

Dopado in-situ con fósforo de espumas de carbono

L. Arrojo, E. Rodríguez*, L. López-Toyos, S. Rocés, R. García, M.R. Martínez-Tarazona, M.A. López-Antón

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo.

elena@incar.csic.es

Palabras clave: espuma de carbono, sacarosa, ácido fítico, fósforo.

Introducción

El dopado con heteroátomos constituye una potente herramienta dentro del campo de los materiales de carbono. Concretamente, la introducción de pequeñas cantidades de fósforo en la estructura carbonosa permite modificar sus propiedades químicas y eléctricas, mejorando su rendimiento para diferentes aplicaciones [1]. Las espumas de carbono se definen como materiales porosos tridimensionales con un alto potencial en diferentes áreas de investigación. Entre los precursores más empleados se encuentran: carbones, breas o polímeros termoestables derivados del petróleo. No obstante, en los últimos años ha habido una gran labor de investigación hacia precursores medioambientalmente más respetuosos, como los taninos o la sacarosa [2]. Sin embargo, se hace necesario el empleo de aditivos o refuerzos que aumenten su rendimiento y mejoren sus propiedades mecánicas y químicas. El objetivo del presente trabajo es la síntesis de espumas de carbono dopadas con fósforo a partir de sacarosa, empleando para ello como aditivo un ácido orgánico presente en cereales y leguminosas, el ácido fítico.

Experimental

La preparación de las espumas de carbono derivadas de sacarosa (SF) se llevó a cabo mediante un proceso de espumación libre, empleando como precursor carbonoso azúcar comercial y como fuente de P el ácido fítico. Inicialmente, se preparó una resina a partir de la mezcla azúcar:ácido fítico, la cual se sometió a un tratamiento térmico controlado en estufa con circulación de aire. Este tratamiento comprende una primera etapa a 150 °C durante 2.5h y otra a 250 °C durante 20h, empleando una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Posteriormente, la espuma verde resultante se carbonizó en un horno tubular bajo atmósfera inerte para eliminar la materia volátil remanente. Entre las variables experimentales se evaluaron la relación de ácido fítico/sacarosa (1/2 ó 1/4), la temperatura de carbonización (800-900 °C), así como el efecto de una gasificación parcial a 900 °C, empleando CO₂. La evaluación de la descomposición térmica de la sacarosa y el ácido fítico se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico (TG/DTG). Las espumas obtenidas se caracterizaron texturalmente mediante adsorción física de N₂ y porosimetría de mercurio. La morfología y distribución del P en las muestras se estudió mediante SEM-EDAX y XPS. Además, se evaluaron sus propiedades químicas mediante la medida del punto de carga cero (pH_{PZC}). Las muestras se designaron como SFPX-T, siendo X la relación fítico/sacarosa y T la temperatura de carbonización. En el caso de la activación con CO₂ la muestra se designó SFX-CO₂. Por otro lado, con fines comparativos se preparó una espuma sin aditivo de P, denominada SF800.

Resultados y discusión

Los resultados del análisis en termobalanza mostraron una clara interacción entre la sacarosa y el ácido fítico (Figura 1), aumentando la evolución de volátiles durante la etapa de espumado en más de un 10% respecto a la sacarosa sin aditivo. No obstante, a partir 400 °C la pérdida de volátiles es menor, lo que conlleva a un mayor rendimiento en producto sólido tras la carbonización. En la Figura 2 se muestra una micrografía de SEM donde se puede observar la estructura celular típica de las espumas, compuesta de celdas interconectadas por macroporos (200-50 µm). El análisis mediante EDAX corroboró la presencia de P en la estructura carbonosa entre un 10 y 4% en peso, y los resultados de XPS confirmaron la formación de enlaces C-P mayoritariamente, junto con una pequeña fracción de enlaces C-O-P. La incorporación de estos grupos funcionales les confiere a las espumas una elevada acidez superficial, obteniendo valores pH_{PZC} < 3 para la serie de muestras SFP, frente al carácter neutro de la espuma SF800 (pH_{PZC}=6.5).

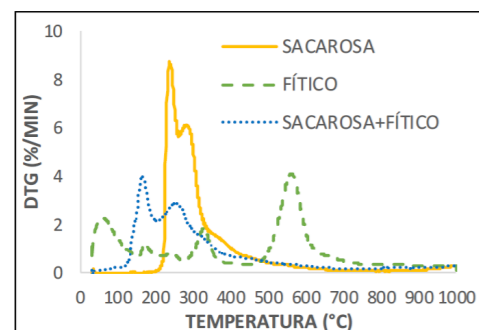


Figura 1. Curvas DTG de los precursores y de la mezcla sacarosa+fítico

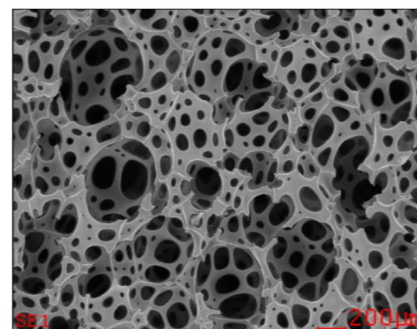


Figura 2. Micrografía SEM de la muestra SFP1/4-CO₂

Tabla 1. Parámetros texturales

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _t (cm ³ g ⁻¹)
SF-800	<10	-	-
SFP1/4-800	174	0.08	0.10
SFP1/4-900	625	0.29	0.30
SFP1/4-CO ₂	1270	0.58	0.60
SFP1/2-CO ₂	1648	0.70	0.77

Además de los cambios en la química superficial de las espumas, la adición del ácido fítico también favorece el desarrollo textural, generando espumas con una porosidad bimodal (macro y microporosa) (Tabla 1). La creación de microporos se debe a la formación de ácido fosfórico a temperaturas por encima de los 750 °C y posteriores reacciones de activación química, logrando S_{BET} > 1200 m²g⁻¹ cuando la carbonización se realiza en presencia de CO₂.

Conclusiones

El ácido fítico se presenta como un potencial aditivo para la síntesis de espumas de carbono a partir de sacarosa. Entre sus beneficios se encuentra el desarrollo textural (creación de microporos), junto con la formación de enlaces C-P en la estructura carbonosa, lo cual les confiere una elevada acidez superficial.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida a través de los proyectos de investigación PID2020-113558RB-C43 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) e IDI/2021/000031, y al CSIC por las becas JAE-Intro ICU concedidas a L. Arrojo y a S. Rocés.

Referencias

- [1] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, B. Gawdzik, J.M.D. Tascón, Phosphorus-containing carbons: Preparation, properties and utilization, Carbon N. Y. 157 (2020) 796–846. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.018>.
- [2] M. Inagaki, J. Qiu, Q. Guo, Carbon foam: Preparation and application, Carbon N. Y. 87 (2015) 128–152. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.02.021>