

Nanotubos de carbono. Capacidad frente a Reactividad (Condensadores frente a Baterías)

José G. Martínez, Joaquín Arias-Pardilla, Pablo Giménez, Beatriz Berrueco, Toribio F. Otero
Grupo de Electroquímica, Materiales y Dispositivos Inteligentes (GEMDI).
Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT), ETSII, Campus Alfonso XIII, Aulario II, 30203, Cartagena
(Murcia), España.
Teléfono: 968325591
E-mail: toribio.fotero@upct.es

Resumen. Tradicionalmente se ha considerado que la respuesta de los dispositivos basados en nanotubos de carbono en medios electrolíticos es debida a carga-descarga capacitiva (carga de la doble capa eléctrica, similar al comportamiento de los condensadores). Sin embargo los tiempos de carga/descarga son intermedios entre condensadores y baterías. En este trabajo se ha comprobado que los nanotubos de carbono son reactivos, siguen las leyes básicas de la cinética química y varían su composición química. El hecho de oxidarse y reducirse electroquímicamente abre las puertas a construir dispositivos biomiméticos (baterías, actuadores y músculos artificiales, membranas de porosidad adaptable, dosificadores de fármacos, entre otros) capaces de sentir las variables de trabajo (actuadores que sienten).

1 Introducción

Es de vital importancia para el desarrollo eficiente de nuevos dispositivos basados en nanotubos de carbono (CNTs) conocer su mecanismo de funcionamiento en medios electrolíticos. Existe discrepancia entre diversos autores en cuanto al comportamiento de los CNTs. Algunos autores proponen que al pasar corrientes eléctricas a través de los CNTs en un medio electrolítico se produce una carga/descarga de una doble capa eléctrica en su superficie, provocando un cambio físico similar al que ocurre en un condensador [1-3]. Otros autores apuntan hacia una inserción/extracción de cargas en la propia estructura de los CNTs (en todo su volumen), es decir, en un cambio químico en su composición, de forma similar a como ocurre en las baterías (proceso farádico) [4-8].

Con el fin de esclarecer la naturaleza del proceso que ocurre al pasar corrientes eléctricas a través de los CNTs en medios electrolíticos, se aplican en este trabajo diversas técnicas químicas y electroquímicas.

2 Experimental

CNTs de una sola pared (Unidym Inc.), tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazol (EMIBF₄) (Fluka), N,N-Dimetilacetamida (DMAc) 99.0% (Kishida Chem. Co.) y copolímero de fluoruro de poli(vinilideno) y hexafluoropropileno (PVDF-HFP: Kynar Flex®2801) (Arkema Chemicals Inc.) fueron utilizados tal y como se recibieron.

Una película de CNTs se empleó como electrodo y se preparó disolviendo 50.0 mg (20 wt%) de CNTs de una sola pared, 80.1 mg (32 wt%) de PVDF-HFP y 120.0 mg (48 wt%) de EMIBF₄ en 9 mL de DMAc. La mezcla se agitó tanto manualmente como por ultrasonido hasta que todos los elementos quedaron

disueltos (durante más de un día), obteniendo una solución viscosa. La película se preparó depositando 1.6 mL de la mezcla sobre un molde de Teflón (2.5 x 2.5 cm²), y dejando evaporar a 50 °C el disolvente en un horno, obteniendo finalmente una película de 50 μm. En los experimentos ~~clásicos~~ se emplearon fragmentos de la película obtenida de dimensiones 10 mm x 10 mm.

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda electroquímica de un solo compartimento y se empleó un potencióstato-galvanostato Autolab PGSTAT100. Como contraelectrodo se utilizó una lámina de acero de 4 cm² de área y se usó un electrodo Ag/AgCl (Crison) como electrodo de referencia. Los experimentos se realizaron en atmósfera de N₂ y a temperatura ambiente, salvo cuando se estudió el efecto de la temperatura, para lo que se empleó un criostato Julabo F25 (±0.1 °C). El electrodo compuesto por CNTs se estudió en disolución acuosa de tetrafluoroborato de tetraetilamonio (C₂H₅)₄NBF₄ (ALDRICH). El agua utilizada se obtuvo de un equipo Millipore Milli-Q.

3 Resultados y discusión

Con el fin de comprobar si realmente se produce un proceso farádico cuando se aplican corrientes eléctricas a los CNTs en un medio electrolítico, se supuso inicialmente que tendría lugar una reacción química de oxidación/reducción de los CNTs y se comprobó si es cierto. Dicha reacción sería:



donde CNT* representa aquellos lugares de los CNTs donde al final de la oxidación de los mismos habría una carga positiva y BF₄⁻ representa los aniones que penetran desde la disolución a los CNTs para

compensar las cargas generadas en ellos durante la oxidación.

De acuerdo a las leyes químicas y electroquímicas, la velocidad de la reacción de oxidación, en el caso de que la reacción (1) ocurra será:

$$r = A \exp(-E_a/RT) [\text{BF}_4^-]^a [\text{CNT}^*]^b \quad (2)$$

donde r ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-3}$) es la velocidad de la reacción inicial (1), $[\text{BF}_4^-]$ es la concentración de aniones en disolución, $[\text{CNT}^*]$ es la concentración de aquellos lugares de los CNTs donde al final de la oxidación habrá una carga positiva, a y b son los órdenes de la reacción y “ $A \exp(-E_a/RT)$ ” es el coeficiente cinético (siendo A el factor pre-exponencial, E_a la energía de activación de la reacción, R la constante universal de los gases ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) y, T la temperatura).

De esta forma, fue posible comprobar si la reacción (1) ocurría de forma significativa durante el paso de corriente a través de los CNTs, comprobando si la ecuación (2) se cumple en las diferentes condiciones experimentales posibles. Tomando logaritmos en la ecuación (2):

$$\ln r = \ln A - E_a/RT + a \ln[\text{BF}_4^-] + b \ln[\text{CNT}^*] \quad (3)$$

La velocidad de reacción depende de tres variables experimentales que se encuentran en sumandos separados: T , $[\text{BF}_4^-]$ y $[\text{CNT}^*]$. Se comprobó así si ocurre la reacción (1), observando para ello que al modificar una de las variables y manteniendo constante las otras dos se cumplía la ecuación (3) en todos los posibles casos experimentales.

La velocidad de la reacción puede ser obtenida al someter el material a saltos de potencial. De la respuesta de corriente, la velocidad, r , se obtiene de lapendiente de la carga eléctrica que pasa por el electrodo (Q) durante un determinado tiempo (t), la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$), y el volumen de la película (V) [9]:

$$r = Q / (t \cdot F \cdot V) \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-3} \quad (4)$$

Registrando la corriente al aplicar ondas cuadradas de potencial al material, se pudo obtener la carga que atravesó el electrodo integrando la corriente (mediante la definición de corriente eléctrica), y a partir de ésta, la velocidad de la reacción inicial (aplicando ecuación 4).

En la figura 1 se muestra la evolución de la corriente que atraviesa la película compuesta de CNTs al variar el potencial desde -200 mV (frente al electrodo de referencia), mantenido durante 30 s , hasta 600 mV , mantenido 30 segundos, como se observa en la figura 1.

A simple vista, la evolución de la corriente es similar a la descarga de un condensador, pero el tiempo es varios órdenes de reacción mayor, lo que puede indicar que se trate de un proceso lento en el que tiene lugar una reacción química.

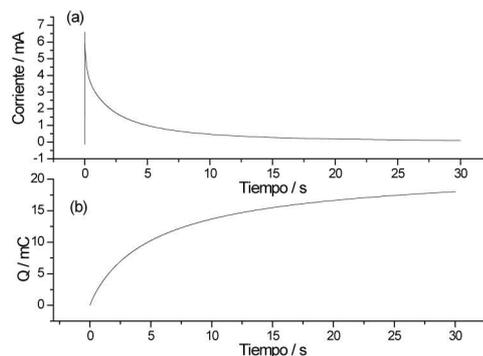


Figura 1: (a) Cronoamperograma (evolución de la corriente) obtenido para una película compuesta de CNTs tras mantener durante 30 s el potencial de la película a -200 mV frente a Ag/AgCl , y luego variar el potencial hasta 600 mV de forma instantánea. (b) Evolución de la carga obtenida por integración de la corriente mostrada en (a).

Cuando siguiendo el procedimiento indicado por la ecuación (3), se mantuvo constante la temperatura y la concentración de aniones en la disolución y se varió $[\text{CNT}^*]$ durante la oxidación, se obtuvo un buen ajuste a la ecuación (3), lo que apunta a que la hipótesis de partida (que se den reacciones de oxidación en materiales formados por CNTs) pueda ser cierta, como se observa en la Fig. 2.

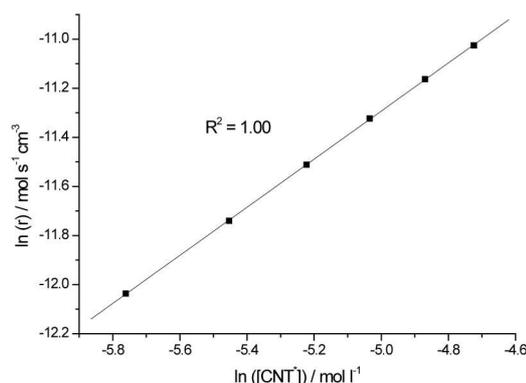


Figura 2: Representación doble logarítmica de la velocidad de reacción en una película compuesta por CNTs en disolución acuosa 0.1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ frente a la concentración de sitios activos en la película. La película fue sometida a saltos de potencial desde -200 mV versus Ag/AgCl , mantenido durante 60 s y después se varió súbitamente hasta diferentes potenciales anódicos (para modificar $[\text{CNT}^*]$). R^2 es el coeficiente de correlación.

Se empleó la misma metodología para confirmar que se cumple la ecuación (3) en los otros dos casos posibles: al mantener constantes tanto la temperatura, como $[\text{CNT}^*]$ y variar la concentración de aniones en la disolución, representando $\ln(r)$ versus $\ln([\text{BF}_4^-])$; y variando la temperatura y manteniendo constante tanto $[\text{CNT}^*]$ como $[\text{BF}_4^-]$, representando $\ln(r)$ versus $1/T$, como indica la ecuación (3). Los resultados de los ajustes obtenidos, pueden verse en la Fig. 3.

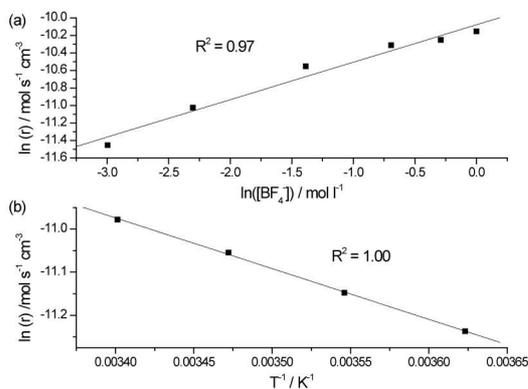


Figura 3: (a) Representación doble logarítmica de la velocidad de la reacción de oxidación de una película formada por CNTs frente a la concentración de aniones presentes en disolución acuosa de $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ obtenida cuando la película ha sido sometida a un potencial de -200 mV versus Ag/AgCl durante 60 s, y a continuación el potencial ha sido fijado a un valor de 600 mV versus Ag/AgCl. (b) Representación de Arrhenius obtenida para una película compuesta de CNTs sometida a un potencial de -200 mV versus Ag/AgCl, mantenidos durante 60 s y después el potencial fue mantenido a 600 mV versus Ag/AgCl en una disolución acuosa 0.1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$.

Los tres posibles casos mediante los que se puede comprobar experimentalmente que la ecuación (2) se cumple dan como resultado coeficientes de ajuste muy elevados, lo que indica que la reacción de oxidación tiene lugar.

3 Conclusiones

Tanto las elevadas corrientes que se obtienen al aplicar un potencial para tiempos largos como los buenos coeficientes de correlación de ajuste a la ecuación (3) en todos los posibles casos que se pueden comprobar experimentalmente, apuntan a que la reacción (1) tiene lugar en la película compuesta de CNTs cuando corrientes eléctricas son pasadas a través de ellos en medios electrolíticos. Por tanto, este aspecto ha de tenerse en cuenta a la hora de diseñar dispositivos basados en estos materiales. El hecho de que los CNTs se oxiden/reduzcan en un medio electrolítico abre una ventana de nuevas aplicaciones de gran interés tecnológico tales como baterías, actuadores y músculos artificiales, membranas de porosidad adaptable, dosificadores de fármacos, entre otros, que no se contemplan para procesos capacitivos de carga/descarga.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación obtenida del Gobierno de España (MICINN) Proyecto MAT2008-06702, Fundación Séneca Proyecto 08684/PI/08, Consejería de Educación de Murcia, Plan Regional de Ciencia y Tecnología 2007-2010. Beatriz Berrueco agradece a la Fundación Séneca por una beca asociada a la realización de proyectos de I+D, Innovación y transferencia de tecnología. J. Arias-Pardilla agradece al MICINN una beca Juan de la Cierva JCI-2008-02022.

Referencias

- [1] R. H. Baughman, C. X. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz. "Carbon nanotube actuators". *Science*, pp. 1340-1344, vol. 284 (1999).
- [2] J. Riemenschneider, S. Opitz, M. Sinapius, H. P. Monner. "Modeling of Carbon Nanotube Actuators: Part I - Modeling and Electrical Properties". *J Intel Mat Syst Str*, pp. 245-250, vol. 20 (2009).
- [3] J. Riemenschneider, S. Opitz, M. Sinapius, H. P. Monner. "Modeling of Carbon Nanotube Actuators: Part II - Mechanical Properties, Electro Mechanical Coupling and Validation of the Model". *J Intel Mat Syst Str*, pp. 253-263, vol. 20 (2009).
- [4] G. L. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin. "Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production". *Nature*, pp. 346-349, vol. 393 (1998).
- [5] B. Gao, A. Kleinhammes, X. P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou. "Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium". *Chemical Physics Letters*, pp. 153-157, vol. 307 (1999).
- [6] Y. J. Chen, C. L. Zhu, X. Y. Xue, X. L. Shi, M. S. Cao. "High capacity and excellent cycling stability of single-walled carbon nanotube/SnO₂ core-shell structures as Li-insertion materials". *Appl Phys Lett*, vol. 92 (2008).
- [7] A. S. Claye, J. E. Fischer, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley. "Solid-state electrochemistry of the Li single wall carbon nanotube system". *J Electrochem Soc*, pp. 2845-2852, vol. 147 (2000).
- [8] J. Eom, H. Kwon. "Improved lithium insertion/extraction properties of single-walled carbon nanotubes by high-energy ball milling". *J Mater Res*, pp. 2458-2466, vol. 23 (2008).
- [9] T. F. Otero, J. G. Martinez. "Activation energy for polypyrrole oxidation: film thickness influence". *J Solid State Electr*. In press 2010.