

DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE ÓXIDO DE MANGANESO/ÓXIDO DE GRAFENO EN ELECTRODO DE GRAFITO

Estefanía Fernández¹, Juan A. Argüello¹, Rodrigo Moreno², Arisbel Cerpa¹, Juan Carlos Fariñas²

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

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

Resumen: En el presente trabajo se realiza el estudio de la deposición electroforética de materiales compuestos de óxido de manganeso con óxido de grafeno sobre electrodos de grafito, con el fin de medir sus propiedades electroquímicas persiguiendo valores altos de conductividad y capacidad específica. La preparación del nanocompuesto utilizado ha sido realizada mediante síntesis hidrotermal en horno microondas. La síntesis se ha llevado a cabo en ausencia y en presencia de líquidos iónicos para determinar posibles variaciones en el tamaño, morfología y fases presentes en la muestra sintetizada. Los materiales escogidos para la preparación de electrodos han sido elegidos debido a sus buenas propiedades finales. El óxido de manganeso presenta una elevada capacidad, pero un bajo valor de conductividad. Sin embargo, esta baja conductividad puede ser compensada mediante la utilización del óxido de grafeno.

Palabras clave: óxido de manganeso, óxido de grafeno, líquidos iónicos, síntesis hidrotermal por microondas, supercondensadores.

1. INTRODUCCIÓN.

Los supercondensadores, son dispositivos de almacenamiento de energía que presentan una elevada densidad de potencia eléctrica, capaces de suministrar gran cantidad de energía en breves períodos de tiempo. Estos sistemas presentan diversas ventajas, entre otras, la de soportar un elevado número de ciclos de carga y descarga manteniendo una elevada capacidad de retención. Cuentan a su vez con tiempos de carga y descarga muy rápidos y tienen una vida útil de entre 15 y 20 años [1]. Los dispositivos se catalogan según el diagrama de Ragone en base a la potencia específica y energía específica que presentan. De dicho diagrama se puede concluir que los supercondensadores pueden llegar a ser un buen complemento a las baterías y pilas de combustible, debido a su elevada potencia específica con respecto a éstas y, por otro lado, se pueden presentar como un buen tándem junto a los condensadores convencionales que presentan mayores potencias específicas que se complementan con la mayor energía específica de los supercondensadores. Estos dispositivos de almacenamiento de energía presentan numerosas aplicaciones de implementación, como pueden ser contadores inteligentes, vehículos eléctricos e híbridos, ascensores o montacargas, acumuladores de energía, fuentes de energía portátiles o como apoyo a las baterías, redes eléctricas o sistemas de energía renovables. Los materiales más relevantes para ser utilizados como electrodos en los supercondensadores debido a su elevado valor de capacidad específica son el MnO_2 y RuO_2 , siendo este último menos accesible tanto por su elevado precio como por la complejidad de su obtención [2]. Por ello se presenta el óxido de manganeso como material de gran interés para la preparación de electrodos en supercondensadores.

El óxido de manganeso es un material de gran complejidad que puede actuar con diferentes estados de oxidación, desde +2 hasta +7, lo que conlleva que pueda presentar diferentes estructuras cristalinas. Asimismo, el MnO_2 presenta diferentes fases: α , β , γ , δ , ϵ , λ , hausmanita y bixtita [3].

Por otro lado, cabe destacar el grafeno, material de gran interés actual debido a sus excelentes propiedades de elevada conductividad eléctrica y térmica, alta dureza y gran flexibilidad y ligereza [4, 5]. Los materiales grafénicos presentan multitud de aplicaciones como pueden ser las pantallas flexibles y transparentes, transistores, baterías, condensadores y supercondensadores, etc. La exfoliación del grafito para la obtención del grafeno provoca una disminución de las fuerzas de Van der Waals, lo que contribuye a una más fácil separación de las láminas de grafito al someterlo a ultrasonidos y, por lo tanto, una mejor dispersión.

Los líquidos iónicos constituyen un grupo de sales orgánicas formadas exclusivamente por iones en forma líquida a temperatura ambiente o relativamente baja. Presentan gran interés debido a sus interesantes propiedades como baja o nula volatilidad, punto de fusión menor a 100 °C, alta conductividad iónica, alta estabilidad química y térmica así como baja peligrosidad debido a ser reactivos no inflamables, entre otras [6]. Las aplicaciones más destacadas pueden ser como disolventes en reacciones químicas, como catalizadores, electrolitos en síntesis electroquímicas, lubricantes, fluidos para transferencia de calor en los sistemas que usan energía solar, plastificantes, etc [7].

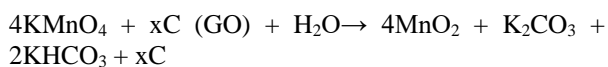
De cara a la obtención de materiales nanoestructurados, se hace necesario el desarrollo de métodos de síntesis innovadores y eficientes, lo que lleva a la preparación en horno de microondas debido a que el calentamiento es muy homogéneo, se obtiene una mejor cinética, es un proceso muy reproducible y la química se puede

considerar como química “verde” debido a que muchas reacciones se pueden dar simplemente utilizando agua como disolvente.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Los materiales de partida que se han utilizado para realizar la síntesis han sido permanganato potásico (KMnO_4) (Sigma Aldrich), óxido de grafeno (GO) (NanoInnova Technologies) y, en el caso de la realización de la síntesis con adición de líquidos iónicos (LI), se han utilizado los tres siguientes de la marca comercial Sigma Aldrich: cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClN}_2$), cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio ($\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{ClN}_2$) y cloruro de 1-bencil-3-metilimidazolio ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_2$). Se usará la nomenclatura: LI Etilo, LI Decilo y LI Bencilo, respectivamente.

Para la realización de la síntesis mediante microondas el equipo empleado es el horno microondas Milestone modelo Ethos 1 (Italia). Primeramente, se procede a la preparación de la suspensión antes del proceso de síntesis. Para la correcta dispersión del óxido de grafeno se utiliza un ultrasonificador Hielscher (Alemania) modelo UP400S, por lo que se aplica ultrasonidos durante 30 minutos a la dispersión de óxido de grafeno (GO) con concentración del $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ en agua desionizada. A continuación, se deja en agitación vigorosa y se procede a la adición de todos los reactivos. La reacción de síntesis es la siguiente:



Los parámetros del horno han sido: tiempo de subida hasta alcanzar $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 minutos; tiempo de mantenimiento a $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 minutos y tiempo de enfriamiento de 90 minutos. La muestra obtenida tras la síntesis presenta una concentración del 80% en peso de óxido de manganeso y un 20% en peso de óxido de grafeno.

Una vez realizada la síntesis en el microondas se procede a la centrifugación (centrífuga Nuve modelo UN-NF800, Turquía) y los lavados de la suspensión obtenida. Los lavados se llevan a cabo con agua desionizada y alcohol etílico con el objetivo de lograr el sólido lo más puro posible. Posteriormente, se deja secar el mismo en un horno a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Se procede a la molienda del polvo en un mortero de ágata y a continuación se procede a la caracterización y estudio de la estabilidad coloidal de los polvos sintetizados. Los polvos se han caracterizado por difracción de rayos X (DRX) en un difractor Bruker D8 Advance (Alemania). Para la microscopía electrónica de barrido (SEM), el equipo empleado ha sido un microscopio Hitachi S-4700 (Japón). El estudio de estabilidad coloidal de las suspensiones se ha llevado a cabo mediante la medición del potencial zeta por la técnica de microelectroforesis de láser Doppler en el equipo ZetaSizer Nano ZS de la casa Malvern (Reino Unido). Para este estudio las muestras a estudiar se han preparado en agua desionizada a una concentración en

sólido de $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ usando como electrolito inerte $\text{KCl } 10^{-2} \text{ M}$.

Una vez caracterizadas las muestras, se ha procedido a la preparación de recubrimientos mediante deposición electroforética (EPD) con los diferentes polvos sintetizados. La EPD se realizó utilizando como electrodo lámina comercial de grafito con $0,4 \text{ mm}$ de espesor y 1 cm^2 de área libre para el depósito. Se procede a la preparación de las suspensiones con el 5% en peso de material activo, el cual es dispersado en agua desionizada aplicando 1 minuto de ultrasonidos. Se ajusta el pH a 8,7, pH dentro de la zona de trabajo estable según el estudio de estabilidad coloidal. De este modo se proporciona un depósito más homogéneo sobre la lámina de grafito. Se añade dispersante Duramax D-3005 en concentración 0,5% en peso en base a sólidos y se deja en agitación durante 10 minutos para una mezcla homogénea. A continuación se añade aglomerante B-1000 en concentración 2% en peso en base a sólidos manteniendo agitación vigorosa durante 20 minutos. Finalmente, se procede a la deposición electroforética tras la correcta colocación de los electrodos en el ascensor, con una distancia de separación de 2 cm entre ambos. Se realizan dos series de ensayos, aplicando diferentes intensidades de corriente para un tiempo de deposición constante y variando el tiempo de deposición a una intensidad constante. Los electrodos son sumergidos a una altura de 1 cm y los experimentos se realizan en modo galvanostático para densidades de corriente comprendidas entre $0,1$ y $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y tiempos de deposición entre 1 y 12 minutos con ayuda de una fuente de alimentación Keithley modelo 2611 Ohio (EEUU). La extracción de los electrodos se realiza a velocidad constante de $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Seguidamente se dejan secar durante 24 horas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Una vez se tienen los electrodos preparados, se procede a realizar las medidas electroquímicas por el método de tres electrodos con las que se conocerá la capacidad específica (C_{sp}) y resistencia en serie equivalente (ESR). Para ello se ha utilizado un potenciostato Autolab Metrohm conectado a la celda electroquímica. El potenciostato se controla mediante los software FRA para el estudio de impedanciometría y GPES para el estudio de voltametría y cronoamperometría.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados obtenidos por DRX del polvo de óxido de manganeso con GO se recogen en la Tabla 3.1, tanto para la síntesis sin y con presencia de LI (Etilo, Decilo y Bencilo). Se observa que sin adición de LI la fase obtenida es la fase birnesita, mientras que con adición de LI la fase presente es la fase hausmanita, a excepción de la síntesis con LI Etilo que puede presentar ambas fases.

Tabla 3.1. Fases cristalinas obtenidas por DRX del compuesto de óxido de manganeso con GO sin adición y con adición de LI.

Muestra (MnO_2+GO)	Fases presentes
Sin LI	$\delta\text{-MnO}_2$
LI Etilo	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \delta\text{-MnO}_2$

LI Decilo	Mn ₃ O ₄
LI Bencilo	Mn ₃ O ₄

En la Fig. 3.1 se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM de la síntesis de óxido de manganeso con GO sin y con adición de líquidos iónicos. Se observa una gran diferencia de morfología entre la síntesis sin ó con LI: se obtienen nanoflores formadas por bastones creciendo radialmente de manera ligeramente ordenada cuando la síntesis tiene lugar sin LI (Fig. 3.1a) mientras que cuando se adicionan LI (Fig. 3.1b, Fig. 3.1c, Fig. 3.1d) predominan las formas poliédricas en toda la muestra y los bastones son escasos, lo cual se puede atribuir a la fase hausmanita (Mn₃O₄) y los bastones a la presencia de la fase birnesita (δ -MnO₂). Cuando hay adición de LI Etilo (Fig. 3.1b) se presenta una mezcla de bastones (birnesita) y formas poliédricas (hausmanita).

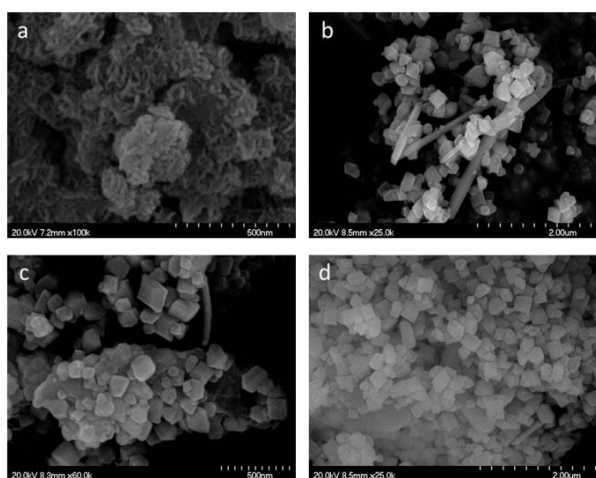


Fig. 3.1. Micrografías de SEM del óxido de manganeso/GO sin adición de (a) LI y con adición de (b) LI Etilo, (c) LI Decilo y (d) LI Bencilo.

Se realizó el estudio de estabilidad coloidal de las suspensiones preparadas. En la Tabla 3.2, se muestra una comparativa del estudio de potencial zeta en función del pH realizado para las muestras obtenidas de la síntesis sin adición de líquido iónico y con adición de los diferentes líquidos iónicos LI Etilo, LI Decilo y LI Bencilo, así como el valor de pH del punto isoeléctrico (pH_{pie}). Se observa una significativa variación de este valor dependiendo de que la síntesis se haya realizado en ausencia o en presencia de LI. En ausencia de LI el pH_{pie} presenta un valor de 2.1 y si se realiza con adición de LI el pH_{pie} se desplaza hacia valores menos ácidos, esto es, con adición de LI Etilo, LI Bencilo y LI Decilo, se presenta a valores de pH de 2.7, 2.8 y 3.8 respectivamente. La zona de trabajo más estable se da a partir de pH 7.5; es por ello que se varía el pH para una mejor homogeneidad del depósito sobre los electrodos de grafito preparados mediante EPD.

Tabla 3.2. pH del punto isoeléctrico para las suspensiones de óxido de manganeso con GO sin y con LI.

Muestra (MnO ₂ +GO)	Punto isoeléctrico (pH_{pie})
Sin LI	2.1

LI Etilo	2.7
LI Decilo	3.8
LI Bencilo	2.8

En la Fig. 3.2 se muestra la cinética de EPD del compuesto de óxido de manganeso con GO sin LI. En los procesos de deposición realizados con LI se ha obtenido similar comportamiento. En la Fig. 3.2a se recoge la gráfica referida al estudio de diferencia de masa depositada en función de la intensidad de corriente aplicada para un tiempo de deposición fijado de 1 minuto y en la Fig. 3.2b se reflejan los valores de masa depositada por unidad de área obtenidos a intensidad de corriente fijada a distintos tiempos de deposición. Como se puede observar en los electrodos de la Fig. 3.2a, a medida que aumenta la intensidad de corriente aplicada, aumenta la masa del depósito. Esto se puede deber a que se aumenta el campo eléctrico aplicado en la suspensión, provocando un aumento en la movilidad electroforética de los coloides, lo que hace que una mayor cantidad de partículas lleguen al electrodo de trabajo y se depositen. También se puede observar un punto cumbre seguido de una caída brusca en la gráfica correspondiéndose con una reducción de masa depositada, lo que puede ser debido a que la estabilidad del depósito se ve comprometida por la electrólisis del agua, produciéndose burbujas en el electrodo de trabajo, y a su vez, la presencia de protones puede llegar a provocar una acidificación del medio provocando de este modo la pérdida de estabilidad coloidal. Se observa en la Fig. 3.2b que el depósito se torna menos homogéneo a partir de tiempos de deposición de 5 minutos.

Respecto al estudio de medidas electroquímicas, en todos los experimentos se han presentado comportamientos similares en las gráficas de carga-descarga, espectroscopía de impedancia y voltametría cíclica. A diferencia de los estudios realizados con electrodos de óxido de manganeso con óxido de grafeno sin adición de LI, los estudios que se han realizado con adición de LI (LI Etilo, LI Decilo y LI Bencilo) han ofrecido valores de capacidad específica y resistencia en serie equivalente inferiores. Es por ello, que se ha llegado a la conclusión de que los líquidos iónicos no presentan variaciones en el momento de realizar las mediciones de las propiedades electroquímicas, y tras los estudios realizados se muestra que la capacidad está relacionada con el espesor del depósito del electrodo, así como con la fase cristalina presente en la muestra, ya que se han alcanzado los mejores resultados de capacidad específica con depósitos finos y homogéneos con la fase sintetizada birnesita, obtenida con los polvos sintetizados de óxido de manganeso y óxido de grafeno sin adición de líquidos iónicos.

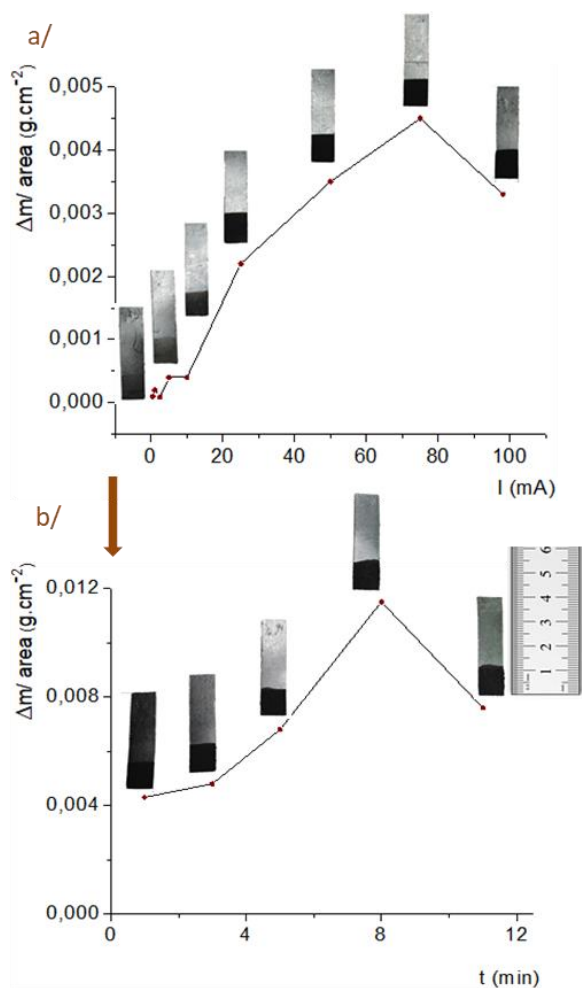


Fig. 3.2. Cinética de EPD de óxido de manganeso y GO sin LI. Estudio de masa depositada por unidad de área a distinta intensidad de corriente con tiempo de deposición de 1 min (a) y a intensidad fijada a distintos tiempos de deposición (b).

En la Fig. 3.3 se puede observar una gráfica de capacidad específica frente al espesor de depósito, donde se aprecia que la capacidad específica crece exponencialmente a medida que el depósito es más fino.

4. CONCLUSIONES.

La síntesis hidrotermal por microondas junto con la técnica de EPD se presentan como técnicas eficaces para la preparación de nanocompuestos y posterior deposición en electrodos de grafito con material activo de óxido de manganeso con óxido de grafeno.

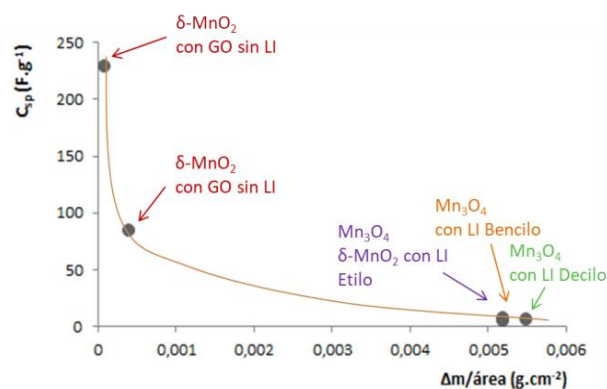


Fig. 3.3. Gráfica de valores de capacidad específica en relación a la cantidad de depósito de los electrodos.

Los LI utilizados modifican la microestructura, pero no producen modificaciones en los valores de capacidad, ni en la fase cristalina presente.

La capacidad aumenta exponencialmente a medida que el depósito presenta menor espesor y los mejores valores de capacidad se dan para la fase cristalina birnesita ($C_{sp}=228,72 \text{ F.g}^{-1}$ con un depósito de $0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$).

5. AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos MINECO/FEDER MAT 2015-67586-C3-2-R y Universidad Europea de Madrid 2016UEM17.

6. REFERENCIAS.

- [1] M. Jayalakshmi and K. Balasubramanian, "Simple Capacitors to Supercapacitors -An Overview," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 3, pp. 1196–1217, 2008.
- [2] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, and X. Wang, "Graphene Oxide-MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors," *ACS Nano* vol. 4, no. 5, pp. 2822–2830, 2010.
- [3] Q. Feng *et al.*, "Manganese oxide porous crystals," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 2, pp. 319–333, Jan. 1999.
- [4] R. Rodaza, "Grafenos procesables en fase líquida con características optimizadas mediante el control microscópico de su estructura," Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, 2014.
- [5] J. A. A. García-Pertusa, "Síntesis de óxido de manganeso con derivados grafénicos para electrodos en supercondensadores," Tesis Doctoral. Universidad Europea de Madrid, Madrid 2016.
- [6] J. C. Díaz Alvarez, R. Martínez Rey, and R. Barrero Acosta, "Ionic liquids: physicochemical properties and potential application in upgrading of heavy crude oils," *Ion*, vol. 25, no. 1, pp. 61–87, 2012.
- [7] E. Garcia Bernal *et al.*, "Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química," *Jornadas Introd. a la investigación de la UPCT*, vol. 4 pp. 66–68, 2011.