiempo de gelación a 50°C de los geles preparados

Método	Tiempo ge gelación (h)		
	MA1	MA2	MA3
Máximo tanδ	4,91	3,34	4,62
Medición visual	3,63	2,97	3,33
Desviación (%)	26	11	28

Con la figura 12 se puede apreciar el efecto del catalizador en la preparación de los geles, donde MA2 y MA3 que son las muestras con mayor cantidad de catalizador alcanzan el punto de gel más rápido que la muestra MA1. Adicionalmente el efecto de la cantidad de agua también es notorio, comparando las muestras MA2 y MA3, con la misma cantidad de catalizador, pero siendo MA3 la muestra con mayor peso en agua, retarda la gelación en más de 1 hora. Según Gross [44] el tiempo requerido para la

formación de la estructura depende de la relación molar C/W, el cual decrece con el incremento de C/W.

4.2. Diseño de experimentos

Para la preparación de las microesferas, se tuvo en cuenta como variables de síntesis, la velocidad de agitación para la polimerización en emulsión inversa la cual tendrá tres valores o tres niveles, 400, 600 y 900 rpm; adicionalmente se evaluó 3 tipos de muestra en donde se varía la concentración de catalizador y agua. Para determinar el número de ensayos se utilizó el programa STATGRAPHICS PLUS ®, utilizando un modelo estadístico factorial, con 2 factores de análisis cada uno con 3 niveles, y finalmente se analizaron 3 variables de respuesta, el área superficial (S_{BET}), volumen de microporo (V_0) y capacidad gravimétrica (C), mostrándose en la Tabla 5 la información general de los experimentos arrojado por el software.

Tabla 5. Diseño de experimentos arrojado por STATGRAPHICS PLUS.

Variables de Análisis		Niveles
Factor 1	Receta	3
Factor 2	Velocidad	3
No	Receta	Velocidad
1	MA1	400
2	MA1	600
3	ma1	900
4	MA2	400
5	MA2	600
6	MA2	900
7	MA3	400
8	MA3	600
9	MA3	900

4.3 Preparación de microesferas

La mezcla RF se adicionó a la mezcla solvente/surfactante a un tiempo del 60 % con respecto al tiempo resultante de la técnica DMA el cual se muestra en la tabla 4 siendo de 2,9; 2,0 y 2,8 h para las muestra MA1, MA2 y MA3, respectivamente. En este tiempo el gel se encontraba en fase líquida, la disolución se agrega en forma de hilo, facilitando que se disperse de manera homogénea en la suspensión y se puedan formar las esferas por efecto de la agitación del impeler.

Los surfactantes Tween 80 y Span 80 se seleccionaron con el fin de evaluar la capacidad de dispersar la emulsión sol-gel en el solvente. Éstos son surfactantes no iónicos con un valor de HLB es de 15 y 4,3 respectivamente [88]; el valor HLB es la medida del grado en que un surfactante es hidrófilo (10-20) o lipófilo (0-10) [89]. Al utilizar Tween 80 se observó que no se favoreció la dispersión del sol-gel en la mezcla y por consiguiente no se logró la formación de microesferas. Sin embargo, al utilizar Span 80 se observó una dispersión uniforme de la emulsión en pequeñas gotas en la disolución.

4.4. Morfología de los xerogeles de carbono en forma de microesferas

Luego de filtrar y secar la suspensión obtenida con la mezcla ciclohexano-Span 80, las muestras se analizaron en un microscopio óptico modelo XSP-136 A en el cual se observó que los xerogeles orgánicos secos estaban compuestos por partículas esféricas de diferentes tamaños. A medida que se aumentaba la velocidad de agitación de la suspensión, las microesferas filtradas eran de un tamaño menor llegando a compararse al tamaño de polvillo o material granulado. En la Figura 13 se muestra una imagen ampliada 4X para la muestra MA2900, en esta fotografía se observa que al utilizar el surfactante Span 80 y con la adición de la disolución al tiempo seleccionado se logró formar geles orgánicos en forma de esferas.

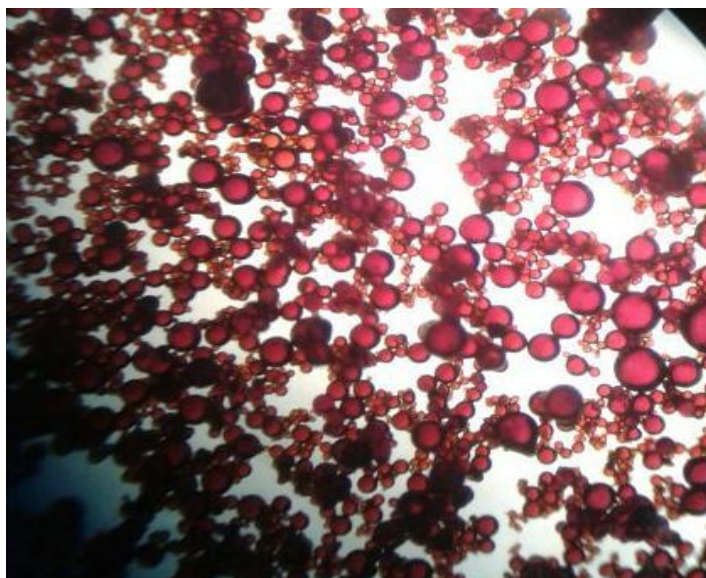


Figura 13. Morfología hidrogel de microesferas de carbono MA2900.

Los xerogeles orgánicos secos se carbonizaron para favorecer la liberación de la materia orgánica y aumentar su contenido de carbono. La morfología superficial de los xerogeles de carbono preparados se evaluó mediante la técnica SEM. En la Figura 14 se presentan las fotografías SEM para las muestras MA1, MA2 y MA3 obtenidas a una velocidad de 600 rpm., en las cuales se observan partículas de diferentes tamaños y sinterizadas.

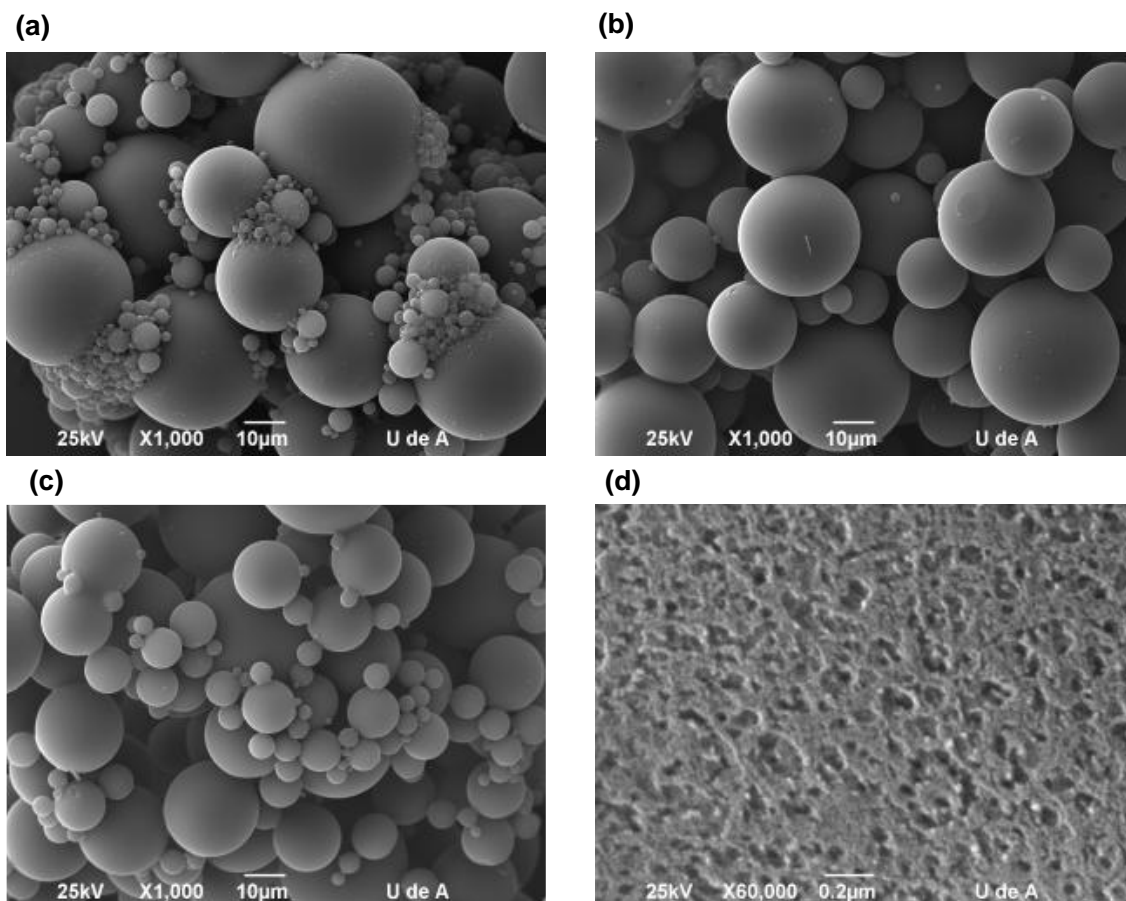


Figura 14. Resultados SEM para (a) MA1 a 600 rpm, (b) MA2 a 600 rpm, (c) MA3 a 600 rpm y (d) Superficie porosa MA2 a 900 rpm.

La Figura 14(a) corresponde a la muestra MA1, donde puede observarse que se obtuvieron xerogeles en forma de microesférica, además pueden observarse una pequeña cantidad de material fibroso adherido a la superficie de las microesferas los cuales corresponden a trazas de surfactante remanentes [54], que son eliminadas con el materia volátil durante el proceso de carbonización. En el caso de Zapata-Benabithé y col.[87] se utilizó SPAN 80 como surfactante al 1% al preparar la emulsión, las trazas de surfactante remanente fueron en mayor proporción y en forma de partículas

fibrosas ligadas sobre la superficie de las microesferas que luego de un proceso de activación con nitrógeno a 840 °C y saturado de vapor de agua a 25 °C fueron eliminadas. Por lo anterior los residuos de surfactante presentes en las muestras son eliminados durante el proceso de activación física.

Las Figura 14(b) y Figura 14(c) corresponden a las fotografías SEM de las muestras MA2 y MA3, respectivamente. En estas figuras se observa que también se obtuvieron xerogeles en forma de microesferas, a diferencia de MA1 puede notarse en ellas una menor cantidad de surfactante remanente, pudiendo obtener microesferas aisladas y con algunos casos de esferas adheridas en forma de collar de perlas, asociado a que en el proceso de agitación de la emulsión inversa no logró separarlas en su totalidad. En la Figura 14(d) se observa la superficie de la muestra MA2 a 900 rpm, indicando la presencia de poros sobre la misma.

El tamaño de partícula promedio de las microesferas se estimó a partir de las fotografías SEM mediante el programa ImageJ ®. En la Figura 15 se muestra la distribución de tamaño de las partículas menores a 90 μm a la respectiva velocidad de agitación, debido que con este tamaño se podía apreciar el efecto de la velocidad de agitación con respecto al tamaño de la partícula sintetizada.

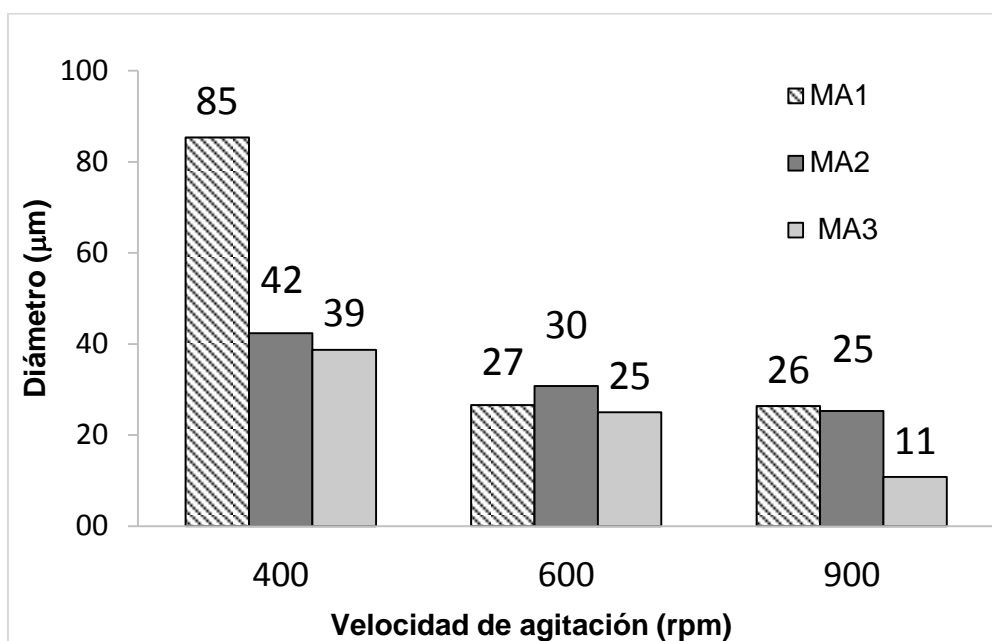


Figura 15. Tamaños de diámetro promedio de microesferas de xerogeles carbono menor a 90 μm .

A partir de la figura 15, se puede observar como el diámetro promedio de las muestras tiende a disminuir a medida que aumenta la velocidad de agitación del sistema como se muestra en el trabajo de Horikawa y col. [90]. Con una mayor velocidad obliga a que las partículas del gel posean mayor cantidad de colisiones en el impeler y con sí mismas, reduciendo el tamaño de las microesferas y aumentando el número de éstas [91]. Cabe destacar que para la muestra MA1400, las microesferas fueron las de mayor tamaño pero también presentó formas irregulares ovaladas en comparación con el resto de muestras que mostraron una forma esférica regular, esto debido a que tenían menor cantidad de catalizador retardando así su etapa de solidificación, paralelo a esto la baja velocidad y los choques con el impeler favorecían la deformación de los geles en su etapa de transición a la fase sólida. La forma se asocia a que la velocidad no favoreció o no fue suficiente para dividir las esferas que estaban en su transición a la separación. Sin embargo, para las muestras MA2 y MA3 a la velocidad de 400 rpm, debido al efecto de la cantidad de catalizador se obtienen redes estructurales de menor tamaño [92].

4.5. Porosidad y área superficial de xerogeles de carbono y activados en forma de microesferas

En la Tabla 6 se presenta el porcentaje de pérdida de peso (P/P) después de la carbonización el cual es entre un 40 % y un 60 % para las muestras preparadas y el porcentaje de conversión (X) después de 2 y 6 h de activación con CO₂. Las pérdidas asociadas al proceso de activación se presentaron valores entre 37 y 55 % para las muestras activadas a 2 h y entre 55 y 66 % para las activadas a 6 h. En la literatura se han encontrado valores de conversión hasta del 83 % para activación con CO₂ para tiempos de 2, 4, 6, 8, 16 y hasta 24 h [36,72]. Las muestras MA2400, MA2600 y MA3900 no se lograron activar físicamente debido a que en las primeras 2 horas de activación la muestra se consumió completamente, esta pérdida de peso se relaciona tanto con el tamaño de la partícula reducido como con el proceso de carbonización y activación que causan la degradación de la muestra al aumentar gradualmente el tamaño de poro.

Los xerogeles de carbono en forma de microesferas obtenidos, se caracterizaron mediante adsorción de gases con N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C y densidad real con Helio. La densidad real para las muestras carbonizadas arrojó un valor promedio de 1,44 g/cm³ con una desviación no mayor a 0,01 g/cm³. En la Figura 16 se presenta las

isotermas de N₂ a -196 °C para muestras carbonizadas, estas isotermas son Isotermas tipo I según la AUIP [22], característica de sólidos microporosos. Las muestras MA2900, MA3400 y MA3900 presentaron los valores más altos de volumen de adsorción. En esta gráfica no es posible sacar una tendencia del volumen adsorbido respecto a la velocidad de agitación o a las relaciones molares, lo cual se debe principalmente a la amplia distribución de tamaño de partículas obtenidas en las diferentes muestras.

Tabla 6. Pérdida de peso para los procesos de carbonización y activación.

Muestra	P/P (%)	X (%) 2 h	X (%) 6 h
MA1 400	41	37	58
MA1 600	47	57	61
MA1 900	53	43	62
MA2 400	39	-----	-----
MA2 600	54	-----	-----
MA2 900	48	-----	64
MA3 400	48	55	66
MA3 600	51	-----	54
MA3 900	62	-----	-----

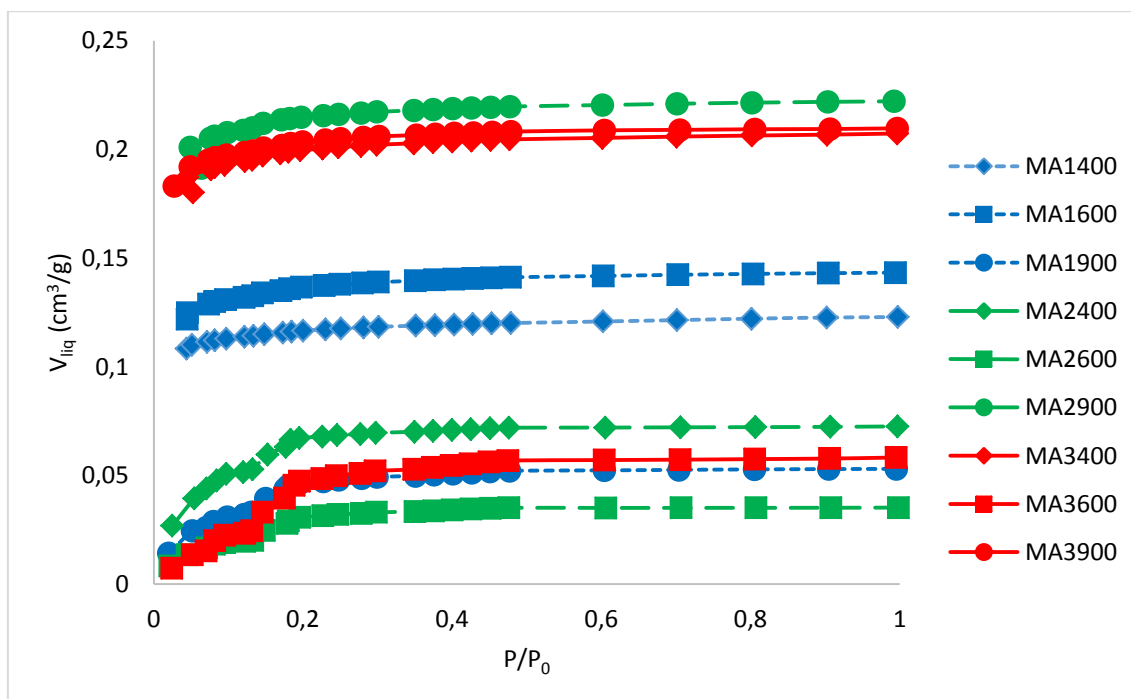


Figura 16. Isotermas de adsorción de N₂ a -196°C para los xerogeles carbonizados en forma de microesferas.

Las muestras activadas físicamente tuvieron un valor promedio de la densidad real de $1,0127 \text{ g/cm}^3$ con una desviación no mayor a $0,01 \text{ g/cm}^3$. En la Figura 17 se presentan las isotermas de adsorción para las muestras activadas físicamente, la muestra con mayor volumen adsorbido fue la MA3400 pasando de 493 a $1577 \text{ m}^2/\text{g}$ y la de menor volumen adsorbido fue la MA1900 pasando de 122 a $481 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que demuestra que la activación física permite disminuir la obstrucción de los poros que no se alcanzaron a abrir en la fase de carbonización. Las muestras provenientes de MA3 tuvieron un mayor volumen de adsorción de N_2 respecto a las muestras MA1.

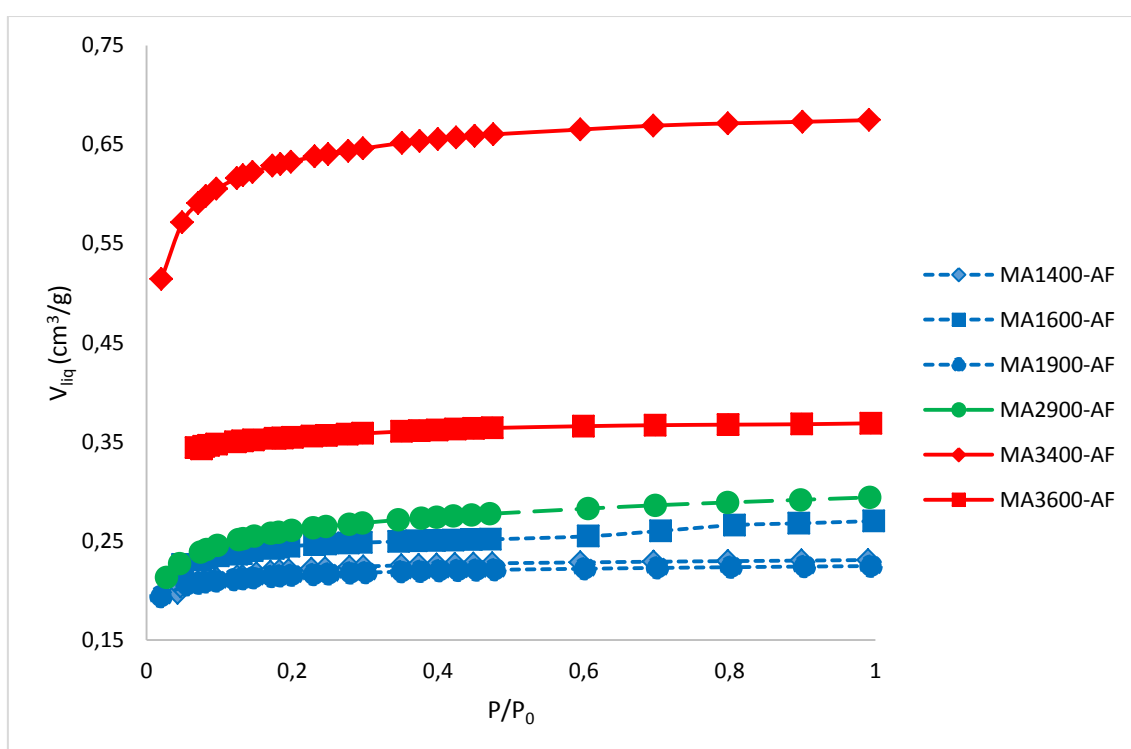


Figura 17. Isotermas de adsorción con N_2 a -196°C para los xerogeles de carbono en forma de microsferas activados físicamente.

En la Figura 18 se puede observar el aumento del volumen adsorbido de N_2 de la muestra carbonizada respecto a la muestra activada MA2900, lo cual corresponde a un aumento del área superficial desde $479 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $672 \text{ m}^2/\text{g}$ y un aumento del volumen de microporos de $0,220$ hasta $0,273 \text{ cm}^3/\text{g}$.

En la Tabla 7 se presentan los valores de área superficial BET (S_{BET}), superficie microporosa obtenida por adsorción de CO_2 ($S_{\text{mic}}(\text{CO}_2)$), volumen de microporos

obtenidos por adsorción de N_2 y CO_2 , $V_0(N_2)$ y $V_0(CO_2)$, el tamaño de poros por adsorción de N_2 , $L_0(N_2)$ y el volumen de mesoporos por adsorción de N_2 , $V_{meso}(N_2)$, para las muestras carbonizadas y en la Tabla 8 se presentan los valores de área superficial (S_{BET}), volumen de microporos y el tamaño de poro obtenidos por adsorción de N_2 , $V_0(N_2)$ y $L_0(N_2)$ respectivamente, y el volumen de mesoporos por adsorción de N_2 , $V_{meso}(N_2)$ para las muestras activadas físicamente.

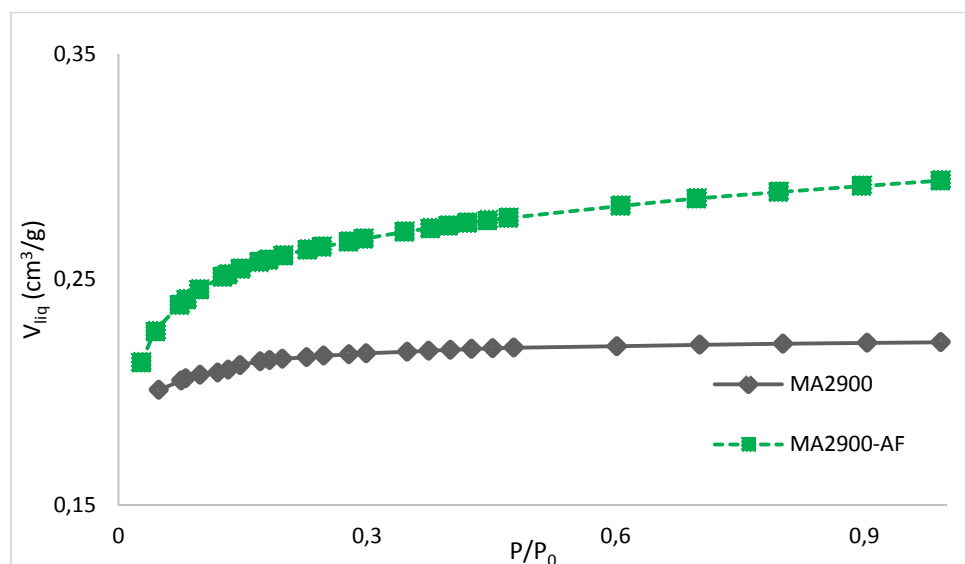


Figura 18. Isotermas de adsorción para la muestra MA2900 a $-196^{\circ}C$.

Tabla 7. Propiedades superficiales y porosas de los xerogeles carbonizados en forma de microesferas.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	$S_{mic}(CO_2)$ (m^2/g)	$V_0(N_2)$ (cm^3/g)	$V_0(CO_2)$ (cm^3/g)	$L_0(N_2)$ nm	$V_{meso}(N_2)$ (cm^3/g)
MA1400	265	25	0,119	0,034	1,23	0,0039
MA1600	313	93	0,140	0,085	1,34	0,0037
MA1900	122	77	0,058	0,089	4,09	0,0046
MA2400	173	21	0,082	0,029	3,70	0,0136
MA2600	84	69	0,037	0,075	4,18	0,0019
MA2900	479	125	0,220	0,094	1,26	0,0021
MA3400	493	45	0,204	0,053	1,20	0,0035
MA3600	215	115	0,059	0,101	5,22	0,0143
MA3900	468	84	0,206	0,080	1,07	0,0032

Tabla 8. Propiedades superficiales y porosas de los xerogeles de carbono en forma de microesferas activados físicamente.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{meso} (N_2) (cm^3/g)	L_0 (N_2) (nm)	V_0 (N_2) (cm^3/g)
MA1400-AF	495	0,0062	1,26	0,224
MA1600-AF	547	0,0218	1,27	0,248
MA1900-AF	481	0,0064	0,95	0,218
MA2900-AF	642	0,0209	1,73	0,273
MA3400-AF	1577	0,0146	1,55	0,660
MA3600-AF	789	0,0088	0,83	0,360

Las muestras MA2900 y MA3600 fueron activadas químicamente con el fin de comparar el efecto del agente activante sobre el desarrollo de la estructura porosa. Las muestras activadas químicamente presentaron un alto porcentaje de pérdida en peso mayor al 90% con respecto a las muestras carbonizadas y un valor de S_{BET} casi nulos ($\sim 0.45 m^2/g$), Estos resultados se le atribuye a que el agente químico seleccionado (KOH) y la relación KOH/C utilizadas no son los más apropiados para este tipo de materiales de carbono.

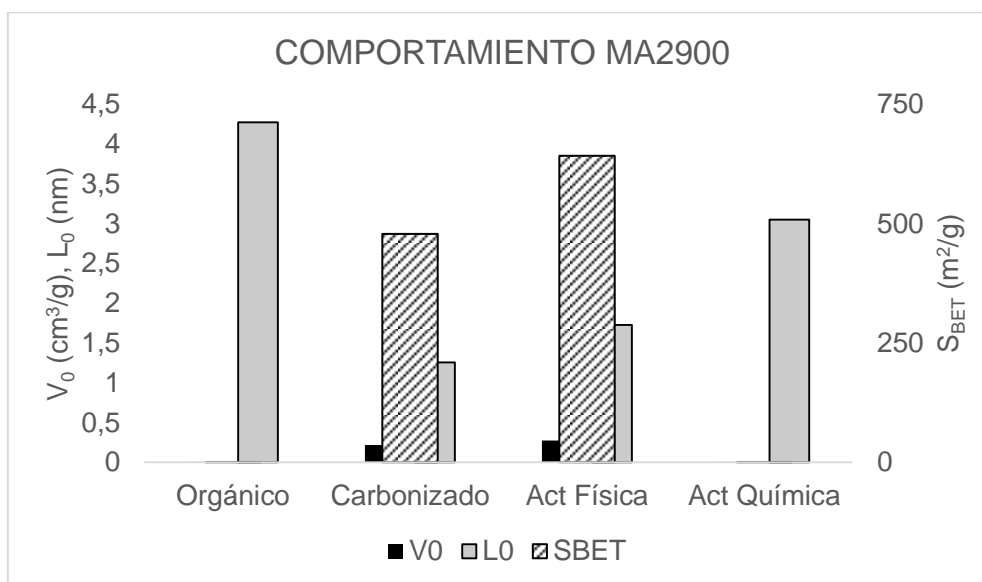


Figura 19. Comportamiento de la muestra MA2900 en sus fases de síntesis.

En la Figura 19 se compara la variación de la porosidad de la muestra MA2900 xerogel orgánico, respecto a sus equivalentes carbonizada y activadas física y

químicamente. El volumen de microporo de la muestra presentó un aumento gradual desde el xerogel orgánico hasta el xerogel activado físicamente, debido a que inicialmente los poros estaban obstruidos, esto asociado al proceso de secado que según Díaz [86] colapsa la estructura microporosa haciendo necesario un proceso de carbonización para facilitar la accesibilidad a los poros por tanto no reportaba porosidad en esta fase. El proceso de activación física permitió abrir microporos obstruidos, incrementando así los valores de área superficial, volumen y tamaño de microporo.

4.6. Estimación capacidad de almacenamiento eléctrico

En la Tabla 9 se muestran los resultados de las capacidades gravimétricas estimadas a partir de las correlaciones presentadas en la sección 3.3.5 para los xerogeles de carbono activados físicamente debido a que tienen un mayor desarrollo poroso y superficial. Las correlaciones A y B fueron obtenidas para aerogeles de carbono en forma de monolitos en medio acuoso, la correlación C para carbones activados en medio acuoso, la correlación D para xerogeles de carbono en forma de microesferas en medio acuoso y la correlación E para aerogeles de carbono en forma de microesferas en medio orgánico.

El rango de la capacidad gravimétrica para las correlaciones A y B varió entre 67 y 218 F/g, para la correlación C entre 83 y 169 F/g, para la correlación D entre 48 y 155 F/g y para la correlación E entre 43 y 84 F/g.

Tabla 9. Valores de capacidad gravimétrica estimados para los xerogeles de carbono activados físicamente.

Correlación	A	B	C	D	E
Muestra	C^{V0} (F/g)	C^{BET} (F/g)	C^{BET} (F/g)	C^{BET} (F/g)	C^{BET} (F/g)
MA1400-AF	71	80	84	50	43
MA1600-AF	86	86	88	55	45
MA1900-AF	67	78	83	48	43
MA2900-AF	101	97	95	64	49
MA3400-AF	218	208	169	155	84
MA3600-AF	145	115	107	78	54

Las correlaciones D y E presentaron los coeficientes de correlación más altos, 0,9697 y 0,9833, respectivamente. Adicionalmente estas correlaciones fueron obtenidas a

partir de datos experimentales de xerogeles de carbono en forma de microesferas, lo cual indica que los valores hallados por medio de la correlación D serían los más apropiados para estimar los valores de la capacidad gravimétrica de los tipos de materiales sintetizados en medio acuoso y la correlación E para medio orgánico.

Los valores de capacidad gravimétrica obtenidos por la correlación D fueron ligeramente superiores a los obtenidos por la correlación (E), esto se debe a que la conductividad eléctrica y el tamaño de los iones solvatados entre el electrolito acuoso y el orgánico son diferentes [93], afectando la disponibilidad superficial para la formación de la doble capa electroquímica y por lo tanto la capacidad de almacenamiento de energía.

La muestra MA3400-AF al presentar una mayor área superficial de 1577 m²/g presentó el valor más alto de capacidad gravimétrica estimada por medio de las 5 correlaciones planteadas (84 - 218 F/g), lo cual es acorde con lo indicado en la literatura y se encuentra en un rango apropiado para este tipo de material carbonoso (43 - 220 F/g) [77,78,79,53,80].

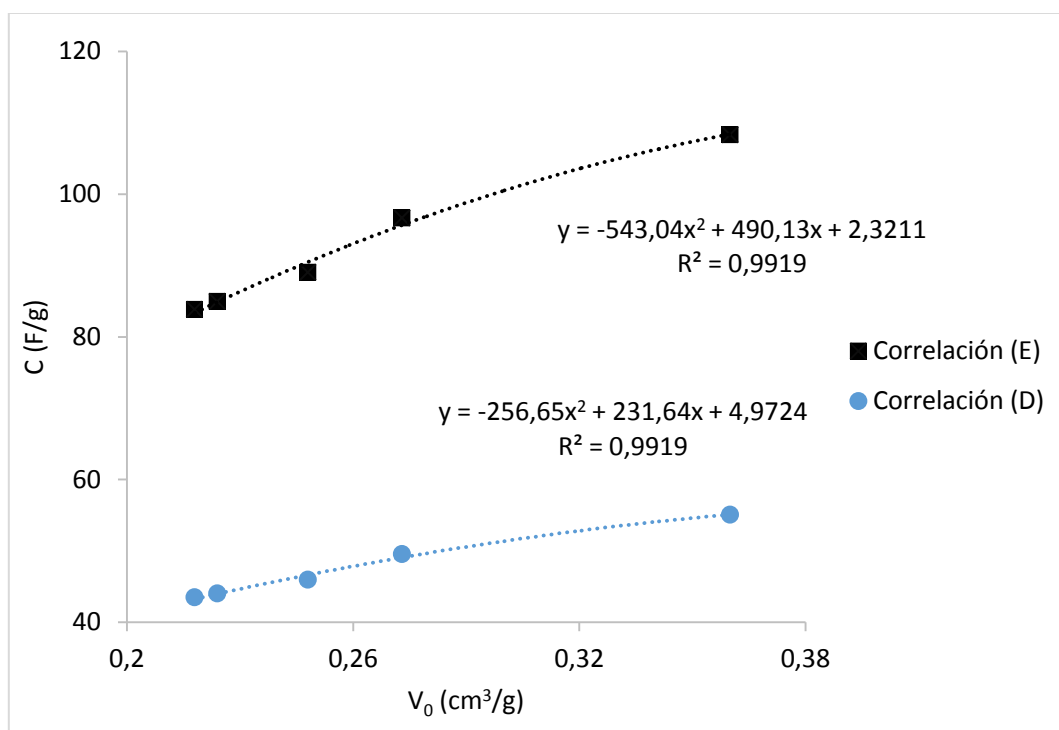


Figura 20. Dependencia de la capacidad gravimétrica en función del volumen de microporo para la estimación de electrolitos acuoso y orgánico.

La Figura 20 muestra la relación entre la capacidad gravimétrica y el volumen de microporo, en la cual se compara los valores de capacidad obtenidos a partir de la correlación D y E. En esta figura se observa una tendencia aproximadamente lineal, es decir, a medida en que aumenta la magnitud del volumen de microporo pueden retenerse mayor cantidad de iones en la superficie del material. En la literatura existe una dependencia lineal entre capacidad gravimétrica y el volumen de microporo hasta un valor de 0,5 cm³/g [98] y después tiene un comportamiento con tendencia constante, dicho comportamiento también se puede evidenciar en el trabajo experimental realizado por Zapata-Benabithé y col. [82] como se muestra en la Figura 11(a) donde aproximadamente al 0,5 cm³/g comienza a verse una disminución en la pendiente de la gráfica.

Para la retención de iones es necesario que el diámetro de los poros en la superficie de los xerogeles sea mayor a 0,5 nm, ya que este es el tamaño mínimo requerido por los electrolitos acuosos para ser adsorbidos por el electrodo con material carbonoso a partir de xerogeles de microesferas de carbono [22]. Dado que las muestras obtenidas presentan un ancho de diámetro del poro entre 0,83 y 1,73 nm permite el acceso libre de electrolitos acuosos [30]. Por otra parte, en el electrolito orgánico se debe tener en cuenta el tamaño de los iones solvatados tanto del anión (2 nm para BF⁻ en propileno carbonato) como del catión (5 nm para (C₂H₅)₄N⁺), los poros más pequeños no aportarían a la formación de la doble capa electroquímica [93]. El volumen de mesoporos de los materiales preparados en comparación con el volumen total de la superficie V₀ solo tiene un aporte promedio del 4,5%, mientras que en la literatura reportan valores entre 15 y el 62 % del aporte del volumen mesoporos [86,78].

La capacidad de almacenamiento de energía de las muestras carbonizadas se estimaron a partir de las correlaciones D y E para el electrolito acuoso y orgánico, respectivamente. En la Tabla 10 se presentan los valores de densidad de bulto (ρ_{bulto} (g/cm³)), porcentaje de porosidad (%P), capacidad gravimétrica, C, (F/g), capacidad interfacial, CI, ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) y capacidad volumétrica, CV (F/cm³). El cálculo del porcentaje de porosidad, la capacidad interfacial y volumétrica están dados por las ecuaciones (4.1), (4.2) y (4.3) respectivamente.

$$\%P = 1 - \frac{\rho_{bulto}}{\rho_{real}} \quad (4.1)$$

$$CI \left(\frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2} \right) = \frac{C}{S_{BET}} \quad (4.2)$$

$$CV \left(\frac{F}{cm^3} \right) = \frac{C}{\rho_{bulto}} \quad (4.3)$$

Tabla 10. Características físicas y almacenamiento de carga de las muestras carbonizadas.

Muestra	Correlación		D	E	D	E	D	E
	ρ_{bulto} (g/cm ³)	%P	C (F/g)	C (F/g)	CI (μ F/cm ²)	CI (μ F/cm ²)	CV (F/cm ³)	CV (F/cm ³)
MA1400	0,470	67	27	35	10,30	13,21	13	16
MA1600	0,573	60	32	37	10,21	11,75	18	21
MA1900	0,705	51	13	30	10,97	24,35	9	21
MA2400	0,851	41	18	32	10,60	18,26	16	27
MA2900	0,345	76	48	43	10,05	8,96	17	15
MA3400	0,527	63	50	43	10,04	8,81	26	23
MA3600	0,494	66	22	33	10,43	15,42	11	16
MA3900	0,440	69	47	42	10,05	9,08	21	19

En la tabla 10 se observa que los valores de capacidad gravimétrica de los carbonizados son inferiores a los carbones activados debido a que los valores de área superficial son menores. La densidad de bulo para los xerogeles carbonizados varió entre 0,345 y 0,851 g/cm³, asociados a un porcentaje de porosidad desde 41 hasta 76%.

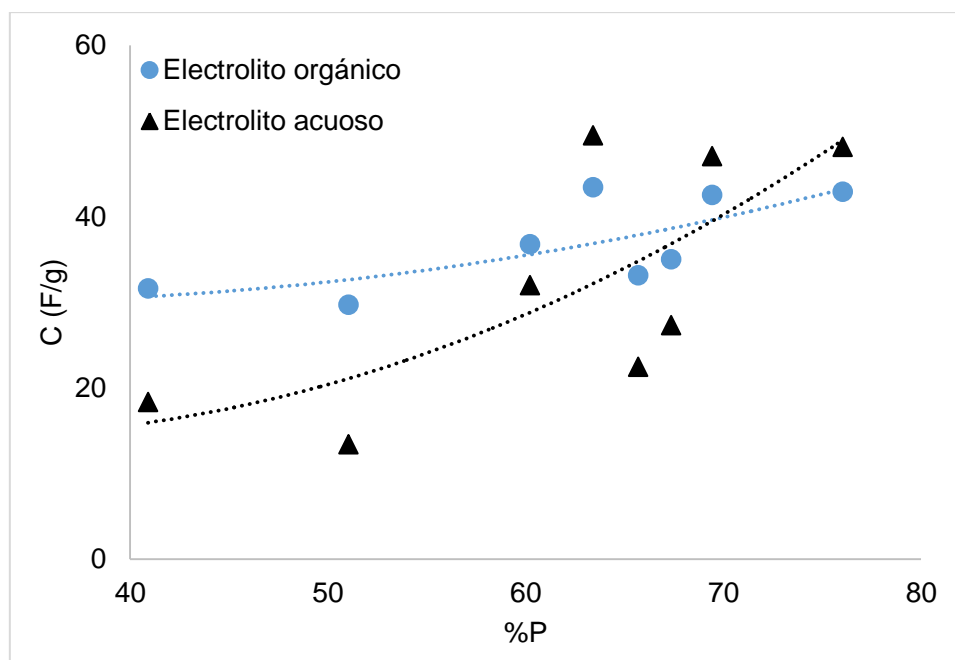


Figura 21. Efecto del porcentaje de porosidad sobre la capacidad gravimétrica en función de las muestras carbonizadas.

En la Figura 21 se muestra el comportamiento que adopta la capacidad gravimétrica con respecto al porcentaje de porosidad de los xerogeles carbonizados, mostrando una tendencia a aumentar debido que al tener mayor presencia de poros mayor espacio para la retención de iones.

El valor de capacidad interfacial indica la buena accesibilidad del electrolito a la microporosidad de los materiales carbonosos. Los valores obtenidos para la capacidad interfacial de las muestras carbonizadas varían alrededor de $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para el electrolito acuoso y entre 8 y $24 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, para el electrolito orgánico rango menor al reportado por diferentes materiales en la literatura ($20 - 30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) [23]. Los valores de capacidad volumétrica para las muestras carbonizadas varían entre 13 y $26 \text{F}/\text{cm}^3$ para ambos electrolitos, este valor es inferior al requerido para aplicaciones en dispositivos de pequeños volúmenes ($\sim 126 \text{F}/\text{cm}^3$).

Tabla 11. Capacidad interfacial para los xerogeles de carbono activados físicamente.

Correlación		D	E
MUESTRA	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	CI ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	CI ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
MA1400-AF	495	8,79	10,04
MA1600-AF	547	8,31	10,01
MA1900-AF	481	8,94	10,04
MA2900-AF	642	7,62	9,97
MA3400-AF	1577	5,30	9,83
MA3600-AF	789	6,89	9,92

Para los xerogeles de microesferas de carbono activadas físicamente tuvieron un valor de la capacidad interfacial en un rango de $5,30$ a $8,94 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para un electrolito orgánico y de $9,83$ a $10,04 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para un electrolito acuoso, mostrándose los valores en la Tabla 11.

CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas a partir del presente trabajo están de acuerdo a los objetivos planteados, reuniendo las principales características de las etapas de del proyecto síntesis, carbonización, activación y estimación electroquímica de los xerogeles de carbono sintetizados, son:

- Los xerogeles de carbono en formas de microesferas presentaron características principalmente microporosas con área superficial entre 84 y 493 m²/g, valores comunes para este tipo de materiales.
- La activación física con CO₂ de los xerogeles de carbono en forma de microesferas permitió obtener materiales con una porosidad controlada y un aumento significativo del área superficial respecto a la química.
- La muestra MA3400-AF alcanzó el valor más alto de área BET, incrementando su valor desde 493 hasta 1577 m²/g en un periodo de 6 horas, presentando una estructura principalmente microporosa al igual que su carbonizado. Teniendo en cuenta que los valores de S_{BET} del carbonizado fueron uno de los más altos se sugiere estas condiciones de preparación (velocidad y concentración) como las adecuadas para la obtención de los xerogeles de carbono en forma de microesferas con un buen desarrollo poroso.
- Los xerogeles de microesferas de carbono obtenidos presentaron una capacidad gravimétrica estimada en un rango entre 43 y 84 F/g y de 48 a 155 F/g empleando electrolitos orgánicos y acuosos respectivamente según las correlaciones D y E.
- Al presentar una capacidad gravimétrica en un rango entre 43 y 220 F/g son materiales aptos para su aplicación como electrodos de supercondensadores, según la literatura revisada en el presente documento.

RECOMENDACIONES

Los resultados y las conclusiones obtenidos a partir de esta investigación fueron satisfactorios, por tal motivo se proponen las siguientes recomendaciones con el propósito de continuar con los estudios de estos materiales para mejorar sus características porosas y superficiales y por consiguiente características electroquímicas.

- ✓ Tener como base de síntesis la propuesta realizada por Pekala [26] y con base a ella realizar modificaciones dopando con heteroátomos, que permitan tener materiales con características superficiales y morfológicas mejoradas para el almacenamiento de cargas o iones en su interior.
- ✓ Evaluar diferentes tipos de surfactantes lipófilos (según su valor HLB), para tener materiales con tamaño y morfología controlada durante la síntesis por emulsión inversa.
- ✓ Emplear un método alternativo de secado, como secado supercrítico o microondas, para evitar que la estructura microporosa colapse y disminuya su porosidad.
- ✓ Evaluar el efecto de la temperatura de activación y otros agentes activantes como vapor de agua sobre el desarrollo poroso de los materiales carbonizados.
- ✓ Evaluar materiales dopados con heteroátomos después de la carbonización para mejorar su química superficial y promover efectos pseudocapacitivos que mejoren la capacidad de almacenamiento de energía.
- ✓ Determinar el porcentaje de volumen y tamaño de los ultramicroporos mediante un equipo de área superficial de mayor vacío para determinar el contenido total de microporos.
- ✓ Desarrollar un diseño de experimentos para la preparación de electrodos y evaluar la capacidad de almacenamiento de energía experimental y compararla con los valores estimados.
- ✓ Caracterizar químicamente los materiales obtenidos con el fin de evaluar el efecto de los grupos funcionales y composición elemental sobre el desempeño electroquímico.

REFERENCIAS

- [1] Marcus Namisnyk A. A SURVEY OF ELECTROCHEMICAL SUPERCAPACITOR TECHNOLOGY. University of technology, Sydney, 2003.
- [2] Gruenspecht H. International Energy Outlook 2011. US Energy Inf Adm 2011:27.
- [3] Alsina SB, Castells XE. Energía, agua, medioambiente, territorialidad y sostenibilidad. Diaz Santos 2011:25.
- [4] U.S. Energy Information Administration. Energy Perspectives, Total Energy - Energy Information Administration 2012.
- [5] Caro R. La cooperación e integración energética en América Latina y el Caribe 2010:62–7.
- [6] Arribas JR. Motores de tracción para vehículos eléctricos. Madrid: 2011.
- [7] Alsina SB, Castells XE. Energía, agua, medioambiente, territorialidad y sostenibilidad. Diaz Santos 2011:25.
- [8] U.S. Energy Information Administration. Energy Perspectives, Total Energy - Energy Information Administration 2012.
- [9] Ministerio de Agricultura Alimentación y Medio Ambiente. Plan de energías renovables. Madrid: 2011.
- [10] Tian Z, Dong Q, Zheng M, Lin Z. Supercapacitor 2007.
- [11] Herrera Vargas R. Alternativas en el almacenamiento de energía 2009.
- [12] Supercondensadores. Crean supercondensadores de grafeno de manera barata que permitirán construir baterías que se carguen en segundos 2013.
- [13] Pandolfo AG, Hollenkamp AF. Carbon properties and their role in supercapacitors. J Power Sources 2006;157:11–27.
- [14] Yu.M V, A.A M, D.A B, V.E S, V.S B. Studies of Supercapacitor Carbon Electrodes with High Pseudocapacitance. Moscow, Russia, Dr. Ujjal Kumar Sur: n.d.
- [15] Wang H, Hao Q, Yang X, Lu L, Wang X. Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors. Electrochem Commun 2009;11:1158–61.
- [16] Wang X, Wang X, Liu L, Bai L, An H, Zheng L, et al. Preparation and characterization of carbon aerogel microspheres by an inverse emulsion polymerization. J Non Cryst Solids 2011;357:793–7.

- [17] Si W-J, Wu X-Z, Xing W, Zhou J, Zhuo S-P. Bagasse-based nanoporous carbon for supercapacitor application. *J Inorg Mater* 2011;26:107–13.
- [18] Valdovinos F, Otárola R. Almacenamiento de Energía: Desarrollos Tecnológicos y Costos. Pontificia Universidad Católica de Chile, 2008.
- [19] Lázaro JS, Manuel J, Álvarez A, Antonio J, Alonso A. Energía eléctrica y materiales : baterías recargables , supercondensadores y pilas de combustible 2012:1–8.
- [20] Díaz JAM. El Carbón en la Vida Cotidiana: De la Pintura Rupestre Al Ascensor Espacial. J. Angel Menéndez Díaz; 2012.
- [21] Pech D, Brunet M, Durou H, Huang P, Mochalin V, Gogotsi Y, et al. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nat Nanotechnol* 2010;5:651–4.
- [22] Zapata-Benabith Z. GELES DE CARBÓN Y CARBONES ACTIVADOS COMO ELECTRODOS DE SUPERCONDENSADORES. Universidad Pontificia Bolivariana, 2013.
- [23] Moreno-Castilla C, Dawidziuk MB, Carrasco-Marín F, Zapata-Benabith Z. Surface characteristics and electrochemical capacitances of carbon aerogels obtained from resorcinol and pyrocatechol using boric and oxalic acids as polymerization catalysts. *Carbon N Y* 2011;49:3808–19.
- [24] Lin C, Ritter JA. Carbonization and activation of sol – gel derived carbon xerogels. *Carbon N Y* 2000;38:849–61.
- [25] Shi H. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochim Acta* 1996;41:1633–9.
- [26] Pekala R. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J Mater Sci* 1989;24:3221–7.
- [27] R. W. Pekala, S. T. Mayer, J. L. Kaschmitter FMK. *Carbon Aerogels: An Update on Structure, Properties, and Applications*. Boston, MA: Springer US; 1994.
- [28] Al-Muhtaseb S a., Ritter J a. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv Mater* 2003;15:101–14.
- [29] Wang D-W, Li F, Liu M, Lu GQ, Cheng H-M. 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage. *Angew Chem Int Ed Engl* 2008;47:373–6.
- [30] Zhao Y, Liu L, Xu J, Yang J, Yan M, Jiang Z. High-performance supercapacitors of hydrous ruthenium oxide/mesoporous carbon composites. *J Solid State Electrochem* 2007;11:283–90.
- [31] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater* 2008;7:845–54.

- [32] Sato T, Masuda G, Takagi K. Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications. *Electrochim Acta* 2004;49:3603–11.
- [33] Li J, Wang X, Wang Y, Huang Q, Dai C, Gamboa S, et al. Structure and electrochemical properties of carbon aerogels synthesized at ambient temperatures as supercapacitors. *J Non Cryst Solids* 2008;354:19–24.
- [34] Zapata-Benabithé Z, Carrasco-Marín F, Moreno-Castilla C. Preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitance of KOH-activated carbon aerogels and their O- and N-doped derivatives. *J Power Sources* 2012;219:80–8.
- [35] Liu N, Shen J, Liu D. Activated high specific surface area carbon aerogels for EDLCs. *Micropor Mesopor Mater* 2013;167:176–81.
- [36] Tsuchiya T, Mori T, Iwamura S, Ogino I, Mukai SR. Binderfree synthesis of high-surface-area carbon electrodes via CO₂ activation of resorcinol-formaldehyde carbon xerogel disks: Analysis of activation process. *Carbon N Y* 2014;76:240–9.
- [37] Zhu Y, Hu H, Li W, Zhang X. Resorcinol-formaldehyde based porous carbon as an electrode material for supercapacitors. *Carbon N Y* 2007;45:160–5.
- [38] Khalid B, Meng Q, Li J, Cao B. Nitrogen rich graphene-cross-linked melamine formaldehyde carbon cryogels for supercapacitors. *Electrochim Acta* 2014;142:101–7.
- [39] Garcia BB, Candelaria SL, Liu D, Sepheri S, Cruz J a., Cao G. High performance high-purity sol-gel derived carbon supercapacitors from renewable sources. *Renew Energy* 2011;36:1788–94.
- [40] Alviso C, Pekela R, Gross J, Lu X, Caps R, Fricke J. Resorcinol-formaldehyde and carbon aerogel microspheres. 1996.
- [41] Tamon H, Ishizaka H. Influence of Gelation Temperature and Catalysts on the Mesoporous Structure of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels. *J Colloid Interface Sci* 2000;223:305–7.
- [42] Hwang S-W, Hyun S-H. Capacitance control of carbon aerogel electrodes. *J Non Cryst Solids* 2004;347:238–45.
- [43] Yamamoto T, Yoshida T, Suzuki T, Mukai SR, Tamon H. Dynamic and static light scattering study on the sol-gel transition of resorcinol-formaldehyde aqueous solution. *J Colloid Interface Sci* 2002;245:391–6.
- [44] Gross J, Scherer GW, Alviso CT, Pekala RW. Elastic properties of crosslinked Resorcinol-Formaldehyde gels and aerogels. *J Non Cryst Solids* 1997;211:132–42.

- [45] Job N, Panariello F, Marien J, Crine M, Pirard J-P, Léonard A. Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels. *J Non Cryst Solids* 2006;352:24–34.
- [46] Job N, Panariello F, Crine M, Pirard J-P, Léonard A. Rheological determination of the sol-gel transition during the aqueous synthesis of resorcinol-formaldehyde resins. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2007;293:224–8.
- [47] Wu D, Fu R. Synthesis of organic and carbon aerogels from phenol-furfural by two-step polymerization. *Microporous Mesoporous Mater* 2006;96:115–20.
- [48] Job N, Pirard R, Vertruyen B, Colomer J-F, Marien J, Pirard J-P. Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by cogelation. *J Non Cryst Solids* 2007;353:2333–45.
- [49] Shinoda K, Frigberg S. *Emulsion and Solubilization*. Ney York, US: Wiley; 186AD.
- [50] Lee J, Lee K, Lee H, KIM J. Resorcinol/Formaldehyde Aerogel Fine Powders with Nanopore Structure Prepared by Supercritical CO₂ Drying Techniques. *J Ind Eng Chem* 2002;8:546–51.
- [51] Liu N, Zhang S, Fu R, Dresselhaus M, Dresselhaus G. Carbon aerogel spheres prepared via alcohol supercritical drying. *Carbon N Y* 2006;44:2430–6.
- [52] Long D, Lu F, Zhang R, Qiao W, Zhan L, Liang X, et al. Suspension assisted synthesis of triblock copolymer-templated ordered mesoporous carbon spheres with controlled particle size. *Chem Commun* 2008:2647–9.
- [53] Gentili A. *Surfactantes, coloides y macromoléculas* 2012:709–12.
- [54] Matos I, Fernandes S, Guerreiro L, Barata S, Ramos AM, Vital J, et al. The effect of surfactants on the porosity of carbon xerogels. *Microporous Mesoporous Mater* 2006;92:38–46.
- [55] Zhou J, Ji Y, He J, Zhang C, Zhao G. Enhanced mesoporosity and capacitance property of spherical carbon aerogel prepared by associating Mg(OH)₂ with non-ionic surfactant. *Microporous Mesoporous Mater* 2008;114:424–30.
- [56] Liu N, Shen J, Liu D. Activated high specific surface area carbon aerogels for EDLCs. *Microporous Mesoporous Mater* 2013;167:176–81.
- [57] Li J, Wang X, Huang Q, Gamboa S, Sebastian PJ. Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor. *J Power Sources* 2006;158:784–8.
- [58] Li J, Wang X, Wang Y, Huang Q, Dai C, Gamboa S, et al. Structure and electrochemical properties of carbon aerogels synthesized at ambient temperatures as supercapacitors. *J Non Cryst Solids* 2008;354:19–24.

- [59] Seo M-K, Yang S, Kim I-J, Park S-J. Preparation and electrochemical characteristics of mesoporous carbon spheres for supercapacitors. *Mater Res Bull* 2010;45:10–4.
- [60] Liu N, Zhang S, Fu R, Dresselhaus MS, Dresselhaus G. Carbon aerogel spheres prepared via alcohol supercritical drying. *Carbon N Y* 2006;44:2430–6.
- [61] Mayer, Steven T. (San Leandro, CA), Kong, Fung-ming (Pleasanton, CA), Pekala, Richard W. (Pleasant Hill, CA), Kaschmitter, James L. (Pleasanton C. Organic Aerogels microspheres.pdf. 5908896, 1999.
- [62] Sharma CS, Upadhyay DK, Sharma A. Controlling the morphology of resorcinol-formaldehyde-based carbon xerogels by sol concentration , shearing , and surfactants. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:8030–6.
- [63] Horikawa T, Hayashi J, Muroyama K. Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol–formaldehyde resin. *Carbon N Y* 2004;42:169–75.
- [64] Lee K, Lee H, Lee J, Suh Y, KIM J. Dispersed Condensation Polymerization in Supercritical Fluids. In: Daniels E, Sudol E, El-Aasser M, editors. *Polym. Colloids*, American Chemical Society; 2002, p. 152–67.
- [65] Li W, Chen D, Li Z, Shi Y, Wan Y, Wang G, et al. Nitrogen-containing carbon spheres with very large uniform mesopores: The superior electrode materials for EDLC in organic electrolyte. *Carbon N Y* 2007;45:1757–63.
- [66] Moreno-Castilla C, Dawidziuk MB, Carrasco-Marín F, Morallón E. Electrochemical performance of carbon gels with variable surface chemistry and physics. *Carbon N Y* 2012;50:3324–32.
- [67] Zhang C, Hatzell KB, Boota M, Dyatkin B, Beidaghi M, Long D, et al. Highly porous carbon spheres for electrochemical capacitors and capacitive flowable suspension electrodes. *Carbon N Y* 2014;77:155–64.
- [68] Veselá P, Slovák V. N-doped carbon xerogels prepared by ammonia assisted pyrolysis: Surface characterisation, thermal properties and adsorption ability for heavy metal ions. *J Anal Appl Pyrolysis* 2014.
- [69] Calvo EG, Arenillas A, Menéndez JA, González M, Viera JC. Propiedades, ventajas e inconvenientes de los materiales utilizados en supercondensadores. 8 Oct 2009 2009.
- [70] Pekala RW, Farmer JC, Alviso CT, Tran TD, Mayer ST, Miller JM, et al. Carbon aerogels for electrochemical applications. *J Non Cryst Solids* 1998;225:74–80.
- [71] Even WR, Crocker RW, Hunter MC, Yang NC, Headley TJ. Surface and near-surface structure in carbon microcellular materials produced from organic aerogels and xerogels. *J Non Cryst Solids* 1995;186:191–9.

- [72] Blacher S, Olivera-fuentes CG, Arenillas A, Pirard J, Job N. A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides 2010;8.
- [73] Gómez García C. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y MECÁNICA DE POLIBUTILENTEREFTALATO (PBT) REFORZADO CON FIBRA DE VIDRIO. Universidad Politécnica de Cartagena, 2012.
- [74] Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. TEC-Microscopia Electronica de Barrido.pdf 2014:1.
- [75] Gil a., Grange P. Application of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations in the characterization of microporous solids. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp 1996;113:39–50.
- [76] Martín Martínez JM. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Alicante: Universidad de Alicante; 1990.
- [77] Nguyen C, Do D. The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. Carbon N Y 2001;39:1327–36.
- [78] Dawidziuk MB. COMPORTAMIENTO DE GELES DE CARBÓN CON DIFERENTE FÍSICA Y QUÍMICA SUPERFICIAL COMO ELECTRODOS DE SUPERCONDENSADORES Y SOPORTES DE CATALIZADORES DE Pt. Universidad de Granada, 2012.
- [79] Jiménez DF. AEROGEL MONOLÍTICOS DE CARBÓN COMO ADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (BTX). Universidad de Granada, 2006.
- [80] Durán-Valle CJ. Techniques Employed in the Physicochemical Characterization of Activated Carbons. In: Montoya VH, Petriciolet AB, editors. Lignocellul. Precursors Used Synth. Act. Carbon - Charact. Tech. Appl. Wastewater Treat., Intech; 2012, p. 100.
- [81] CEDEX. La picnometría de Helio. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental 2007:8–10.
- [82] Zapata-Benabith Z, Carrasco-Marín F, Moreno-Castilla C. Preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitance of KOH-activated carbon aerogels and their O- and N-doped derivatives. J Power Sources 2012;219:80–8.
- [83] Bleda Martínez MJ. Almacenamiento de energía eléctrica en materiales carbonosos y materiales compuestos carbón/polímero conductor: Supercondensadores y almacenamiento electroquímico de hidrógeno. Universidad de Alicante, 2008.
- [84] Chang Y-M, Wu C-Y, Wu P-W. Synthesis of large surface area carbon xerogels for electrochemical double layer capacitors. J Power Sources 2013;223:147–54.

- [85] Liu N, Shen J, Liu D. Activated high specific surface area carbon aerogels for EDLCs. *Microporous Mesoporous Mater* 2013;167:176–81.
- [86] Díaz Alonso I. Efecto de la proporción de metanol en disoluciones de formaldehído sobre la porosidad de xerogeles de carbono R/F ". Universidad de Oviedo, 2014.
- [87] Zapata-Benabith Z, Carrasco-Marín F, de Vicente J, Moreno-Castilla C. Carbon xerogel microspheres and monoliths from resorcinol-formaldehyde mixtures with varying dilution ratios: preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitances. *Langmuir* 2013;29:6166–73.
- [88] Ltd CE. Span and Tween 2010:6.
- [89] ICI Americas Inc. The HLB SYSTEM 1976:22.
- [90] Horikawa T, Hayashi J, Muroyama K. Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol–formaldehyde resin. *Carbon N Y* 2004;42:169–75.
- [91] Alviso CT, Pekala RW, Gross J, Lu X, Caps R, Fricke J. Resorcinol-Formaldehyde and Carbon Aerogel Microspheres. *MRS Proc* 2011;431:521.
- [92] Pekala RW, Farmer JC, Alviso CT, Tran TD, Mayer ST, Miller JM, et al. Carbon aerogels for electrochemical applications. *J Non Cryst Solids* 1998;225:74–80.
- [93] Frackowiak E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon N Y* 2001;39:937–50.
- [94] Wang X, Wang X, Liu L, Bai L, An H, Zheng L, et al. Preparation and characterization of carbon aerogel microspheres by an inverse emulsion polymerization. *J Non Cryst Solids* 2011;357:793–7.
- [95] Moreno-Castilla C, Dawidziuk MB, Carrasco-Marín F, Morallón E. Electrochemical performance of carbon gels with variable surface chemistry and physics. *Carbon N Y* 2012;50:3324–32.
- [96] Li W, Chen D, Li Z, Shi Y, Wan Y, Wang G, et al. Nitrogen-containing carbon spheres with very large uniform mesopores: The superior electrode materials for EDLC in organic electrolyte. *Carbon N Y* 2007;45:1757–63.
- [97] Zhou J, Ji Y, He J, Zhang C, Zhao G. Enhanced mesoporosity and capacitance property of spherical carbon aerogel prepared by associating Mg(OH)₂ with non-ionic surfactant. *Microporous Mesoporous Mater* 2008;114:424–30.
- [98] Frackowiak E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon N Y* 2001;39:937–50.

ANEXOS

I. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS

A continuación se ilustran las distribuciones de diámetro promedio para cada muestra a las velocidades de agitación trabajadas.

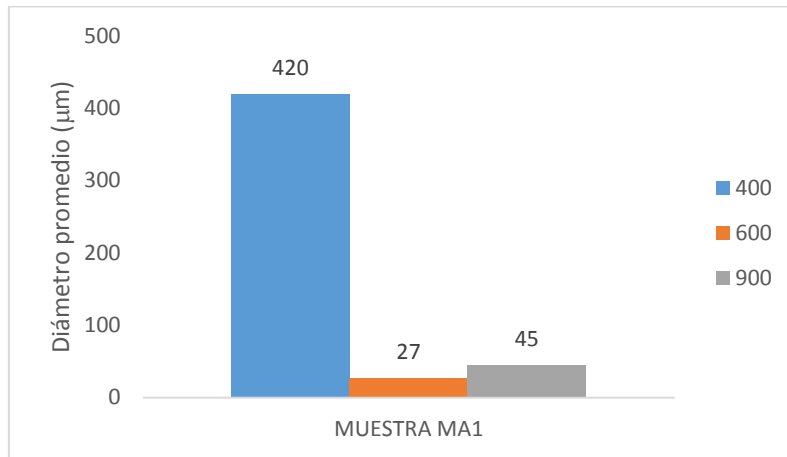


Figura 22. Distribución diámetro promedio muestra MA1.

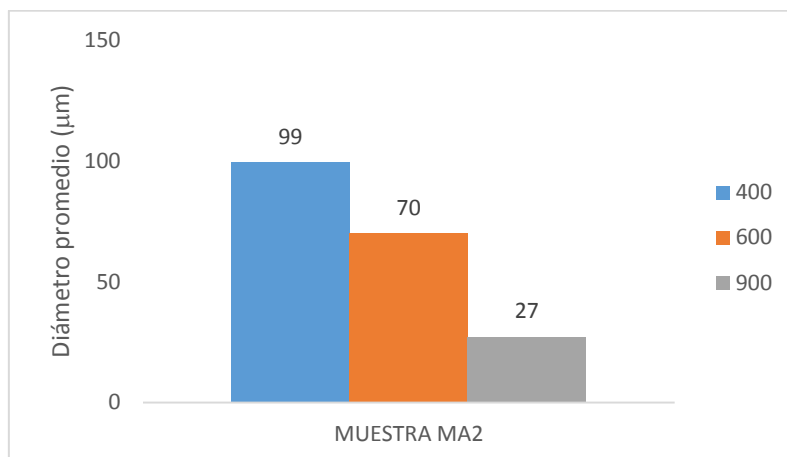


Figura 23. Distribución diámetro promedio muestra MA2.

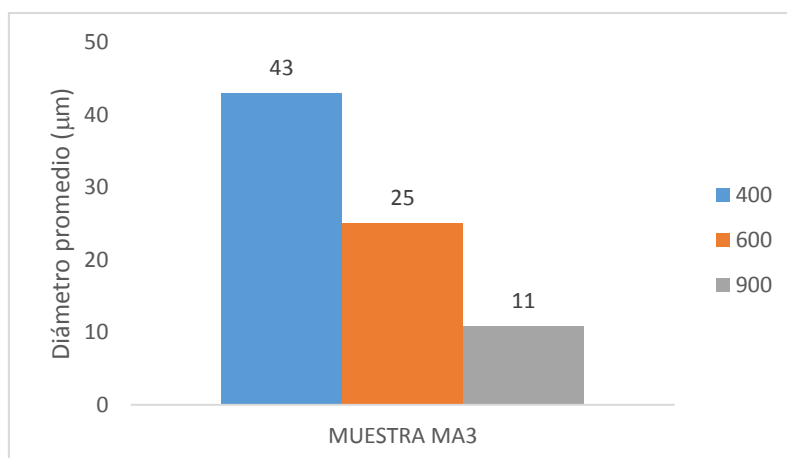


Figura 24. Distribución diámetro promedio muestra MA3.

II. FOTOGRAFÍAS SEM

A continuación se muestran las figuras correspondientes a la caracterización morfológica por análisis de microscopía electrónica de barrido SEM de las muestras MA1, MA2 y MA3 a las velocidades de agitación de 400, 600 y 900 rpm realizadas.

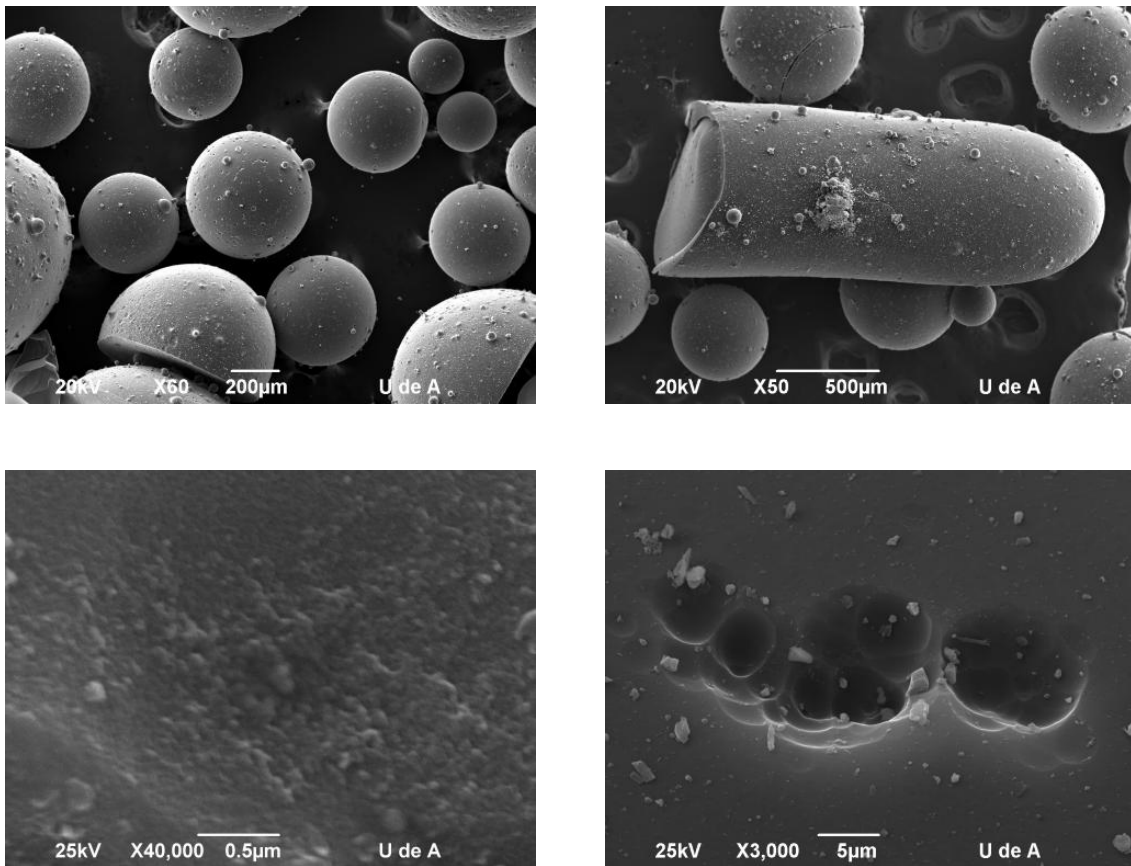


Figura 25. Muestra MA1 a 400 rpm.

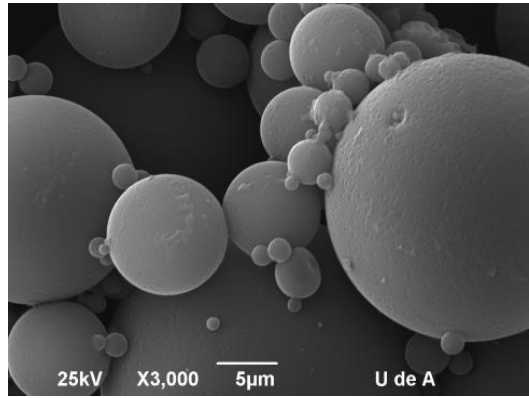
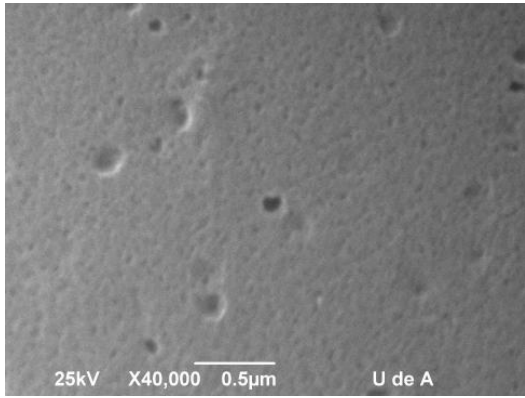
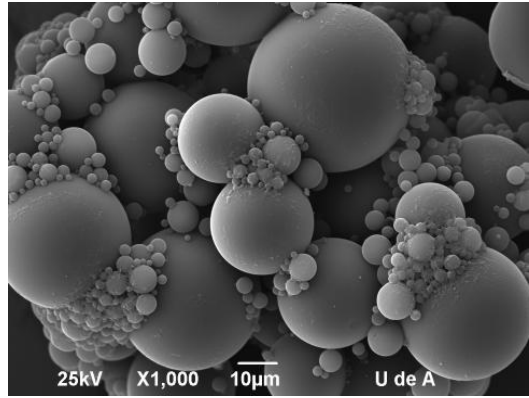
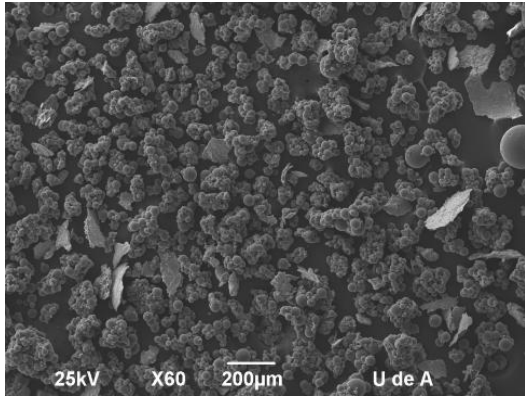


Figura 26. Muestra MA1 a 600 rpm.

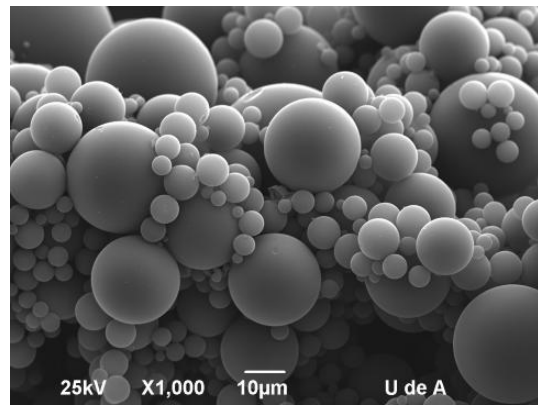
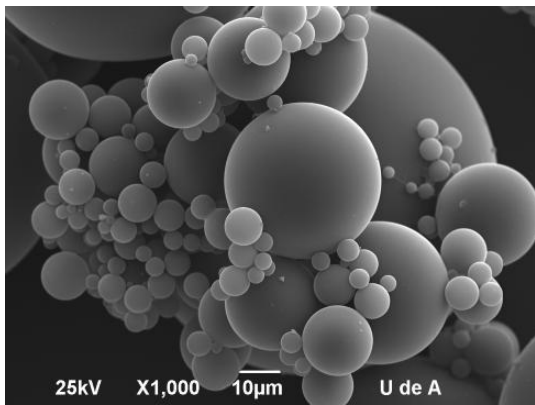
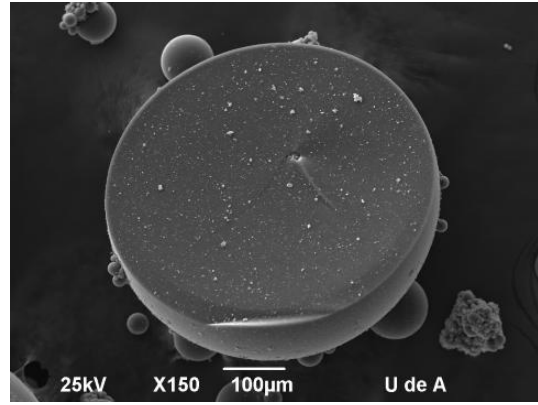
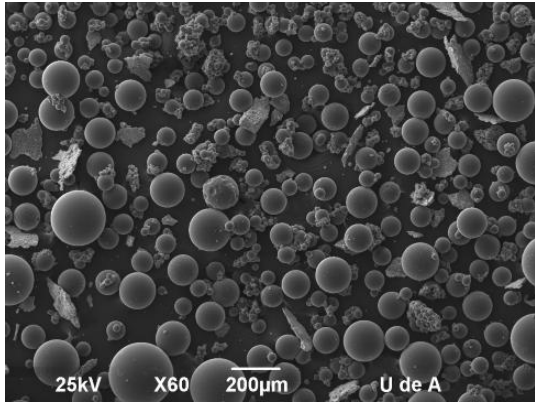


Figura 27. Muestra MA1 a 900 rpm.

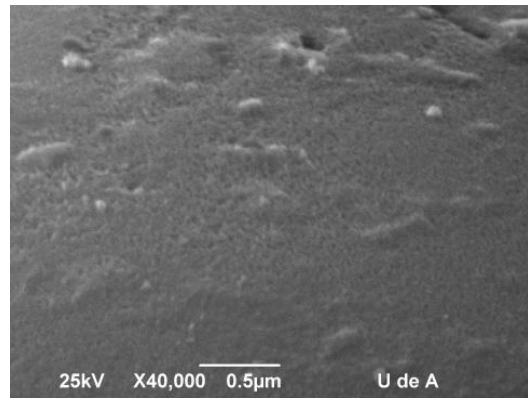
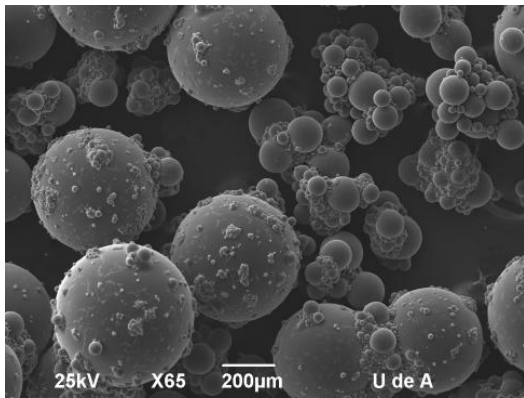
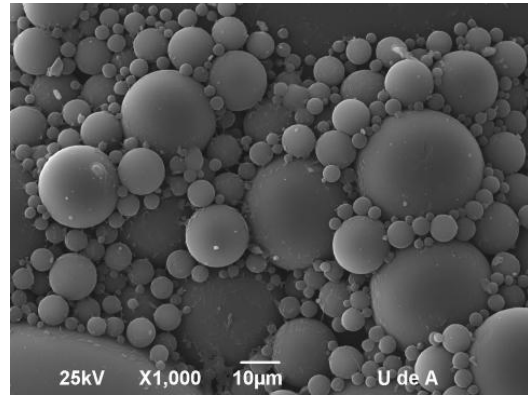
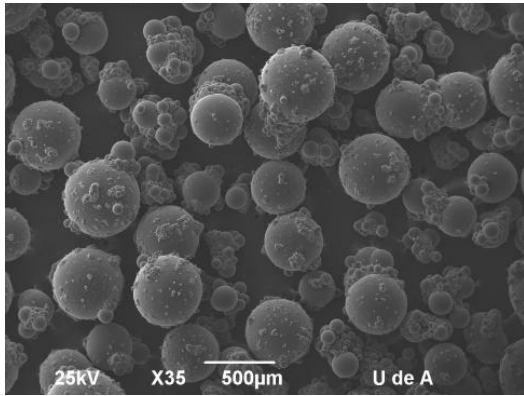


Figura 28. Muestra MA2 a 400 rpm.

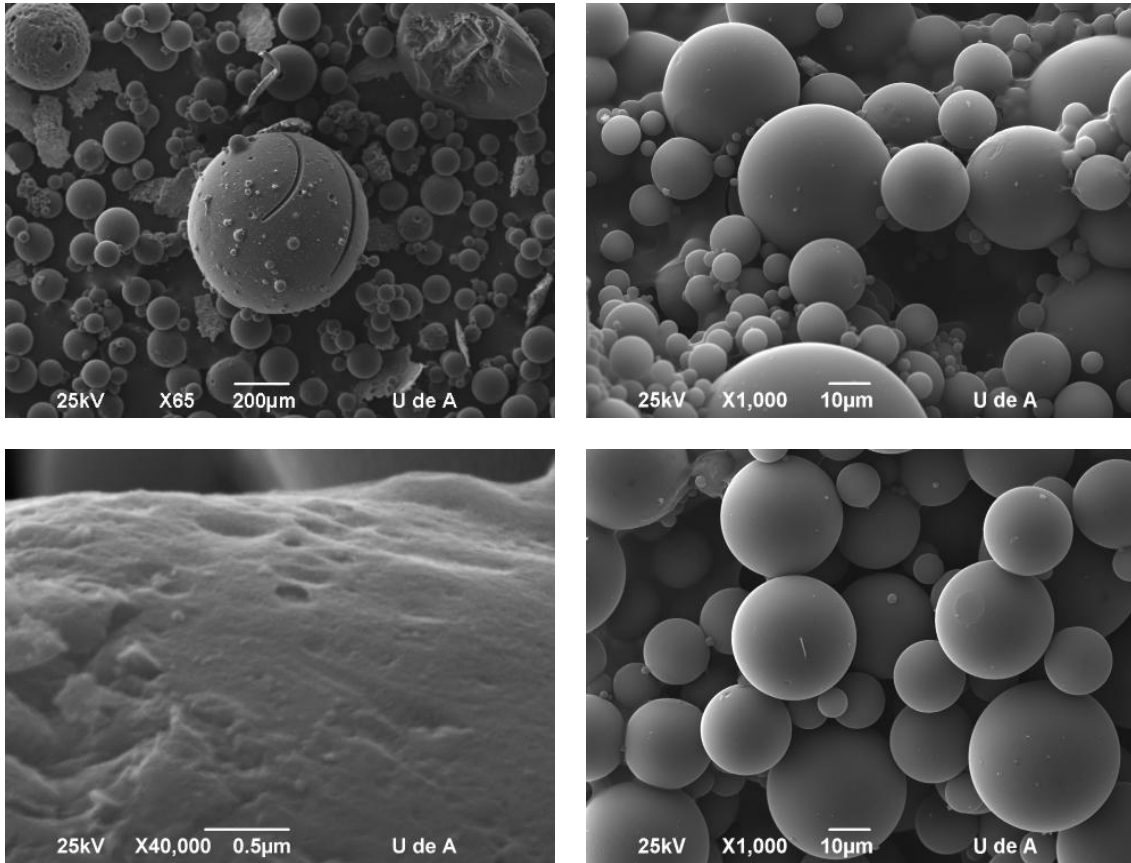


Figura 29. Muestra MA2 a 600 rpm.

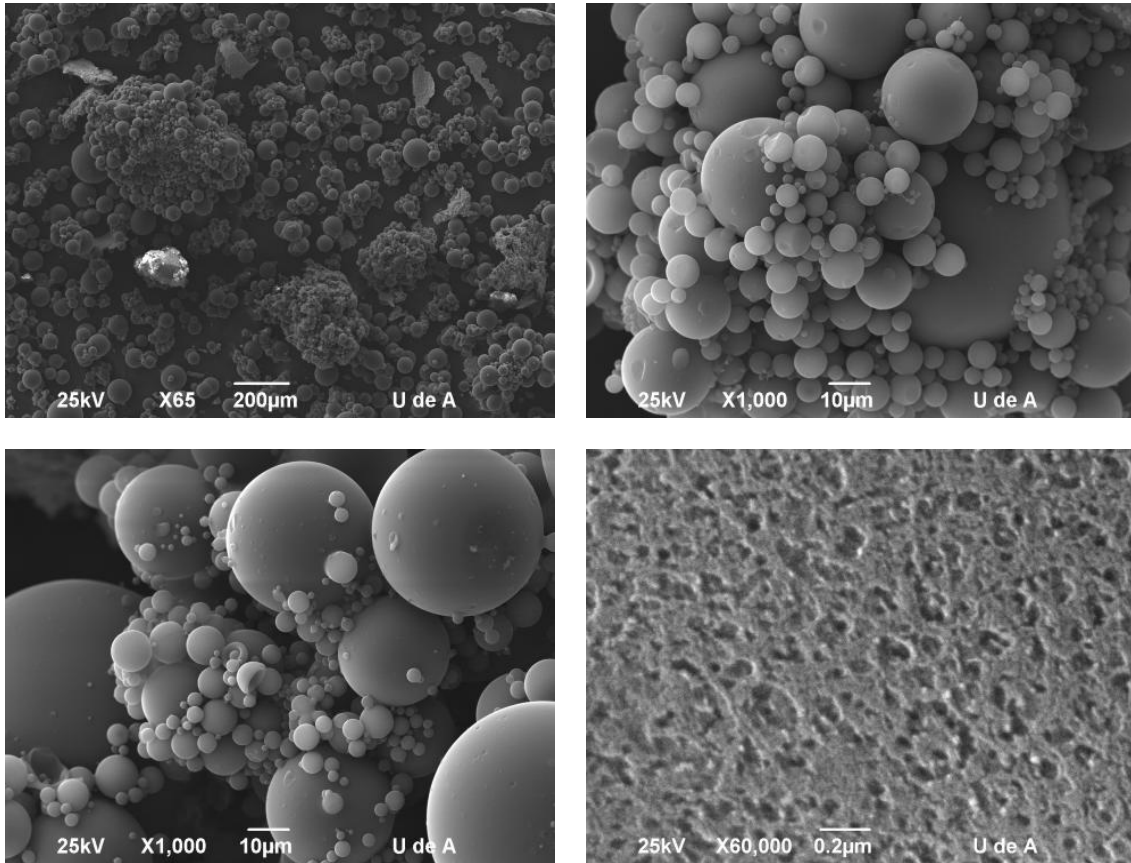


Figura 30. Muestra MA2 a 900 rpm.

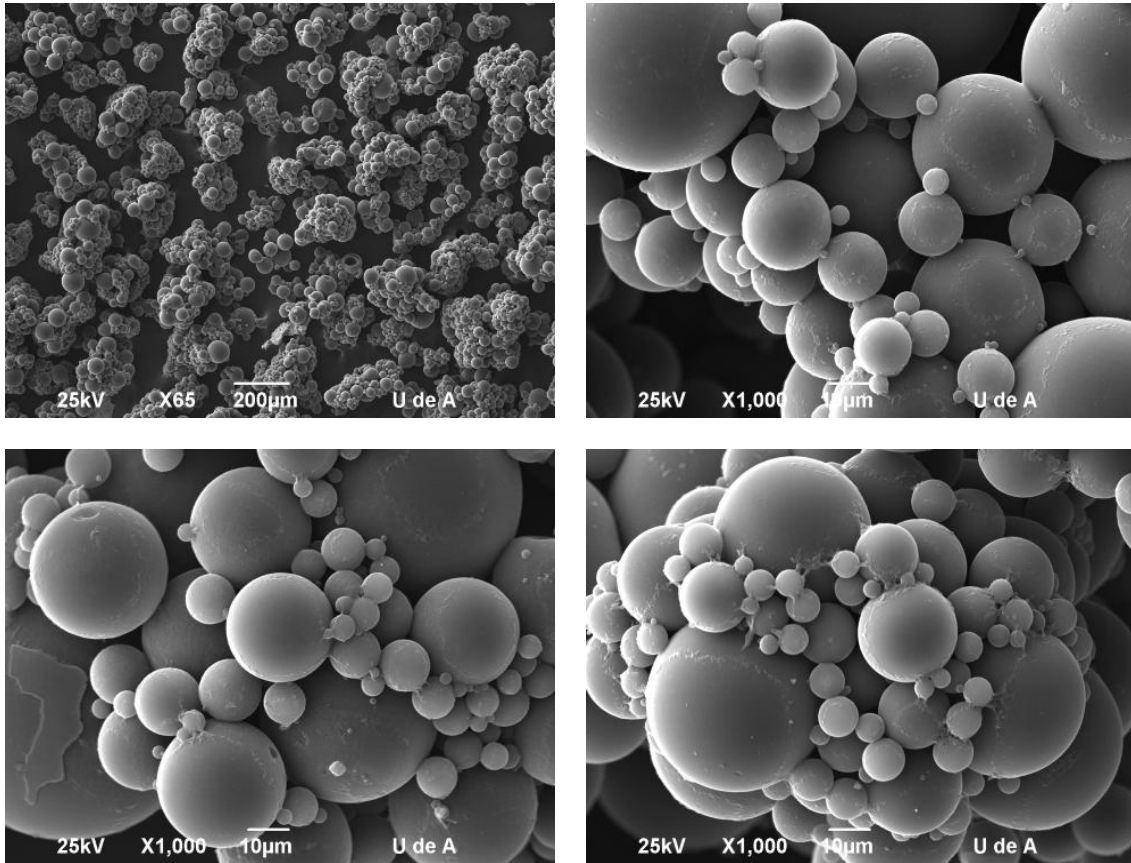


Figura 31. Muestra MA3 a 400 rpm.

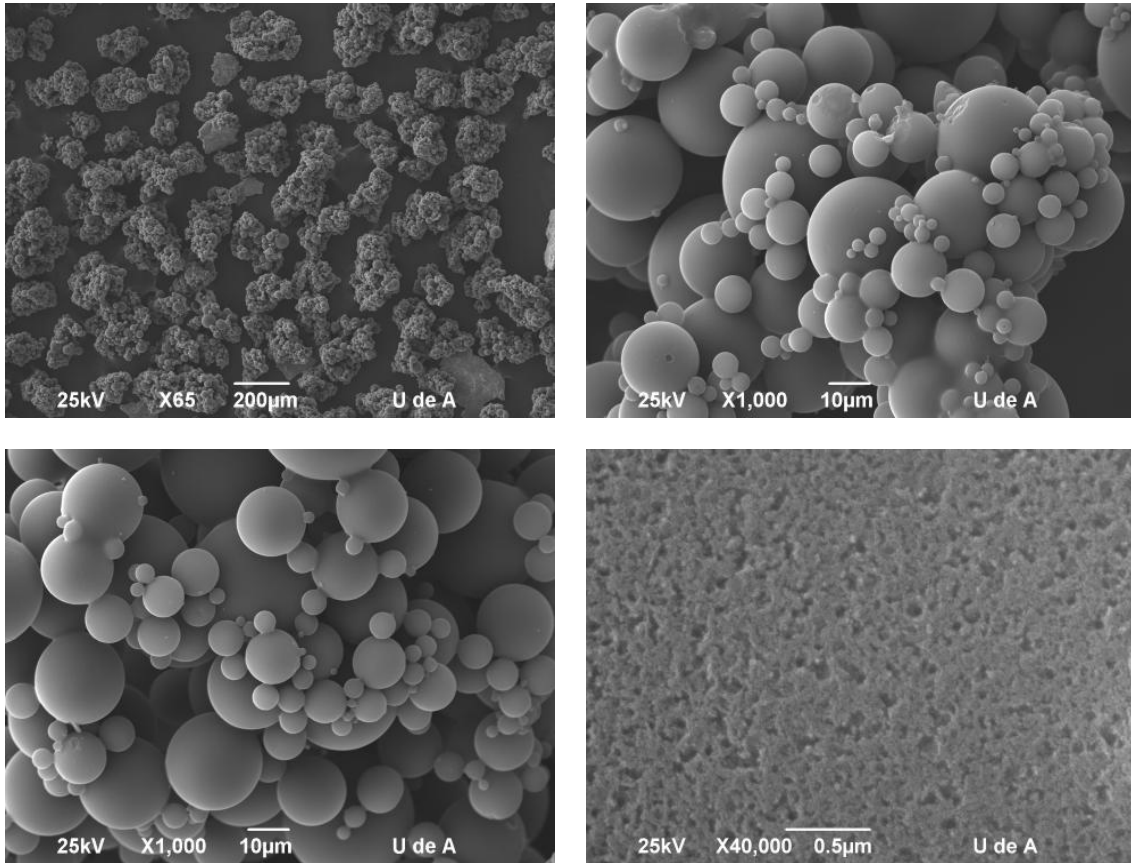


Figura 32. Muestra MA3 a 600 rpm.

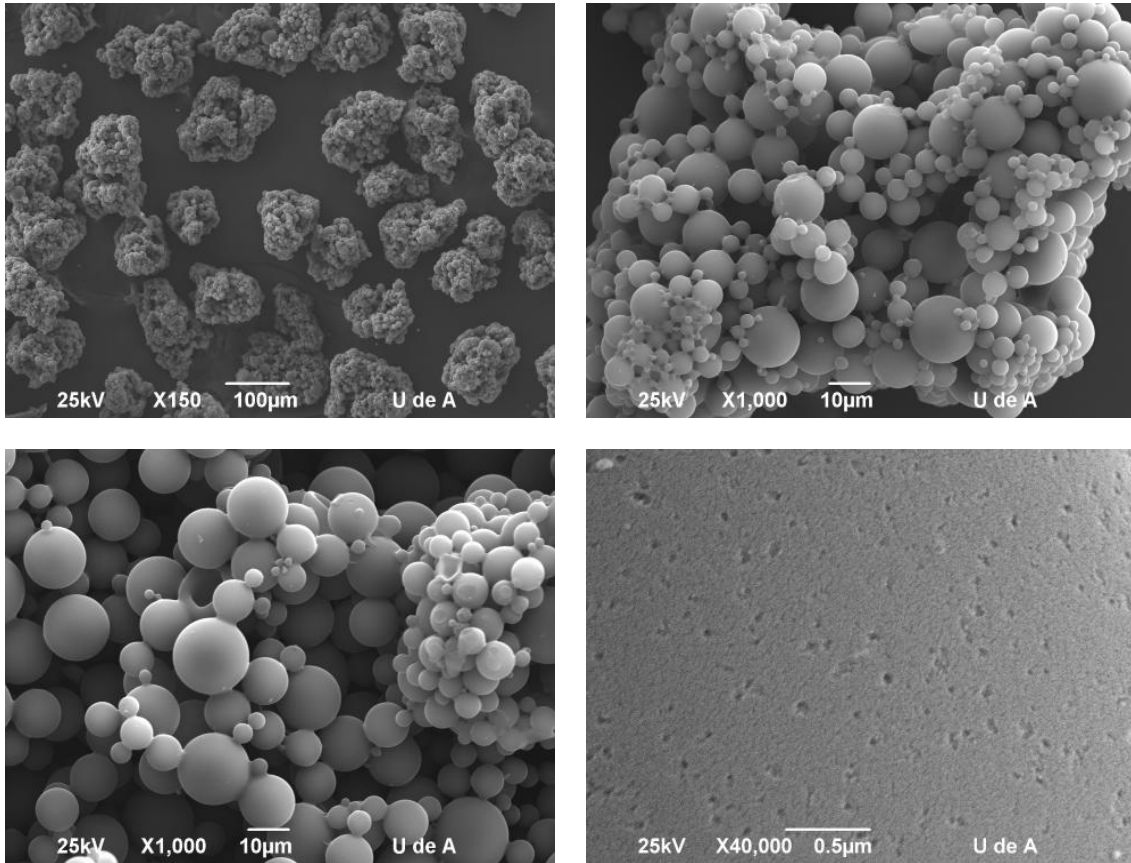


Figura 33. Muestra MA3 a 900 rpm.

III. ARTÍCULO

SYNTHESIS OF CARBON ELECTRODES XEROGELS AS MICROSPHERES FOR ENERGY STORAGE

(SÍNTESIS DE XEROGELES DE CARBONO EN FORMA DE MICROESFERAS PARA EL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA)

MATEO ACOSTA, ALEJANDRO MARÍN, ZULAMITA ZAPATA,

RESUMEN: Mediante la reacción de policondensación de Resorcinol (R) – Formaldehído (F) con carbonato de potasio como catalizador por emulsión inversa, se prepararon xerogeles de carbono en forma de microesferas para la fabricación de electrodos para condensadores de doble capa electroquímica. La síntesis está compuesta por tres etapas: la primera obtención de las microesferas mediante emulsión por polimerización inversa, obtención de los xerogeles de carbono y caracterización morfológica y físico-química. Finalmente los materiales con mejores características porosas y superficiales serán caracterizados electroquímicamente para la evaluación de su capacidad de almacenamiento de energía. En este trabajo se describe la síntesis para la preparación de microesferas de xerogeles carbono y un avance de la caracterización morfológica e las muestras preparadas.

PALABRAS CLAVE: Almacenamiento de energía, microesferas de carbono, Xerogeles de carbono.

1. INTRODUCCIÓN

En la sociedad moderna los países del tercer mundo reportan consumos más bajos de energía con respecto a los países más ricos, dicho consumo se asocia al bienestar, a la salud y esperanza de vida del ser humano, como al nivel de desarrollo de los sectores de la economía de las naciones. Con el aumento del número de habitantes el consumo de energía en el mundo se incrementará un 53% entre 2008 y 2035 pasando de 505 cuatrillones de BTU en 2008 a 770 cuatrillones de BTU consumidos en 2035 [1], con lo que se prevé que el consumo de petróleo y otros combustibles líquidos tengan un aumento de 85,7 millones de barriles por día en 2008 a 112,2 millones de barriles por día en 2035 y el gas natural pase de 110.700 mil millones de pies cúbicos en 2008 a 168,7 billones de pies cúbicos en 2035 [1], con lo que el precio de estas fuentes de energía no renovables seguirán en aumento [2].

Según el informe de International Energy Outlook 2011 [1] los sistemas impulsados mediante combustibles fósiles generan emisiones de dióxido de carbono que pasarán

de 30,2 millones de toneladas métricas reportadas en 2008 hasta 35,2 mil millones de toneladas métricas en 2020. Dichas emisiones atribuyen en gran parte al aumento demográfico de la población; adicionalmente este gas es el principal responsable de los gases de efecto invernadero y contribuyen al calentamiento global [3,4].

El creciente consumo de energía por fuentes fósiles y la necesidad de generar la energía eléctrica en el mismo momento en que se produce su demanda hace que el funcionamiento de los sistemas eléctricos sea complejo, esto es debido a la gran dificultad que actualmente existe para su almacenamiento. Uno de los principales inconvenientes que presentan las energías renovables (eólica, solar y mareomotriz) es que su producción fluctúa con las condiciones climatológicas [5].

Actualmente existen varios dispositivos para el almacenamiento y generación de energía, tales como las baterías convencionales o de litio, celdas de combustible o supercondensadores. Éstos se diferencian en sus propiedades como el tipo de energía primaria que almacenan, los

rangos de energía y potencia que abarcan, su ciclo de vida y el sector de aplicación. Cada tecnología posee una eficiencia global y un costo de producción que los hace versátiles en un sector específico creando competitividad en el mercado [6]. Los supercondensadores son considerados como sistemas idóneos para el almacenamiento de energía ya que tienen mayor potencia que las baterías, soportan cientos de miles de ciclos de carga y descarga, no requieren mantenimiento, y poseen tiempos de respuesta más rápidos que las baterías convencionales [7], lo que les permite integrarse a diversos equipos brindándoles mayor autonomía, un mejor aprovechamiento de la energía y reduciendo las emisiones de dióxido de carbono al ambiente.

Para el almacenamiento de energía los xerogeles de carbono se han vuelto una alternativa para los supercondensadores o supercapacitores de doble debido a su alta área superficial, donde se destacan los aerogeles de carbono en forma de monolitos, esferas o en películas delgadas [8,9]; siendo las microesferas de carbono una de las más estudiadas en su síntesis para dicha aplicación [10,11].

En este proyecto se propone preparar materiales de carbono a partir de la polimerización de resorcinol y formaldehído por emulsión inversa en forma de microesferas, con el propósito de evaluar su desempeño electroquímico como electrodos de supercondensadores. Estas estructuras esféricas se caracterizan por tener carácter grafitico, muy baja porosidad, superficie específica moderada y una gran actividad química superficial directamente asociada a su estructura. En las microesferas de carbono, las láminas de grafeno que componen su estructura están normalmente abiertas, dejando multitud de huecos en los extremos abiertos, lo que las hace especialmente atractivas para su uso en adsorción, catálisis y almacenamiento de energía [12,13].

En este trabajo se evaluará diferentes variables como concentración de gel, velocidad de agitación y temperatura de polimerización que permitan producir partículas microesféricas de forma homogénea, tamaño controlado y estructura porosa adecuada en tamaño, distribución e interconectividad, así como con una química superficial apropiadas para favorecer la formación de la doble capa eléctrica.

2. METODOLOGÍA

2.1. Determinación del punto de gelación

El punto de gelación será determinado cualitativamente [13] con el fin de conocer el tiempo en el que la disolución preparada pierde sus propiedades viscoelásticas y se convierte en un sólido. El tiempo de gelificación permitirá estimar el tiempo máximo para preparar la emulsión. Se prepararán 3 tipos de muestras o soluciones sol-gel con Carbonato de Potasio (K_2CO_3) utilizando agua como disolvente a una relación molar R/F constante y a diferentes relaciones molares R/C y R/W a una temperatura de reacción de 50°C; estas relaciones se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Relaciones molares sol gel para la preparación de muestras MA1, MA2 y MA3.

Relación molar	MA 1	MA 2	MA 3
R/F	0,5	0,5	0,5
R/C	800	600	600
R/W	0,132	0,132	0,0767

2.2. Preparación de microesferas

Las microesferas de xerogeles de carbono serán sintetizadas mediante polimerización por emulsión inversa para formar una suspensión empleando un surfactante no iónico y ciclohexano como solvente.

Cada muestra se llevó hasta su punto de gelificación a una temperatura de 50 °C, posteriormente se preparó una solución con 10%

de gel 2,5% de surfactante y 87,5% de solvente y se sometió a velocidades de agitación de 400, 600 y 900 rpm a una temperatura constante de 50 °C durante el tiempo de gelación determinado para cada tipo de muestra.

Al momento de preparar la solución para la reacción de policondensación, el 10% de gel se adiciona a la mezcla de solvente y surfactante cuando su viscosidad empieza a aumentar aproximadamente al 50% del tiempo total de gelificación de los resultados que arrojen los análisis cualitativos, adicionándolo en forma de hilo a la solución para facilitar una mezcla homogénea.

El proceso se lleva a cabo en un balón de 3 bocas a temperatura constante de 50 °C acoplado a un condensador, a un sistema de agitación con un impeler tipo turbina helicoidal de 4 aspas y un punto de muestreo y registro de temperatura.

La separación de las suspensiones se realizará mediante un proceso de filtración a vacío y posteriormente serán puestas en contacto con etanol durante 5 días con el fin de desplazar el solvente remanente en las microesferas; consecutivamente el proceso de secado será 1 día a temperatura ambiente y luego pasarán a una estufa a vacío a una presión de -0,2 bar y temperatura constante de 60 °C.

Las variables de temperatura, velocidad de agitación y relación R/C se tomaron en cuenta a los resultados obtenidos según la literatura, mientras mayor sea la temperatura de reacción menor será el tiempo de gelación, y mientras mayor sea la relación R/C mayor será el tiempo de gelación [13], esperando que para velocidades altas de agitación se formen un número mayor de microesferas favorecido al crear un medio disperso y mayor turbulencia.

2.3. Carbonización

Las microesferas de carbono orgánicas secas serán carbonizadas en un horno tubular vertical a una temperatura constante (800-900 °C) y bajo un flujo constante de nitrógeno.

2.4. Caracterización morfológica

La caracterización textural de las microesferas de xerogeles de carbono se realizará mediante: adsorción de gases N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C, densidad real, espectroscopia infrarroja (FT-IR) y microscopía electrónica de barrido (SEM) que es una técnica que utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen, donde un filamento genera un haz de electrones que ilumina la muestra con un recubrimiento de oro y con diferentes detectores se recogen los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la muestra, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes [14].

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS PRELIMINARES

El tiempo de gelación fue determinado a partir de un análisis cualitativo en el cual se llevó a cabo la policondensación R/F a tres diferentes concentraciones y se midió el tiempo en que la muestra dejará de fluir, resultando un tiempo de gelificación promedio de 5 horas, para corroborar el ensayo se realizó un análisis mecánico diferencial (DMA) para determinar el ángulo de fase delta (δ) entre tensión y deformación de la muestra se observa en la Figura 1.

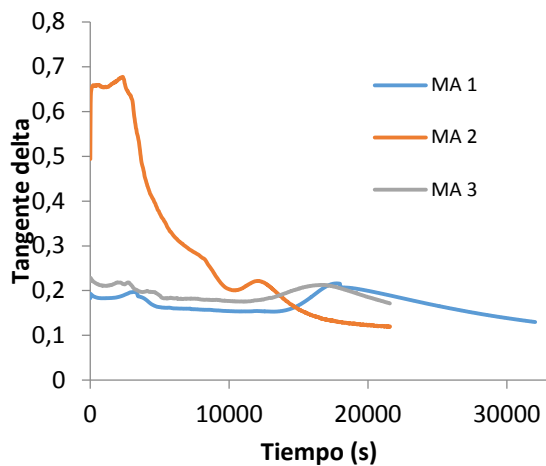


Fig 1. Resultados tiempo de gelificación según método DMA para el ángulo delta δ .

Cualitativamente mediante medición visual las muestras MA1, MA2 y MA3 arrojaron tiempos de gelificación de 13080 s, 10680 s y 12000 s respectivamente, en comparación con los valores arrojados por el DMA que fueron de 18000 s, 12150 s y 16297 s respectivamente, verificándose que a una cantidad mayor de catalizador menor tiempo de gelación y pudiendo observar que para las muestras MA2 y MA3 teniendo ésta última mayor cantidad de agua requiere un mayor tiempo de gelación.

Determinado el tiempo de gelificación se procede con la preparación de las microesferas, en este proceso se seleccionaron dos surfactantes no iónicos, TWEEN 80 y SPAN 80, para evaluar la capacidad de dispersar la emulsión sol gel en el solvente. Al utilizar TWEEN 80 se observó que la emulsión formaba un agregado sólido y no favoreció la dispersión de éste y por consiguiente la no formación de microesferas. Sin embargo al utilizar SPAN 80 se observó una dispersión uniforme de la emulsión en pequeñas gotas en la disolución con lo que se obtuvo hidrogeles de microesferas de carbono.

Obtenidos los hidrogeles de carbono se carbonizaron en un reactor de lecho fijo y se evaluó su morfología mediante la técnica SEM (SEM) mostrado en la Fig 2, observando las diferencias superficiales a partir de las

condiciones de operación (velocidad de agitación) y preparación (contenido de agua).

Observándose desde la fig. 2 que a mayor velocidad de agitación se forman un número mayor de microesferas comparando la imagen (1) con la (2) correspondientes a las muestras MA1 y MA2 a 400 rpm y 600 rpm respectivamente; adicionalmente se observa la influencia del contenido de agua en la preparación comparando las muestras MA1 y MA3 correspondientes a las imágenes (1) y (3) respectivamente de la Fig. 2, formando aglomeraciones o grupo de microesferas. De igual manera se puede divisar la porosidad expuesta en la superficie de las microesferas.

Cabe anotar que los resultados mostrados por el SEM de la Fig. 2 son de las muestras carbonizadas.

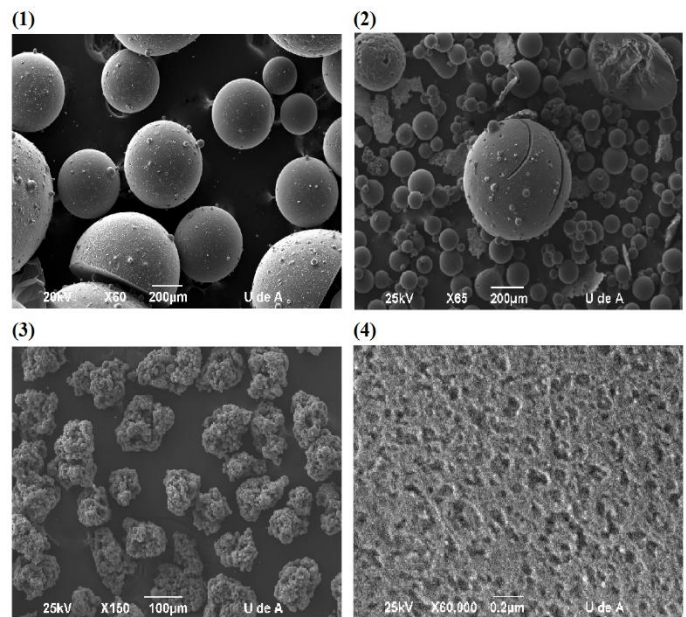


Fig 2. Resultados SEM para (1) MA1 a 400 rpm, (2) MA2 a 600 rpm, (3) MA3 a 900 rpm y (4) Superficie porosa MA2 a 900 rpm.

Este análisis evidenció como las diferentes condiciones de reacción afectan el tamaño, la morfología y la distribución de los xerogeles de carbono obtenidos.

A los xerogeles obtenidos adicionalmente se le realizaron pruebas FT-IR y medición del área superficial.

4. CONCLUSIONES

Mediante la técnica utilizada se lograron obtener xerogeles de microsferas de carbono, sin embargo el proceso aún está en desarrollo por lo tanto no se han obtenido conclusiones definitivas.

Referencias

- [1] Gruenspecht H. International Energy Outlook 2011. US Energy Inf Adm 2011:27.
- [2] Alsina SB, Castells XE. Energía, agua, medioambiente, territorialidad y sostenibilidad. Diaz Santos 2011:25.
- [3] Caro R. La cooperación e integración energética en América Latina y el Caribe 2010:62–7.
- [4] Arribas JR. Motores de tracción para vehículos eléctricos. Madrid: 2011.
- [5] Ministerio de Agricultura Alimentación y Medio Ambiente. 5 OBJETIVOS DEL PLAN HASTA EL AÑO 2020 2011:370.
- [6] Herrera Vargas R. Alternativas en el almacenamiento de energía 2009.
- [7] Supercondensadores. Crean supercondensadores de grafeno de manera barata que permitirán construir baterías que se carguen en segundos 2013.
- [8] Pekala RW, Farmer JC, Alviso CT, Tran TD, Mayer ST, Miller JM, et al. Carbon aerogels for electrochemical applications. J Non Cryst Solids 1998;225:74–80.
- [9] Saliger R, Fischer U, Herta C, Fricke J. High surface area carbon aerogels for supercapacitors. J Non Cryst Solids 1998;225:81–5.
- [10] Alviso CT, Pekala RW, Gross J, Lu X, Caps R, Fricke J. Resorcinol-Formaldehyde and Carbon Aerogel Microspheres. MRS Proc 2011;431:521.
- [11] Zapata-Benabith Z, Carrasco-Marín F, Moreno-Castilla C. Preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitance of KOH-activated carbon aerogels and their O- and N-doped derivatives. J Power Sources 2012;219:80–8.
- [12] Alviso C, Pekela R, Gross J, Lu X, Caps R, Fricke J. Resorcinol-formaldehyde and carbon aerogel microspheres. 1996.
- [13] Job N, Panariello F, Crine M, Pirard J-P, Léonard A. Rheological determination of the sol–gel transition during the aqueous synthesis of resorcinol-formaldehyde resins. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp 2007;293:224–8.
- [14] Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. TEC-Microscopia Electronica de Barrido.pdf 2014:1.

