

## Síntesis de aerogeles de carbono dopados con materiales grafénicos para aplicaciones electroquímicas

M. González-Barriuso<sup>1,2\*</sup>, M. Sánchez-Suarez<sup>1</sup>, N. Rey-Raap<sup>1</sup>, I. Cameán<sup>1</sup>, A.B. García<sup>1</sup>, A. Arenillas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC). Grupo de Investigación de Materiales para Energía, Medio Ambiente y Catálisis (MATENERCAT). C/ Francisco Pintado Fe, 26, 33011, Oviedo. España.

<sup>2</sup>Universidad de Cantabria. Escuela de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos. Grupo de Química Inorgánica. C/ Avenida de los Castros s.n. 39005, Santander, España.

marina.gonzalez@unican.es

Palabras clave: aerogeles de carbono, grafeno, conductividad eléctrica, porosidad.

### Introducción

Los materiales carbonosos utilizados en la mayoría de aplicaciones electroquímicas requieren una alta superficie específica, una distribución de tamaños de poro adecuada y una alta conductividad eléctrica que asegure un transporte de electrones rápido. Estas propiedades, alta porosidad y conductividad eléctrica, son antagónicas ya que la conductividad eléctrica requiere de estructuras ordenadas y cristalinas, lo que implica estructuras de baja o nula porosidad. Por lo tanto, preparar materiales que combinen ambas propiedades es un reto clave en este campo.

El desarrollo de geles de carbono dopados con materiales grafénicos es una posible solución, ya que durante su síntesis se controla la estructura, la morfología y las propiedades eléctricas [1].

Los geles de carbono son materiales porosos compuestos por nódulos poliméricos de naturaleza carbonosa interconectados entre sí. La síntesis de estos materiales se basa en la metodología sol-gel, la cual permite controlar las propiedades fisicoquímicas finales variando la composición de la mezcla precursora, y pudiéndose incluso añadir heteroátomos o nanoestructuras para incorporarlas a la red polimérica del gel [2].

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la modificación de las variables que controlan el proceso de síntesis de aerogeles de carbono dopados con grafeno obtenidos mediante la adición de óxido de grafeno a una mezcla de resorcinol y formaldehído en su estructura. El control de estas variables permite diseñar y producir estos aerogeles con propiedades químicas y porosas modulables a la vez que una alta conductividad eléctrica.

### Experimental

La preparación de la disolución precursora se ha llevado a cabo utilizando los siguientes reactivos: disolución de óxido de grafeno de 5mg/ml (ApplyNano solutions S.L.), disolución de formaldehído al 37% (Sigma-Aldrich) y resorcinol (Sumitomo Chemical). Las etapas sol-gel y curado se han llevado a cabo en estufa a 85°C, mientras que la etapa de secado se ha llevado a cabo por sublimación en un liofilizador HyperCOOL HC3110. Se han preparado diferentes mezclas precursoras variando el grado de dilución y el pH. Por otro lado, se ha incorporado níquel en estas estructuras mediante la adición, durante la síntesis, de distintos precursores: acetato de níquel (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>NiO<sub>4</sub>), cloruro de níquel (II) (NiCl<sub>2</sub>) y nitrato de níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Los materiales obtenidos se caracterizaron atendiendo a su porosidad y conductividad eléctrica. La caracterización porosa se ha realizado combinando medidas de densidad de envoltura en GeoPyc 1365, densidad de He en AccuPyc II 1345 e isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a -196°C en TriStar II, todos de la casa Micromeritics. Las isotermas de N<sub>2</sub> han sido tratadas utilizando los programas SAIEUS y Microactive. Previamente a esta caracterización, todos los materiales fueron desgasificados a 120°C. Las medidas de conductividad eléctrica se realizaron mediante el método de cuatro puntas.

### Resultado y discusión

En la tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización de los materiales preparados atendiendo a su porosidad y conductividad eléctrica. Estos materiales son los aerogeles carbonizados (CA): CA-D20 y CA-D50, que se diferencian en el grado de dilución (20 o 50), y los aerogeles con níquel CA-Ni-pH5 y CA-Ni-pH2. La síntesis de estos dos últimos materiales se ha realizado análogamente a CA-D20 pero añadiendo Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o NiCl<sub>2</sub> en la disolución precursora, respectivamente. Además, estos aerogeles con níquel están catalizados a pHs 5 y 2, tal y como indica su nomenclatura.

El incremento de la dilución provoca un considerable incremento del volumen de poros y la conductividad eléctrica, mientras que la densidad de envoltura del aerogel disminuye. La adición de níquel aumenta significativamente la conductividad eléctrica del aerogel, al mismo tiempo que se mantienen las propiedades porosas. Por último, no se observan diferencias significativas entre los dos aerogeles dopados con níquel en lo que respecta a la microporosidad y la conductividad eléctrica.

Tabla 1. Porosidad y conductividad eléctrica de los aerogeles de carbono

Material	Densidad He g cm <sup>-3</sup>	Densidad envoltura g cm <sup>-3</sup>	V <sub>poros</sub> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Porosidad %	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Conductividad eléctrica S cm <sup>-1</sup>
CA-D20	2,24	0,12	7,8	94	461	5
CA-D50	2,84	0,05	20,2	98	207	15
CA-Ni-pH5	2,18	0,17	5,4	92	310	22
CA-Ni-pH2	2,23	0,13	7,1	95	378	26

### Conclusiones

Los resultados demuestran que los parámetros de síntesis de los aerogeles de carbono dopados con grafeno determinan tanto su porosidad como su conductividad eléctrica, pudiéndose sintetizar materiales ad hoc según las necesidades de las aplicaciones a las que están destinados.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MICIN y la Unión Europea NextGeneration EU/PRTR (PID2020-113001RB-I00 MCIN/AEI/10.13039/501100011033) y del Gobierno del Principado de Asturias (IDI/2021/50921). Marina González Barriuso agradece la financiación de las Ayuda Margarita Salas para la Formación de Jóvenes Doctores 2021-2023 de la Universidad de Cantabria.

### Referencias

<sup>[1]</sup> L. dos Santos-Gómez, J.R. García, M. A. Montes-Morán, J. A. Menéndez, S. García-Granda, A. Arenillas, Ultralight-weight graphene aerogels with extremely high electrical conductivity, *Small*, 2021; 17: 2103407.

<sup>[2]</sup> N. Rey-Raap, J. A. Menéndez, A. Arenillas, RF xerogels with tailored porosity over the entire nanoscale, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014; 195: 266-275.