

MATERIAL HÍBRIDO A BASE CARBÓN MESOPOROSO/POLÍMERO CONDUCTOR INTRÍNSECO COMO ELECTRODOS EN SUPERCONDENSADORES

D.E. Pacheco-Catalán^{1,2}, M.A. Smit^{2*}, E. Morales¹

¹Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros CSIC, c/ Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain.

²Unidad de Energía Renovable, Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C., Mérida Yucatán
México. C. P. 97200.

Teléfono: 52(999)9 42 8330 ext. 323 Fax: 52 (999) 9813900, dpacheco@cicy.mx

RESUMEN

Se realizó la síntesis de materiales híbridos a base de poli(anilina), poli(pirrol), poli(tiofeno) y poli(3-metiltiofeno) sobre carbón mesoporoso, obteniendo entre 0.17 y 3.41% w/w de polímero. Se determinó la superficie específica por el método BET, presentando valores de 344 y 396 m² g⁻¹ carbón/poli(tiofeno) y carbón/poli(anilina), respectivamente; mientras que el carbón sin modificar fue de 555 m² g⁻¹. Los materiales híbridos presentaron valores de capacitancia específica y eficiencia coulombica similares o ligeramente por debajo del carbón sin modificar. El carbón/poli(pirrol) tanto en capacitancia específica como en eficiencia coulombica mostró valores mayores de 83.8 F·g⁻¹ y 98.03% a 2 mA·cm⁻² respectivamente, mientras que para el carbón sin modificar se obtuvo 77.9 y 97.32% a 2 mA·cm⁻². En base de una prueba de ciclabilidad de 8,000 ciclos o más, se concluye que los materiales híbridos presentan buena estabilidad, con excepción de carbón/poli(tiofeno); sin embargo, en todos los casos fueron menores que para el carbón sin modificar. Por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se observó un incremento en la resistencia de transferencia de carga en todos los materiales híbridos, comparados con los valores obtenidos para el carbón sin modificar y como consecuencia una disminución en la capacidad de almacenamiento de carga. Los resultados de capacitancia específica obtenidos por EIS se encontraron entre 37.70 y 15.68 F·g⁻¹ para los materiales híbridos, del mismo orden de magnitud que el carbón sin modificar que fue de 31.53 F·g⁻¹.



X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno **“Energías Renovables”**

1. Introducción

Los capacitores electroquímicos también son conocidos como supercondensadores o ultracondensadores han sido motivo de estudio en años recientes debido a su potencial aplicación como dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica como en vehículos eléctricos, dispositivos portátiles, computadoras y nanoelectronicos [1-4]. Los supercondensadores pueden presentar dos tipos de mecanismos de almacenamiento de energía: 1) la electrosorción de iones, sobre el área superficial de los materiales porosos, fenómeno conocido como doble capa, y 2) las reacciones redox en la interface del electrodo/electrolito, conocido como pseudocapacitancia [1, 5, 6]. En el primer caso, generalmente se emplean materiales a base de carbón como son carbones activados o nanotubos de carbón, por mencionar algunos, mientras que en el segundo caso, se utilizan polímeros conductores intrínsecos [7-9] u óxidos metálicos [10-13].

Considerando que el voltaje de la celda de un capacitor simétrico depende de la estabilidad del electrolito (alrededor de 1 V para electrolitos acuosos y 2.3V para no-acuosos) [14, 15], la densidad de energía del dispositivo depende principalmente de la capacitancia.

En este trabajo, se sintetizaron materiales híbridos de carbón mesoporoso/polímero conductor intrínseco para utilizarse como electrodos en supercondensadores, utilizando la metodología de polimerización por oxidación química de los monómeros: anilina, pirrol, tiofeno and 3-metiltiofeno, mediante su adsorción en fase gaseosa sobre la superficie del carbón.

2. Parte experimental

Para la obtención de los materiales híbridos a base de polímero conductor intrínseco sobre carbón mesoporoso se empleó carbón mesoporoso Monarch 1400 de Cabot®, mientras que como monómeros se utilizó anilina, pirrol, tiofeno y 3-metiltiofeno de Sigma-Aldrich. La síntesis tuvo lugar en dos etapas: 1) la adsorción a vacío del monómero sobre el carbón mesoporoso y, 2) la reacción de polimerización.



X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrogeno

“Energías Renovables”

Para el proceso de adsorción del monómero, el carbón mesoporoso se secó a vacío durante 24 horas a 180 °C en una línea de alto vacío, a fin de eliminar el agua adsorbida. La adsorción del monómero se realizó a 40 o 60 °C dependiendo de la presión de vapor del monómero, posteriormente se mantuvo durante 72 horas.

El monómero adsorbido sobre la superficie del carbón, se polimerizó por policondensación química siguiendo un proceso oxidativo convencional. Para el caso de la anilina y el pirrol, el híbrido carbón/monómero se dispersó en 2 mL de una solución de ácido sulfúrico 1 M y APS (persulfato amónico) como oxidante. En el caso del tiofeno y el 3-metiltiofeno, se dispersa en 2 mL de acetonitrilo y como agente oxidante se utilizó cloruro férrico. En todos los casos, se empleó una relación molar oxidante/monómero de 4:1 respecto al monómero absorbido. Después se mantiene el sistema con agitación a temperatura ambiente durante 24 hrs. Finalmente se lavó el material híbrido con etanol y agua destilada y se secó a vacío durante 24 horas a 80°C. Tanto de la masa del monómero como del polímero en el material híbrido se realizó mediante microanálisis elemental determinando la cantidad de N y S presente, utilizando un equipo LECO CHNS932.

Para la caracterización de la porosidad del carbón sin modificar y de los materiales híbridos se realizó mediante isothermas de adsorción de N₂ a -196.2 °C (Micromeritics ASAP 2010). Previamente las muestras fueron degasificadas a 80 °C durante 72 h a vacío (10⁻³ mmHg). El área superficial específica se determinó mediante el método BET.

La evaluación del desempeño de los materiales híbridos como electrodos en supercondensadores se realizó utilizando un celda simétrica de dos electrodos tipo Swagelok[®], mediante voltamperometría cíclica, ciclos galvanostáticos de carga/descarga y espectroscopia de impedancia electroquímica, utilizando un equipo marca solartron 1480 en una ventana de potencial de 0 a 1 V.

Los electrodos se fabricaron por compresión o en forma de pastillas cilíndricas de 12 mm de diámetro y 1mm de espesor aproximadamente, utilizando una mezcla con 72 % de material híbrido 10 % de carbón negro (super P de 3M[®]) y 18 % de poli(tetrafluoretileno) de Aldrich. Cada electrodo con una masa con aproximadamente 40 mg de material activo. Como material separador entre los electrodos se utilizó papel Whatman BS45; como



X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrogeno “Energías Renovables”

electrolito H_2SO_4 2 mol l^{-1} y como colectores de corriente dos cilindros de acero inoxidable tipo “alloy 20”. Todas las celdas fueron descargadas completamente antes de cada experimento.

3. Resultados y discusiones

En la tabla 1 se presentan los datos obtenidos de la concentración de monómero adsorbidos y del polímero obtenido sobre el carbón mesoporoso del análisis elemental de N y S. Los resultados indican que en todos los casos de los materiales híbridos, la concentración de polímero conductor intrínseco se encuentra en un rango de 0.17 y 3.41 % correspondiendo al MesoC/PPy y MesoC/PT, respectivamente; siendo la cantidad de polímero obtenido mucho menor que la cantidad de monómero adsorbido, lo que nos indica que existe una pérdida del monómero adsorbido durante el proceso de polimerización.

Tabla 1. Concentración de monómero adsorbido y del polímero obtenido sobre el carbón mesoporoso

Muestra	Monómero Adsorbido (% w/w)	Polímero obtenido (% w/w)
Meso-C/PANI	23.63	2.53
Meso-C/PPy	5.33	0.17
Meso-C/PT	9.49	3.41
Meso-C/P3MT	8.43	2.16

El carbón mesoporoso presentó un valor de superficie específica de $555 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, el cual disminuye en todos los casos de los materiales híbridos, debido a que los poros, en especial los microporos, fueron cubiertos por el polímero (ver tabla 2).

Tabla 2. Propiedades de textura del carbón mesoporoso y carbón polímero conductor intrínseco

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volumen total poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volumen microporo ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Área microporo ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volumen mesoporo ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
MesoC	555	0.73	0.22	270	0.787
MesoC/PANI	396	0.68	0.15	124	0.664
MesoC/PPy	376	0.56	0.14	121	0.523
MesoC/PT	377	0.51	0.14	128	0.509
MesoC/P3MT	344	0.51	0.13	93	0.498



X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrogeno “Energías Renovables”

Las curvas correspondientes a los ciclos galvanostáticos de carga-descarga de los diferentes supercondensadores se presentan en la figura 1. Estas se realizaron con una densidad de corriente de $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para determinar la capacitancia a partir de los procesos de descarga ésta se determino mediante la siguiente ecuación

$$C = I \cdot \frac{t_d}{\Delta V_2} \quad (1)$$

donde t_d es el tiempo de descarga y ΔV_2 es la diferencia de potencial que se presenta durante el proceso de descarga. Debido a que la celda del supercondensador está realizado con dos electrodos iguales, la capacitancia especifica del material ha sido calculada como dos veces la capacitancia del supercondensador dividida entre la masa de la mezcla en un electrodo. Los resultados obtenidos al comparar la capacitancia especifica respecto a la densidad de corriente aplicada, se presentan en la figura 2.

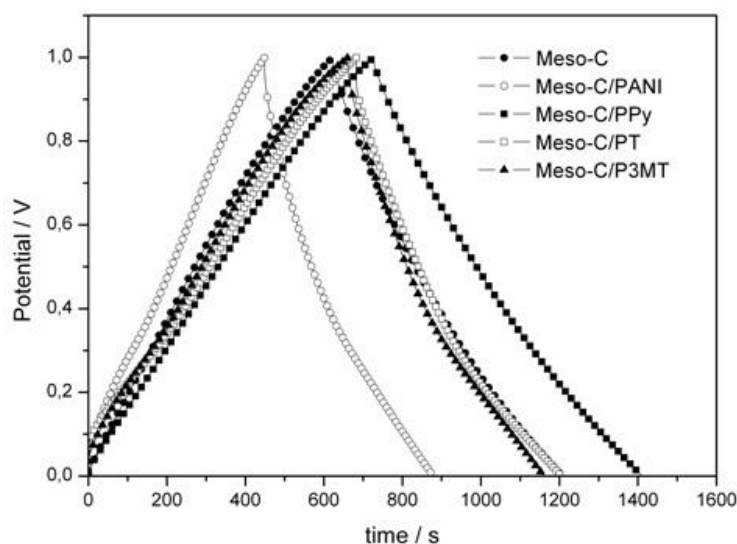


Figura 1. Ciclos galvanostáticos de carga-descarga en supercondensadores a base de Meso-C y Meso-C/polímero conductor intrínseco, aplicando una densidad de corriente de $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.



X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrogeno “Energías Renovables”

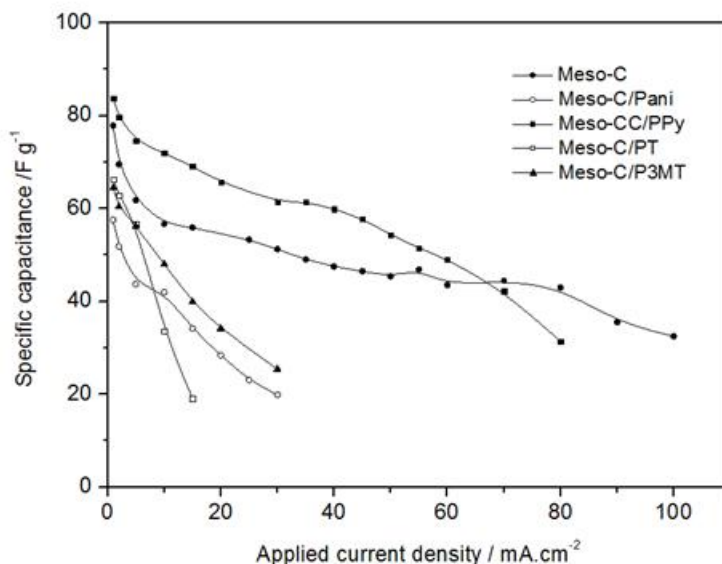


Figura 2. Capacitancia específica del Meso-C y Meso-C/ polímero conductor intrínseco en función de la densidad de corriente aplicada.

Los valores más altos de capacitancia específica respecto a la densidad de corriente aplicada se presentan en los electrodos a base de Meso-C/PPY a una densidad de corriente de $65 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, siendo este valor mayor que al del Meso-C. En todos los casos, la capacitancia específica decrece al incrementar la densidad de corriente, esta disminución se observa más pronunciada para Meso-C/PANI, Meso-C/PT and Meso-C/P3MT. En los procesos de descarga, puede estimarse también la resistencia equivalente en serie (ESR) del supercondensador considerando que

$$ERS = \frac{\Delta V_1}{2 \cdot I} \quad (2)$$

donde ΔV_1 es la diferencia de potencial, I es la corriente aplicada durante el experimento y 2 es el factor por cambio de polaridad.

Respecto a la caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica, esta se realizó para todos los supercondensadores con una amplitud de 10 mV en un rango de frecuencia de 500 kHz a o 50 mHz. El espectro mostro a altas frecuencias un semicírculo achatado a altas frecuencias correspondiente a una respuesta RC seguido de una línea recta a bajas frecuencias relacionado con los mecanismos de carga.



X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrogeno “Energías Renovables”

Los datos experimentales fueron procesados utilizando un circuito equivalente utilizando el software ZView, mediante simulación. Los valores obtenidos respecto a la resistencia óhmica del electrolito es del orden de 0.2Ω . La CPE_1 muestra valores del orden de 10^{-4} a 10^{-5} F, con valores de $n_1=0.8$ indicando una capacitancia no-ideal. La resistencia de transferencia de carga presenta valores entre 2 y 17Ω , estos valores pueden ser comparados con los valores de ERS, considerando que en materiales porosos, la ERS es igual a la suma de todas las resistencias del sistema [16], por lo que podemos observar que los valores de la ERS en los materiales híbridos corresponden en orden y magnitud de $MesoC < MesoC/PPy < MesoC/PANI < MesoC/PT < MesoC/P3MT$. Respecto a la CPE_2 , los valores van de 0.54 a 1.30 F con valores altos de n_2 , lo que indica que son valores cercanos a la capacitancia ideal. Los valores más altos de capacitancia obtenidos corresponden a MesoC/PPy, lo que coincide con los valores obtenidos mediante las pruebas realizadas utilizando ciclos galvanostáticos de carga/descarga.

4. Conclusiones

Se sintetizaron materiales híbridos a base de carbón mesoporoso/polímero conductor intrínseco mediante la adsorción de monómeros: anilina, pirrol, tiofeno y 3-metiltiofeno, en fase gaseosa sobre la superficie del carbón seguida de la polimerización química oxidativa, y posteriormente probados como electrodos para supercondensadores.

Las propiedades de textura de los materiales sintetizados se determinaron mediante isotermas de adsorción de N_2 a baja temperatura aplicando los métodos de Dubinin–Radushkevich y Kruk–Jaroniec–Sayari, mostrando que la incorporación del polímero sobre el carbón disminuye tanto los valores de superficie específica BET como del volumen del poro, y que el tamaño de poro no se altera independientemente del polímero presente. La caracterización electroquímica de los supercondensadores utilizando el material híbrido como electrodos, se realizó mediante Voltamperometría cíclica, ciclos galvanostáticos de carga/descarga y espectroscopia de impedancia electroquímica utilizando como electrolito H_2SO_4 $2mol\ l^{-1}$.

Todos los electrodos a base de los materiales sintetizados presentaron un ciclo de vida estable en un rango de potencial de 0 a 1 V. Respecto a los valores de capacitancia específica a partir de los ciclos galvanostáticos, el material a base de Meso-C/PPy presentó



X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno “Energías Renovables”

valores más altos ($83.8 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) respecto al carbón mesoporoso ($77.9 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$). Los otros materiales presentaron valores menores a los del carbón mesoporoso, debido a que presentaron una alta resistencia interna (ERS). Los resultados de impedancia electroquímica indicaron que los electrodos a base de Meso-C, Meso-C/PANI y Meso-C/PPy mostraron un comportamiento esperado con un semicírculo a altas frecuencias seguido de una parte lineal a bajas frecuencias. En los otros dos materiales a bajas frecuencias podría corresponder a otro semicírculo debido a la baja conductividad eléctrica de los polímeros dopados en medio acuoso.

5. Agradecimientos

Este trabajo se realizó con el apoyo del gobierno español mediante el Plan Nacional de Científica y Desarrollo Tecnológico proyecto Ref: ENE-2007-62791 y CONACYT (México) proyecto 47066. El estudiante agradece a la Beca AECI para la realización de la estancia y al Conacyt por la beca otorgada 173568.

6. Referencias

- [1] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic/Plenum, New York (1999).
- [2] S. Sarangapani, B.V. Tilak, C.-P. Chen, *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996) 3791.
- [3] A.F. Burke, T.C. Murphy, In: D.H. Goughly, B. Vyas, T. Takamura, J.R. Huff, Editors, *Materials for Energy Storage and Conversion: Batteries, Capacitors and Fuel Cells*, Materials Research Society, Pittsburgh (1995), p.375.
- [4] C. Arbizzani, M. Mastragostino, B. Scosati, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley, Chichester, UK (1997).
- [5] E. Frackowiak, *Physical Chemistry, Chemical Physics* 9 (2007) 1774
- [6] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* 39 (2001) 937.
- [7] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J.-F. Fauvarque, *Journal of Power Sources* 80 (1999) 142.
- [8] K. Jurewicz, S. Delpeux, V. Bertagna, F. Béguin, E. Frackowiak, *Chemical Physics Letters* 347 (2001) 36.



X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno “Energías Renovables”

- [9] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, *Journal of Power Sources* 97-98 (2001) 812.
- [10] E. Raymundo-Pinero, V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Beguin, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005) A229.
- [11] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 3184.
- [12] N.-L. Wu, *Materials Chemistry and Physics* 75 (2002) 6.
- [13] J.P. Zheng, P.J. Cygan, T.R. Jow, *Journal of The Electrochemical Society* 142 (1995) 2699.
- [14] A. Burke, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1083.
- [15] V. Ruiz, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4481.
- [16] S.R.S. Prabakaran, R. Vimala, Z. Zainal, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 730.