

## CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE MATERIALES MESOPOROSOS CON ESTRUCTURAS JERÁRQUICAS MEDIANTE TOMOGRAFÍA DE ELECTRONES

R.K. Leary (1), M.S. Moreno (2), Z. Saghi (1), A.M. Baena Moncada (3), G.A. Planes (3), C.A. Barbero (3),  
P.A. Midgley (1)

(1) Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, 27 Charles Babbage Rd, Cambridge, CB3 0FS, UK. (2) Centro Atómico Bariloche, 8400 - S.C. de Bariloche, Argentina. (3) Universidad Nacional de Río Cuarto, X5804BYA Río Cuarto, Argentina  
Email: smoreno@cab.cnea.gov.ar

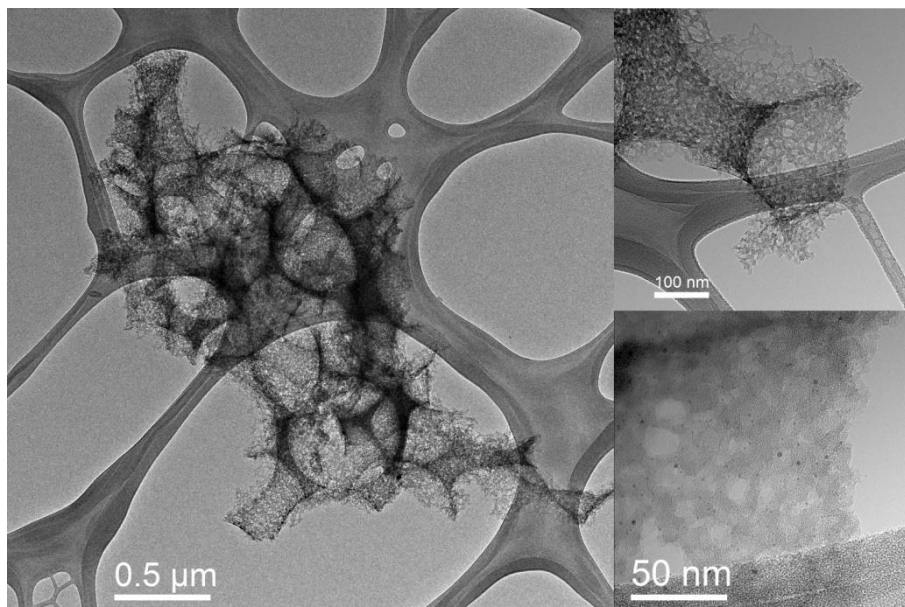
Los materiales carbonosos son importantes en dispositivos de almacenamiento de energía tales como baterías y supercapacitores debido a su estabilidad química y conductividad electrónica. En este contexto, los materiales de carbón mesoporosos con estructuras jerárquicas (HPC) que posean poros interconectados son de interés por su alta superficie específica, numerosos sitios activos para reacciones superficiales, etc. En esta comunicación presentamos un estudio preliminar de la estructura de un carbón HPC mediante tomografía de electrones. El material se obtuvo usando un molde rígido, con esferas de SiO<sub>2</sub> de 400 nm de diámetro como unidad de moldura. Las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> fueron obtenidas mediante hidrólisis de TEOS en medio básico. El molde se obtuvo mediante sedimentación vertical de estas nanopartículas en el fondo de un vial. Después de la evaporación del solvente el ópalo resultante se trató térmicamente a 1000 °C durante 4 horas para formar la matriz interconectada de nanoesferas de SiO<sub>2</sub>. El molde se impregnó con una mezcla resorcinol/formaldehído empleando carbonato de calcio como catalizador. Con el propósito de estudiar el efecto del molde sobre la estructura resultante, se prepararon dos muestras diferentes, una de ellas (A) removiendo (con una disolución de HF concentrado) el SiO<sub>2</sub> antes de la pirólisis, en la segunda muestra el SiO<sub>2</sub> fue removido una vez finalizada la misma (B) [ref 1]. La pirólisis se efectuó a 850 °C durante 24 h. Las nanopartículas de Pt fueron incorporadas en una muestra de HPC del tipo (B), por exposición a una disolución de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (conteniendo una relación de Pt a HPC equivalente al 2 % en masa) y su posterior reducción química con NaBH<sub>4</sub> (0.1 M). El material fue luego lavado y filtrado para eliminar tanto los subproductos de reacción como posibles partículas no retenidas sobre la superficie del HPC. En este trabajo estudiamos la estructura tridimensional de la muestra del tipo (B), que es la que presentó una porosidad importante. El material fue caracterizado mediante HREM utilizando un microscopio Tecnai F20 G2 ultratwin. En un microscopio Osiris 80-200 adquirimos series de imágenes en el modo HAADF-STEM en el intervalo -64° a +54°, a intervalos de 2°. Para la alineación y reconstrucción del volumen se usó el programa Inspect3D y el algoritmo de reconstrucción iterativa simultánea (SIRT). La caracterización mediante HREM (ver Fig.1) revela la presencia de estructuras a distintas escalas de longitud correspondientes a un diámetro promedio de 400nm, debida a las nanoesferas de SiO<sub>2</sub>, y la aparición de un segundo nivel de porosidad localizado en las paredes carbonosas, con tamaños menores a 50 nm. Los detalles de la figura 1 muestran una buena dispersión de las nanopartículas de Pt, con tamaños en el orden 0.8-4 nm. En la Fig.2 se muestran imágenes de HAADF-STEM obtenidas a diferentes ángulos. Las mismas reflejan la complejidad de la estructura, con espesores locales variables. Un análisis cuidadoso del volumen reconstruido permite estimar que el espesor de las paredes varía entre 10-25 nm. En la Fig.2 se muestra un corte en el plano indicado por la línea amarilla. El mismo revela claramente la geometría del material, el espesor variable de la pared y la presencia de poros en toda la muestra. Igualmente se aprecian la presencia de nanopartículas de Pt en la zona delgada del material y también en región correspondiente a los huecos entre esferas. Estos resultados sugieren que podría utilizarse esta técnica para estudiar la estructura de las regiones entre las esferas y determinar si las mismas contienen el material activo de interés en catálisis, baterías, etc. El espesor de esta región puede modificarse mediante el uso de nanoesferas de SiO<sub>2</sub> de diferentes diámetros.

### REFERENCIAS

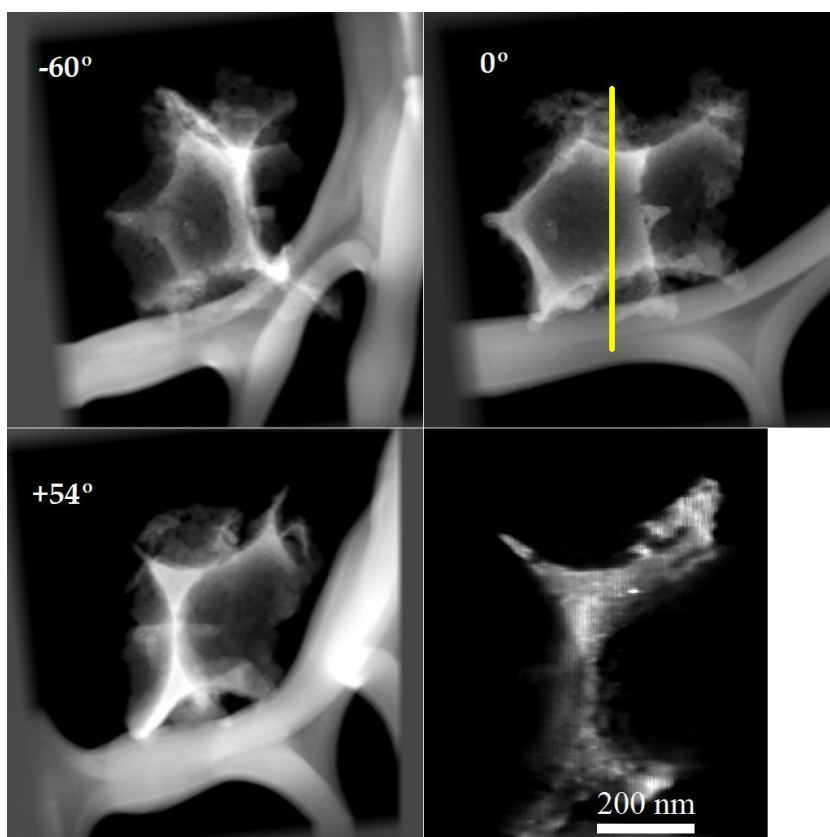
[1] A.M.Baena-Moncada, G.A.Planes, M.S.Moreno, C.A.Barbero, (2013) "A novel method to produce a hierarchical porous carbon as a conductive support of PtRu particles. Effect on CO and methanol electrooxidation" *J. Power Sources* 221:42-48

**AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a CONICET y ANPCyT. This work has received funding from the European Union Seventh Framework Programme under Grant Agreement 312483 - ESTEEM2 (Integrated Infrastructure Initiative-I3), and support from the European Research Council, Reference 291522 3DIMAGE. RKL acknowledges a Junior Research Fellowship at Clare College.



**Figura 1.** (Izq.) Imagen de baja magnificación del HPC. (Der.) Detalles de magnificaciones mayores que muestran la estructura porosa del material y las nanopartículas de Pt con tamaños entre 0.8-4 nm.



**Figura 2.** Serie de imágenes de HAADF-STEM obtenidas a distintas inclinaciones. Se observa la evolución de la imagen con el ángulo de giro. (Inf. der.) Sección del volumen reconstruido obtenida en el plano indicado por la línea amarilla, mostrando la presencia de poros y nanopartículas de Pt.