

SÍNTESIS HIDROTERMAL ASISTIDA POR MICROONDAS Y DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DEL COMPUESTO ÓXIDO DE MANGANESO/GRAFENO EN ELECTRODOS PARA SUPERCONDENSADORES

Juan A. Argüello¹, Juan Carlos Fariñas², Arisbel Cerpa¹, Rodrigo Moreno²

¹ Universidad Europea de Madrid, Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid

² Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Kelsen 5, 28049 Madrid, Spain

Resumen

Últimamente han aparecido numerosos estudios sobre supercondensadores con grafeno dado que es un material prometedor por sus propiedades al mejorar la conductividad del material activo en los electrodos. Los supercondensadores se pueden emplear en aplicaciones tales como transporte, dispositivos móviles, como complemento en baterías, placas fotovoltaicas, etc. Los supercondensadores permiten cargar y descargar más rápido sin desfavorecer la energía específica, como ocurre en el caso de los condensadores convencionales. En el presente estudio se ha preparado un compuesto de diferentes fases de MnO₂ con nanoplaquetas de grafeno para la preparación de electrodos para supercondensadores. Para estudiar la influencia de estos en los supercondensadores se ha medido la conductividad de los electrodos con diferentes fases de MnO₂ y se ha realizado un estudio electroquímico de los mismos.

Palabras clave: Supercondensadores, óxido de manganeso, grafeno, energía, capacidad.

1. INTRODUCCIÓN

Los supercondensadores son dispositivos capaces de almacenar mayor cantidad de energía específica en comparación con los condensadores convencionales manteniendo su alta potencia específica. Esto les convierte en un dispositivo idóneo para su uso en aplicaciones que requieran una carga o descarga rápida, como puede ser el transporte, dispositivos móviles, como complemento en baterías, placas fotovoltaicas o cualquier dispositivo que requiera gran cantidad de energía en un corto periodo de tiempo.

Los supercondensadores [1] deben su nombre a que tienen una gran capacidad frente a los condensadores convencionales. Últimamente estos dispositivos están siendo muy populares debido a la gran dependencia que existe de los combustibles fósiles y la necesidad de buscar vías alternativas. Según un estudio previo [2] quedan unas reservas de unos 50 años de petróleo al ritmo de consumo actual y, aunque también se encuentran nuevos pozos, éstos se ven compensados por el incremento en el consumo, por lo que el tiempo de reserva permanece más o menos invariable.

Los supercondensadores almacenan mayor energía por unidad de volumen que los condensadores tradicionales, lo cual se consigue, por ejemplo, eliminando los materiales en estado sólido (dieléctricos) e incrementando la superficie específica. En general, los supercondensadores están compuestos por dos electrodos separados por un electrolito que puede ser

líquido o sólido. Aunque recientes estudios han probado que puede abordarse la fabricación de supercondensadores con un dieléctrico de estado sólido, consiguiéndose valores aceptables de capacidad 118.5 F·g⁻¹ [3], éstos están aún lejanos a los que se consiguen con un dieléctrico con electrolito, por ejemplo, 512 F·g⁻¹ [4].

Entre las principales ventajas de los supercondensadores frente a las baterías destacan su alta ciclabilidad (>10⁵), alta potencia específica (> 10 veces), bajo coste, baja resistencia en serie equivalente (Resr), del orden de 0.3 a 130 mΩ, 5 veces menor que la batería. Y entre sus desventajas se pueden mencionar la baja energía específica, bajo voltaje de operación (con un máximo en torno a 3V) y la autodescarga [1].

En el estudio de los supercondensadores la mayor parte de la comunidad científica presenta la capacidad como variable a mejorar; sin embargo, la energía específica es directamente proporcional a la capacidad y al voltaje de trabajo al cuadrado, por lo que hay mayor dependencia al voltaje de trabajo que a la capacidad en sí misma. El aumento del voltaje de trabajo se puede conseguir mediante el empleo de un electrolito orgánico (2.5 – 3 V), con líquidos iónicos (4 – 6 V) o mediante reacciones redox entre el material activo y el electrolito mediante el empleo de óxidos metálicos como pueden ser el RuO₂, MnO₂, Mn₃O₄ u otros de menor desempeño. Con ello, el supercondensador almacena la energía indirectamente mediante reacciones redox, en lugar de

electrostáticamente, comportamiento propio de los pseudocondensadores. El RuO_2 tiene muy alta capacidad, pero es medioambientalmente incompatible, caro y difícil de conseguir, por lo que es deseable mejorar el desempeño del MnO_2 que carece de dichas limitaciones. El óxido de manganeso es un óxido complejo debido a la cantidad de estados de oxidación y distintas fases que posee, como se puede observar en la Figura 1.1.

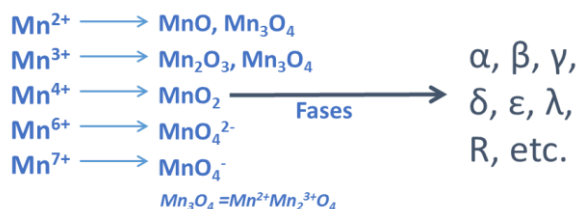


Figura 1. Estados de oxidación y fases del óxido de manganeso.

El MnO_2 tiene alta capacidad teórica [5], pero debido a su baja conductividad no alcanza altos niveles de energía específica. Algunos investigadores están utilizando grafeno para aumentar la conductividad del óxido de manganeso [6]. La compatibilidad de los electrodos de grafito con el grafeno hace que estos electrodos sean adecuados para el montaje de SC.

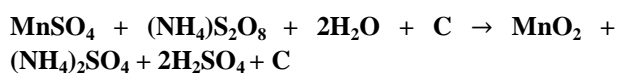
También se puede aumentar el voltaje de operación mediante la conexión en serie de varios supercondensadores, pero de esta manera se vería reducida la capacidad, además de producirse en mayor medida efectos no deseados como la autodescarga. Por tanto, los esfuerzos científicos deben estar orientados en aumentar la energía específica hasta una energía comparable a las baterías sin disminuir la potencia específica.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para el estudio, se sintetizaron compuestos de óxido de manganeso con nanoplaquetas de grafeno en presencia o no de líquido iónicos, para ello se utilizaron tres líquidos iónicos: Cloruro 1-Etil-3-metilimidazolio, Cloruro 1-Decil-3-metilimidazolio y Cloruro 1-Bencil-3-metilimidazolio, así como nanoplaquetas de grafeno comercial (GNPox, Nanoinnova, España) y se sintetizó óxido de manganeso en fase δ , a partir de permanganato potásico (Sigma-Aldrich) siguiendo la siguiente reacción:



Para la síntesis de la fase γ del óxido de manganeso, se siguió la siguiente reacción a partir del sulfato de manganeso (Sigma-Aldrich) y del persulfato de amonio (Sigma-Aldrich):



El procedimiento que se llevó a cabo para la síntesis fue aplicar ultrasonidos durante 30 minutos a una dispersión de nanoplaquetas de grafeno (GNPox) con una concentración de $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ en agua desionizada a la que se fueron añadiendo los reactivos y/o los líquidos iónicos mientras se agitaba vigorosamente. Seguidamente, la suspensión fue sometida a tratamiento de microondas durante 30 minutos a una temperatura de 180°C , obteniéndose un producto final con 80% en peso de óxido de manganeso y 20% en peso de grafeno el cual fue secado en un horno a 60°C durante 24 h. Así mismo se estudió el efecto de la presencia de líquidos iónicos en la reacción con el permanganato potásico.

Con el polvo obtenido y habiéndose estudiado las mejores condiciones coloidquímicas, se procedió a la deposición electroforética del material activo en electrodos de grafito. Para ello, se preparó una suspensión con un 5% de contenido en sólido dispersado en agua desionizada durante 1 min de ultrasonidos y añadiéndose un 2% en peso de aglomerante (Mowilith DM 765, Clariant, Switzerland) para mejorar la adherencia del depósito. La adición del aglomerante mejora la homogeneidad del depósito aumentando el valor de la capacidad [7]. Los depósitos fueron preparados mediante la técnica de deposición electroforética en electrodos de grafito de 0.4 mm de espesor y en un área de 1 cm^2 aplicando un rango en densidad de corriente de 0.005 a $0.15 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante un periodo de tiempo de 1 a 14 min usando una fuente de alimentación (KEITHLEY, mod. 2611 Ohio, USA).

La caracterización electroquímica de los recubrimientos se realizó utilizando el potenciostato (Metrohm, Autolab, Suiza) utilizando el método de dos electrodos controlados por el software Gpes para la determinación de las curvas de voltametría y cronoamperometría y el software Fra para las mediciones de espectroscopia de impedancia. Como separador se empleó un papel de celulosa y se utilizó y se seleccionó una solución de KCl 6M como el electrolito. Para calcular la resistencia en serie equivalente (Resr) se utilizó la técnica EIS ajustando los resultados de 10^6 a 0,1 Hz con un voltaje de 0,05 V dando una cantidad total de 60 mediciones.

Así mismo, se midió para el polvo obtenido y para los polvos de partida la conductividad eléctrica, utilizando un potenciostato (Metrohm, Autolab, Suiza) controlado por software Fra haciendo uso del método de cuatro puntas para obtener la curva de espectroscopia de impedancia. Con el fin de medir la conductividad de los diferentes materiales, el polvo se compactó en pastillas cilíndricas mediante prensado con una presión de $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-2}$, para lo cual se utilizó una prensa hidráulica (Tonindustrie, Alemania). Las pastillas obtenidas tienen un radio de aproximadamente 1 cm y un grosor variable dependiendo de la cantidad de material incorporado, en general, 0,5 g de masa. La capacitancia específica se midió por cronoamperometría ya que es bien sabido que

esta técnica es más precisa que la voltamperometría o la impedanciometría para el cálculo de la capacitancia específica. Para estudiar la capacidad se pueden aplicar dos métodos de cronoamperometría: el método de dos electrodos y el de tres electrodos, aunque este último no tiene en cuenta la resistencia del separador, así como otras pérdidas como conexiones, defectos de acoplamiento entre electrodos, etc. Por consiguiente, el método de dos electrodos es adecuado con el propósito de estudiar un supercondensador completo con el fin industrial, mientras que el método de tres electrodos es adecuado para el estudio del material activo, el electrolito y el electrodo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3.1 se muestra la morfología del polvo de óxido de manganeso en fase delta con GNPox en la que se aprecia la formación de partículas en forma de nanoflor sobre las plaquetas. Para otras fases o estados de oxidación se obtienen nano-bastones, rombos, etc.

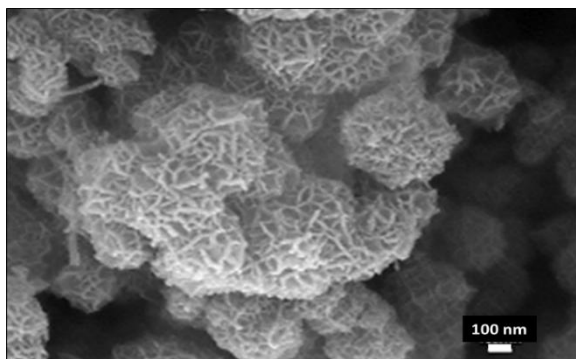


Figura 3.1. Micrográficas MEB del compuesto de óxido de manganeso en fase gamma sintetizado con GNPox.

En la Figura 3.2 se puede observar la curva de cinética de EPD que muestra que la masa depositada es controlada por el tiempo de deposición para una densidad de corriente constante, apreciándose un límite de depósito que viene determinado por la estabilidad del mismo en la suspensión para tiempo muy altos. Además del estudio de cinética se realiza previamente el estudio de depósito frente a la densidad de corriente de tal manera que se pueda seleccionar la densidad de corriente óptima para un depósito más homogéneo y aplicar ésta al estudio de la cinética de EPD.

En la Figura 3.3 se muestra la curva de impedanciometría del compuesto de óxido de manganeso en fase gamma con GNPox, mostrando baja resistencia ($<0.5 \Omega$) así como efectos de inductancia, indicando que el compuesto es altamente conductor.

En la Figura 3.4 se muestran las conductividades de los compuestos y de los materiales de partida, donde se observa que las nanoplaquetas de grafeno tienen una mayor conductividad y, en general, estas aumentan la conductividad de los compuestos. Esto hace que las

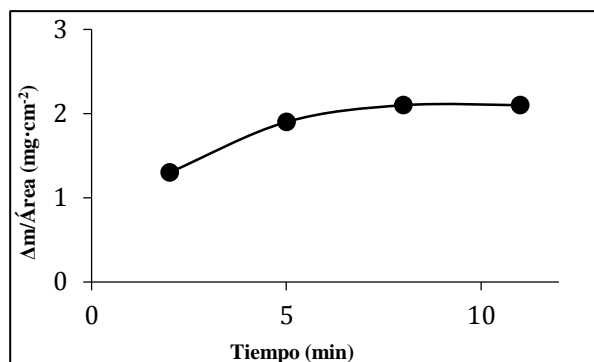


Figura 3.2. Masa depositada frente al tiempo de deposición del compuesto de óxido de manganeso en fase gamma sintetizado con GNPox.

nanoplaquetas aumenten la capacidad específica de los compuestos, y dadas sus propiedades electroquímicas y su compatibilidad con los electrodos de grafito, hacen que sea un material idóneo para supercondensadores. MδOX representa el óxido de manganeso sintetizado en fase delta en presencia de GNPox, el compuesto MγOX representa el óxido de manganeso sintetizado en fase gamma en presencia de GNPox, γ -MnO₂ representa el óxido de manganeso en fase gamma comercial, IL Decilo representa el óxido de manganeso sintetizado con GNPox en presencia del líquido iónico con radical decilo, mientras que el IL Etilo y el IL Bencilo sería en presencia del líquido iónico con radical etilo y bencilo respectivamente.

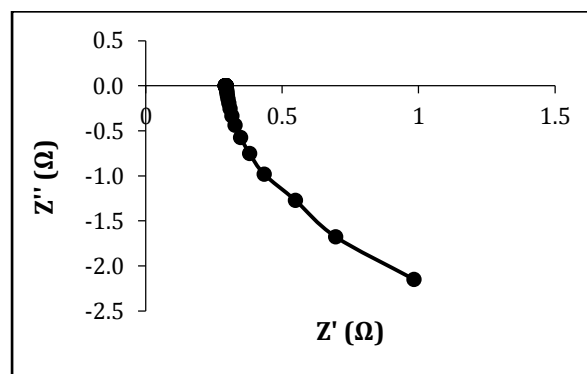


Figura 3.3. Impedanciometría del compuesto de óxido de manganeso en fase gamma sintetizado con GNPox.

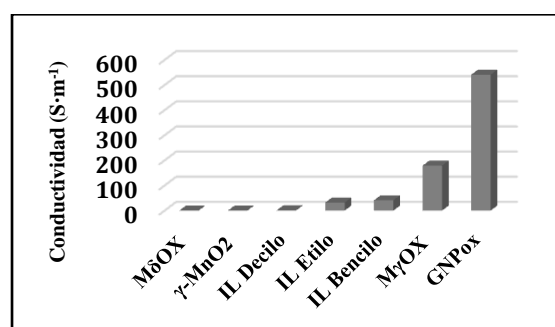


Figura 3.4. Conductividades de los distintos materiales a partir de las pastillas de los polvos.

En la Figura 3.5 se muestran las curvas de carga y descarga del electrodo con el compuesto de óxido de manganeso en fase delta con nanoplaquetas de grafeno, a partir de la cual se obtienen las capacidades específicas de la Figura 3.6 según el procedimiento seguido en [7].

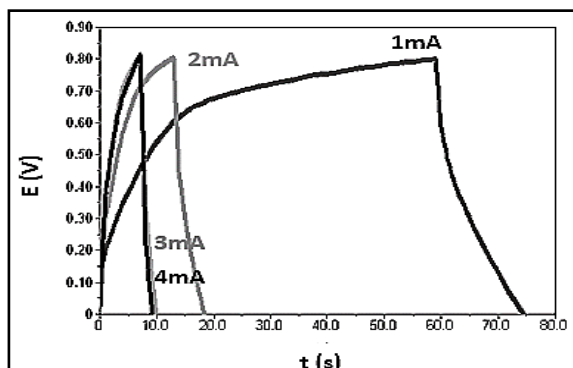


Figura 3.5. Curvas de carga y descarga del electrodo con compuesto de óxido de manganeso en fase delta sintetizado con GNPox.

Puede observarse en la Figura 3.6 que el compuesto con mayor capacidad específica es para el obtenido en presencia del líquido iónico con radical bencilo y GNPox con un valor de $\sim 290 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ seguido del óxido de manganeso sintetizado en fase gamma con GNPox con un valor de $\sim 158 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, utilizando para todas las medidas el método de dos electrodos, estos resultados por tanto incluyen los defectos de ensamblado, así como las resistencias de conexiones, del separador, etc. por lo que los valores pueden variar según el método de ensamblado empleado.

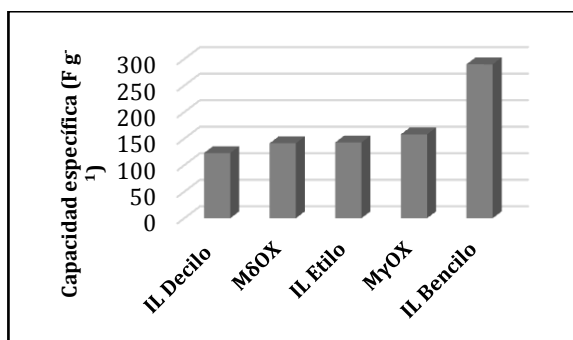


Figura 3.6. Capacidad específica de los distintos supercondensadores.

En la Figura 3.7 se muestra el diagrama de Ragone para los compuestos empleados, puede observarse que el compuesto que mejor relación guarda entre la potencia y la energía específica es el óxido de manganeso sintetizado en presencia del líquido iónico con radical bencilo y nanoplaquetas de grafeno con unos valores de $\sim 14 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{Kg}^{-1}$ y de $\sim 6 \cdot 10^4 \text{ W}\cdot\text{Kg}^{-1}$ de energía y potencia específica respectivamente.

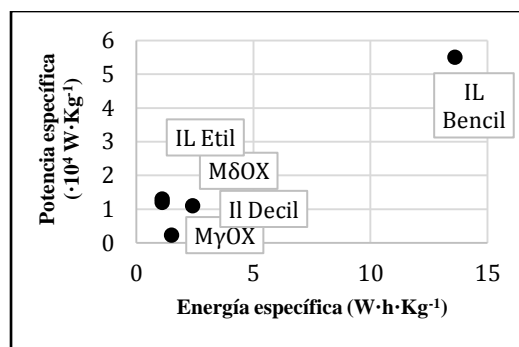


Figura 3.7. Diagrama de Ragone de los distintos supercondensadores.

4. CONCLUSIONES

Se han sintetizado compuestos de óxido de manganeso en presencia de nanoplaquetas de grafeno y de líquidos iónicos, obteniéndose diferentes fases y diferentes estados de oxidación al introducir líquidos iónicos en la reacción. Se han obtenido valores altos de energía específica ($\sim 14 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{Kg}^{-1}$) manteniéndose una alta potencia específica ($\sim 6 \cdot 10^4 \text{ W}\cdot\text{Kg}^{-1}$), lo que hace que estos compuestos se puedan emplear para su uso en la industria de supercondensadores.

5. REFERENCIAS

- [1] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer Academic, 1999.
- [2] J. A. Argüello, "Vigilancia tecnológica fotovoltaica desarrollo de un portal web," 2010.
- [3] B. G. Choi, J. Hong, W. H. Hong, P. T. Hammond, and H. Park, "Facilitated Ion Transport in All-Solid-State Flexible Supercapacitors," *ACS nano*, vol. 5, no. 9, pp. 7205–7213, 2011.
- [4] Y. L. Guangqiang Han, Lingling Zhang, Erjun Kan, Shaopeng Zhang, Jian Tang & Weihua Tang, "MnO₂ Nanorods Intercalating Graphene Oxide/Polyaniline Ternary Composites for Robust High-Performance Supercapacitors," *Nature*, 2014.
- [5] Y. Yang and C. Huang, "Effect of synthetical conditions, morphology, and crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical behavior," *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010.
- [6] H. Lee, J. Kang, M. S. Cho, J.-B. Choi, and Y. Lee, "MnO₂/graphene composite electrodes for supercapacitors: the effect of graphene intercalation on capacitance," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 45, p. 18215, 2011.
- [7] J. A. Argüello, A. Cerpa, M. H. Alanbari, J. C. Fariñas, and R. Moreno, "Preparation of manganese oxide - graphite electrodes by electrophoretic deposition," *Ceramics International*, vol. 43, no. 3, pp. 3231–3237, 2017.