

## PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SUPERCONDENSADORES DE SnO<sub>2</sub>

*Miguel Morales<sup>1</sup>, Rodrigo Moreno<sup>2</sup>, Juan A. Argüello<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Universidad Politécnica de Madrid (UPM), Calle del Prof. Aranguren, 3, Madrid, miguelmo1996@gmail.com

<sup>2</sup> Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), 28049 Madrid, rmoreno@icv.csic.es

<sup>3</sup> Universidad Europea, Calle Tajo, s/n, 28670, Madrid, juanalberto.arguello@universidadeuropea.es

**Resumen:** En este trabajo se aborda el desarrollo y optimización de supercondensadores de dióxido de estaño por medio de deposición electroforética galvanostática en electrodos de grafito y se propone la mejora de los mismos con la adición de nanoplaquetas de grafeno. Se comenzó realizando un estudio estructural, coloidal y reológico de los polvos y suspensiones de partida, se optimizó la obtención de los dispositivos por deposición electroforética, se evaluaron los mejores recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido y se midieron las propiedades electroquímicas por medio de impedanciometría y ensayos de carga y descarga galvanostática por el método de dos electrodos. Finalmente se realizó un estudio de las propiedades electroquímicas en función de la masa de material activo depositada. Se obtuvieron los mejores resultados,  $17 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , para supercondensadores producidos a partir de una suspensión acuosa al 1% peso de SnO<sub>2</sub> y 20% peso de GNP relativo a la masa de óxido de estaño.

**Palabras clave:** Supercondensador, grafeno, dióxido de estaño, deposición electroforética.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los supercondensadores [1], deben su nombre a que poseen una capacidad del orden de magnitud de los faradios, mientras que la de un condensador convencional es del orden de los pico- o mili- faradios. Presentan modos de carga y descarga de carga eléctrica que pueden tender a los de una batería (como los pseudocondensadores), un condensador convencional (como los EDLC) o un comportamiento intermedio entre ambos (como los híbridos) [2,3], siendo sus parámetros electroquímicos más destacables su capacidad, energía y potencia específica. Su composición básica consiste en dos electrodos conductores, un separador y un electrolito.

Estos dispositivos son cada vez más populares debido a su capacidad de emitir una elevada densidad de potencia en comparación con baterías y pilas de combustible, lo que los hace muy interesantes para su uso en sistemas que requieran de un gran almacenamiento de energía y un suministro de ésta rápido, como por ejemplo en coches eléctricos, así como para paliar la dependencia que existe de los combustibles fósiles, su pronta escasez [4] y su impacto medioambiental.

El objetivo principal de este trabajo fue el de optimizar la preparación de supercondensadores pseudocapacitivos de SnO<sub>2</sub> sobre electrodos de grafito mediante deposición electroforética en medio acuoso y su posterior caracterización microestructural y electroquímica.

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Como electrodos se usaron láminas de grafito comercial suministrados por Mersen Ibérica (España), con espesores de 0.2 mm.

El SnO<sub>2</sub> empleado fue un polvo comercial cedido por una empresa, lo que hizo necesaria su completa caracterización. Las nanoplaquetas de grafeno (GNP) empleadas en este trabajo fueron suministradas por Nanoinnova Technologies S.L. (España). Poseen un porcentaje de oxidación en torno al 2%, una superficie específica de  $101 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  y una densidad de  $0.2 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

Como dispersante se utilizó una sal amónica de ácido poliacrílico (Duramax D-3005, Rohm and Haas, E.E.U.U.). Tiene un peso molecular de aproximadamente  $2400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  y una densidad de  $1.16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Las mediciones del tamaño de partícula se llevaron a cabo con el equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern, Reino Unido) utilizando la técnica de dispersión de luz dinámica que mide la difusión de partículas en movimiento Browniano. Para las medidas de potencial zeta se utilizó el mismo equipo Zetasizer Nano ZS empleando como electrolito inerte una disolución acuosa de KCl  $10^{-2} \text{ M}$ , variando el pH y el porcentaje de dispersante.

Las suspensiones se prepararon con agua desionizada optimizado previamente los parámetros de porcentaje de dispersante, pH y tiempo de mezclado por ultrasonidos (Dr. Hielscher UP400S, Alemania). Se varió la concentración en peso del polvo de SnO<sub>2</sub> y se trató la adición de GNP con la intención de mejorar las propiedades electroquímicas del producto final.

El estudio reológico de las suspensiones se realizó en base al contenido en sólidos y la concentración de dispersante, que se varió empleando concentraciones en peso de 0%, 0.5% y 1%. Las medidas se realizaron en un ciclo de medida hasta una velocidad de cizalla

máxima de  $1000 \text{ s}^{-1}$  durante 1 min con tiempos de subida y bajada de 5 min usando un sistema de medida DC60/2 y el reómetro MARS (Thermo Haake, Alemania).

Para la preparación de depósitos de material activo en el electrodo de grafito se empleó la técnica de deposición electroforética. Se utilizó una fuente de alimentación Keithley 2611 (Reino Unido) en condiciones de densidad de corriente (intensidad) constante.

Se realizaron observaciones por microscopía electrónica de barrido en los electrodos con material ya depositado empleando el microscopio FE-SEM Hitachi S-4700 (Japón).

Para la realización de las medidas de análisis electroquímico, se utilizó el potenciostato Autolab de la casa Metrohm (Suiza) y un electrolito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M.

Por un lado, se realizaron medidas de espectroscopia de impedancia. Gracias a esta técnica se pudo hallar el  $R_{\text{esr}}$ , la resistencia total del dispositivo, por medio de diagramas de Nyquist.

Por otro lado, se realizaron medidas de cronopotenciometría cíclica de donde se obtuvieron curvas de carga y descarga galvanostática (CDG) con las que se pudieron hallar valores de capacidad, energía y potencia específicas. El método seleccionado fue el de dos electrodos [5].

Para el cálculo de la capacidad específica en unidades de  $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$  se valió de la curva de carga y descarga de acuerdo con la ec. 1.

$$C_{\text{esp}} = \frac{I \cdot t}{m \cdot V} \quad \text{ec. 1}$$

donde  $m$  es la masa del material activo,  $V$  es la diferencia de potencial tras  $V_{\text{drop}}$ , que corresponde a la caída de potencial, relacionada con la resistencia en serie equivalente y que se produce tras haberse cargado al máximo el dispositivo e iniciado la descarga,  $t$  es el tiempo de descarga después del  $V_{\text{drop}}$ , e  $I$  es la intensidad aplicada.

Para el cálculo de la energía y la potencia específica se hizo uso de la ec. 2 y la ec. 3:

$$E = \frac{1}{2} \cdot C_{\text{esp}} \cdot V^2 \quad \text{ec. 2}$$

donde  $E$  es la energía específica del supercondensador,  $C_{\text{esp}}$  es la capacidad específica y  $V$  la diferencia de potencial.

$$P = I \cdot V = \frac{E}{t} \quad \text{ec. 3}$$

donde  $t$  es el tiempo de descarga después del  $V_{\text{drop}}$  y  $E$  la energía almacenada en el dispositivo.

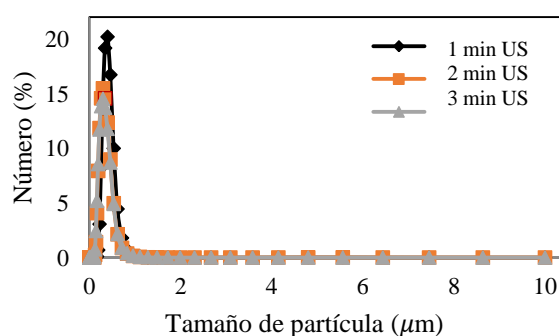
### 3. RESULTADOS

#### Caracterización del polvo de $\text{SnO}_2$

Para la caracterización del tamaño de partícula, se tuvo en cuenta la variable del tiempo de sonicación en la eficacia de la dispersión debido a la estrecha dependencia entre estos dos conceptos. Las medidas se realizaron para tiempos de 1, 2 y 3 minutos considerando las proporciones de número de partículas detectadas (Figura 1) por el haz láser en función del rango de tamaño.

Como se observa en la Figura 1

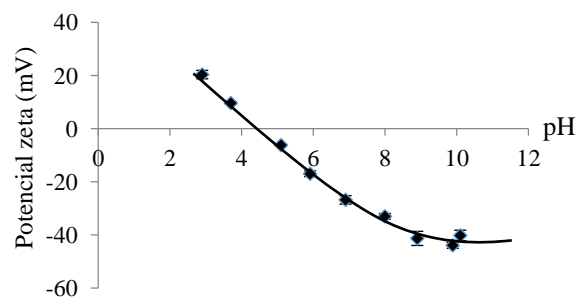
**Figura 1**, existe un único pico en el rango de los 100 nm para todos los tiempos de sonicación por lo que se decidió que el tiempo de sonicación ideal era de 1 min.



**Figura 1.** Número relativo de partículas en función del tamaño del óxido de estaño para tiempos de 1, 2 y 3 min de ultrasonidos.

#### Caracterización y optimización de la suspensión

La Figura 2 y la Figura 3 representan el potencial zeta frente al valor del pH y al porcentaje de dispersante para pH natural, respectivamente. El punto isoeléctrico tiene lugar a un  $\text{pH} \sim 4.5$  y la adición de 1% de dispersante permite mejorar la estabilidad con valores absolutos de potencial zeta  $> 55 \text{ mV}$ , por lo que se seleccionaron estas condiciones como las óptimas para la preparación de suspensiones para la EPD.



**Figura 2.** Potencial zeta del óxido de estaño vs pH.

Del estudio reológico, realizado con suspensiones que contenían un 40% en peso de sólido de  $\text{SnO}_2$  y sometidas a 1 minuto de ultrasonidos, se obtuvieron las curvas mostradas en la Figura 4. De éstas se extrae que el porcentaje de dispersante al cual se consigue dispersar totalmente las partículas en suspensión es 1%

ya que sin defloculante la viscosidad es muy elevada y la curva muestra un comportamiento plástico. Las suspensiones dispersadas con 0.5% de defloculante muestran valores muy bajos de viscosidad, pero cierta tixotropía, que desaparece totalmente con 1% de defloculante, en cuyo caso la viscosidad es mínima y el comportamiento es prácticamente newtoniano.

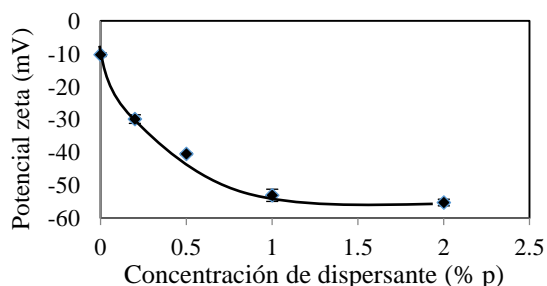


Figura 3. Potencial zeta del SnO<sub>2</sub> vs porcentaje de dispersante.

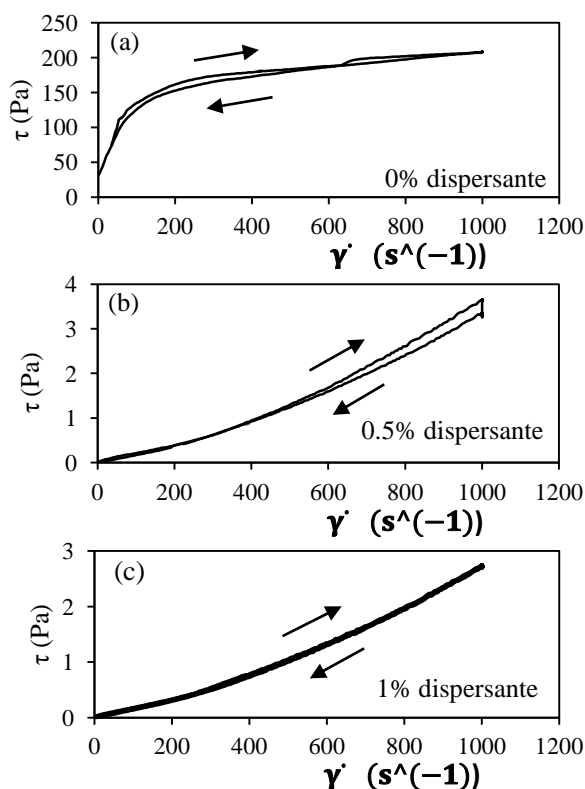


Figura 4. Tensión de cizalla vs velocidad de cizalla de suspensiones de dióxido de estaño con contenidos de (a) 0%, (b) 0.5% y (c) 1% de dispersante.

Preparación de los recubrimientos por EPD

Los ensayos de EPD se realizaron con parámetros optimizados (1 min de sonicación y 1% en peso de dispersante). Se realizó un estudio de la masa depositada en función de la intensidad de corriente y el tiempo de deposición para suspensiones de 5% y 1% en peso de SnO<sub>2</sub> y 1% en peso de SnO<sub>2</sub> con un 20%, de GNP relativo a la masa de estaño (Figura 5). Los incrementos de masa de todas las deposiciones presentaron un aumento lineal con el aumento del

tiempo de deposición y de densidad de corriente (sin llegar a la intensidad de saturación). Además, se observa que los depósitos son homogéneos para una masa mínima.

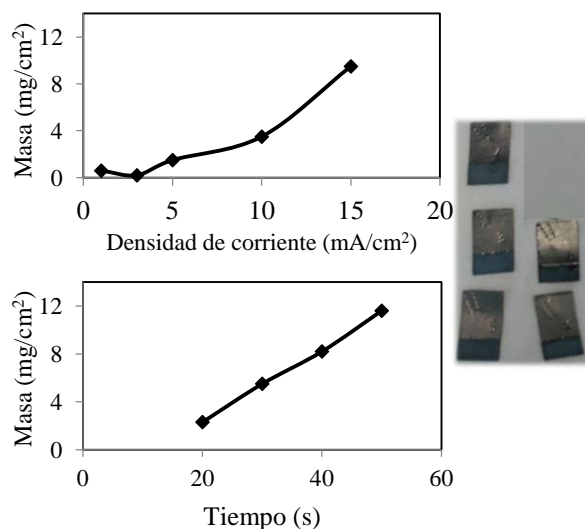


Figura 5. Depósitos y masa depositada en depósitos realizados por EPD de suspensiones acuosas al 1% de SnO<sub>2</sub> más 20% de GNP relativo al polvo de estaño vs tiempo de deposición y vs densidad de corriente.

Se observaron por SEM los depósitos con concentración 1% en peso de SnO<sub>2</sub> (Figura 6a), y 1% de SnO<sub>2</sub> más 20% de GNP relativo al estaño (Figura 6b), en condiciones de tiempo e intensidad de corriente óptimas. Se observa gran homogeneidad y porosidad en los depósitos y para la suspensión con GNP una preferencia de deposición por parte de éstas frente al SnO<sub>2</sub>.

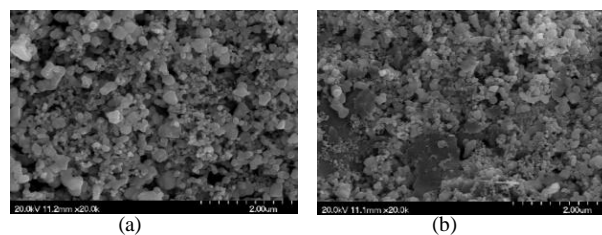
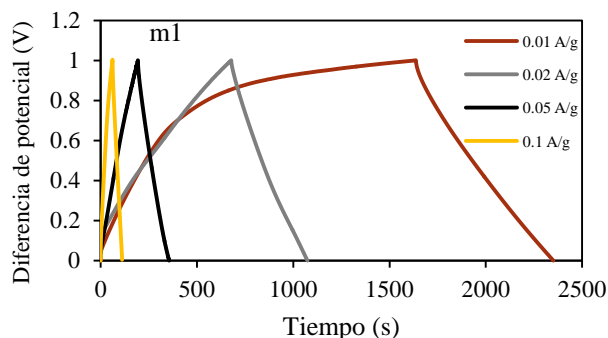


Figura 6. Imágenes del SEM para depósitos de (a) 1% en peso de SnO<sub>2</sub> y (b) 1% de SnO<sub>2</sub> más 20% de GNP relativo al polvo de óxido de estaño.

Caracterización y optimización del material activo depositado

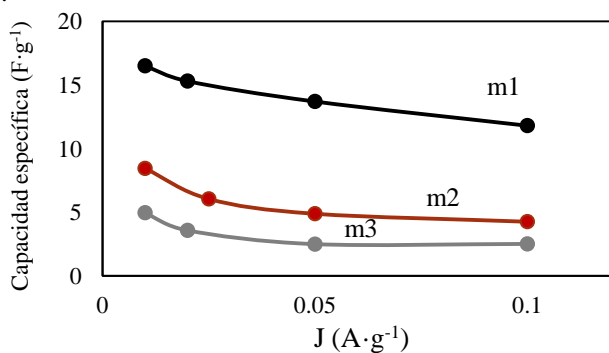
Se realizó un estudio en función de la masa depositada con el mejor depósito obtenido: electrodos provenientes de una suspensión al 1% de SnO<sub>2</sub> + 20% de GNP. Las masas depositadas en los electrodos fueron: m<sub>1</sub>= 0.0056 g; m<sub>2</sub>= 0.0082 g y m<sub>3</sub>= 0.0116 g. El mejor resultado de este estudio se comparó con el mejor resultado de los electrodos provenientes de suspensiones sin GNP, 1% en peso de SnO<sub>2</sub> cuya masa depositada es m<sub>SnO<sub>2</sub></sub>= 0.0067 g.

En la Figura 7 se pueden ver las curvas de CDG del estudio de masa correspondiente a m1 a distintos valores de intensidad específica. Se observa que para intensidades específicas menores en la descarga se manifiesta el comportamiento pseudocapacitivo del dispositivo y en la fase de carga, la curvatura indica cierta descomposición del electrolito.



**Figura 7.** Curvas CDG para el depósito m1 al 1% en peso de SnO<sub>2</sub> + 20% de GNP relativo a la cantidad de óxido de estaño.

En la Figura 8 se evidencia la influencia de la masa del depósito por medio de una gráfica de capacidad específica frente a intensidad específica. Se observa que los valores máximos de capacidad se obtienen con m1, siendo el mejor valor igual a 17 F·g<sup>-1</sup> para valores de intensidad específica mínimos, mientras que el mejor valor obtenido para un supercondensador producido desde una suspensión sin GNP con masa de material activo, m<sub>snO2</sub>, comparable a m1, es de 7 F·g<sup>-1</sup>.

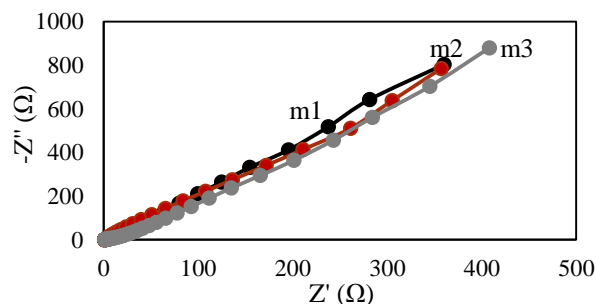


**Figura 8.** Curvas de capacidad específica frente a intensidad específica con distintas masas de material activo para depósitos al 1% de SnO<sub>2</sub> + 20% de GNP relativo al polvo de óxido de estaño.

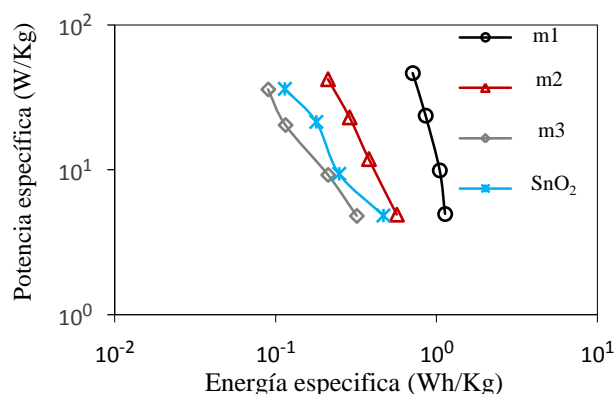
En la Figura 9 están representados los diagramas de Nyquist para las tres masas, cuyos comportamientos son similares, no así las resistencias en serie equivalentes R<sub>esr</sub>: para m1 fue de 0.85 Ω, para m2 de 1 Ω y para m3 de 1.25 Ω, lo que indica que a mayor material activo depositado mayor resistencia presentará el dispositivo.

Finalmente, la Figura 10 ofrece una comparativa por medio de un diagrama de Ragone de la influencia de la masa depositada y de la adición de GNP en las propiedades electroquímicas del supercondensador donde se observa que, para masas comparables m1 y

m<sub>snO2</sub>, los valores de energía específica obtenidos para el depósito m1 que contiene GNP son muy superiores.



**Figura 9.** Diagramas de Nyquist a distintas masas de material activo para depósitos al 1% de SnO<sub>2</sub> + 20% de GNP relativo al polvo de estaño.



**Figura 10.** Diagrama de Ragone comparativo con distintas masas de material activo y distinta composición.

**4. CONCLUSIONES.**

Se ha conseguido optimizar la preparación de pseudocondensadores de SnO<sub>2</sub> sobre electrodos de grafito mediante deposición electroforética. Se concluye que, a mayor masa de material activo depositado, peores propiedades electroquímicas se obtienen y, además, la adición de GNP contribuye a una gran mejora de las mismas, siendo el mejor valor sin éstas de 7 F·g<sup>-1</sup> y de 17 F·g<sup>-1</sup> para el mejor depósito con GNP.

**5. REFERENCIAS.**

- [1] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer Academic, 1999.
- [2] J. A. A. García-Pertusa, “Síntesis de óxido de manganeso con derivados grafénicos para electrodos en supercondensadores,” Tesis Doctoral, Universidad Europea, Madrid, 2016.
- [3] I. Shown, A. Ganguly, L.-C. Chen, and K.-H. Chen, “Conducting polymer-based flexible supercapacitor,” *Energy Sci. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 2–26, Jan. 2015.
- [4] J. A. Argüello, “Vigilancia tecnológica fotovoltaica desarrollo de un portal web,” 2010.
- [5] P. Yang and W. Mai, “Flexible solid-state electrochemical supercapacitors,” *Nano Energy*, vol. 8, pp. 274–290, 2014.