

---

**Síntesis y caracterización de electrodos  
poliméricos a base de derivados de tiofeno y  
nanotubos de carbono para su aplicación en  
supercapacitores**

---

CAPÍTULO 1 SUPERCAPACITORES POLIMÉRICOS COMO UNA EVOLUCIÓN EN LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA .....	9
1.1 Sistemas actuales de almacenamiento de energía.....	9
1.2 Baterías Li-ion como sistemas de almacenamiento de energía convencionales .....	10
1.3 Supercapacitores .....	12
1.3.1 Componentes del supercapacitor .....	13
1.4 Pseudocapacitores .....	14
1.4.1 Polímeros conductores como material pseudocapacitor .....	15
1.5 Supercapacitores y la nanotecnología .....	19
1.6 Supercapacitores híbridos de Li-ion  polímero conductor .....	20
1.7 Justificación .....	22
1.8 Hipótesis.....	23
1.9 Objetivo .....	23
1.10 Objetivos específicos .....	23
CAPÍTULO 2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS SUSTRATOS Y DEL MEDIO DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN.....	25
2.1 Introducción.....	25
2.2 Metodología.....	25
2.3 Resultados y discusión .....	26
2.3.1 Estudio electroquímico del efecto del MSA en el medio de electropolimerización .....	26
2.3.2 Efecto del material de sustrato .....	29
2.3.3 Análisis EDS del sustrato Carbón-Aluminio .....	32
2.4 Estudio de las condiciones de electropolimerización del PEDOT en Pt.....	34
2.5 Pruebas a media celda de los electrodos de PEDOT .....	36
2.5.1 Variación del sustrato y estabilidad del polímero en función del potencial ...	36
2.5.2 Imágenes SEM y análisis EDS de la distribución del PEDOT en el sustrato	38
2.5.3 Variación en la masa activa del electrodo y efecto del potencial de polimerización .....	39
2.5.4 Estabilidad del electrodo de PEDOT en altos potenciales.....	43
2.6 Efecto de los NTC en la electropolimerización del PEDOT .....	44
2.7 Conclusiones parciales.....	47
CAPÍTULO 3 ELECTRODOS DE PEDOT-CNT FUNCIONALIZADOS Y NO FUNCIONALIZADOS.....	49
3.1 Metodología.....	49

3.1.1	Preparación de electrodos de PEDOT-NTC .....	49
3.1.2	Pruebas electroquímicas en la celda tipo Swagelok.....	50
3.2	Resultados y discusión .....	51
3.2	Caracterización SEM de los electrodos PEDOT-FNTC previo a los estudios electroquímicos.....	51
3.3	Caracterización de la celda de electrodos de PEDOT sin NTC.....	54
3.3.1	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	54
3.3.2	Estudio del efecto de la velocidad de carga y descarga de los electrodos de PEDOT	56
3.3.3	Ciclos de carga-descarga del sistema PEDOT/PEDOT.....	58
3.4	Pruebas de electrodos PEDOT-NTC no funcionalizados (NFNTC).....	60
3.4.1	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) .....	60
3.4.2	Estudio del efecto de la velocidad de carga y descarga de los electrodos de PEDOT-NFCNT .....	64
3.4.3	Ciclos de carga-descarga de la celda de los electrodos PEDOT-NFCNT ....	65
3.5	Electrodos PEDOT NTC funcionalizados (FNTC).....	70
3.5.1	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) .....	70
3.5.2	Estudio del efecto de la velocidad de carga y descarga de los electrodos de PEDOT-FNTC.....	74
3.5.3	Ciclos de carga-descarga de los electrodos PEDOT-FNTC.....	76
3.6	Caracterización SEM de los electrodos PEDOT-FNTC posterior a los estudios electroquímicos.....	80
3.7	Conclusiones parciales.....	80
CAPÍTULO 4 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS HÍBRIDOS DE PEDOT PARA SU APLICACIÓN EN SUPERCAPACITORES DE LI-ION .....		82
4.1	Metodología.....	82
4.1.1	Preparación del polímero a potencial constante .....	82
4.1.2	Estudios de media celda .....	82
4.1.3	Estudio en celda pseudocompleta.....	83
4.1.4	Pruebas en celda completa .....	84
4.2	Resultados y discusión .....	85
4.3	Estudios en caja de guantes de media celda y celda completa.....	86
4.3.1	Estudios de media celda .....	86
4.3.2	Estudios de pseudo-celda completa.....	88
4.3.3	Estudios en celda completa.....	92

4.4 Conclusiones parciales.....	94
Conclusiones generales .....	95
Referencias .....	96

## Índice de figuras

Figura 1.1 Diagrama de Ragone de los sistemas de almacenamiento de energía .....	12
Figura 1.2 Esquema de los diferentes tipos de supercapacitores .....	13
Figura 1.3 Esquema general de un pseudocapacitor .....	13
Figura 1.4 Esquema de la estructura general de un polímero conductor.....	15
Figura 1.5 Mecanismo de electropolimerización del PEDOT .....	16
<i>Figura 1.6 Proceso de dopado a) tipo p, b) tipo n</i> .....	17
Figura 1.7 Esquema de la transferencia de cargas en el pseudocapacitor .....	18
Figura 1.8 Esquema de los componentes del electrodo de pseudocapacitor de polímero conductor .....	19
Figura 1.9 Esquema de un supercapacitor híbrido de Li-ion.....	21
Figura 1.10 Tipos de materiales utilizados como electrodo (ánodo, cátodo) en baterías Li-ion .....	22
Figura 2.1 Esquema del sistema de media celda para electrodos de PEDOT .....	26
Figura 2.2 Voltamperograma del ACN, 0.1M TBABF en Pt a 10mV/s.....	27
Figura 2.3 Voltamperograma de ACN+TBABF 0.1 M a) MSA 0.1M b) MSA 1 mM c) ausencia de MSA d) ausencia de MSA e) MSA 1mM sobre Pt a 10mV/s .....	28
Figura 2.4 Voltamperograma del ACN + TBABF 0.1M+ MSA 0.1M a) C-Al b) SUS316-L c) Al d) Cu a 10mV/s .....	29
Figura 2.5 Voltamperograma del ACN + TBABF 0.1M+ MSA 0.1M, a) C-Al, b) SUS316-L, c) Al, d) Cu.....	30
Figura 2.6 Voltamperograma de ACN+MSA 0.1M+TBABF 0.1M sobre SUS316-L a 10mV/s.....	31
Figura 2.7 Voltamperograma de ACN+ TBABF 0.1M + MSA 0.1M sobre C/Al a 10 mV/s. 31	
Figura 2.8 SEM del sustrato de Aluminio-Carbón activado a) vista general de la distribución de carbón a 2.0k X b) vista a 15k X .....	32
Figura 2.9 Análisis EDS del sustrato Aluminio-Carbón activado a) micrografía SEM b) micrografía SEM, distribución del carbón en rojo, con base al análisis EDS .....	33
Figura 2.10 Análisis EDS del material de carbón aluminio.....	33
Figura 2.11 Voltamperograma de electropolimerización de EDOT 1mM en ACN, TBABF 0.1M , sobre Pt a 10 mV/s.....	34
Figura 2.12 Voltamperograma de TBABF 0.1 M, EDOT 30mM variando las concentraciones de MSA a 10 mV/s. a) ausencia de MSA b) 30mM MSA c), 0.1mM MSA sobre Pt a 10 mV/s.....	35
Figura 2.13 Voltamperograma de electropolimerización de PEDOT mediante VC 30mM EDOT+ 0.1M MSA+0.1M TBABF sobre Pt a 10mV/s .....	35

Figura 2.14 Voltamperograma de PEDOT en ACN+ TBABF0.1M en diferentes substratos a) C/Al b) SUS316L c) Pt .....	37
Figura 2.15 imágenes SEM de PEDOT en C/Al (A, B) y SUS316L (C, D).....	38
Figura 2.16 Análisis EDS de PEDOT sobre C-Al .....	39
Figura 2.17 Voltamperograma de PEDOT en ACN+ TBABF0.1M en función del tiempo de polimerización a potencial constante durante a) 1 min b) 5 min c) 10 min d) 15 min a 10mV/s usando Pt como contraelectrodo.....	40
Figura 2.18 Variación de la capacitancia específica de PEDOT en función del tiempo de polimerización a 1.5V.....	41
Figura 2.19 Variación de la capacitancia específica de PEDOT en función del potencial constante durante 5 min de polimerización.....	42
Figura 2.20 Variación de la capacitancia específica de PEDOT en función del potencial de polimerización y el material del sustrato a) C-Al b)SUS316L .....	43
Figura 2.21 Voltamperograma de PEDOT in C/Al a) Voltamperograma hasta 2.2 V b) Voltamperograma hasta 3.3 V a 10mV/s en ACNT-TBABF 0.1M .....	44
<i>Figura 2.22 Voltamperograma del ACN + TBABF 0.1M + MSA 0.1M + NTC funcionalizados sobre C-Al a 10mV/s .....</i>	<i>45</i>
Figura 2.23 Voltamperograma del efecto de la presencia de los nanotubos de carbono (NTC) durante la electropolimerización del EDOT 30mM +TBABF 0.1M + MSA 0.1M sobre C/Al en presencia de NTC, a) funcionalizados b) no funcionalizados c) ausencia de NTC, a 10mV/s, 1er ciclo .....	46
Figura 2.24 Voltamperograma del efecto de la presencia de los nanotubos de carbono (NTC) durante la electropolimerización del EDOT 30mM +TBABF 0.1M + MSA 0.1M sobre C/Al en presencia de NTC, a) funcionalizados b) no funcionalizados c) ausencia de NTC, a 10mV/s, 10mo ciclo .....	47
Figura 3.1 Esquema de la celda de preparación de los electrodos de Al/C/PEDOT-NTC. 50	
Figura 3.2 Diagrama de la celda de prueba tipo Swagelok a dos electrodos para las caracterizaciones electroquímicas.....	51
<i>Figura 3.3 Imagen SEM de los FNNTC.....</i>	<i>52</i>
Figura 3.4 SEM del electrodo 0.5% NTC no funcionalizados a) vista de una zona porosa del electrodo, b) vista de un cúmulo de PEDOT .....	53
Figura 3.5 SEM de los electrodos a 5% FNNTC a) vista general de la porosidad del electrodo y b) Vista cercana al recubrimiento de PEDOT sobre los FNNTC. ....	53
Figura 3.6 Curva de Nyquist de la celda de PEDOT .....	54
Figura 3.7 Esquema del circuito equivalente de un electrodo de PEDOT .....	55
Figura 3.8Esquema de una respuesta de un sistema capacitivo mediante voltametría cíclica a) ideal, b) real.....	57
Figura 3.9 Voltamperograma del sistema de electrodos de PEDOT a diferentes velocidades de barrido en celda Swagelok, a) 10mV/s, b) 50 mV/s, c) 100 mV/s d) 200 mV/s.....	58
Figura 3.10 ciclos de carga-descarga a) 1mA, b) 0.6mA, c) 0.1mA .....	59
Figura 3.11 Variación de la capacitancia específica en función del número de ciclos de carga y descarga galvanostáticos .....	60
Figura 3.12 Curva de Nyquist de los supercapacitores de PEDOT-NFNNTC no funcionalizados (NFNCT).....	61
Figura 3.13 Curva de Nyquist de los electrodos con respecto al porcentaje de NFNTC....	62

Figura 3.14 Variación de la resistencia de Warburg en función de porcentaje de NFCNT en el electrodo.....	63
Figura 3.15 VC a 10mV/s de diferentes porcentajes de NTC a) 10 mV/s b) 50 mV/s c) 100mV/s d) 200 mV/s .....	64
Figura 3.16 Capacitancia específica en función de la velocidad de barrido .....	65
Figura 3.17 ciclos de carga y descarga de diferentes electrodos a corrientes a) 0.1 mA b) 0.6 mA c) 1 mA .....	66
Figura 3.18 Capacitancia específica con respecto al porcentaje de NFNTC en peso por la técnica de carga y descarga.....	68
Figura 3.19 curvas de descarga a 0.1mA.....	68
Figura 3.20 Grafica comparativa de la capacidad de descarga de los electrodos de PEDOT-NFNTC en función del porcentaje y la velocidad de descarga. ....	69
Figura 3.21 Eficiencia de los electrodos de PEDOT-NFCNT a lo largo de 10ciclos de carga y descarga .....	70
Figura 3.22 Curva de Nyquist de los electrodos de los electrodos de PEDOT-FCNT .....	71
Figura 3.23 EIS de los electrodos de PEDOT-FNTC en 1, 2 y 5% .....	72
Figura 3.24 Variación de la resistencia de Warburg en función de porcentaje de FCNT en el electrodo .....	73
Figura 3.25 VC de los electrodos de PEDOT-FNTC de diferentes porcentajes a a) 10 mV/s b) 50 mV/s c) 100 mV/s d) 200mV/s.....	74
Figura 3.26 Capacitancia específica en función de la velocidad de barrido de electrodos PEDOT-FNTC .....	75
Figura 3.27 Ciclos de carga y descarga de diferentes electrodos de PEDOT-FNTC a) 0.1 mA b) 0.6 mA c) 1 mA .....	76
Figura 3.28 Capacitancia específica con respecto al porcentaje de NTC en peso .....	77
Figura 3.29 Curvas de descarga a 0.1mA.....	78
Figura 3.30 Capacidad de descarga de los electrodos de PEDOT-FNTC en función del porcentaje y la velocidad de descarga.....	79
Figura 3.31 Eficiencia de los electrodos a lo largo de 10 ciclos de carga y descarga .....	79
Figura 3.32 SEM de los electrodos a 2% FNTC a) vista del estado de las porosidades posterior a los estudios b) vista de grietas provocadas por la deformación del material... ..	80
Figura 4.1 Diagrama de la celda test a tres electrodos .....	83
Figura 4.2 Diagrama de la celda tipo U .....	84
Figura 4.3 Diagrama de la celda a dos electrodos.....	85
Figura 4.4 Curva i-t a 1.5 V para la preparación de PEDOT sobre C-Al con ACN+ 0.1 M TBABF+ 0.1 M MSA+ 30mM EDOT .....	85
Figura 4.5 Voltamperograma de los electrodos Al-C-PEDOT en media celda en LIPF <sub>6</sub> DC:DMC preparados potestostáticamente durante a) 1 min b) 5 min c) 10 min d) 15min a 5mV/s .....	87
Figura 4.6 Capacitancia específica de PEDOT en función del tiempo de polimerización y el electrolito usado a) LiPF <sub>6</sub> en EC:DMC b) 0.1 M TBABF en ACN .....	88
Figura 4.7 Voltamperograma del PEDOT en ACN Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M de media celda U con C/Cu como ánodo a 10 mV/s.....	89
Figura 4.8 Voltamperograma del electrodo de PEDOT de la celda de Li-ion  C-Al-PEDOT .....	89

Figura 4.9 Carga y descarga a corriente constante a) 0.5 C b) 2 C c) 7 C .....	91
Figura 4.10 Voltamperograma de celda a dos electrodos Li-ion  PEDOT .....	92
Figura 4.11 Curvas de carga y descarga a corriente constante de un supercapacitor híbrido de Li-ion  PEDOT OCV:2.76 V .....	93
Figura 4.12 Capacidad en función de los ciclos de la celda LI-ion  PEDOT .....	94

## Índice de tablas

Tabla 1.1 Características de diferentes sistemas de almacenamiento de energía .....	11
Tabla 2.1 Capacitancia específica obtenida usando diferentes sustratos para el PEDOT .....	37
Tabla 3.1 valores de circuito equivalente del sistema de electrodos de PEDOT .....	56
Tabla 3.2 parámetros obtenidos del ajuste al circuito equivalente .....	63
Tabla 3.3 parámetros obtenidos del circuito equivalente .....	73
Tabla 4.1 condiciones de celda de tubo U .....	83

## Resumen

La alta demanda de dispositivos capaces de almacenar energía de una manera segura, eficiente y más amigables con el ambiente ha hecho que se desarrollen en los últimos años los supercapacitores, los cuales permiten la rápida carga y descarga de energía. Los supercapacitores tipo pseudocapacitivo consisten en un material de electrodo capaz de realizar procesos faradaicos rápidamente, lo que permite el almacenamiento de energía. Los polímeros conductores han sido ampliamente aplicados en este tipo de sistemas de almacenamiento de energía para mejorar su conductividad eléctrica. En este trabajo se aborda la preparación de electrodos de Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y nanotubos de carbono (NTC) con el objetivo de mejorar las características de conducción del material, permitiendo al supercapacitor un desempeño más eficiente y con una mayor capacidad de almacenamiento de energía. La síntesis de los electrodos se realizó por medio de técnicas de electropolimerización sobre una superficie de negro de carbón en un colector de corriente de Al, electrodos con 0.5, 1, 2 y 5% en peso de NTC con respecto al PEDOT. Las caracterizaciones electroquímicas se realizaron en una celda de prueba tipo Swagelok a dos electrodos, usando acetonitrilo y Tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF) 0.1 M. Se realizaron caracterizaciones por voltametría cíclica, carga y descarga a corriente constante y EIS (Espectroscopía de impedancia electroquímica). Se obtuvieron resultados más favorables con los electrodos preparados con los NTC en las pruebas realizadas a altas velocidades de barrido, demostrando que la presencia de los NTC mejora la conducción y permiten una interacción más rápida de las cargas que se intercalan en el cuerpo del electrodo, de igual manera se observa una mejor estabilidad a lo largo de los ciclos de carga y descarga. Los electrodos de 5%<sub>w</sub>t de nanotubos de carbono funcionalizados (FCNT) son los que mejores resultados obtuvo con una capacitancia de 395 mF/cm<sup>2</sup>.



# CAPÍTULO 1

# CAPÍTULO 1 SUPERCAPACITORES POLIMÉRICOS COMO UNA EVOLUCIÓN EN LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

## 1.1 Sistemas actuales de almacenamiento de energía

Una de las principales preocupaciones que se han tenido en los últimos años es la necesidad de producción y almacenamiento de energía sustentable para su aplicación en diversos ámbitos de la vida diaria. Como una sociedad completamente dependiente de la energía, es necesario desarrollar nuevas fuentes y vectores energéticos que permitan el desarrollo de la sociedad con el mínimo impacto en el uso de recursos naturales no renovables. Se han desarrollado numerosas alternativas para la producción de energía, cada una con su respectiva capacidad de producción adaptadas a diversas necesidades, sin embargo sigue existiendo el problema del transporte y distribución de la energía una vez producida. Se han propuesto sistemas de redes inteligentes de energía para la optimización de la producción y consumo de la energía eléctrica (smartgrid), pero sigue existiendo el problema del almacenamiento. Desde la invención de la batería eléctrica se le ha buscado numerosas aplicaciones, hoy en día es un componente principal en el diseño de casi cualquier dispositivo eléctrico.

Debido a la fuerte demanda de dispositivos que permitan almacenar la energía en los nuevos medios de transporte eléctricos, es necesario desarrollar nuevas tecnologías para su implementación[1]. Una de las características especiales que se requieren es la gran capacidad de almacenamiento de energía, así como una capacidad de carga rápida. En la actualidad la creciente industria de los automóviles eléctricos ha desencadenado la búsqueda de nuevas alternativas para tener una mejor capacidad de carga, así como una rapidez en el reabastecimiento del vehículo. Diferentes propuestas se han desarrollado, entre ellas, los sistemas de generación de energía dentro del propio automóvil, como lo son las celda de combustible, sin embargo presentan la desventaja el hecho de transportar el combustible, que mayormente es Hidrógeno, representa un problema de seguridad,

debido a que en su mayoría son celdas de combustible de hidrógeno. Por el contrario, se puede disponer de un sistema de almacenamiento de energía, los más usados en la actualidad, que a pesar de tener la ventaja de ser más seguros, los tiempos de recarga, así como la autonomía que presenta puede ser en muchos casos limitada. Durante mucho tiempo se utilizó baterías de litio como una solución a este problema, sin embargo, la gran cantidad de sistemas que se utilizan para su operación segura las convierten en una opción de mayor costo.

## 1.2 Baterías Li-ion como sistemas de almacenamiento de energía convencionales

Las baterías litio ion, mejor conocidas como Li-ion, son el tipo de batería más utilizado cuando se busca un mínimo de peso y volumen, por lo que se utiliza en computadores portátiles, tablets, teléfonos móviles, etc. [2]. A pesar de todas sus ventajas, esta tecnología no es el sistema perfecto para el almacenaje de energía, ya que tiene varias desventajas, como pueden ser:

- 1) baja duración media.
- 2) soportan un número limitado de cargas.
- 3) pueden sobrecalentarse hasta el punto de explotar.
- 4) pobre capacidad de trabajo en frío.

En los últimos años, los supercapacitores han surgido como una alternativa o complemento importante de las baterías. Los supercapacitores son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica en forma de cargas electroestáticas confinadas en pares de placas conductoras separadas por un medio dieléctrico. La principal virtud de estos dispositivos frente a las baterías es la mayor potencia que es capaz de inyectar, aunque poseen una menor densidad de energía. Otra característica de los supercapacitores es la rapidez de carga y descarga, pueden proporcionar corrientes de carga altas, el número de ciclos de vida de los mismos del orden de miles de veces, no necesitan mantenimiento, trabajan en condiciones

de temperatura muy adversas. Esto permite que sean dispositivos de mayor durabilidad, lo que mejora considerablemente el costo beneficio al no tener que reemplazar esta parte del automóvil frecuentemente. Y por último, no presentan en su composición elementos tóxicos, algo muy común en baterías. En la tabla 1.1 se muestra un comparativo de las características de las tecnologías actuales de almacenamiento, donde se demuestran las ventajas ya explicadas de estos dispositivos por encima de las baterías de Li-ion. Por ejemplo, la diferencia de carga entre una batería y un supercapacitor. Otra ventaja notable es la cantidad de ciclos de carga y descarga que puede tener un supercapacitor, siendo éste mil veces más que las baterías actuales [3].

*Tabla 1.1 Características de diferentes sistemas de almacenamiento de energía*

Características	capacitor	supercapacitor	Batería
Energía específica (W h kg <sup>-1</sup> )	<0.1	1-10	10 – 100
Potencia específica (W kg <sup>-1</sup> )	>10000	500 – 10000	<1000
Tiempo de descarga	10 <sup>-6</sup> a 10 <sup>-3</sup> min	min	0.3 – 3h
Tiempo de carga	10 <sup>-6</sup> a 10 <sup>-3</sup> min	s a min	1 - 5h
Eficiencia coulombica	≈100	85 – 95	70 – 85
Ciclo de vida	≈ ∞	>500000	Casi 1000

La principal desventaja de los supercapacitores es la limitada capacidad de almacenar energía, por lo que los trabajos de investigación actuales están enfocados a aumentar la densidad energética de estos dispositivos. Estas diferencias se reflejan en el diagrama de Ragone (Figura 1.1), que muestra la densidad de energía vs la densidad eléctrica para varios dispositivos de almacenamiento energético. . Por último, los esfuerzos en el desarrollo de los supercapacitores deben estar enfocados a la capacidad de almacenamiento de carga para hacerlos una propuesta real como reemplazo de las baterías actuales de Li ion [4].

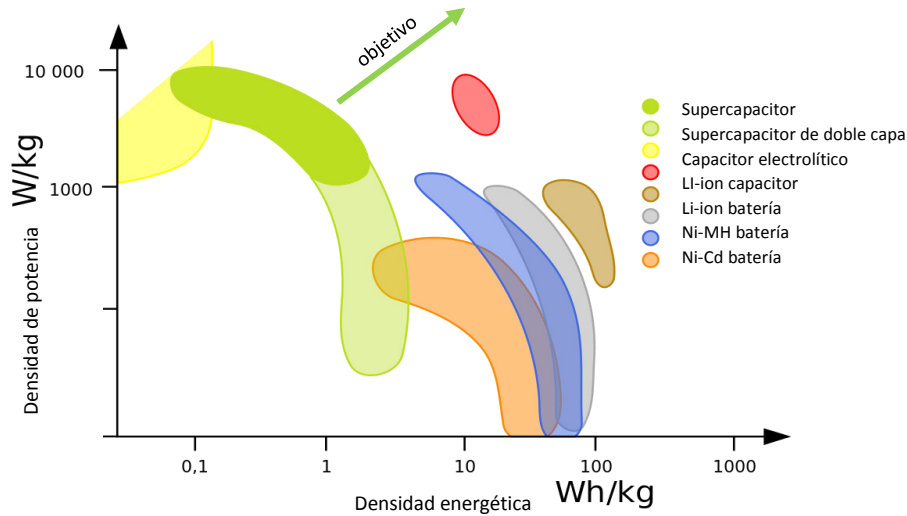


Figura 1.1 Diagrama de Ragone de los sistemas de almacenamiento de energía

### 1.3 Supercapacitores

Los supercapacitores, debido a su diseño, son capaces de almacenar rápidamente energía. Su funcionamiento es parecido al de un capacitor, en el cual se aprovecha la migración de cargas hasta los electrodos del sistema, por lo que su capacidad de almacenamiento depende directamente del área donde se depositen las cargas en cada electrodo. En el caso de los supercapacitores existen de dos tipos, capacitores de doble capa electroquímica (EDLC) y pseudocapacitores. La principal diferencia entre estos dos tipos radica en la forma en la que se almacenan las cargas, ya que en los EDLC solamente se aprovechan las cargas que se acumulan en la doble capa, de ahí su nombre [5]. Mientras que en los pseudocapacitores se aprovechan las reacciones redox “rápidas” que suceden en el cuerpo del electrodo, de tal manera que el electrodo en sí también participa en la acumulación de energía [6]. Un esquema general de las diferencias de los capacitores se muestra en la Figura 1.2, donde se muestran sus componentes principales, y los mecanismos que intervienen en la acumulación de energía en cada uno.

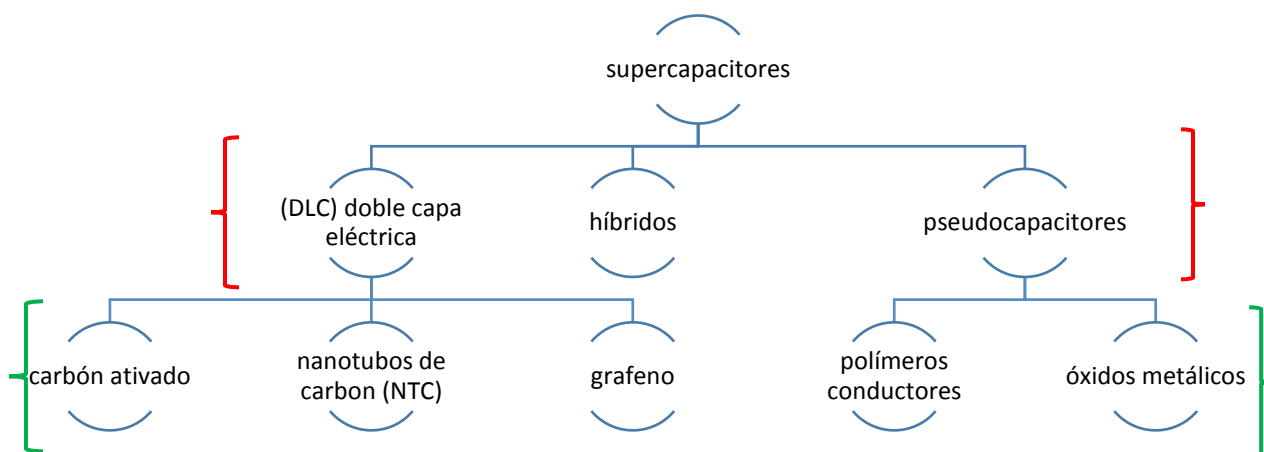


Figura 1.2 Esquema de los diferentes tipos de supercapacitores

### 1.3.1 Componentes del supercapacitor

Los componentes principales (Figura 1.3) con los cuales cuentan todos los tipos de capacitores son: los colectores de corriente, el electrodo negativo, el electrodo positivo; los cuales pueden ser capacitivos o pseudocapacitivos y el electrolito [1].

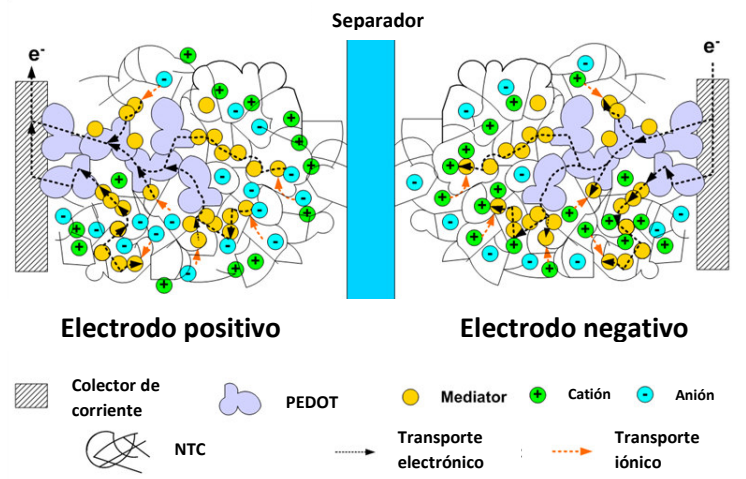


Figura 1.3 Esquema general de un pseudocapacitor

Debido a la naturaleza de este tipo de capacitores los materiales que se usan como electrodo pueden variar como grafeno, óxidos metálicos, materiales de carbono y

polímeros conductores. Siendo estos últimos los de más interés debido a su gran capacitancia, aproximadamente  $300 \text{ F g}^{-1}$ , bajo costo y propiedades físicas los hacen más versátiles para su aplicación [7].

#### 1.4 Pseudocapacitores

Los pseudocapacitores funcionan por medio de mecanismos electroquímicos rápidos y altamente reversibles que suceden en el electrodo. La respuesta eléctrica es idealmente parecida a la de un capacitor de doble capa, en cuyo caso existe una adherencia de las cargas a la superficie del electrodo. Los pseudocapacitores pueden presentar capacitancia 10 a 100 veces más que los capacitores de doble capa debido a que aprovechan la estructura completa del material del electrodo y no solamente la superficie del mismo [8].

De los principales materiales con los cuales es posible construir los electrodos de los pseudocapacitores se encuentran los óxidos metálicos y los polímeros conductores. Los óxidos metálicos funcionan como electrodos por medio de los procesos redox que pueden sufrir los iones metálicos que los conforman, sin embargo tienen el inconveniente que a largo plazo los procesos de carga y descarga van deformando la estructura cristalina que los compone [9]. Por otra parte, el peso del electrodo provoca que su densidad energética disminuya. En cambio el uso de polímeros conductores permite realizar procesos de carga y descarga sin comprometer la estructura del electrodo a largo plazo debido a que por sus propiedades forman estructuras que pueden retomar su forma original tras los procesos redox [10]. Otra ventaja es su densidad energética, tanto por tener un peso molecular más bajo por unidad comparada con los óxidos metálicos, así como por las características de la unidad polimérica, la cual puede tener capacidad de almacenar cierta cantidad de cargas por unidad monomérica [11], [12].

### 1.4.1 Polímeros conductores como material pseudocapacitor

Los polímeros conductores tienen ciertas características que les permiten tener una banda de conducción menor que los polímeros convencionales, que les permite conducir la electricidad mediante la interacción de los electrones  $\pi$  deslocalizados, normalmente encontrados en los dobles enlaces carbono, como se muestra en la figura 1.4. Por lo que es deseable que las estructuras tengan anillos aromáticos y sustituyentes con dobles enlaces.

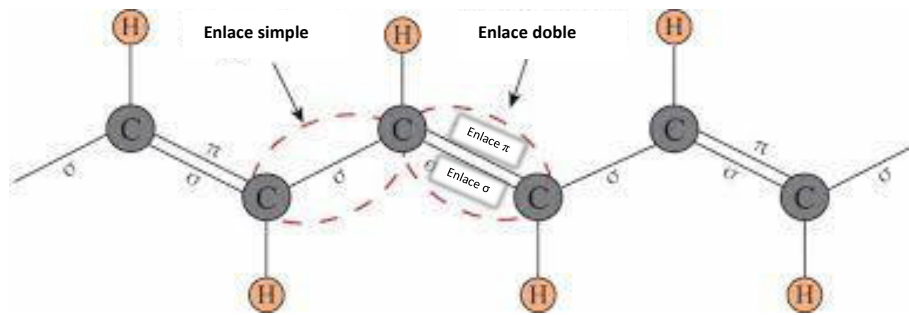


Figura 1.4 Esquema de la estructura general de un polímero conductor

El proceso de síntesis de los polímeros conductores puede ser por dos principales vías, química y electroquímica. Las ventajas del método electroquímico son la rapidez, el control del dopaje del polímero conductor y una mejor deposición del material sobre el sustrato. El proceso de preparación electroquímica comprende la aplicación de un potencial de oxidación, en el cual el monómero queda en forma de un catión radical. Posteriormente, se forma un oligómero por medio un acoplamiento entre radicales, repitiendo el mismo proceso sobre la superficie del electrodo, formando así la estructura polimérica, como se muestra en la Figura 1.5 [13], [14].



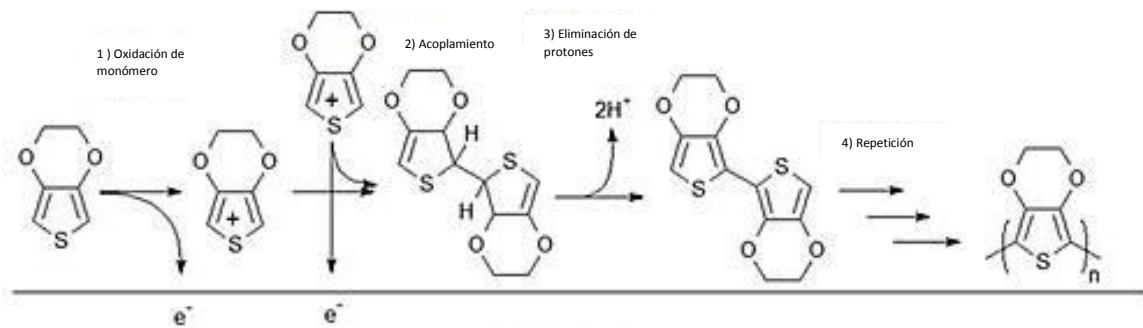
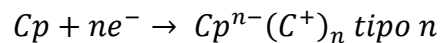
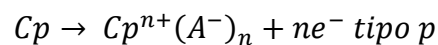


Figura 1.5 Mecanismo de electropolimerización del PEDOT

Los polímeros más usados en los supercapacitores como material de electrodo son el polipirrol (pPy), polianilina (PANi), politiofeno (pTh), polietildioxitiofeno (PEDOT) y 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (pDTBT), alcanzando valores de capacitancia específica de 100 a 600 F g<sup>-1</sup> dependiendo del electrolito usado [15]–[17]. [18], [19].

Los polímeros conductores se pueden presentar de dos tipos p y n, tipo p cuando se oxidan y tipo n cuando se reducen, como se muestra en las reacciones siguientes:



El proceso de dopado puede generar polarones/bipolarones, tanto positivos o negativos, estos sitios están deslocalizados a lo largo de la cadena polimérica, lo que facilita la conducción eléctrica. Este proceso sucede debido a que los electrones son extraídos del (HOMO) hasta la banda de valencia (dopaje p), o en caso contrario los electrones son transferidos desde el (LUMO) hasta la banda de conducción (dopaje n) como se muestra en la figura 1.6. Este proceso que se lleva a cabo en el electrodo polimérico mediante la captura de las cargas transferidas del dopante, usualmente el electrolito o un compuesto [20].

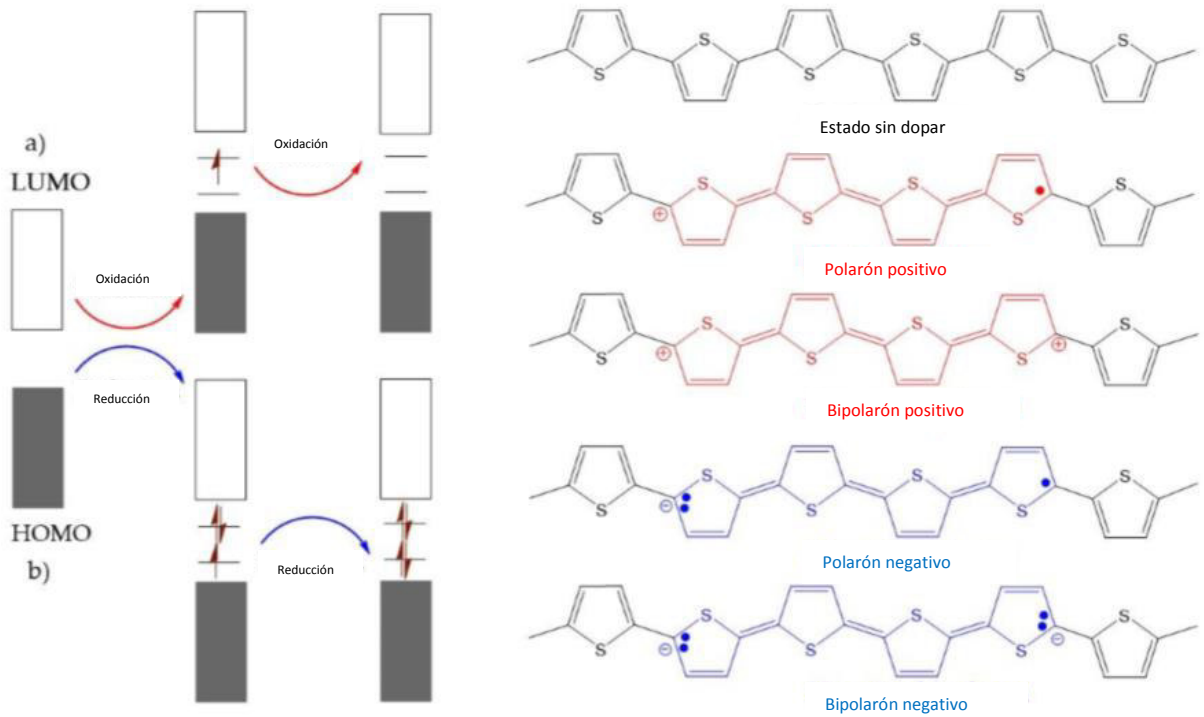
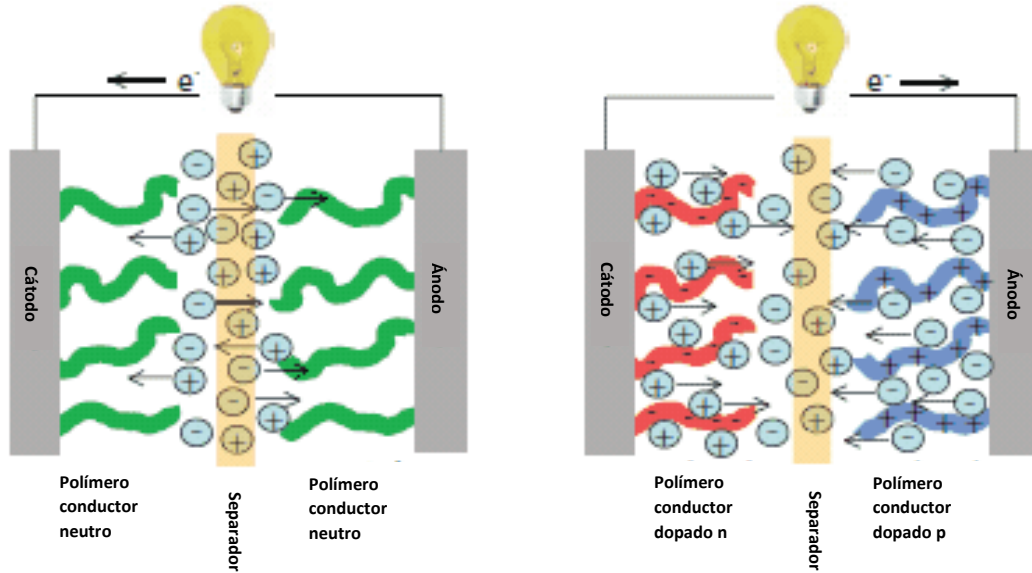


Figura 1.6 Proceso de dopado a) tipo p, b) tipo n

Este proceso cuando se lleva a cabo siendo el polímero conductor el material activo del electrodo del supercapacitor se puede observar en la figura 1.7, donde la participación del electrodo polimérico al capturar las cargas transferidas le permite el almacenamiento de energía, este almacenamiento se lleva a cabo en el cuerpo del electrodo mediante las reacciones redox, mencionadas anteriormente [21].

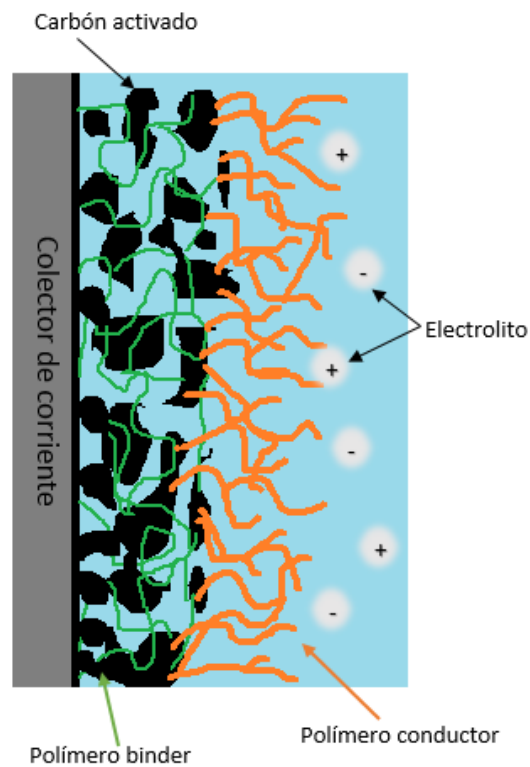


*Figura 1.7 Esquema de la transferencia de cargas en el pseudocapacitor*

Es posible usar combinaciones de polímeros conductores, así como composites con óxidos u otros materiales de tal manera que se aproveche un efecto sinérgico que ayude a mantener la estabilidad después de varios ciclos, especialmente los materiales composites preparados de carbón/derivados de politiofeno [22]. Por ejemplo, se ha reportado que los electrodos de composite tiofeno/NTC pueden tener capacitancias hasta  $110 \text{ F g}^{-1}$  en LiTFSI/PC [22][23]. El politiofeno y sus derivados son conocidos por su alta conductividad y alta movilidad de carga, por lo que es un excelente candidato para formar composite con materiales de carbono [24]. Se ha demostrado que las interacciones entre el S y el C del composite mejoran las características de transferencia de carga [25][26]. Se ha reportado que estos composites han tenido capacitancias de  $296 \text{ F g}^{-1}$  [27], lo que demuestra que los materiales de carbón/derivados de tiofeno mejoran considerablemente las propiedades capacitivas del electrodo.

Por lo general, la estructura del electrodo consta de tres parte importantes, un colector de corriente metálico, preferentemente algún metal de baja densidad y altamente conductor como el Aluminio. Una capa de algún material que brinde mayor área superficial, donde el polímero pueda ser depositado, como negro de carbón o

carbón activado en capa delgada, unido por al colector de corriente por medio de un material pegamento llamado “binder”, polímeros preferentemente resistentes al electrolito de trabajo. Al final, una capa de polímero conductor que actúa como material activo en el almacenamiento de energía. Un esquema transversal se muestra en la Figura 1.8 .



*Figura 1.8 Esquema de los componentes del electrodo de pseudocapacitor de polímero conductor*

### 1.5 Supercapacitores y la nanotecnología

La nanotecnología se presenta como el futuro de los supercapacitores debido a las propiedades que diversas estructuras pueden brindarle a los electrodos de estos dispositivos [7]. Por ejemplo, los nanotubos de carbón son estructuras tubulares de carbono cuyo diámetro es del orden de los nanómetros con longitudes en el orden de micrómetros. Estos nanotubos pueden formar diversos enlaces en su alrededor debido a las posibles adiciones de grupos funcionales a la superficie del tubo

[28][29], en especial cuando son funcionalizados por medio de algún método que permita adherirles grupos funcionales carboxílicos; aumentando la conductividad del material y capacidad de transporte de cargas, y con ello, la capacitancia del dispositivo. Con esta tecnología se espera aumentar sustancialmente la densidad energética de los supercapacitores y su vida útil, sin elevar excesivamente su costo de producción [30][31][32] [33], [34].

### 1.6 Supercapacitores híbridos de Li-ion||polímero conductor

Los supercapacitores tipo híbridos son un sistema que permite la combinación de diferentes materiales que actúen como ánodo y cátodo del dispositivo, un ejemplo de ello son los supercapacitores híbridos de Li-ion, los cuales constan de un electrodo de una batería de Li-ion y otro electrodo de tipo supercapacitador [35]. En este caso se puede realizar la sustitución del material catódico de la batería de Li-ion, formado por algún óxido metálico, a cambio de un electrodo de polímero conductor, el cual sea capaz de realizar la intercalación de los iones de Li, tal como lo haría el óxido metálico, pero con la ventaja de ofrecer una cinética de reacción más rápida, una vida útil más larga y un proceso más seguro en su operación [36], [37]. Dicha combinación de dispositivos se muestra en la Figura 1.9.

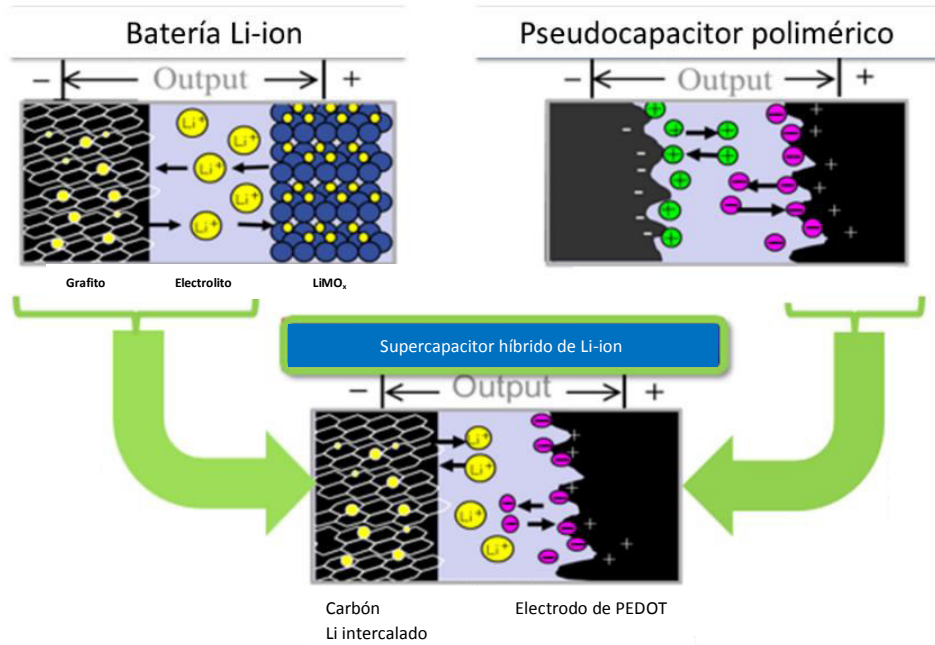


Figura 1.9 Esquema de un supercapacitor híbrido de Li-ion

Usualmente los óxidos metálicos aplicados a las baterías Li-ion presentan altos costos de producción, así como en muchos casos un riesgo ambiental y a la salud como el cobalto, el cual es más usado en las baterías actuales. Se presentan en la Figura 1.10 los materiales más usados en las baterías de Li-ion [38] [2].

Al tener estructuras cristalinas que constantemente se deforman durante los procesos de carga y descarga, con el tiempo pierden su capacidad de carga debido a la ruptura de la estructura cristalina o la obstrucción de los poros por la solidificación del electrolito. Se ha demostrado que con los PC se puede obtener resultados favorables al ser aplicados como material de electrodo, al prevenir los efectos antes mencionados [39].

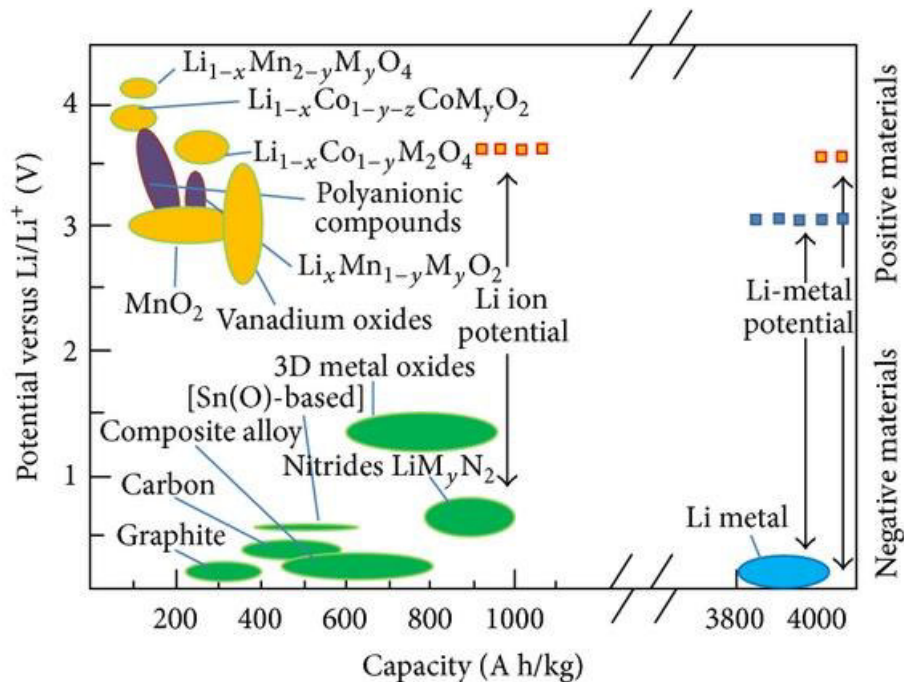


Figura 1.10 Tipos de materiales utilizados como electrodo (ánodo, cátodo) en baterías Li-ion

### 1.7 Justificación

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, los polímeros conductores utilizados como material activo de electrodos de supercapacitores tienen un enorme futuro en dispositivos portátiles. El estado actual de desarrollo se encuentra en un punto en el cual es necesario incrementar su capacitancia, para ello el camino más viable es preparar composites con el polímero conductor y un material que sea conductor y ligero, como lo son los nanotubos de carbono. Otra estrategia es combinar los supercapacitores y baterías de Li-ion y obtener un sistema híbrido capaz de realizar procesos de carga y descarga rápidos, como supercapacitor, con capacidad de carga, como una batería de Li-ion.

## 1.8 Hipótesis

La aplicación de nanotubos de carbono dentro de la estructura polimérica del pseudocapacitor mejora considerablemente su conductividad, por tanto una mejora en la capacitancia en altas velocidades de carga y descarga de los sistemas de almacenamiento de energía.

## 1.9 Objetivo

Sintetizar y caracterizar electrodos poliméricos a base de derivados de tiofeno y NTC para su aplicación para almacenamiento de energía.

## 1.10 Objetivos específicos

- 1- Electrosíntesis de los electrodos poliméricos.
- 2- Caracterización del composito
- 3- Preparación del prototipo del supercapacitor
- 4- Pruebas de capacitancia del sistema en celda Swagelock
- 5- Pruebas preliminares como material de celda híbrida Li-ion



# CAPÍTULO 2

## CAPÍTULO 2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS SUSTRATOS Y DEL MEDIO DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN

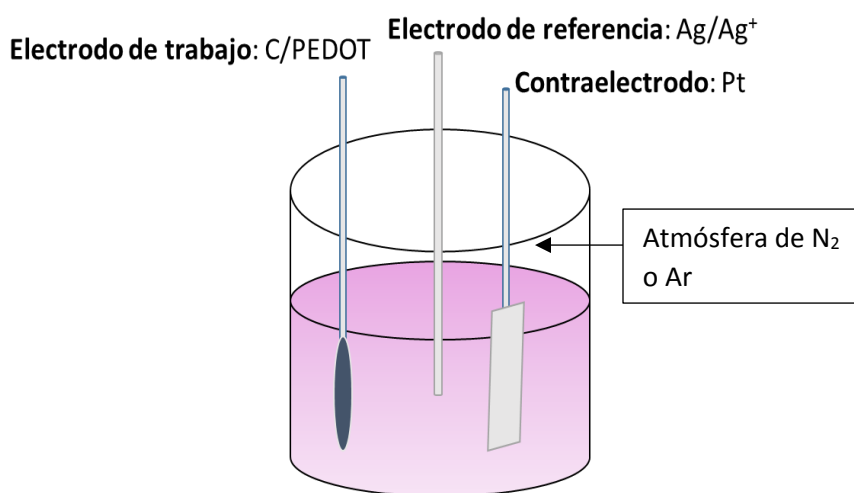
### 2.1 Introducción

Previa la preparación electroquímica de los electrodos de polímero conductor, se realizó un estudio electroquímico de las ventanas de potencial para conocer los posibles efectos de descomposición de electrolito o degradación de los materiales usados como sustrato. Se observaron los efectos del ácido metanosulfónico (MSA) como un promotor de conductividad del electrolito durante la reacción de electropolimerización. Cabe mencionar que el electrolito en el cual se realiza la electropolimerización, es a su vez, el electrolito que se usa en el supercapacitor, por lo que es importante determinar las reacciones no deseadas que pudieran ocurrir. Se realizó una comparación de los diferentes sustratos en los cuales se realizó la polimerización, acero inoxidable SUS316L, Pt, negro de carbón-Al y Al. Por medio de voltametría cíclica se midió la capacitancia de media celda de los electrodos preparados en los diferentes sustratos con un sistema de tres electrodos. También se obtuvieron imágenes de SEM de algunos sustratos antes y después de la polimerización.

### 2.2 Metodología

Con la finalidad de establecer las mejores condiciones de trabajo y determinar el comportamiento de los electrodos preparados se realizaron pruebas usando voltametría cíclica. En cada caso se evaluaron los efectos del comportamiento del electrolito y el sustrato en donde se realiza la electropolimerización, así como de los electrodos de polímero obtenidos mediante voltametría cíclica o potencial constante como técnicas de electropolimerización. El sistema utilizado es de tres electrodos (Figura 2.1) o también conocido como media celda cuando se caracterizan electrodos de sistemas de almacenamiento de energía debido a que

se caracteriza un solo electrodo de los dos que conformarían es sistema una vez ensamblado. Se prepararon soluciones de acetonitrilo (ACN), como disolvente y tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF), como electrolito soporte con concentración 0.1 M y ácido metanosulfónico (MSA) para aumentar la conductividad del electrolito. Como electrodo de referencia se usó  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ . Se realizaron voltamperogramas con una velocidad de barrido de potencial de 10 mV/s con potenciales en regiones positivas con valores límite de 3.5V. También para regiones negativas con valores límite de -2.0 V. Cada medición se realizó con una atmósfera de Ar, el cual se dejaba burbujear por 15 min y electrodos de Pt.



*Figura 2.1 Esquema del sistema de media celda para electrodos de PEDOT*

## 2.3 Resultados y discusión

### 2.3.1 Estudio electroquímico del efecto del MSA en el medio de electropolimerización

En la Figura 2.2 se observa la respuesta electroquímica del ACN y el TBABF en ausencia del ácido metanosulfónico (MSA) haciendo uso de electrodos de Pt con lo cual se delimita el potencial de trabajo para el ACN y el TBABF en una ventana de

potencial de -1.9 V hasta 1.9 V vs Ag/AgCl<sub>sat</sub> antes de tener la descomposición del electrolito soporte, el TBABF.

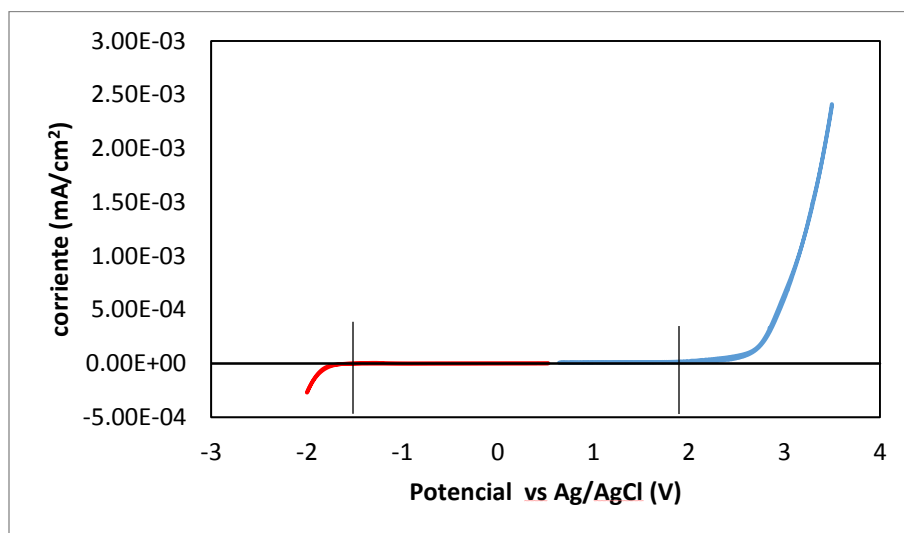


Figura 2.2 Voltamperograma del ACN, 0.1M TBABF en Pt a 10mV/s

La (Figura 2.3 A) presenta el comportamiento electroquímico sobre Pt del medio ACN + TBABF 0.1 M en ausencia (c) y presencia del MSA con dos concentraciones diferentes (a) MSA 0.1 M y en (b) MSA 1mM en potenciales anódicos. La presencia de MSA no presenta una diferencia apreciada para el límite de potencial positivo, lo que representa un efecto deseable dado que no modifica el comportamiento electrolítico del medio de forma tan drástica.

En la (Figura 2.4 B) se muestra la evolución del hidrógeno (f), Este efecto es importante en vista del proceso de electropolimerización porque esta evolución del hidrógeno actúa como una reacción protectora, para prevenir la degradación del electrolito en el contra electrodo como se muestra en las reacciones siguientes [40].

En presencia del MSA la reacción ocurre de la siguiente manera:

Considerando que la disociación del MSA se representará:  $MSA \rightarrow H^+ + MSA^-$

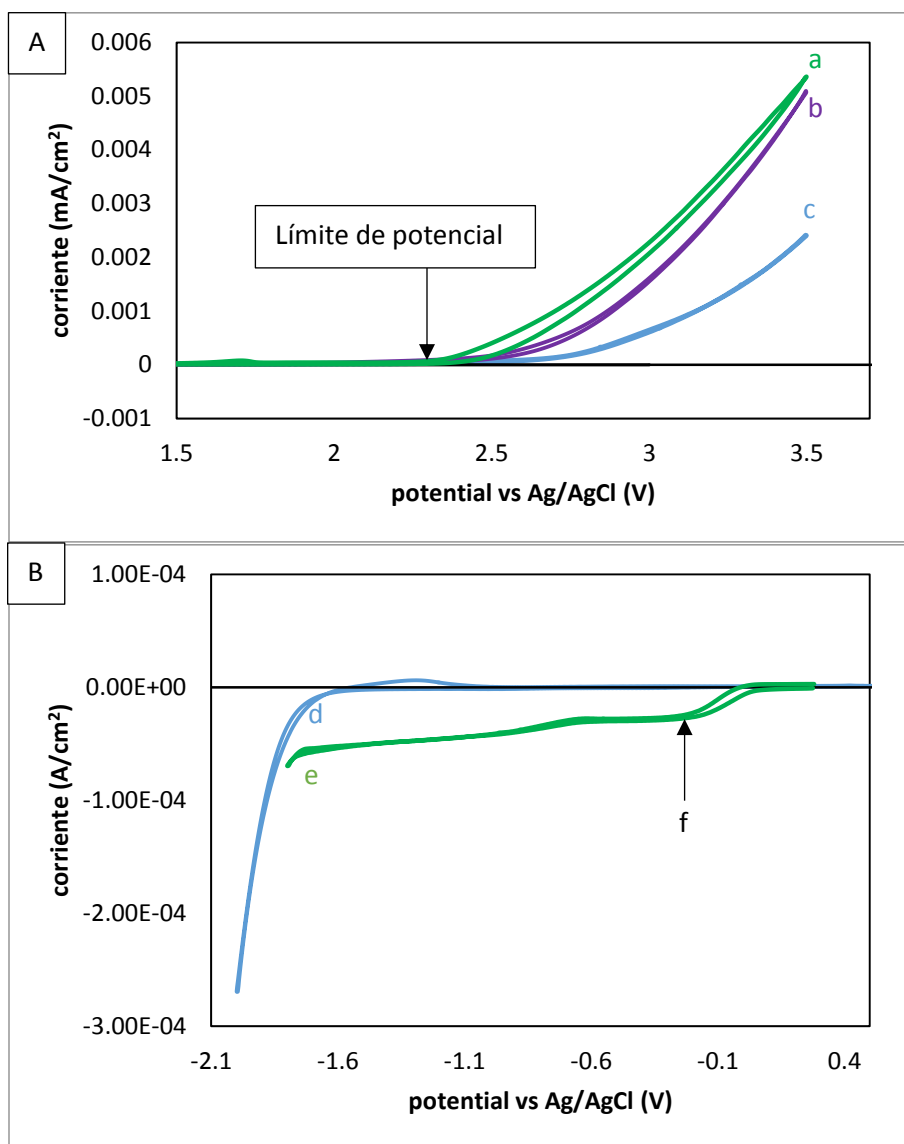
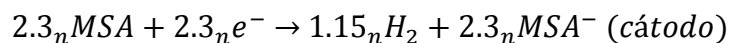
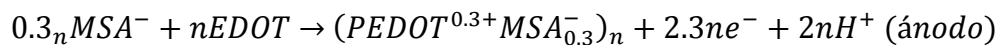


Figura 2.3 Voltamperograma de ACN+TBABF 0.1 M a) MSA 0.1M b) MSA 1 mM c) ausencia de MSA d) ausencia de MSA e) MSA 1mM sobre Pt a 10mV/s

Por ello, la importancia de trabajar en un medio protonado al momento de realizar la electropolimerización, en este caso se requieren 0.3n de MSA por cada n de EDOT [41].

### 2.3.2 Efecto del material de sustrato

Se probaron en cuatro diferentes materiales comúnmente usados como colectores de corriente en sistemas de almacenamiento de energía para realizar la electropolimerización. Se probó con acero inoxidable tipo SUS316-L y negro de carbón soportado en Al (C/Al), Al solo y Cu solo. Se realizaron pruebas de estabilidad en potenciales por arriba de los 2V debido a que posteriormente se probaron los electrodos de PEDOT en un sistema de supercapacitor híbrido de Li-ion.

En potenciales positivos (Figura 2.4), tanto el carbón-aluminio (a) el SUS430 (b) presentan buena estabilidad, sin embargo el Al (c) no presenta estabilidad. En el caso del Cu (d) en potenciales mayores de 1 V presenta también degradación.

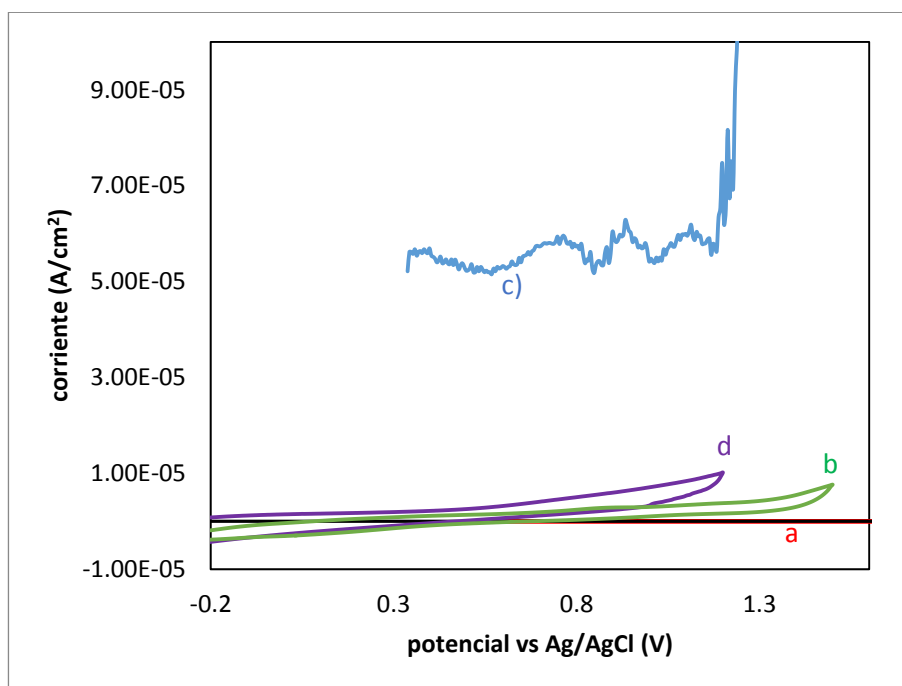


Figura 2.4 Voltamperograma del ACN + TBABF 0.1M+ MSA 0.1M a) C-Al b)SUS316-L c)Al d)Cu a 10mV/s

En los potenciales negativos de los electrodos de los diferentes materiales es donde se observa una mayor cantidad de efectos cerca de un potencial de -1.1 V vs Ag/AgCl , como se muestra en la Figura 2.5, probablemente debido al efecto del

material del electrodo, sobre todo en el caso del Cu (d). El material con una mayor estabilidad es el carbón soportado en aluminio (a), donde no existe la respuesta comparada con los otros sustratos se mantiene sin respuesta. Es evidente para los otros sustratos metálicos una respuesta a partir de -0.8 V. en el caso de SUS316-L (b) la estabilidad del material se mantiene dentro de valores convenientes para su aplicación [42], mientras que el Al (c) presenta una mayor reactividad del electrolito.

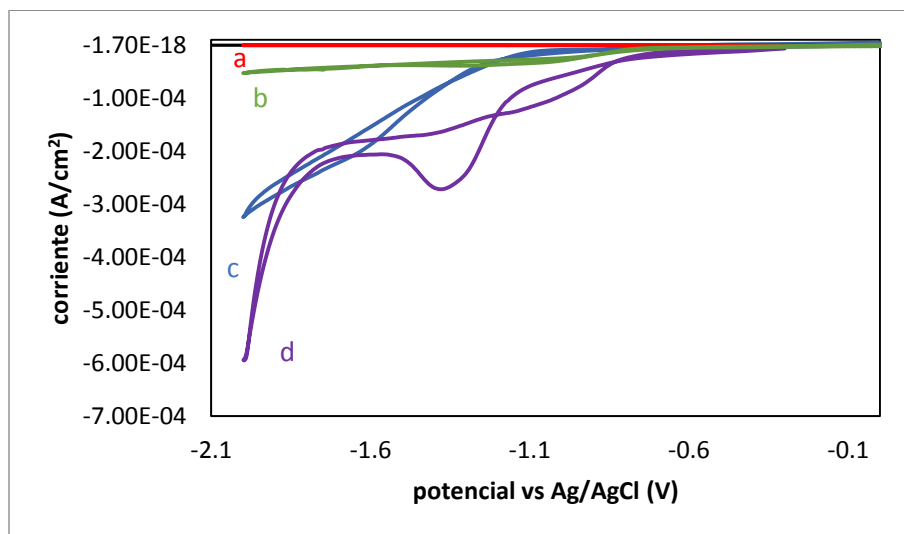


Figura 2.5 Voltamperograma del ACN + TBABF 0.1M+ MSA 0.1M, a) C-Al, b) SUS316-L, c) Al, d) Cu

Se amplió la ventana de potencial en la prueba del electrodo de SUS316-L (Figura 2.6) para corroborar que puede ser potencialmente usado como colector de corriente en las celdas híbridas de Li-ion. Su comportamiento es estable dentro de los potenciales requeridos. Tanto el Al como el Cu fueron descartados como materiales de sustrato para la electropolimerización.

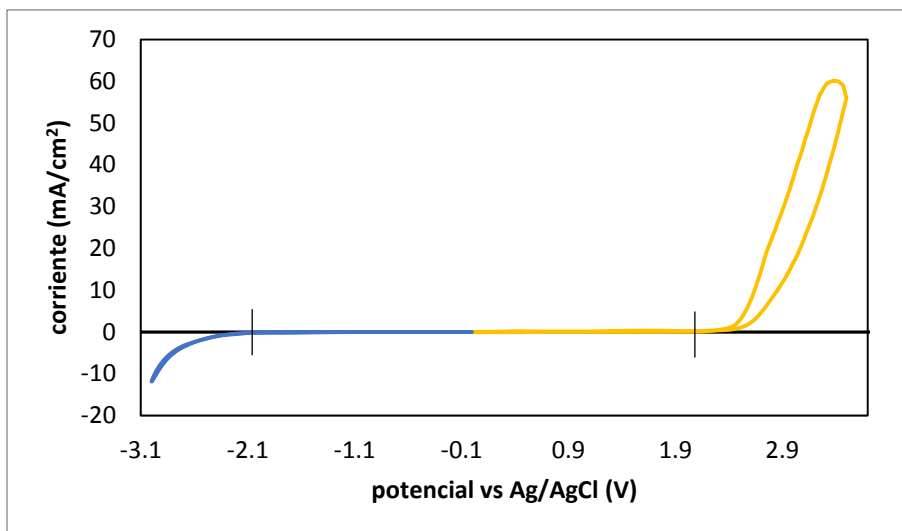


Figura 2.6 Voltamperograma de ACN+MSA 0.1M+TBABF 0.1M sobre SUS316-L a 10mV/s

Para el caso del electrodo de C/Al se encontró una ventana de potencial aún más amplia con respecto al SUS316-L. Los valores de corriente se mantienen dentro del orden de  $10^{-8}$  mA/cm<sup>2</sup>, que se podría considerar como un sistema perfectamente estable en la ventana de potencial de trabajo requerido. El pico se debe a la polarización del electrodo, no representa alguna reacción (Figura 2.7).

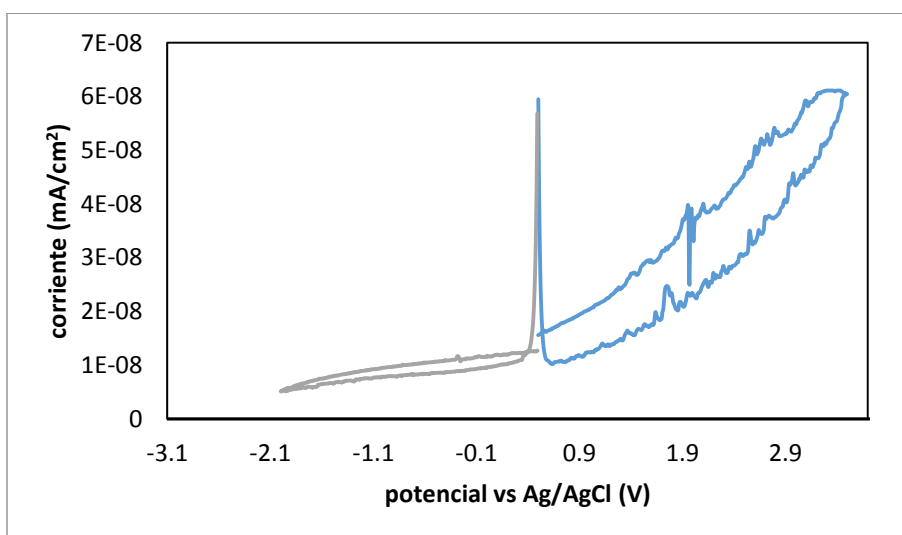
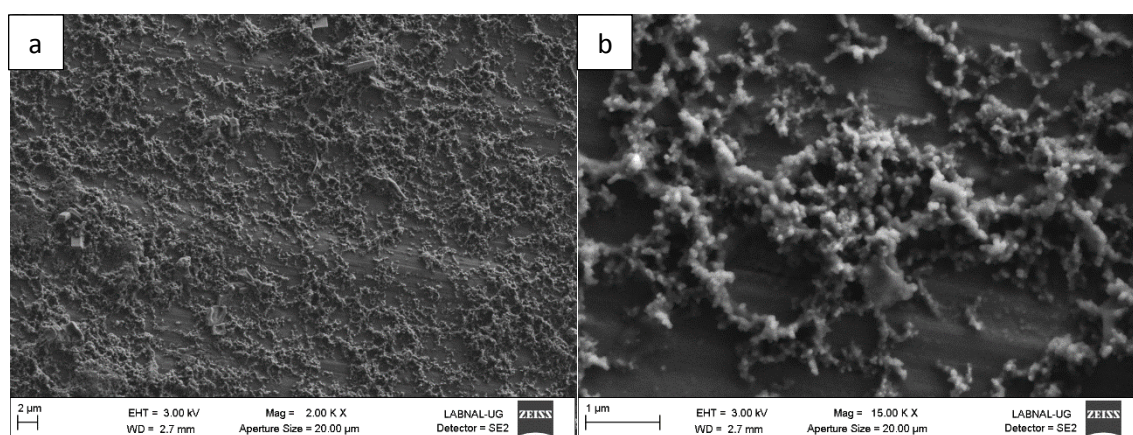


Figura 2.7 Voltamperograma de ACN+ TBABF 0.1M + MSA 0.1M sobre C/Al a 10 mV/s



### 2.3.3 Análisis EDS del sustrato Carbón-Aluminio

El carbón-aluminio (C-Al) es un material compuesto por una lámina de aluminio cubierta de negro de carbón adherido con un polímero *binder*, por lo que es importante determinar la morfología y la distribución del carbón, ya que esto puede determinar la distribución del polímero al momento de realizar las electropolimerizaciones. En la Figura 2.8 se presenta una micrografía SEM donde se observa que la distribución de carbón sobre la superficie de aluminio es bastante homogénea a), en una capa formada por pequeños cúmulos de carbón b).



*Figura 2.8 SEM del sustrato de Aluminio-Carbón activado a) vista general de la distribución de carbón a 2.0k X b) vista a 15k X*

Corroborando la distribución de carbón en el material se realizó un análisis EDS, (Figura 2.9) donde en color rojo se aprecia la presencia de C formando pequeños cúmulos, con espacios de Al sin recubrir.

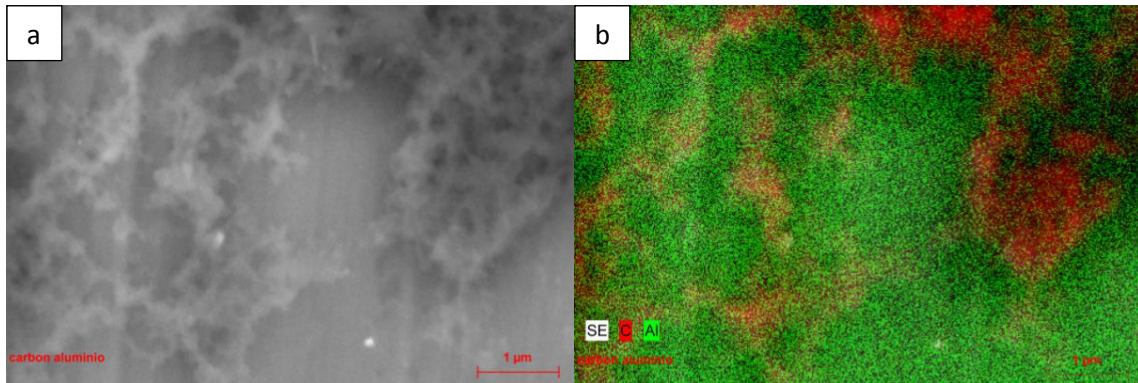


Figura 2.9 Análisis EDS del sustrato Aluminio-Carbón activado a) micrografía SEM b) micrografía SEM, distribución del carbono en rojo, con base al análisis EDS

Para obtener una relación más precisa de la cantidad de carbono con respecto al Al en la superficie, se analizaron los espectros de Al, C y O, donde se muestra una señal predominante del Al, muy probablemente porque la capa de carbono es delgada. También se tiene una señal de oxígeno debido a su presencia en las cadenas del polímero *binder* (Figura 2.10).

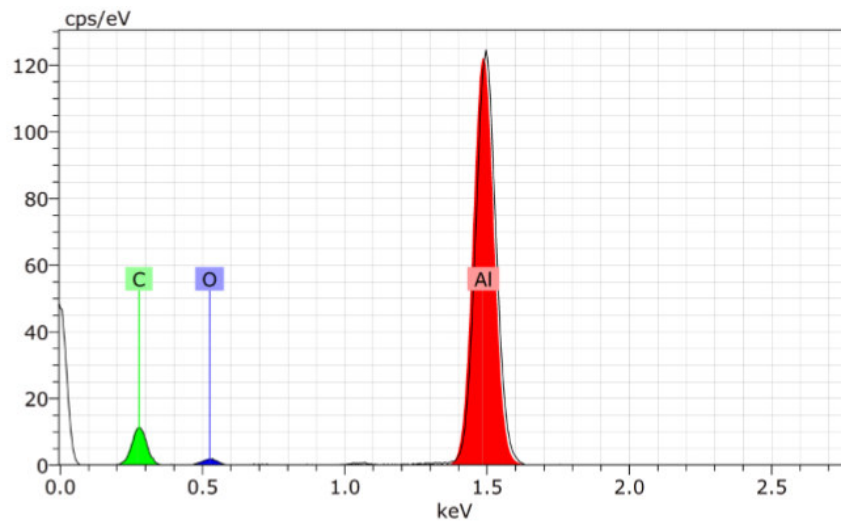


Figura 2.10 Análisis EDS del material de carbón aluminio

## 2.4 Estudio de las condiciones de electropolimerización del PEDOT en Pt

Para definir las condiciones de polimerización en las cuales es más adecuado realizar la electropolimerización del PEDOT y conocer los límites de potencial en los cuales se presenta una degradación del polímero se realizó una prueba por medio de voltametría cíclica sobre Pt como sustrato de trabajo, usando ACN y 0.1M TBABF. En la Figura 2.11 en el pico (A) se observa la electropolimerización del EDOT, a partir de 1.4 V, posteriormente en el pico (B) se hace presente la degradación del polímero, en potenciales superiores a 1.7 V.

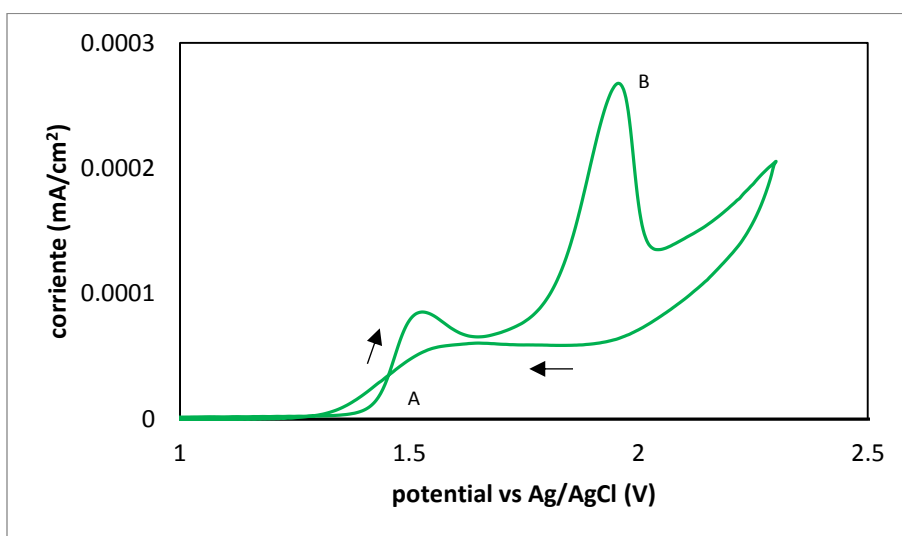


Figura 2.11 Voltamperograma de electropolimerización de EDOT 1mM en ACN, TBABF 0.1M, sobre Pt a 10 mV/s.

En la figura 2.12 se presenta los efectos en la concentración del ácido metano sulfónico en la polimerización del EDOT, por medio de una voltametría de barrido lineal. Se demuestra que la presencia del ácido tiene un efecto en la disminución del potencial de polimerización y en la cinética de la reacción, muy probablemente debido a que el metanosulfonato queda atrapado entre las cadenas poliméricas formadas.

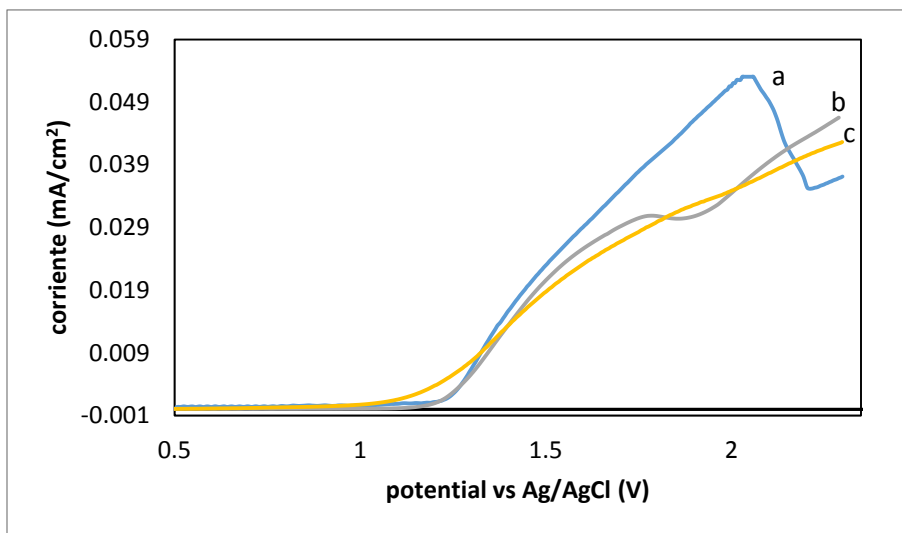


Figura 2.12 Voltamperograma de TBABF 0.1 M, EDOT 30mM variando las concentraciones de MSA a 10 mV/s. a) ausencia de MSA b) 30mM MSA c), 0.1mM MSA sobre Pt a 10 mV/s

De acuerdo a los resultados anteriores se establecieron las condiciones de polimerización para el EDOT, en las cuales se tuviera una capa homogénea de polímero, capaz de ser aplicado como material de electrodo con comportamiento capacitivo. En la Figura 2.13 se observa mediante voltametría cíclica el proceso de crecimiento de las capas de PEDOT gracias al incremento en la respuesta creciente de la corriente en cada ciclo.

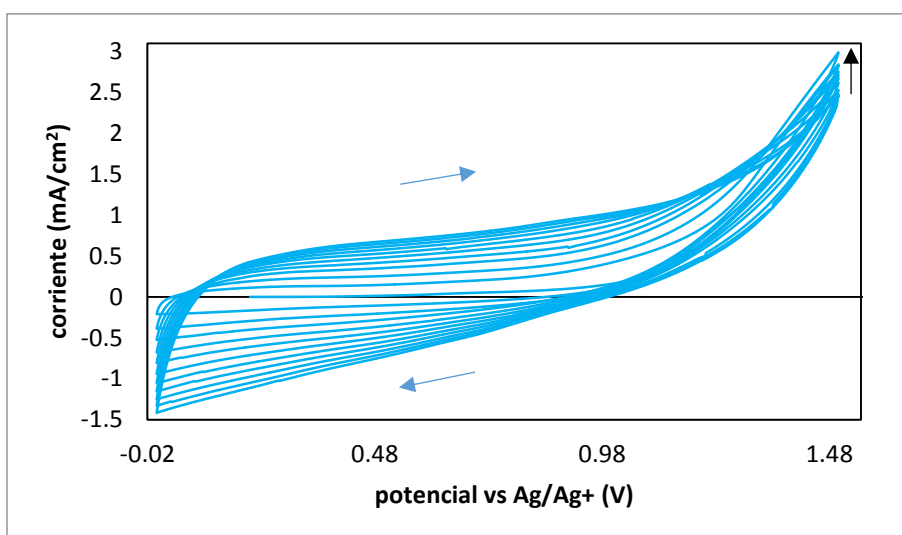


Figura 2.13 Voltamperograma de electropolimerización de PEDOT mediante VC 30mM EDOT+ 0.1M MSA+0.1M TBABF sobre Pt a 10mV/s

## 2.5 Pruebas a media celda de los electrodos de PEDOT

### 2.5.1 Variación del sustrato y estabilidad del polímero en función del potencial

Una capacitancia específica de descarga es obtenida de la voltametría cíclica para los sistemas de almacenamiento de energía se obtiene usando la ecuación.

$$C_s = \int_0^t \frac{i * t}{\Delta V * m} dt$$

***i = intensidad***

***t = tiempo***

**$\Delta V = \text{potencial } V_{max} \rightarrow V_{min}$**

***m = masa electroactiva***

La figura 2.14 presenta 3 voltamperogramas de cada sustrato estudiado (a) C/Al, (b) SUS316-L y (c) Pt. Se observa que a partir de 1.5 V existe una zona resistiva, que muy probablemente es debido a la destrucción del polímero.

Se obtiene un mejor resultado con el sustrato de C/Al debido a que presenta una respuesta de corriente más estable y amplia. Mientras que los otros electrodos tienen respuestas un poco menos intensas, lo que se puede traducir en menor capacitancia. En los voltamperogramas se nota un aumento de la corriente a partir de la región marcada (A) debido al aumento en la resistencia del material, por lo que la ventana de potencial en el cual debe trabajar el polímero debe ser en valores más reducidos para evitar una rápida degradación del material, con un potencial máximo de 1 V vs Ag/AgCl.

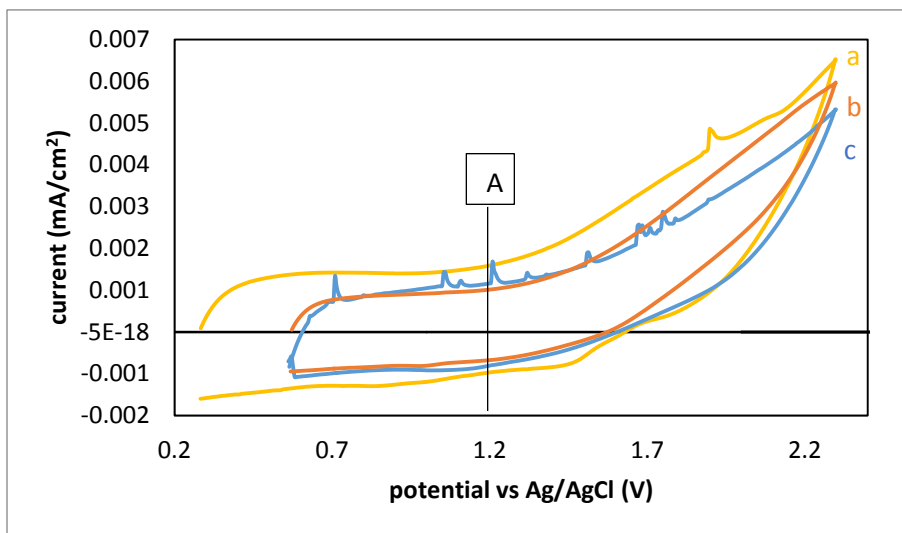


Figura 2.14 Voltamperograma de PEDOT en ACN+ TBABF0.1M en diferentes substratos a) C/Al b) SUS316L c) Pt

En la tabla 2.1 se muestra la capacitancia específica de media celda que se obtuvo para cada electrodo en función del sustrato, donde el SUS316L mostró un mejor desempeño. Sin embargo la estabilidad de polímero se ve afectada tras varios ciclos de prueba, debido al desprendimiento del polímero depositado. Este comportamiento podría ser debido a la poca adherencia del polímero a las superficies metálicas o a la evolución de hidrogeno en la interface sustrato/material.

Tabla 2.1 Capacitancia específica obtenida usando diferentes sustratos para el PEDOT

superficie	Capacitancia específica (mF/cm <sup>2</sup> )
Platino	47.7
SUS316L	126.08
C/Al	97.29

De acuerdo a sus valores fueron escogidos como sustratos C/Al y SUS316L, que se aplicará en la celda híbrida de Li-ion en el capítulo 4. Los siguientes experimentos

se enfocaron para determinar las mejores condiciones de polimerización para tener una capacidad específica más alta.

### 2.5.2 Imágenes SEM y análisis EDS de la distribución del PEDOT en el sustrato

Se tomaron imágenes SEM (Figura 2.15) para observar los efectos de la polimerización creciendo a lo largo superficie del electrodo, sobre C/Al y PEDOT SUS316L preparados con un potencial estacionario de 1.5V durante 5min. En las imágenes (A, B) están PEDOT sobre la superficie C / Al y (C, D) sobre SUS316L. Al comparar la distribución de PEDOT en C / Al, se logra una película PEDOT más homogénea, tal vez en SUS316L se observa un crecimiento en grupos más grandes. Sin embargo, tras algunos ciclos de prueba la capa polimérica se desprende. En ambos casos, se observa una polimerización por nucleación con grupos circulares de menos de 10  $\mu\text{m}$ .

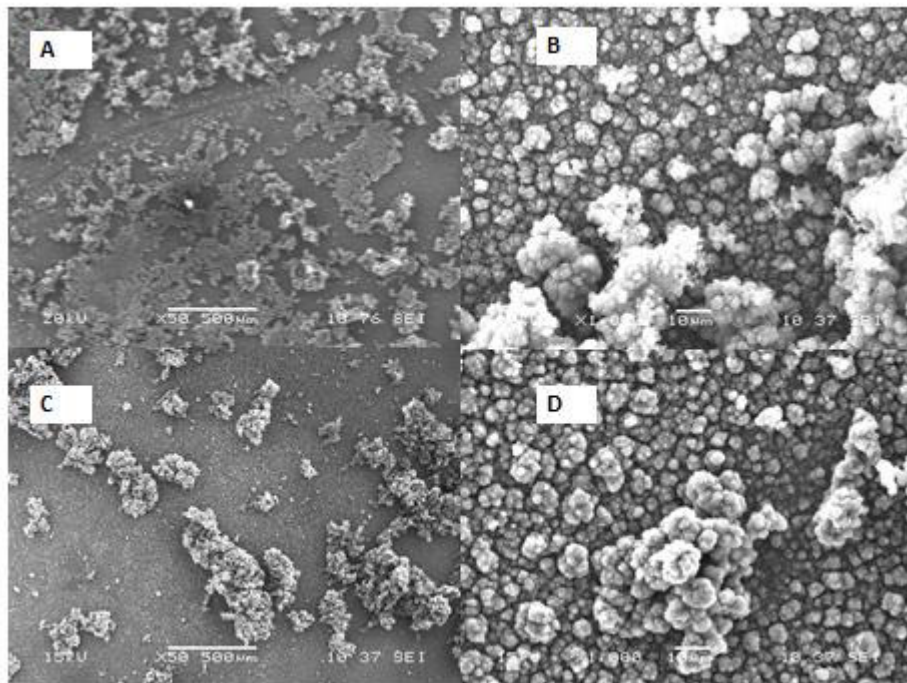
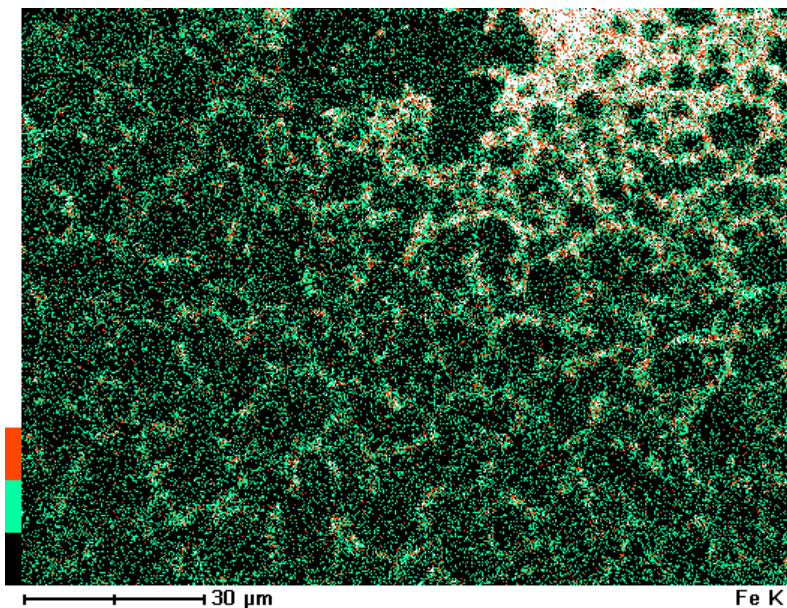


Figura 2.15 imágenes SEM de PEDOT en C/Al (A, B) y SUS316L (C, D)

Se obtuvo un análisis EDS del PEDOT electropolimerizado sobre el SUS316L (Figura 2.16) donde se observa una buena distribución del PEDOT con un crecimiento en forma de núcleos sin tener una buena homogeneidad.

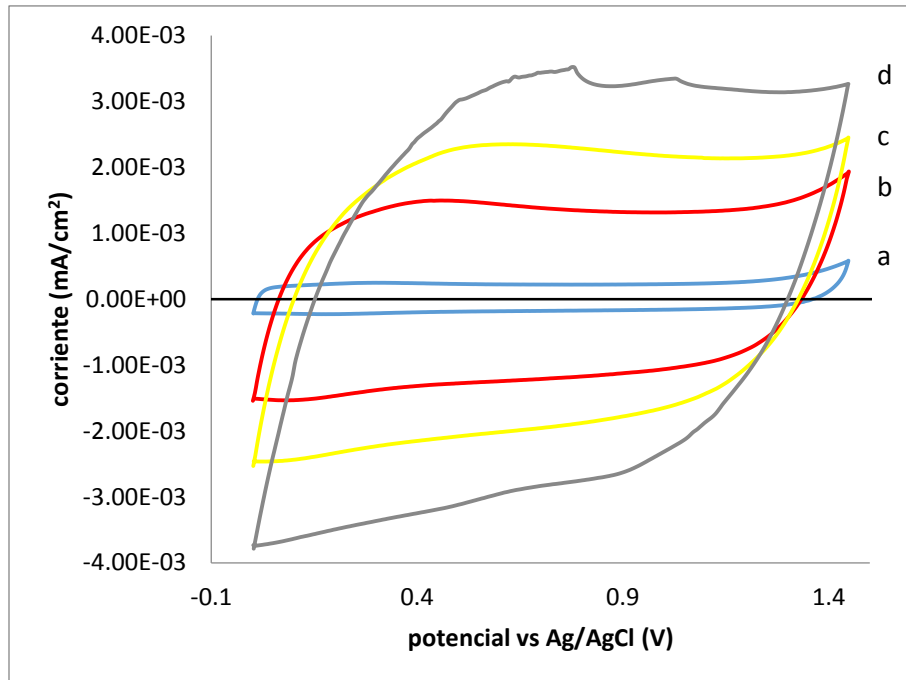


*Figura 2.16 Análisis EDS de PEDOT sobre C-Al*

### 2.5.3 Variación en la masa activa del electrodo y efecto del potencial de polimerización

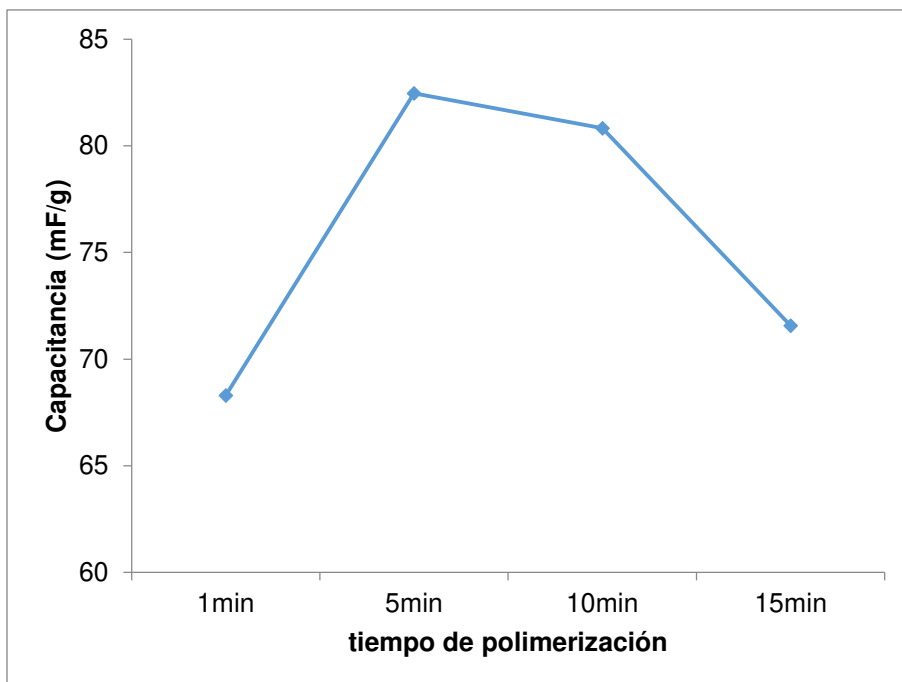
En la Figura 2.17 se observa el efecto de la cantidad de polímero en los electrodos, en cada caso se prepararon mediante potencial constante de 1.5 V vs Ag/AgCl durante 1, 5, 10 y 15 minutos. En todos los experimentos se aprecia un comportamiento similar. En cada caso no se aprecia un cambio significativo entre la resistencia a la transferencia de carga en la muestra a 1min de potencial. El único cambio significativo es la intensidad de la señal, sin embargo no es proporcional a la capacitancia proporcionada por el sistema.





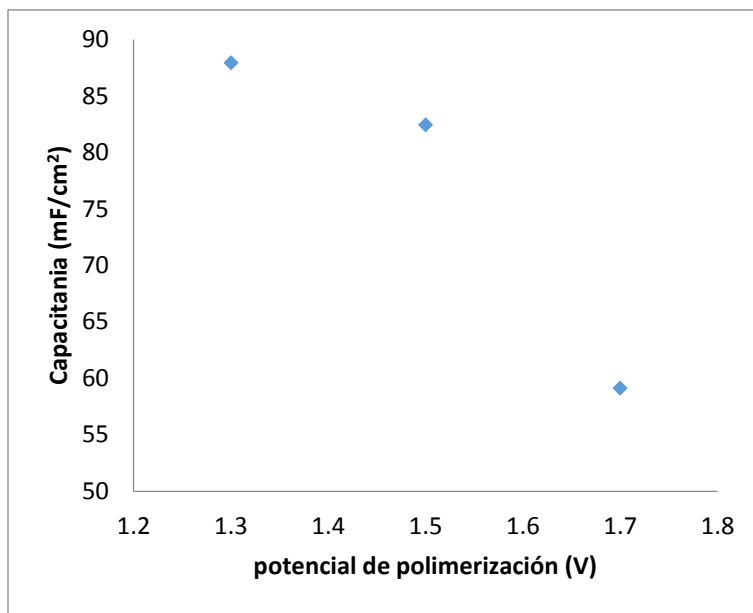
*Figura 2.17 Voltamperograma de PEDOT en ACN+ TBABF<sub>0.1</sub>M en función del tiempo de polimerización a potencial constante durante a) 1 min b) 5 min c) 10 min d) 15 min a 10mV/s usando Pt como contraelectrodo*

En la figura 2.18 se muestra la capacitancia del PEDOT en función del tiempo de polimerización a potencial constante. Existe una relación entre la cantidad de polímero que realmente contribuye a la capacitancia hasta un límite de material en el electrodo [43]. Esto es debido a que no toda la materia depositada en el electrodo es electroactiva. En este caso, una mejor condición es trabajar entre 5 y 10 minutos de polimerización.



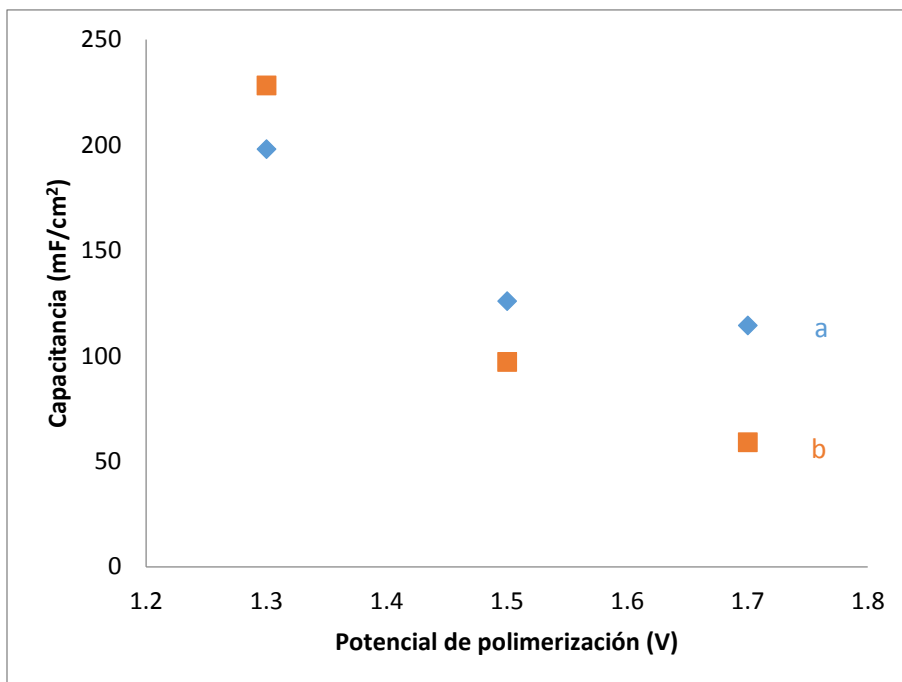
*Figura 2.18 Variación de la capacitancia específica de PEDOT en función del tiempo de polimerización a 1.5V*

La figura 2.19 muestra la capacitancia de los electrodos de PEDOT en función del potencial al cual se realizó la electropolimerización, se obtuvo una relación decreciente con respecto al potencial y la capacitancia [44], donde un potencial de 1.3 V de polimerización parece ser el más óptimo para preparar los electrodos de PEDOT. Sin embargo, el polímero se degrada fácilmente tras pocos ciclos de potencial. Los electrodos preparados a 1.5 V presentan a penas 2 mF/cm<sup>2</sup> menos capacitancia y con mejor ciclabilidad, siendo un potencial de preparación de polímero óptimo para aplicarlo como electrodo de supercapacitor.



*Figura 2.19 Variación de la capacitancia específica de PEDOT en función del potencial constante durante 5 min de polimerización*

Para su aplicación en supercapacitores híbridos de Li-ion, es importante que los colectores de corriente sean estables y que además sean sustratos adecuados para el polímero. Por lo que se comparó la capacitancia específica, en función de gramos de material activo. La Figura 2.20 muestra una comparación de los dos sustratos usados como posibles colectores de corriente, C-Al y el SUS316L, donde el C-Al presenta una mejor estabilidad después de varios ciclos de potencial, a diferencia del SUS316L que presentaba desprendimiento de la capa polimérica.



*Figura 2.20 Variación de la capacitancia específica de PEDOT en función del potencial de polimerización y el material del sustrato a) C-Al b) SUS316L*

#### 2.5.4 Estabilidad del electrodo de PEDOT en altos potenciales

La Figura 2.21 presenta el comportamiento del polímero al ser llevado a potenciales por encima de su potencial de oxidación. Con ello se establecieron límites de potencial en el cual se espera tener una respuesta capacitiva, ya que a partir de 1.2V se observa una respuesta resistiva. En la curva (a) el límite de potencial se estableció a 2.2 V, límite en el cual se observó una degradación de la capa de polímero, sin embargo era necesario establecer el límite real en el cual se degradase por completo la capa polimérica. En la curva (b) se observa un pico a 2.7 V, potencial en el cual se lleva a cabo la destrucción por completo del polímero. Esta información es importante para establecer límites de potencial posteriormente en la preparación de supercapacitores híbridos de Li-ion.

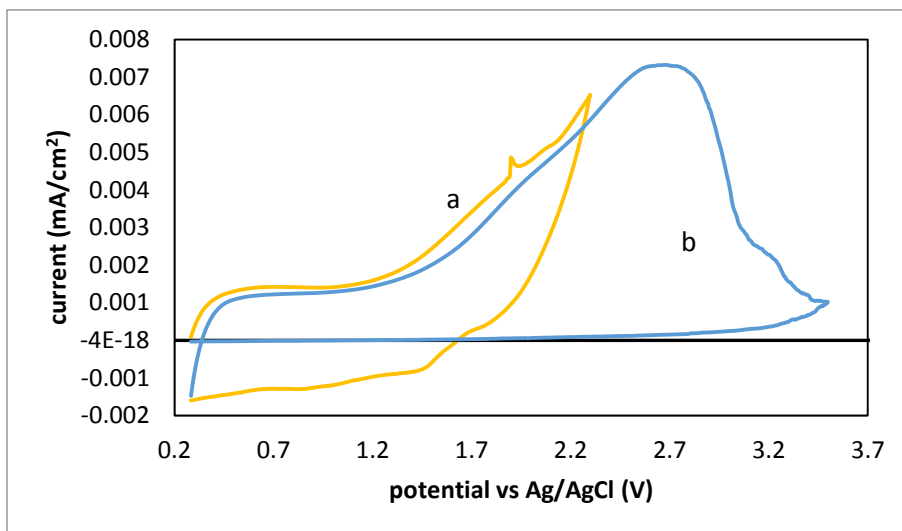
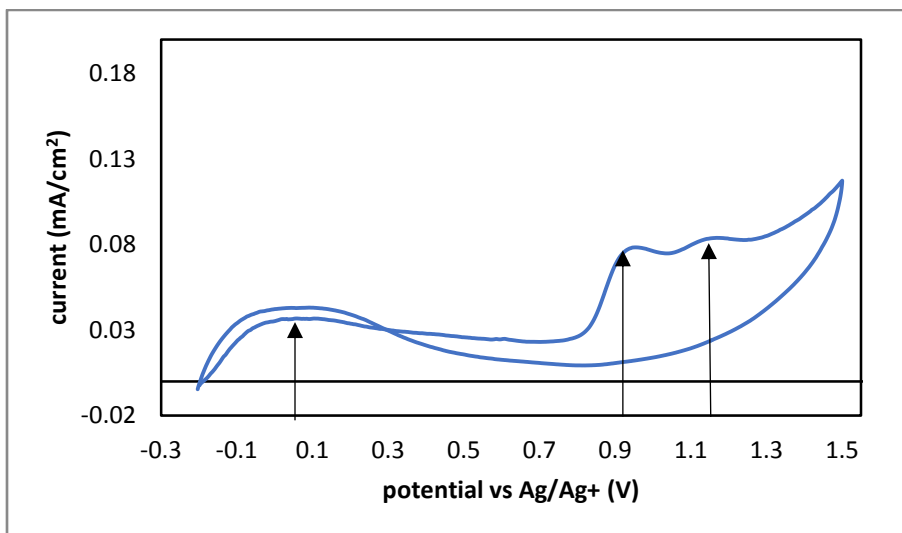


Figura 2.21 Voltamperograma de PEDOT in C/Al a) Voltamperograma hasta 2.2 V  
b) Voltamperograma hasta 3.3 V a 10mV/s en ACNT-TBABF 0.1M

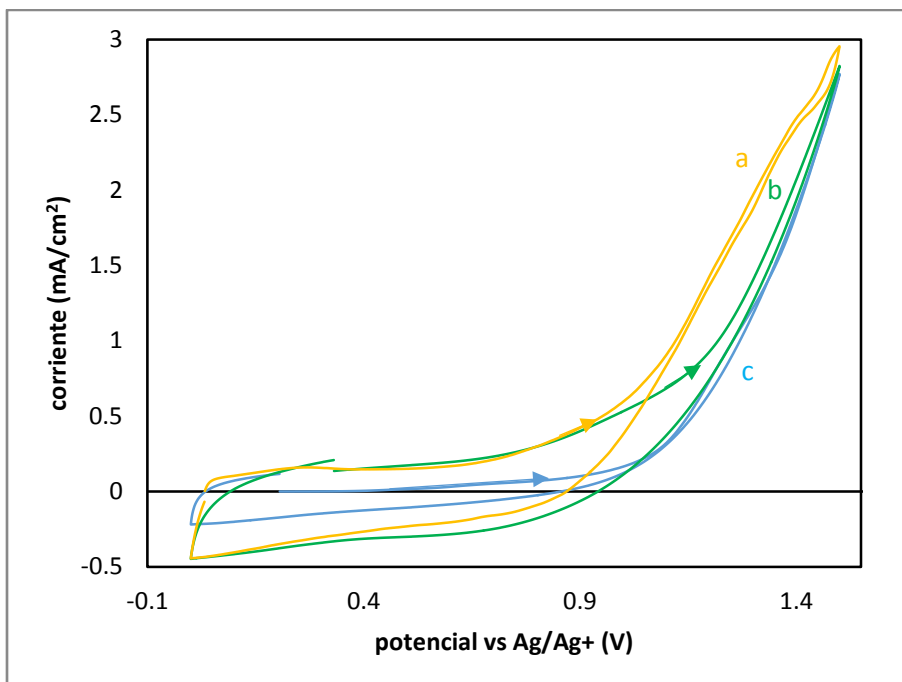
## 2.6 Efecto de los NTC en la electropolimerización del PEDOT

En la búsqueda de establecer las condiciones de polimerización con los nanotubos de carbono, se utilizaron nanotubos de pared múltiple, funcionalizados, mediante un tratamiento con ácido nítrico para adicionar grupos carboxílicos a la pared de los nanotubos, y no funcionalizados. Con el objetivo de conocer las señales de los nanotubos de carbón activados se realizó un análisis por medio de voltametría cíclica, (Figura 2.22) se observa tanto de ida como de regreso un pico en 0 V vs Ag/Ag<sup>+</sup> así como en 1.1 y 1.2 V.



*Figura 2.22 Voltamperograma del ACN + TBABF 0.1M + MSA 0.1M + NTC funcionalizados sobre C-Al a 10mV/s*

Se realizó la determinación con una concentración de 5%<sub>w/w</sub> de nanotubos de carbono, funcionalizados (FNTC) y no funcionalizados (NFCNT). Durante el primer ciclo de polimerización, (Figura 2.23), se observa que en ambos casos la presencia de los NTC genera valores de corriente más altos previo a la polimerización, muy probablemente debido a la resistencia al transporte por la presencia de los NTC en la solución. No se presentan cambios significativos en el potencial de polimerización en el caso de los nanotubos no funcionalizados, lo que permite trabajar con la misma ventana de potencial. En el caso de los NTC funcionalizados se observa un desplazamiento hacia potenciales más bajos, debido a la electrorreactividad de los grupos funcionales.



*Figura 2.23 Voltamperograma del efecto de la presencia de los nanotubos de carbono (NTC) durante la electropolimerización del EDOT 30mM + TBABF 0.1M + MSA 0.1M sobre C/Al en presencia de NTC, a) funcionalizados b) no funcionalizados c) ausencia de NTC, a 10mV/s, 1er ciclo*

A lo largo de 10 ciclos el comportamiento de la electropolimerización se mantiene de manera similar, para el EDOT y la solución con los NTC no funcionalizados. Sin embargo, sigue existiendo el desplazamiento de la señal de electropolimerización para los NTC funcionalizados. En la figura 2.24, se muestra el efecto que los NTC tienen sobre el crecimiento de las capas de PEDOT, hasta el ciclo número 10, donde se muestra una mayor respuesta con los NTC.

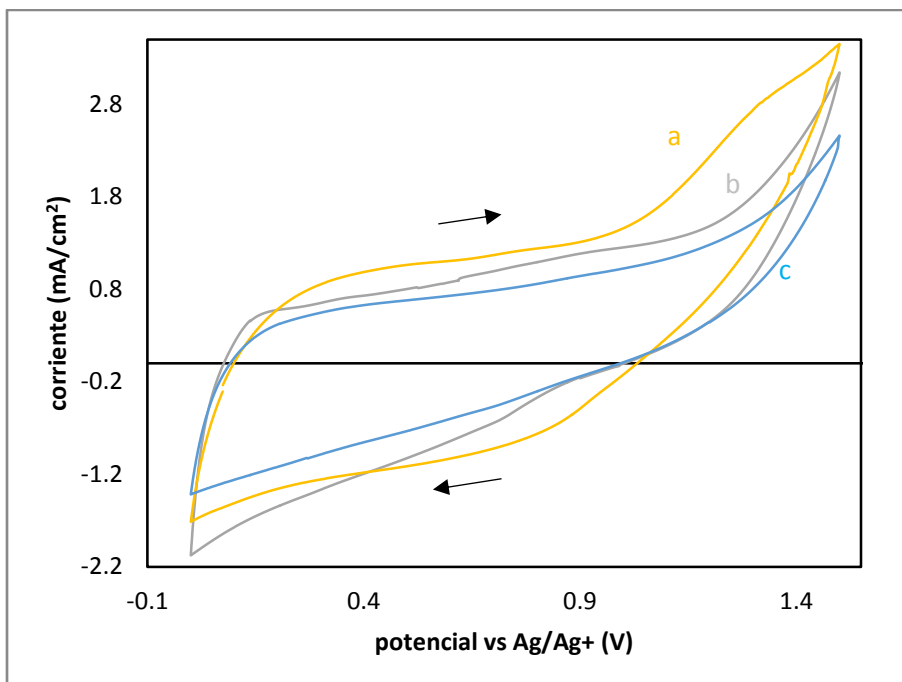


Figura 2.24 Voltamperograma del efecto de la presencia de los nanotubos de carbono (NTC) durante la electropolimerización del EDOT 30mM + TBABF 0.1M + MSA 0.1M sobre C/Al en presencia de NTC, a) funcionalizados b) no funcionalizados c) ausencia de NTC, a 10mV/s, 10mo ciclo

## 2.7 Conclusiones parciales

Las condiciones de polimerización para la preparación electroquímica del polímero es usando EDOT 30 Mm, 0.1M MSA, 0.1 M TBABF en ACN como solución precursora en una superficie de Al/C como sustrato bajo 5 min de preparación potencioestática con un potencial de 1.5 V. Las restricciones para realizar posteriores pruebas de carga y descarga durante las caracterizaciones de los electrodos de PEDOT y sus posibles compositos deben situarse en potenciales entre -0.1 V y menos de 1.2 V vs Ag/Ag<sup>+</sup> con el fin de prevenir la degradación del material polimérico.



# CAPÍTULO 3

## CAPÍTULO 3 ELECTRODOS DE PEDOT-CNT FUNCIONALIZADOS Y NO FUNCIONALIZADOS

En este capítulo se aborda la caracterización de los electrodos de PEDOT con nanotubos de carbono en una celda de pruebas tipo Swagelok ya que permite disminuir la distancia entre los electrodos y limitar la resistencia del sistema por la configuración experimental. Se realizaron electrodos de PEDOT con NTC funcionalizados (FNCT) y no funcionalizados (NFNTC). Se prepararon en 0.5%, 1%, 2%, 3% y 5% de NTC en peso con respecto al PEDOT como sustrato en todos los casos fue C/Al, siendo el mejor de acuerdo a todas las caracterizaciones realizadas en el Capítulo 2. Los electrodos preparados posteriormente fueron caracterizados en una celda tipo Swagelok a dos electrodos, sin electrodo de referencia, mediante técnicas de voltametría cíclica, carga y descarga a corriente constante a velocidades de carga de 0.1, 0.6 y 1 mA y la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para conocer el comportamiento detallado de los electrodos al representarlos como un circuito equivalente.

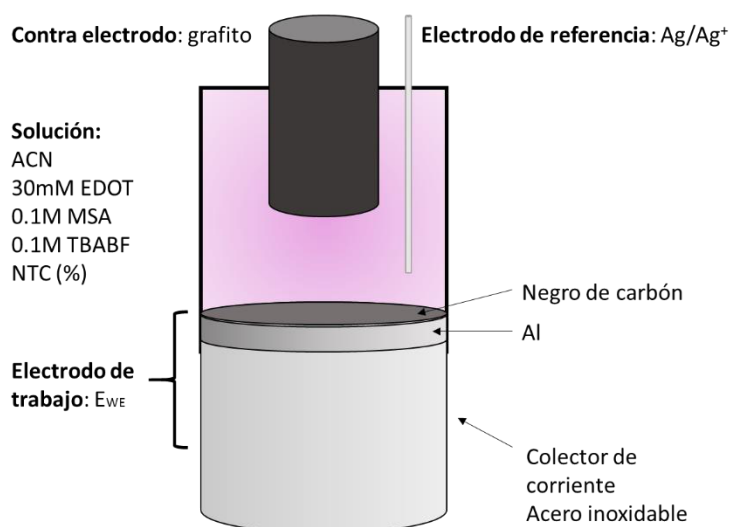
### 3.1 Metodología

#### 3.1.1 Preparación de electrodos de PEDOT-NTC

La preparación de la solución de polimerización consistió en EDOT 30mM, TBABF 0.1M, MSA 0.1M. La cantidad de los nanotubos se determinó por medio de la relación en peso del EDOT en la solución. Las tres muestras preparadas consistieron en 0.5, 1, 2, 3% y 5% en peso. Cada solución de nanotubos fue sonicada en un periodo de 1hr y posteriormente se dejaron en reposo durante 42 horas. Antes de cada polimerización se sonicaba durante 1hr la solución.

Los electrodos de PEDOT se prepararon en una celda de tres electrodos, como se muestra en la Figura 3.1. Usando este tipo de configuración lo que se busca es que

la mayor cantidad de PEDOT permanezca adherida en el sustrato. Los electrodos de C/Al de 6mm de diámetro eran cortados y soportados en una barra de acero, la cual actuaba como un colector de corriente. Como contra electrodo se usó una barra de grafito y de electrodo de referencia un alambre de plata.



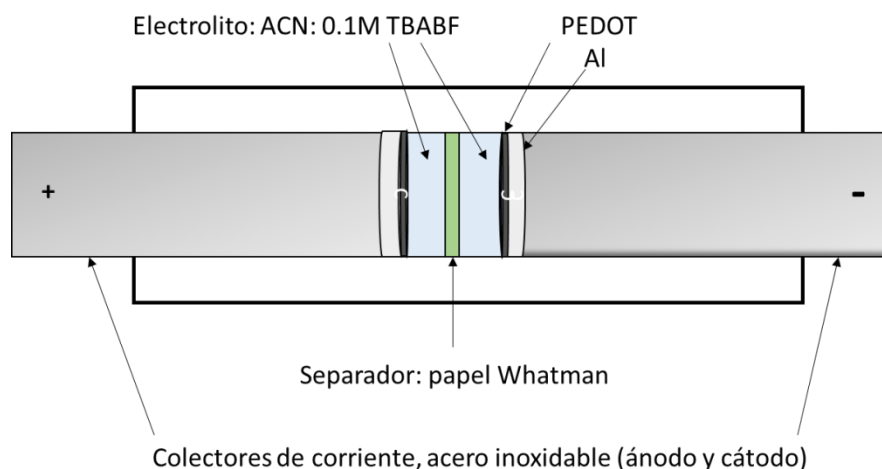
*Figura 3.1 Esquema de la celda de preparación de los electrodos de Al/C/PEDOT-NTC*

Con el objetivo de mejorar la adherencia de la capa de PEDOT-NTC se preparó una capa de PEDOT en ausencia de los NTC por medio de voltametría cíclica a 10 mV/s a 1 ciclo, para posteriormente realizar el electrodeposición de PEDOT-NTC mediante potencial constante a 1.5 V durante 5 min. Después de cada depósito los electrodos eran lavados con ACN para eliminar el excedente de monómero e impurezas.

### 3.1.2 Pruebas electroquímicas en la celda tipo Swagelok

Con la finalidad de llevar acabo las diferentes pruebas electroquímicas emulando a un supercapacitor simétrico, esto quiere decir que el ánodo y cátodo del mismo

material, se preparó una configuración de celda tipo Swagelok de dos electrodos, como se muestra en la Figura 3.2. Cada electrodo es separado por un material no conductor para evitar el contacto eléctrico entre ellos. Como medio electrolítico en todas las técnicas de caracterización es ACN y TBABF 0.1M como electrolito soporte.



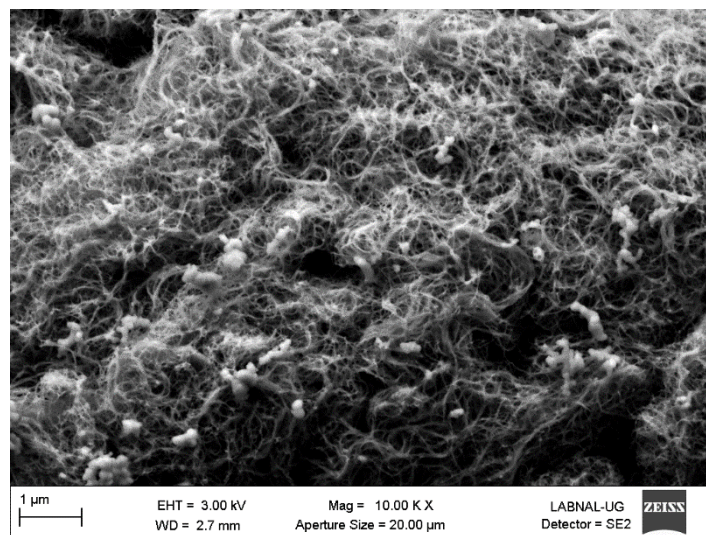
*Figura 3.2 Diagrama de la celda de prueba tipo Swagelok a dos electrodos para las caracterizaciones electroquímicas*

Las pruebas electroquímicas consistieron en voltametría cíclica a 10, 50, 100 y 200 mV/s. carga y descarga a corriente constante, con 0.1, 0.6 y 1mA con límites de voltaje entre 0 y 0.6V. Espectroscopía de impedancia electroquímica entre 100 mHz y 1 kHz a un potencial de 0 V con una amplitud de 10 mV [45]. Los estudios se realizaron con el potenciostato BioLogic modelo VSP.

### 3.2 Resultados y discusión

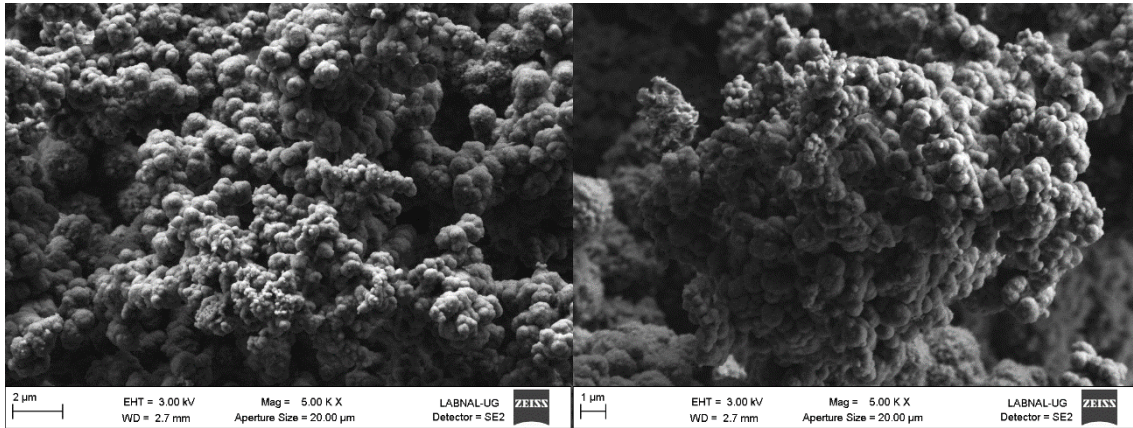
#### 3.2 Caracterización SEM de los electrodos PEDOT-FNTC previo a los estudios electroquímicos

En la Figura 3.3 se observa una imagen SEM de los FNTC, los cuales tienen una morfología desorganizada, más parecida a una nanofibra de carbón. Esta morfología puede ser potencialmente conveniente para favorecer la conducción eléctrica debido a que se aprecia una buena interconexión de los NTC .es por ello que el proceso de dispersión de los NTC, antes de realizar la polimerización es importante. Se espera que el PEDOT cubra las fibras de NTC para mejorar las características del material compuesto.



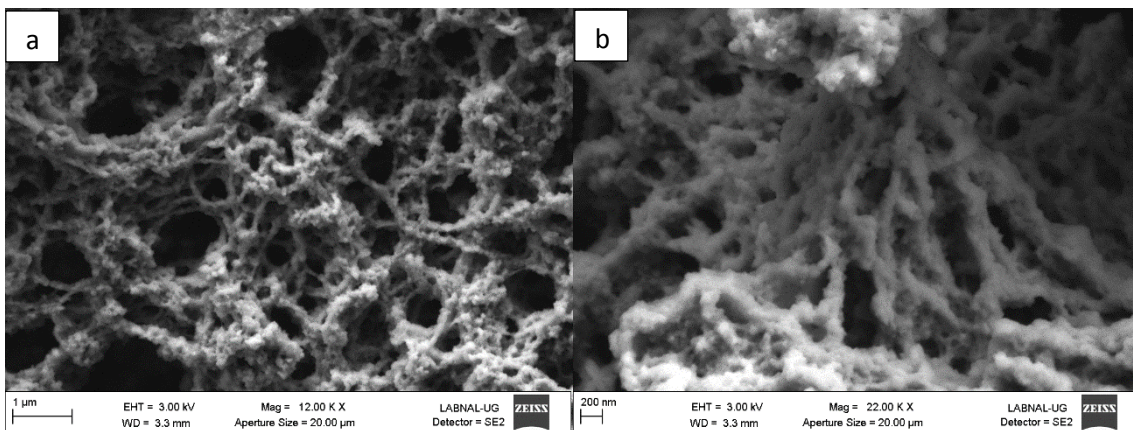
*Figura 3.3 Imagen SEM de los FNTC*

En la Figura 3.4 se muestra la estructura de un electrodo de PEDOT y 0.5% de NTC no funcionalizados. En donde se aprecia la estructura del polímero sobre lo que parece ser una red de NTC, sin embargo no se observan fibras recubiertas del polímero, que es lo que se busca en este tipo de estructuras. Realizando una comparación con la estructura de PEDOT sin dopantes, los NTC ayudan a que el material tenga mayor porosidad para promover el transporte de especies iónicas.



*Figura 3.4 SEM del electrodo 0.5% NTC no funcionalizados a) vista de una zona porosa del electrodo, b) vista de un cúmulo de PEDOT*

En la (Figura 3.5 a) una imagen SEM de los electrodos de 5% de FNTC funcionalizados muestra claramente como el PEDOT recubre las fibras de FNTC y genera, a su vez, espacios porosos en el material. Este tipo de estructuras son las que se buscan para mejorar la conducción eléctrica y iónica del material. Las porosidades del material van de 1 μm a aproximadamente 100nm de diámetro, suficiente para tener una mejor permeabilidad del electrolito en la estructura del electrodo (Figura 3.5 b).

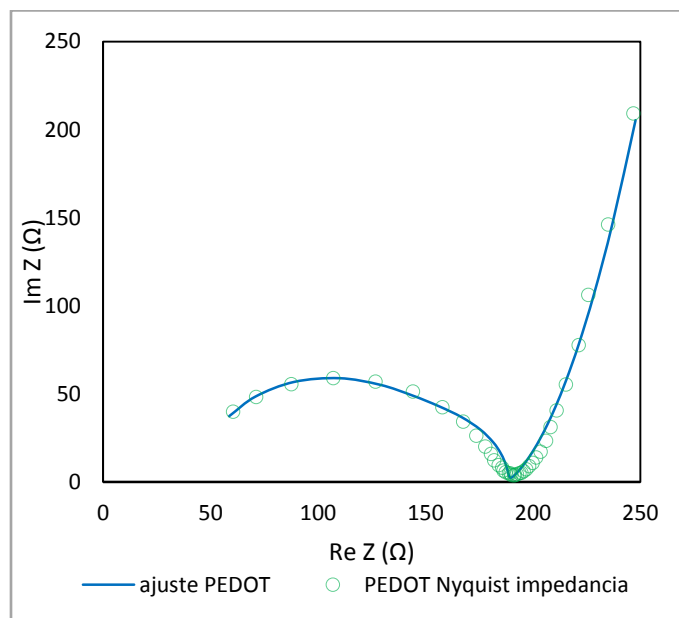


*Figura 3.5 SEM de los electrodos a 5% FNTC a) vista general de la porosidad del electrodo y b) Vista cercana al recubrimiento de PEDOT sobre los FNTC.*

### 3.3 Caracterización de la celda de electrodos de PEDOT sin NTC

#### 3.3.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

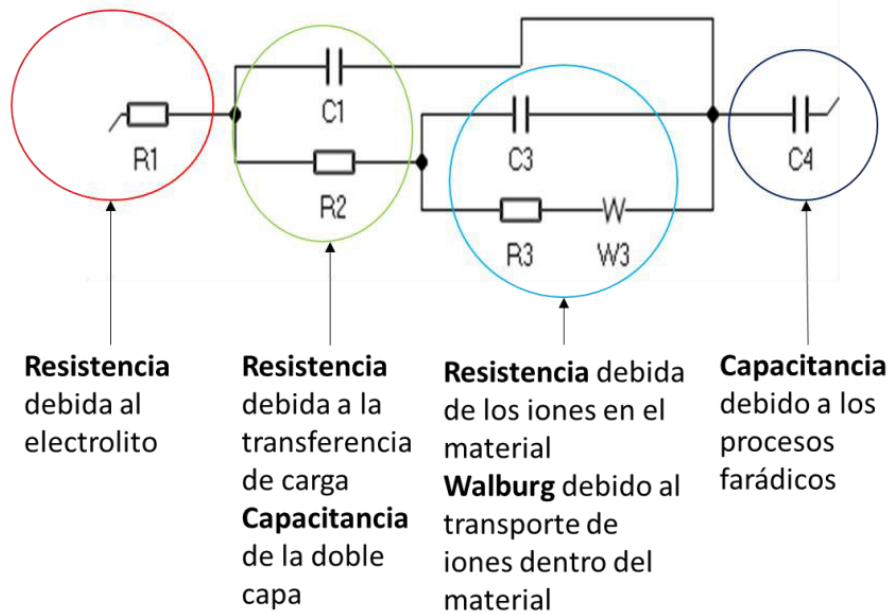
En la (Figura 3.6 b) se observa la gráfica de impedancia de Nyquist de la EIS del sistema de dos electrodos de PEDOT. A partir de la información de la gráfica se puede obtener el modelo matemático correspondiente a un circuito equivalente para este sistema. Se probaron con varios circuitos equivalentes. Para cada circuito equivalente se realizaron ajustes lineales hasta encontrar el que más se ajustara al modelo y a los fenómenos que ocurren en el electrodo [46].



*Figura 3.6 Curva de Nyquist de la celda de PEDOT*

Como se muestra en la Figura 3.7 correspondiente al circuito equivalente resultante del ajuste lineal de datos experimentales, los efectos en frecuencias altas se deben principalmente a la resistencia del electrolito, así como una resistencia grande en la zona de transporte de iones, definido en el circuito equivalente en la zona de

Warburg, donde llega a una resistencia total de 187  $\Omega$ . Por lo que se espera que el comportamiento del material sea tipo capacitivo, presentando una mayor resistencia en el proceso de dopado del polímero.



*Figura 3.7 Esquema del circuito equivalente de un electrodo de PEDOT*

A partir de los valores del circuito equivalente se pueden obtener valores preliminares a las siguientes técnicas de caracterización electroquímicas del sistema, como es la capacitancia debida a los procesos farádicos y la resistencia del sistema [47], [48]. Cada uno de los elementos se puede obtener a partir de un ajuste lineal de acuerdo al modelo matemático correspondiente al circuito eléctrico equivalente. Como se muestra en la Tabla 3.1, se espera que la capacitancia específica esté cerca de 51  $\text{mF}/\text{cm}^2$  de material activo mientras que se presenta una alta resistencia en el transporte de iones cercanos a la doble capa de Helmholtz ( $R_2$ ), así como una resistencia de 26.54  $\Omega$  debida al movimiento de los iones dentro del material (dopaje y dedopaje del polímero conductor). La difusión de especies genera respuestas distintivas en el espectro EIS: se denominan impedancia de



Warburg. A altas frecuencias dicha impedancia es pequeña ya que los reactivos deben moverse desde lejos de la superficie. Las perturbaciones de baja frecuencia permiten el movimiento de moléculas lejanas, elemento (s3).

*Tabla 3.1 valores de circuito equivalente del sistema de electrodos de PEDOT*

<i>Circuito equivalente:</i>	$R1+C1/(R2+C3/(R3+W3))+C4$
<i>R1 (Ω)</i>	45.18
<i>C1 (F)</i>	18.75e-9
<i>R2 (Ω)</i>	116.6
<i>C3 (F)</i>	0.411 8e-6
<i>R3 (Ω)</i>	26.54
<i>s3(Ω/s<sup>1/2</sup>)</i>	47.15
<i>C4 (F)</i>	0.010

### 3.3.2 Estudio del efecto de la velocidad de carga y descarga de los electrodos de PEDOT

La respuesta a) ideal de un supercapacitor al ser caracterizado mediante voltametría cíclica se muestra en la Figura 3.8, donde se espera una figura rectangular durante el proceso de carga y descarga ya que no tiene algún elemento resistivo. La respuesta b) real tiene normalmente una forma curvada en las esquinas y con desviaciones en la corriente dándole una forma romboidal debido a la resistencia del sistema. Por lo que un buen sistema capacitivo tiene una forma lo más parecida al comportamiento ideal.

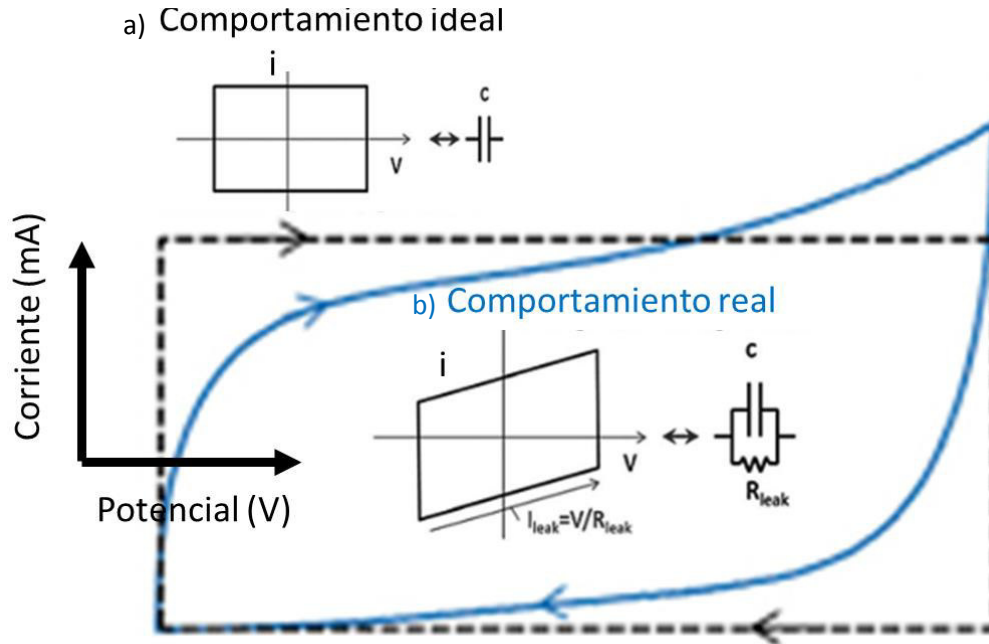


Figura 3.8 Esquema de una respuesta de un sistema capacitivo mediante voltametría cíclica a) ideal, b) real

Con la voltametría cíclica (Figura 3.9), se puede obtener en primera instancia el comportamiento del sistema en cuanto a la velocidad con la cual es capaz de realizar el proceso de carga y descarga. Se observa que al aumentar la velocidad de barrido se hace más presente la resistencia a la transferencia de carga perdiendo la usual curvatura más parecida a un rectángulo de un supercapacitor. El aumento en la intensidad con respecto a la velocidad de barrido es debido a la creciente resistencia de los iones a ser transportados e intercalados en la estructura del polímero, el mismo comportamiento se observa en el proceso inverso, por lo que se tiene un proceso reversible.

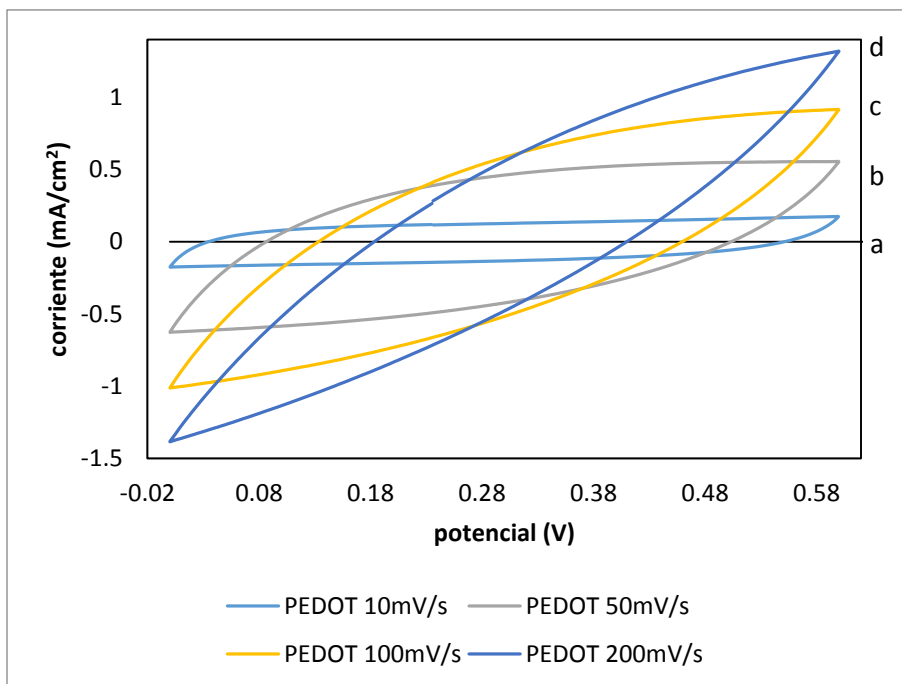


Figura 3.9 Voltamperograma del sistema de electrodos de PEDOT a diferentes velocidades de barrido en celda Swagelok, a) 10mV/s, b) 50 mV/s, c) 100 mV/s d) 200 mV/s

### 3.3.3 Ciclos de carga-descarga del sistema PEDOT/PEDOT

Cada ciclo de carga y descarga (Figura 3.10) se efectuó a tres corrientes diferentes 0.1, 0.6 y 1 mA como corrientes de carga y descarga con límites de voltaje entre 0 a 0.6 V. El comportamiento observado a 0.1 mA es un incremento casi lineal de V vs t en el proceso de carga, lo cual significa que el proceso no se ve limitado por la captación de cargas. Sin embargo presenta una caída significativa de potencial, debido al proceso de autodescarga en la zona marcada como (A) este proceso se debe a que el material por sí solo pierde las cargas atrapadas al dejar de tener una corriente aplicada, por lo que para los sistemas de almacenamiento de energía es muy importante que este valor de autodescarga sea lo más pequeño posible.

Las tensiones altas de carga y descarga indican que el voltaje decae rápidamente por lo que solamente una parte de la capacidad puede ser usada en corrientes de trabajo altas. La carga puede ser controlada mediante corriente o voltaje como límite del proceso. Si se carga la celda hasta un voltaje deseado y después es cortada la corriente, entonces el voltaje decae hasta eventualmente estabilizarse a un valor menor que el de carga, lo que indica un proceso de autodescarga, la celda no está completamente cargada. Esta técnica permite al sistema cargarse a su ritmo, a diferencia de la voltametría cíclica donde se le impone una velocidad de carga y descarga.

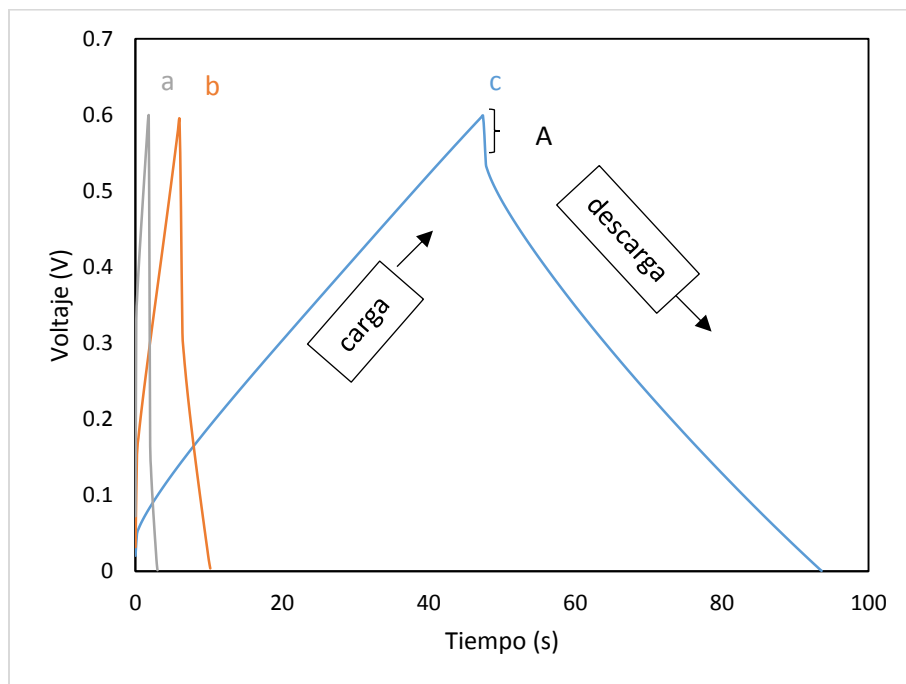
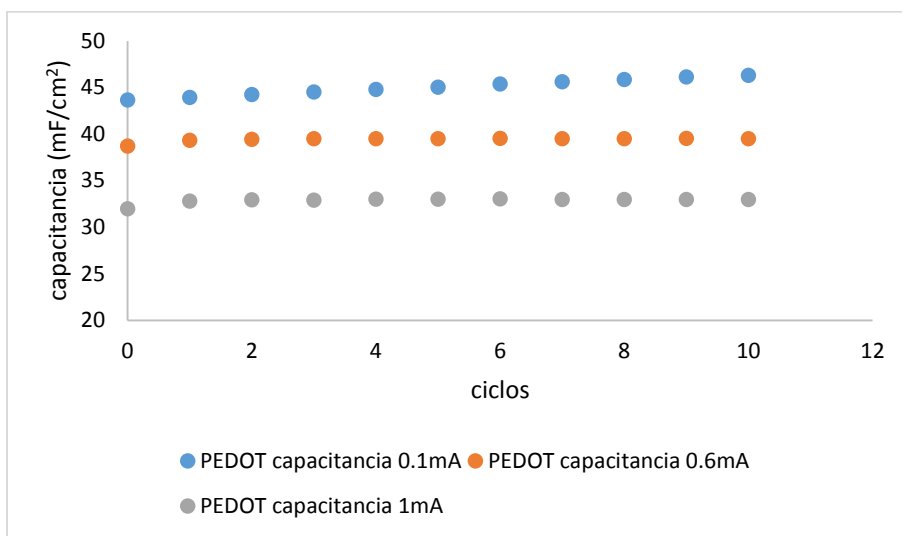


Figura 3.10 ciclos de carga-descarga a) 1mA, b) 0.6mA, c) 0.1mA

Las pruebas de carga y descarga se realizaron a corriente constante con 10 ciclos en cada caso se calculó la capacitancia de descarga con respecto al área del electrodo. Los valores se compararon en función de la velocidad de carga (Figura 3.11) en el que al aumentar la velocidad de carga, por aumento de la corriente, la

capacitancia decrece por que la mayor parte de la energía se pierde debido a la resistencia interna del electrodo.



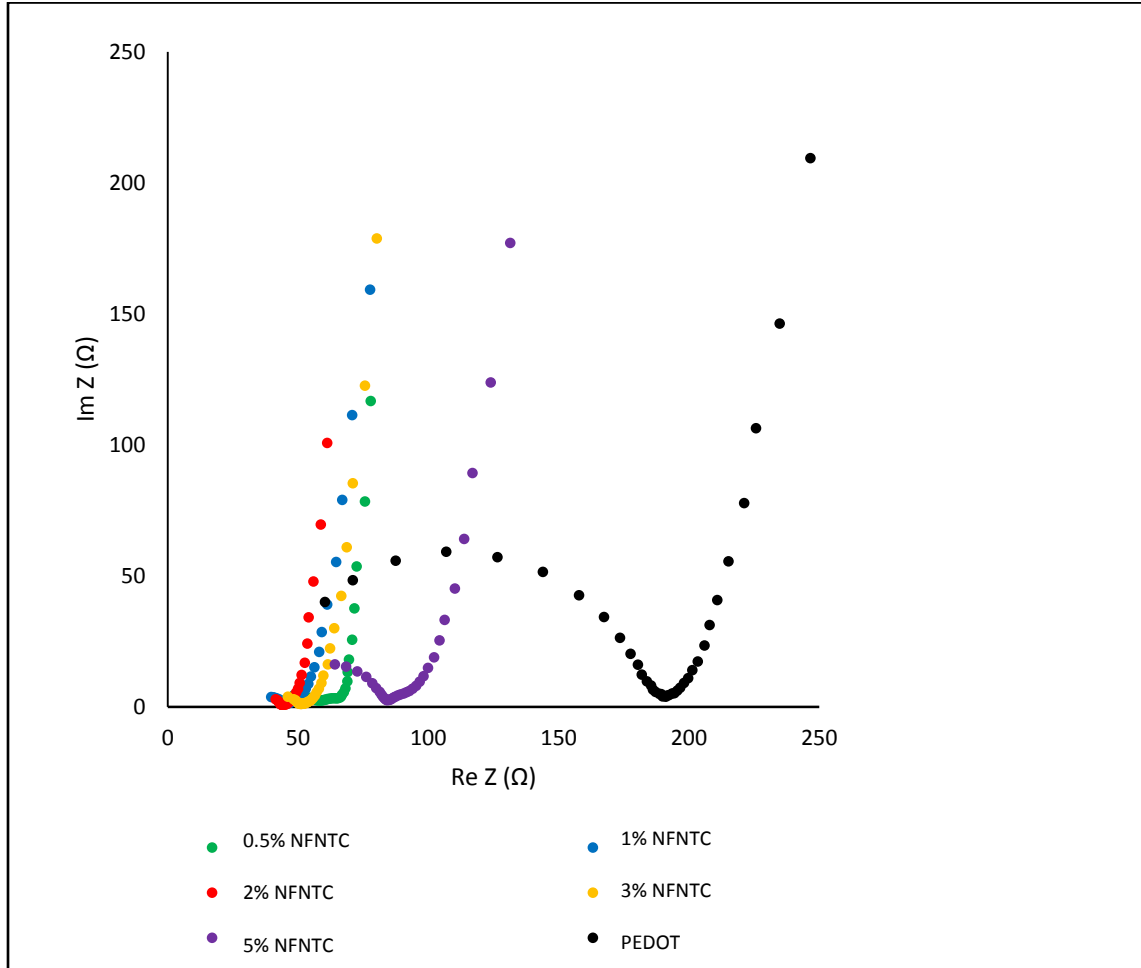
*Figura 3.11 Variación de la capacitancia específica en función del número de ciclos de carga y descarga galvanostáticos*

### 3.4 Pruebas de electrodos PEDOT-NTC no funcionalizados (NFNTC)

Los electrodos preparados fueron de 0.5, 1, 2, 3, 5%wt con respecto al PEDOT. Cada uno de los electrodos fueron probados bajo el mismo protocolo de prueba y los resultados se expresan con respecto al área de electrodo.

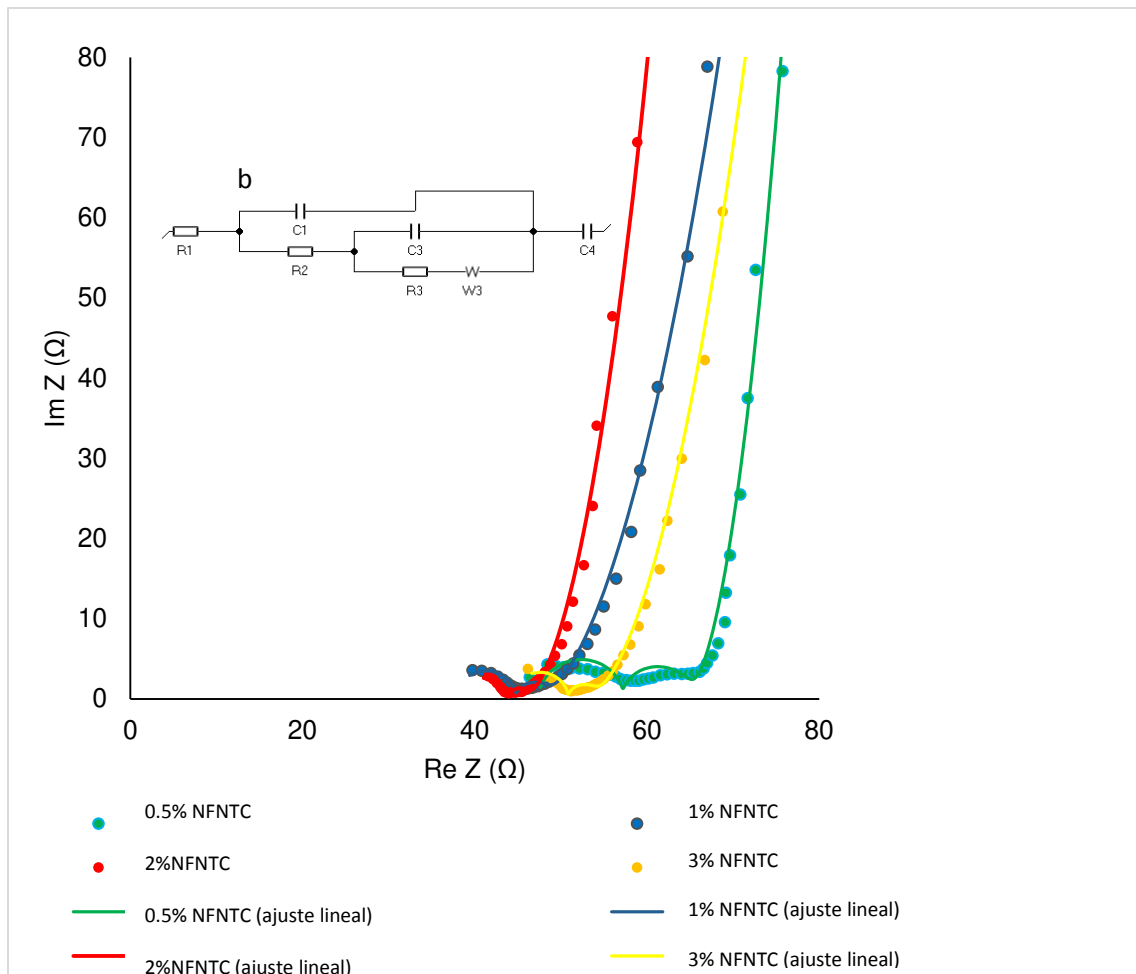
#### 3.4.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La Figura 3.12 muestra la EIS realizada a los sistemas con electrodos de NFNTC. Se observa una gran diferencia en cuanto a la disminución de la resistencia a la transferencia de carga con respecto al electrodo elaborado con PEDOT sin NTC por lo que supone una mejora en la conductividad de los electrodos con la adición de NFNTC.



*Figura 3.12 Curva de Nyquist de los supercapacitores de PEDOT-NFNTC no funcionalizados (NFNCT)*

El ajuste al circuito equivalente para los electrodos de PEDON-NFCNT se muestra en la Figura 3.13, los ajustes se realizaron de acuerdo al circuito equivalente mostrado en la (Figura 3.13 b), posteriormente se compararon los parámetros de los diferentes electrodos para entender el porqué del comportamiento diferente en cada uno de los electrodos.



*Figura 3.13 Curva de Nyquist de los electrodos con respecto al porcentaje de NFNTC*

Se observa una tendencia en cuanto a la cantidad de NFNTC y la disminución de la resistencia de transferencia de carga en la doble capa ( $R_2$ ), en la cual una cantidad muy pequeña de NFNTC, menos de 1%, así como una cantidad muy grande, arriba de 3% tienden a dar valores más altos de resistencia. Se observa un cambio importante, siendo el más relevante para este tipo de sistemas, en la resistencia a la transferencia iónica a través de los poros del electrodo ( $s_3$ ) (Figura 3.14) el valor máximo se presenta en 5% de NFCNT. Por lo que la presencia de una cantidad excesiva de nanotubos puede generar porosidades más estrechas en el electrodo dificultando la difusión, donde se observa la misma tendencia en cuanto al efecto en la cantidad de NFNTC.

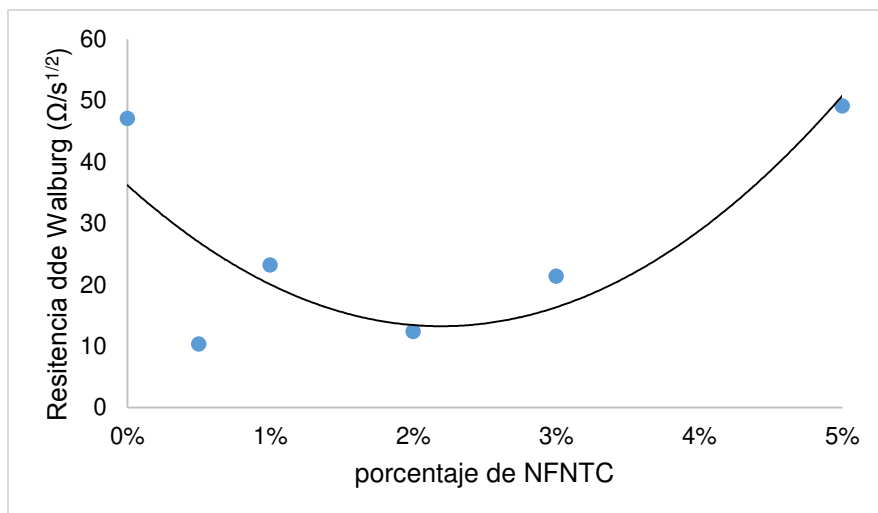


Figura 3.14 Variación de la resistencia de Warburg en función de porcentaje de NFNTC en el electrodo

La capacitancia debida a los procesos farádicos se puede obtener a partir del elemento (C4). En general, los valores no presentan cambios significativos en función del porcentaje de NFNTC, lo que supone que los procesos de dopaje de los polímeros conductores no se ven afectados por la presencia de los NTC. Los parámetros se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 parámetros obtenidos del ajuste al circuito equivalente

	0%	0.5%	1%	2%	3%	5%
$R1 (\Omega)$	45.18	47.43	37.82	38.61	44.2	51.36
$C1 (F)$	18.75e-9	0.542 2e-6	0.209 3e-6	0.163 9e-6	0.158 6e-6	36.24e-9
$R2 (\Omega)$	116.6	9.856	7.024	5.25	6.675	31.61
$C3 (F)$	0.411 8e-6	0.121 9e-3	67.87e-6	0.135 7e-3	76.57e-6	50.52e-6
$R3 (\Omega)$	26.54	7.423	3.58	2.339	3.066	8.018
$s3(\Omega s^{1/2})$	47.15	10.4	23.25	12.42	21.45	49.17
$C4 (F)$	0.010	0.015 93	0.012 41	0.019 17	0.010 74	5.343e-3



### 3.4.2 Estudio del efecto de la velocidad de carga y descarga de los electrodos de PEDOT-NFCNT

La figura 3.15 muestra la voltametría cíclica del proceso de carga y descarga del sistema a diferentes velocidades de barrido. Se tiene una mejora en la velocidad de carga en los sistemas con NFNTC con respecto a los de PEDOT, teniendo un comportamiento cercano al ideal para un sistema capacitivo a bajas velocidades.

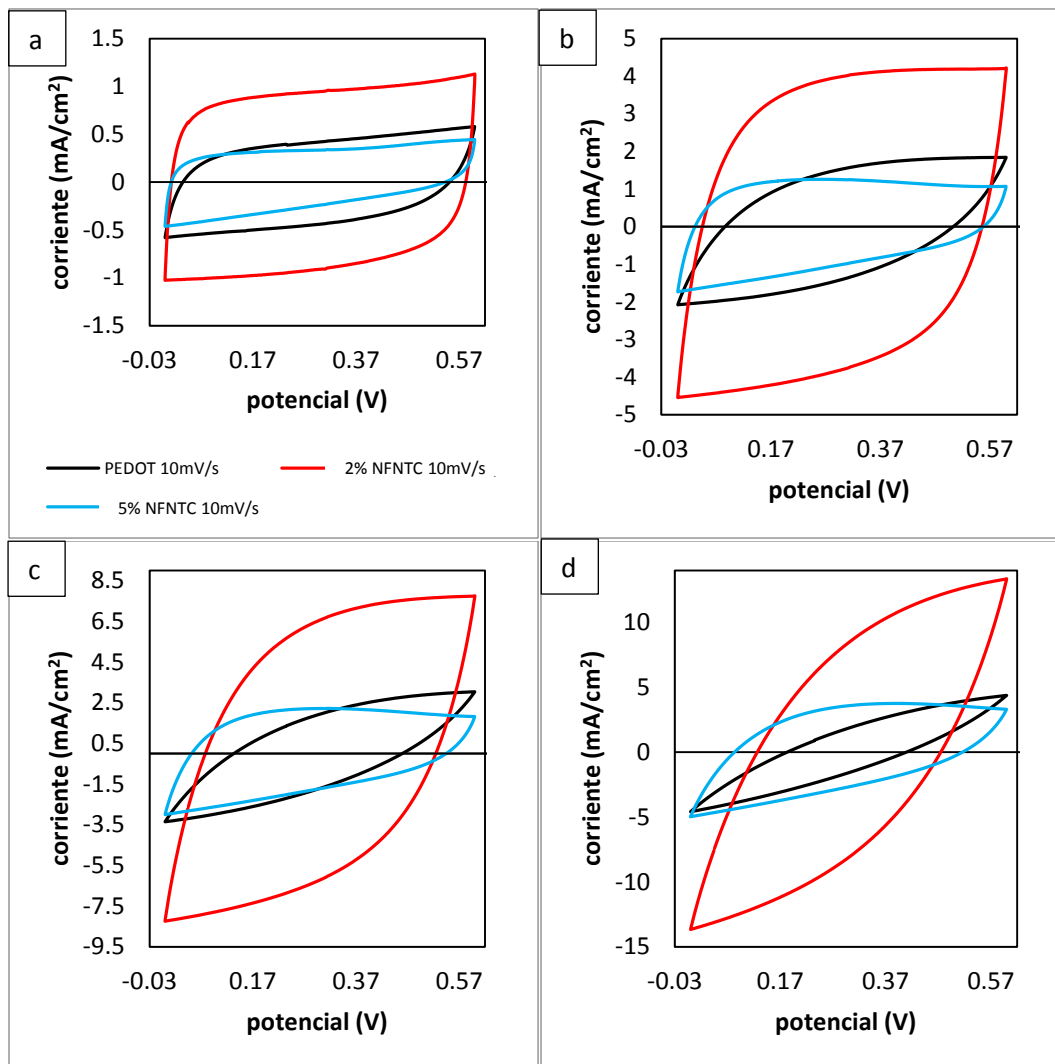


Figura 3.15 VC a 10mV/s de diferentes porcentajes de NTC a) 10 mV/s b) 50 mV/s c) 100mV/s d) 200 mV/s

Conforme se aumenta la velocidad de barrido a 50 mV/s (Figura 3.15 b) se observa que los electrodos con NFNTC siguen teniendo un comportamiento menos resistivo al cargarse con respecto a los de PEDOT. Sin embargo, una cantidad muy grande NFNTC provoca problemas en la capacidad de carga del sistema, así como en la reversibilidad del sistema. Un aumento mayor en la velocidad 100mV/s (Figura 3.15 c) de carga hace notar una disparidad más grande entre el proceso de carga y descarga de todos los sistemas. La tendencia continúa en cuanto a la mala capacidad de carga del PEDOT sin NFNTC, de hecho se comienza a observar que la resistencia que presenta es a lo largo de todo el proceso de carga. En el caso del sistema de electrodos de 5% de NFNTC tiene una mala reversibilidad, así como el peor desempeño en la capacidad de carga. Si se lleva el sistema a velocidades altas, el comportamiento resistivo aumenta y los sistemas exhiben una pérdida en la capacitancia (Figura 3.16).

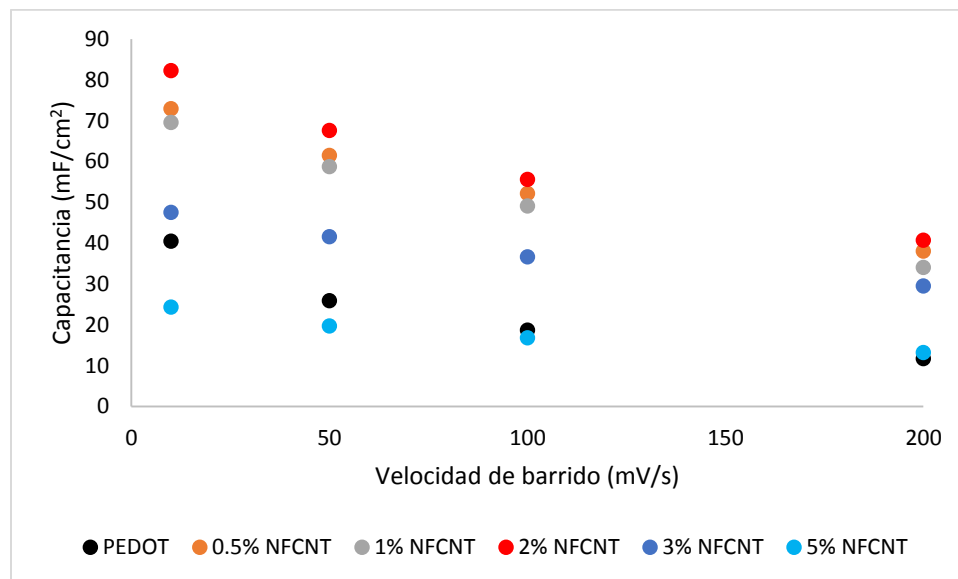


Figura 3.16 Capacitancia específica en función de la velocidad de barrido

### 3.4.3 Ciclos de carga-descarga de la celda de los electrodos PEDOT-NFCNT

En cada ciclo de carga y descarga se realizaron los cálculos de capacitancia y de capacidad de carga a tres velocidades diferentes de 0.1, 0.6 y 1 mA. Lo que es 0.8

$\text{mA/cm}^2$ ,  $3.06 \text{ mA/cm}^2$  y  $5.1 \text{ mA/cm}^2$ . Los resultados de la velocidad de carga a  $0.1 \text{ mA}$  son congruentes con los voltamperogramas realizados anteriormente. A velocidades bajas de carga y descarga permiten que el sistema tenga tiempo suficiente para realizar los procesos de captación de carga. El electrodo con 2% de NFNTC se observa una mejor simetría entre la carga y descarga y casi no tiene una autodescarga apreciable (Figura 3.17 a). En el caso del electrodo del sistema de PEDOT se tiene un valor más grande de autodescarga, lo que implica que el electrodo no es capaz de mantener la energía captada durante la carga al 100% debido a la resistencia interna del sistema.

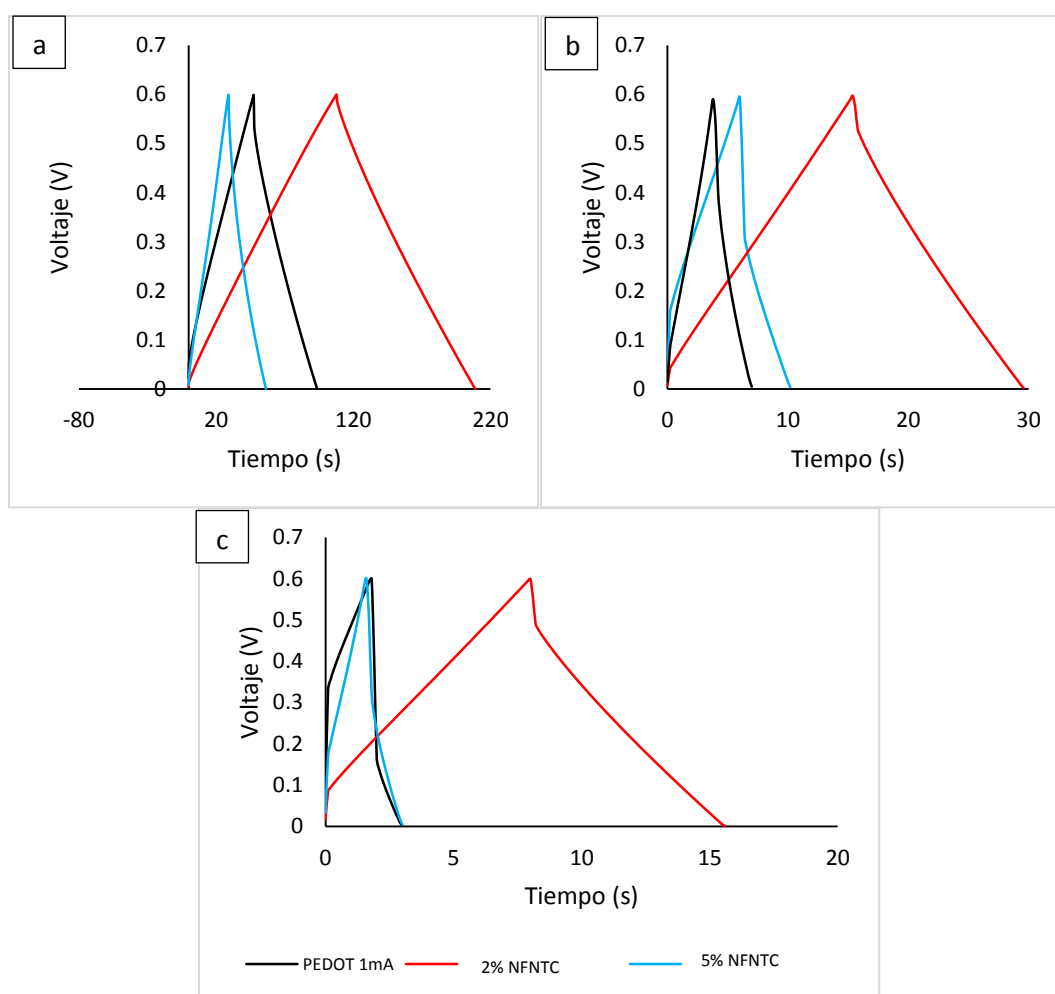


Figura 3.17 ciclos de carga y descarga de diferentes electrodos a corrientes a)  $0.1 \text{ mA}$  b)  $0.6 \text{ mA}$  c)  $1 \text{ mA}$

En los test de 0.6mA (Figura 3.17 b) los electrodos en general exhiben un comportamiento mayor de autodescarga muy probablemente debido a que al aumentar la velocidad del proceso de carga el sistema no cuenta con tiempo suficiente para dopar el polímero. Se tiene una misma tendencia en el comportamiento de los sistemas, manteniendo la simetría en carga y descarga para los electrodos dopados con NFNTC. A 1mA (Figura 3.17 c) se rompe completamente la simetría entre la carga y la descarga para los sistemas de PEDOT y 5% de NFNTC, el aumento rápido en el voltaje implica que el sistema está usando más energía en realizar los proceso de carga para vencer la resistencia, por lo que muy poca parte de la energía se va hacia el almacenamiento del sistema. De igual manera, estos dos sistemas presentan la mayor autodescarga, lo que implica que son los más resistivos. Por medio de la siguiente ecuación se puede obtener el valor de la capacitancia. Este valor permite conocer la cantidad de carga que acumula el sistema en función del potencial de descarga, esto permite comparar la capacidad de carga de diferentes sistemas independientemente de su potencial de trabajo.

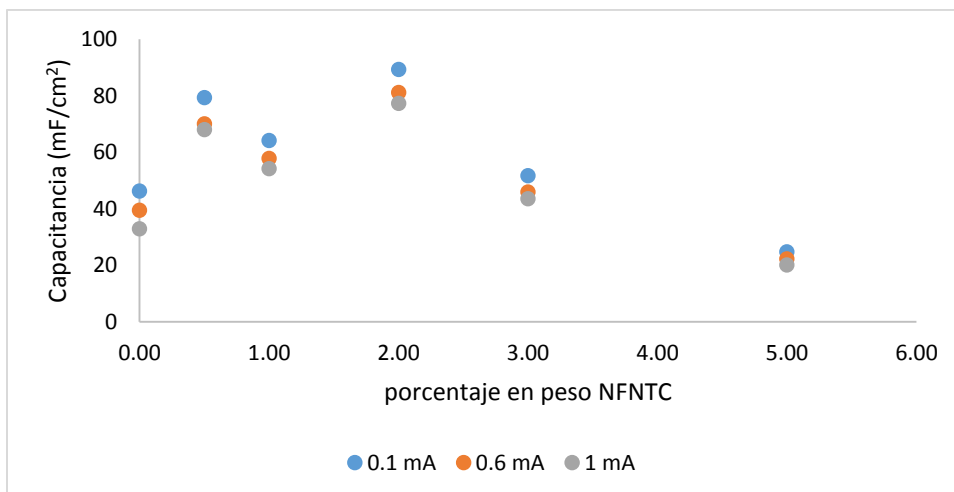
$$C = \frac{I * \Delta t}{\Delta V}$$

***I = corriente***

***Δt = tiempo de descarga***

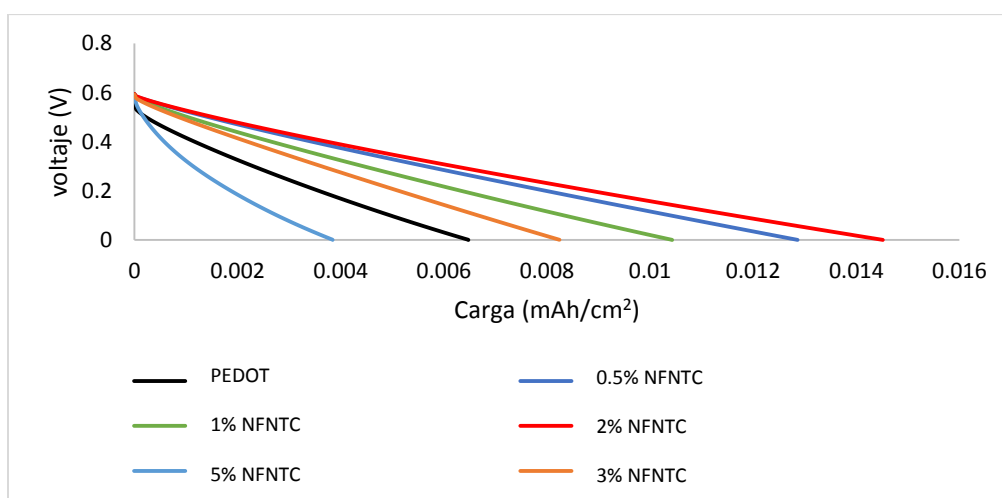
***ΔV = potencial de descarga***

Los valores obtenidos de capacitancia por área con respecto al porcentaje de NFNTC no funcionalizados se muestra en la Figura 3.18, donde la tendencia es un aumento, por encima del 2% de NFNTC en los electrodos es contraproducente para la capacitancia.



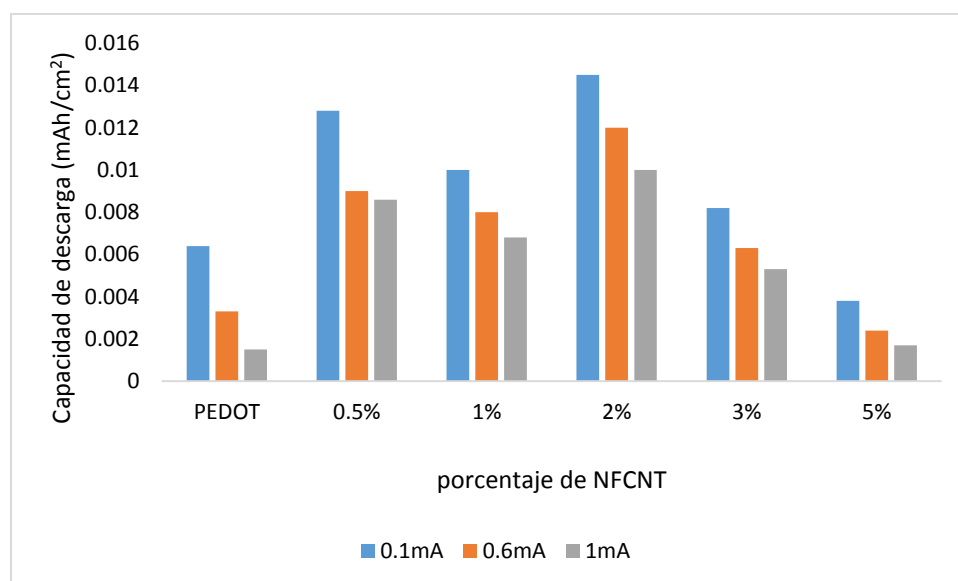
*Figura 3.18 Capacitancia específica con respecto al porcentaje de NFNTC en peso por la técnica de carga y descarga*

Se analizaron, de igual manera los ciclos de carga y descarga a corriente constante en función de la carga que el sistema es capaz de proporcionar durante la descarga a las tres velocidades. De esta manera se puede visualizar en realidad la cantidad de carga que el sistema está entregando con respecto a la caída de voltaje. En las descargas a 0.1 mA (Figura 3.19) se observa un rápido decaimiento y una menor capacidad de carga del sistema de electrodos de PEDOT, mientras que el sistema de 2%NFNTC mantiene una descarga más suave y con la mayor cantidad de carga entregada hasta la descarga total.



*Figura 3.19 curvas de descarga a 0.1 mA*

En la Figura 3.20 se comparan valores de capacidad de descarga donde existen pequeñas diferencias entre los valores de capacidad de carga para los sistemas de electrodos de 2%, 0.5% y 1% de NFNTC. Y aunque tampoco se tienen cambios grandes en la capacidad final de los otros electrodos sí se tiene una pérdida grande del voltaje, que no contribuye a la acumulación de carga, validando los resultados de las curvas de V vs t, donde es evidente que la mayor parte de la energía se pierde por la resistencia interna del sistema. A 1 mA de descarga el proceso está más determinado por la resistencia del sistema.



*Figura 3.20 Grafica comparativa de la capacidad de descarga de los electrodos de PEDOT-NFNTC en función del porcentaje y la velocidad de descarga.*

A partir de los valores de la capacidad del sistema en la carga con respecto a su capacidad durante la descarga es posible calcular la eficiencia del mismo. La eficiencia está determinada por asimetría de la carga y descarga, así como la estabilidad del sistema a través de los ciclos. Esta puede verse influenciada por diversos factores, entre ellos la autodescarga y la disparidad de la carga y descarga. En la Figura 3.21 se observa que el electrodo de 1% tiene una eficiencia de casi 100% durante los 10 ciclos, mientras los electrodos dopados con NFNTC alcanzan

un valor de estabilización, el sistema de PEDOT tiende a perder eficiencia desde el inicio.

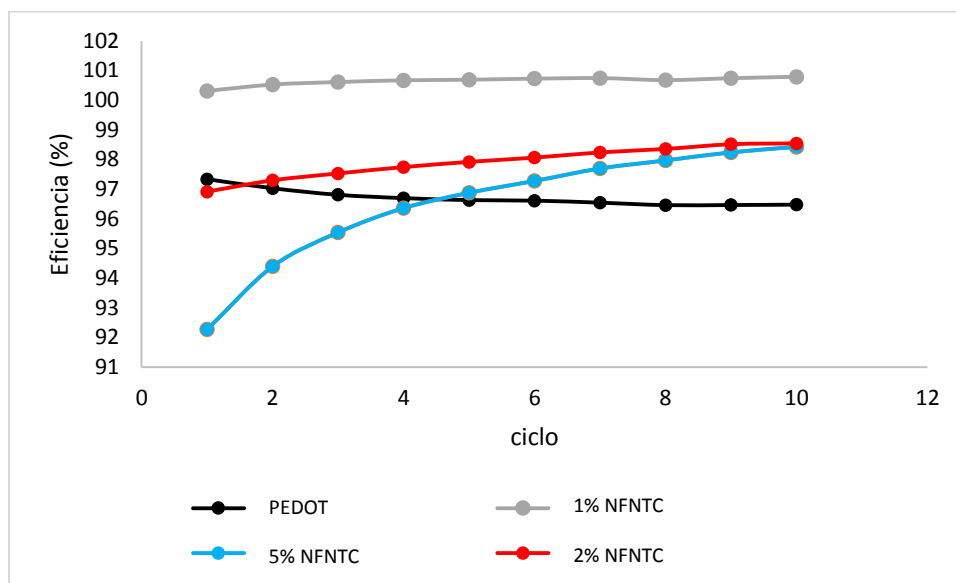
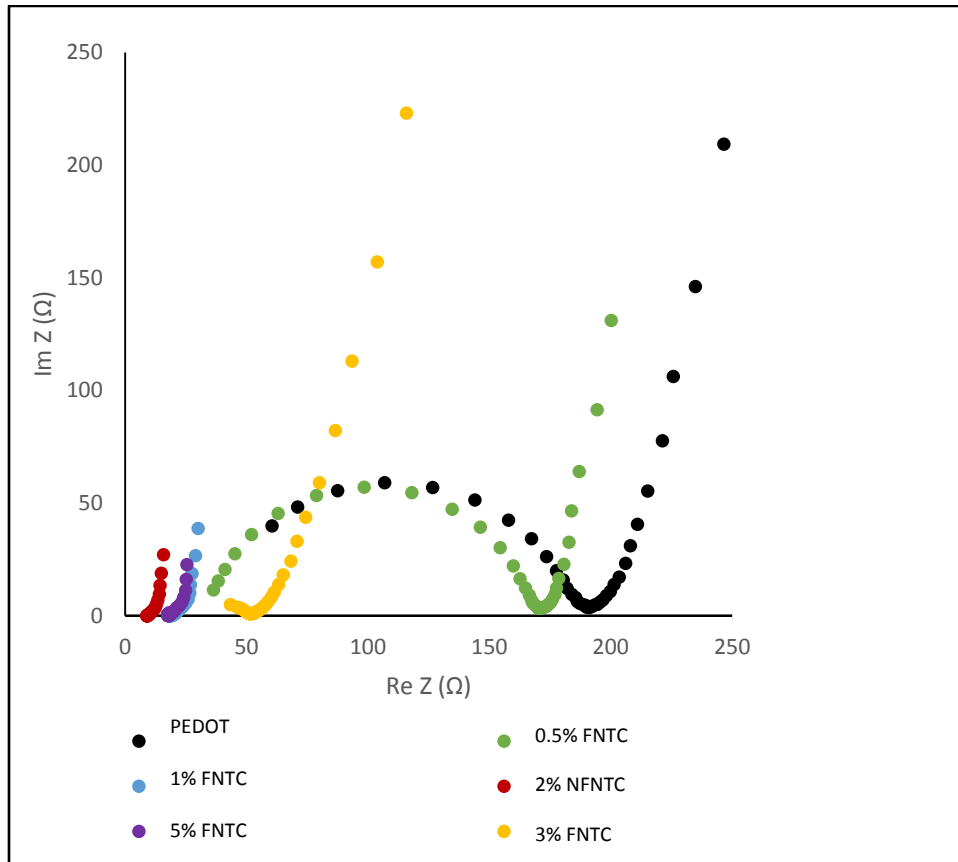


Figura 3.21 Eficiencia de los electrodos de PEDOT-NFNTC a lo largo de 10 ciclos de carga y descarga

### 3.5 Electrodo PEDOT NTC funcionalizados (FNTC)

#### 3.5.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las condiciones a las cuales se realizó la EIS para los electrodos de FNTC funcionalizados es a dos electrodos (Figura 3.22), al igual que en el caso de los electrodos de FNTC no funcionalizados existe una notable contribución en la reducción de la resistencia eléctrica y mejora en la conducción iónica.



*Figura 3.22 Curva de Nyquist de los electrodos de los electrodos de PEDOT-FCNT*

Realizando una revisión más cercana en los resultados del EIS y del ajuste lineal con el circuito equivalente que se había propuesto para los otros sistemas anteriores. El circuito propuesto en primera instancia se ajusta correctamente con los datos experimentales (Figura 3.23 b).



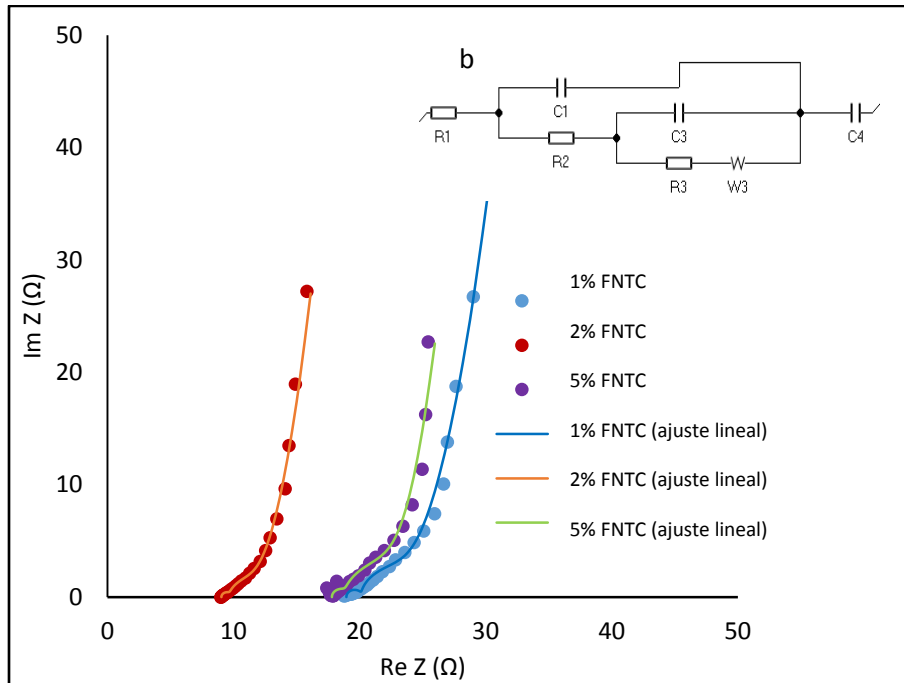


Figura 3.23 EIS de los electrodos de PEDOT-FNTC en 1, 2 y 5%

De los datos obtenidos a partir del ajuste lineal para cada uno de los elementos (Tabla 3.3), existe una clara mejora en los electrodos de 1, 2 y 5% de NTC funcionalizados (FNTC) en cuanto a la conductividad con resistencias a la transferencia de carga (C2) cercana a  $1\ \Omega$ , así como una capacitancia de doble capa (C1) mayor a los otros electrodos en 6 órdenes de magnitud. En la resistencia a la transferencia iónica (R3) no existen disparidades tan grandes en los electrodos con contenido superior a 1% de FNTC con respecto a los no funcionalizados, lo que implica que la presencia de FNTC modifica la estructura del PEDOT, permitiéndole tener una menor resistencia al transporte de especies iónicas. El elemento de Warburg (s3) asociado al movimiento de los iones dentro de la estructura del material, muestra una notable mejoría con respecto al aumento en el porcentaje de FNTC (Figura 3.24).

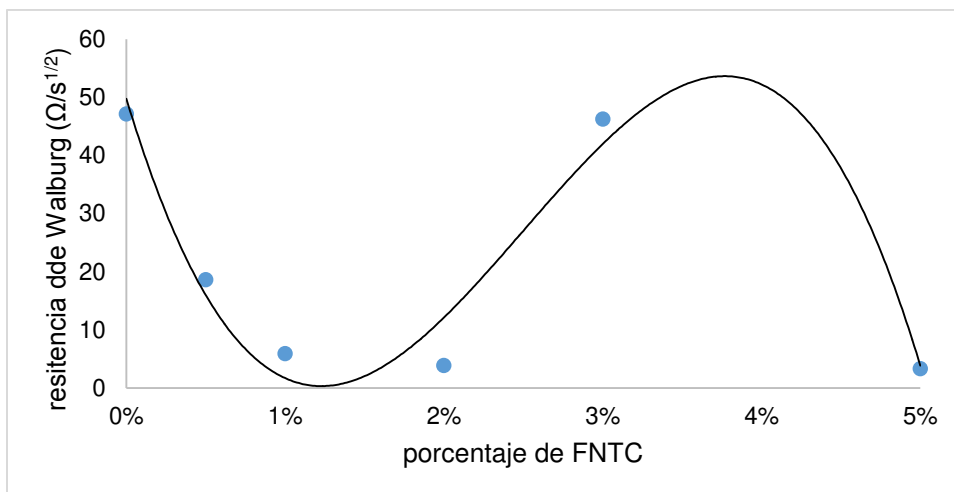


Figura 3.24 Variación de la resistencia de Warburg en función de porcentaje de FCNT en el electrodo

Con respecto a los resultados obtenidos con los NFNTC, esto muy probablemente debido a la interacción de los grupos carboxílicos de los FNTC y la cadena polimérica de PEDOT, mejorando sus propiedades conductivas. Por otra parte la capacitancia farádica mejora casi 8 veces su valor comparando los resultados con los NTC no funcionalizados. Por lo que en cuanto a la conductividad de los electrodos, mejora en lo general si los NTC están funcionalizados.

Tabla 3.3 parámetros obtenidos del circuito equivalente

	0%	0.5%	1%	2%	3%	5%
$R1 (\Omega)$	45.18	37.59	18.96	9.044	41.42	17.81
$C1 (F)$	18.75e-9				0.128 5e-	
		94.67e-9	0.191e-3	0.985 6e-3	6	1.653e-3
$R2 (\Omega)$	116.6	123.3	1.278	0.824 9	9.232	1.367
$C3 (F)$	0.411 8e-6	49.25e-6	4.827e-3	8.626e-3	24.37e-6	0.013
$R3 (\Omega)$	26.54	10.71	3.19	1.701	2.622	3.136
$s3(\Omega s^{1/2})$	47.15	18.66	5.959	3.919	46.32	3.371
$C4 (F)$	0.010	0.014	0.052	0.072	9.899e-3	0.088

### 3.5.2 Estudio del efecto de la velocidad de carga y descarga de los electrodos de PEDOT-FNTC

En voltametría cíclica la diferencia entre los electrodos preparados con FNTC y con PEDOT es de casi 5 veces su capacidad de carga, así como la velocidad del proceso de carga del sistema. Los electrodos a bajas velocidades de barrido presentan excelentes características capacitivas, en especial los preparados con 5% de FNTC (Figura 3.25).

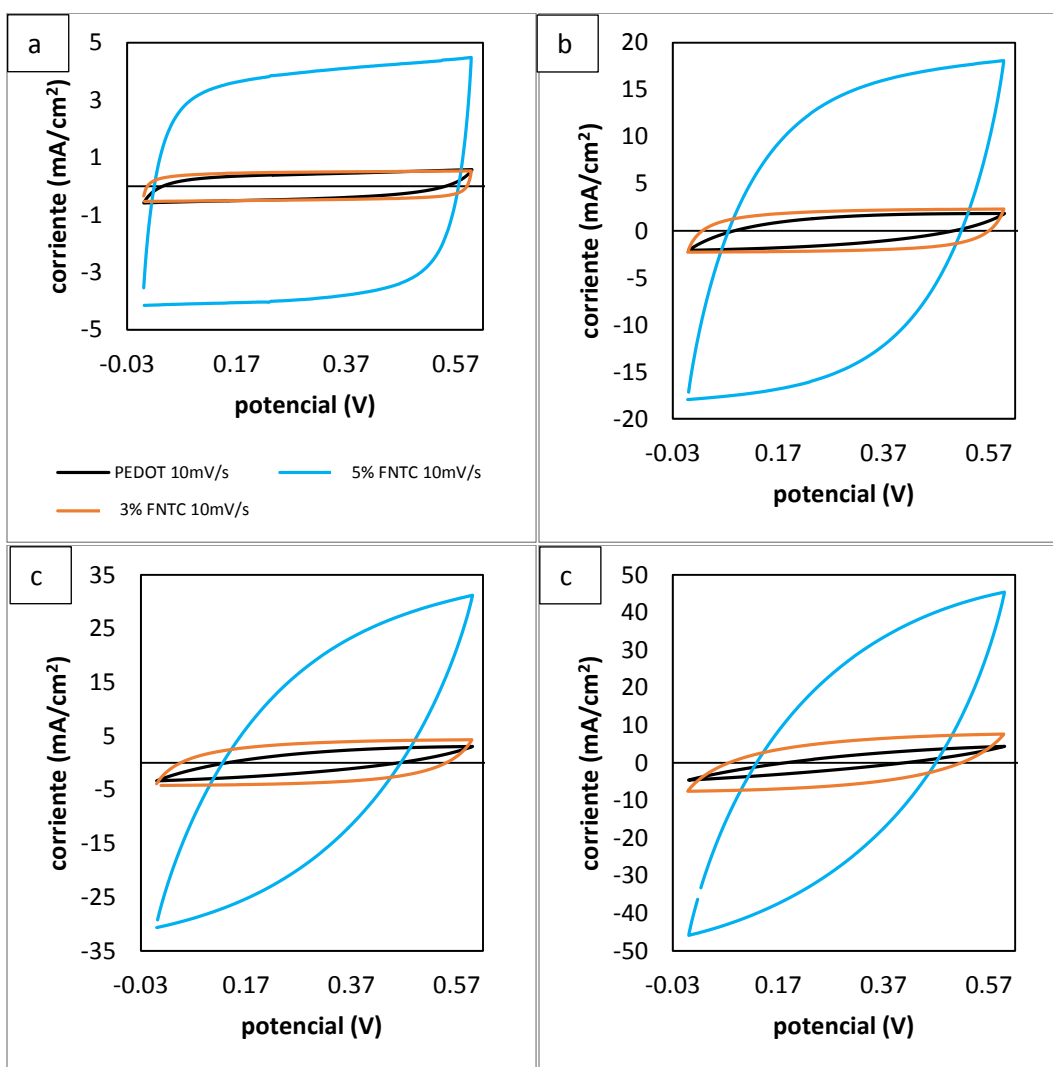


Figura 3.25 VC de los electrodos de PEDOT-FNTC de diferentes porcentajes a a) 10 mV/s b) 50 mV/s c) 100 mV/s d) 200mV/s

Una de las características de estos composites es que trabajan menos rápido en las pruebas a 50mV/s (Figura 3.25 b) comparados con los preparados con NFNTC. Muy probablemente esto se deba a las interacciones entre los grupos funcionales electroactivos en los tubos que interfieran en la velocidad de dopaje del polímero. Sin embargo, muestran respuestas 5 veces más intensas que los sistemas de NTC no funcionalizados. A 100mV/s (Figura 3.25 c) el comportamiento capacitivo de los electrodos de 2% fueron mejores que el del resto, exhibiendo una menor resistencia a la carga. A pesar de que las señales del sistema de 5% es mayor, esto puede ser debido a su comportamiento más resistivo a la carga, confirmando el comportamiento ya visto en la EIS. En las pruebas a 200 mV/s (Figura 3.25 d) los efectos de la resistencia a la carga es completamente evidente y ninguno de los sistemas presenta una característica capacitiva, lo que implica que la mayor parte de la corriente que entra al sistema se desaprovecha. En cuanto a la capacitancia en función de la velocidad de barrido (Figura 3.26), los electrodos que más afectados se ven son los que obtuvieron mejores resultados a bajas velocidades, perdiendo más del 50% de su capacidad, por lo que la capacidad del material no está asociada a su velocidad de carga a diferencia de los electrodos con NFCNT.

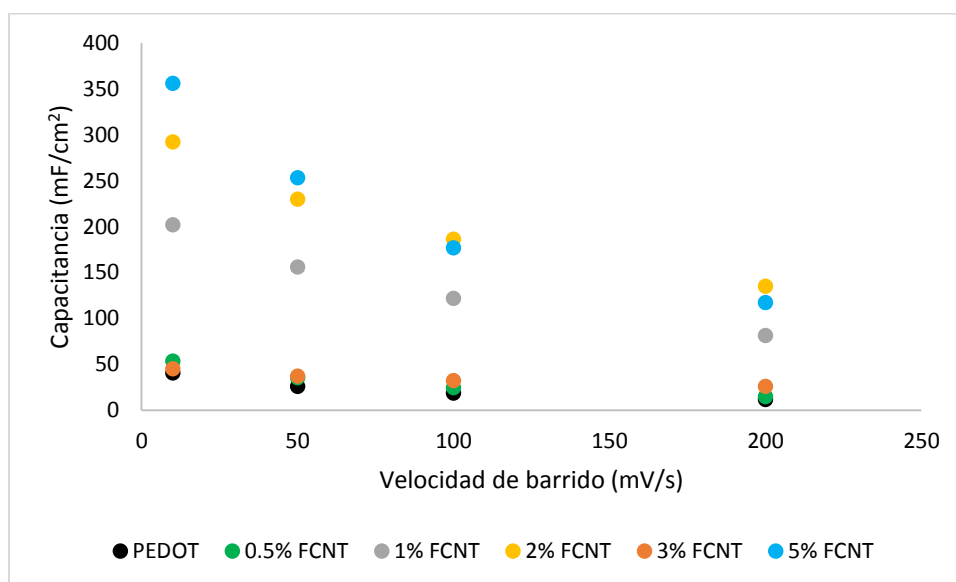


Figura 3.26 Capacitancia específica en función de la velocidad de barrido de electrodos PEDOT-FNTC

### 3.5.3 Ciclos de carga-descarga de los electrodos PEDOT-FNTC

Para los electrodos de 1, 2 y 5% de FNTC se observa una excelente simetría en los procesos de carga y descarga a 0.1mA y con una autodescarga casi despreciable. Sin embargo, para los otros electrodos, el comportamiento es muy pobre, en especial en el electrodo de 3% donde la curvatura casi al final de la carga indica que el material está cerca de llegar a su límite de capacidad de carga (Figura 3.27 a).

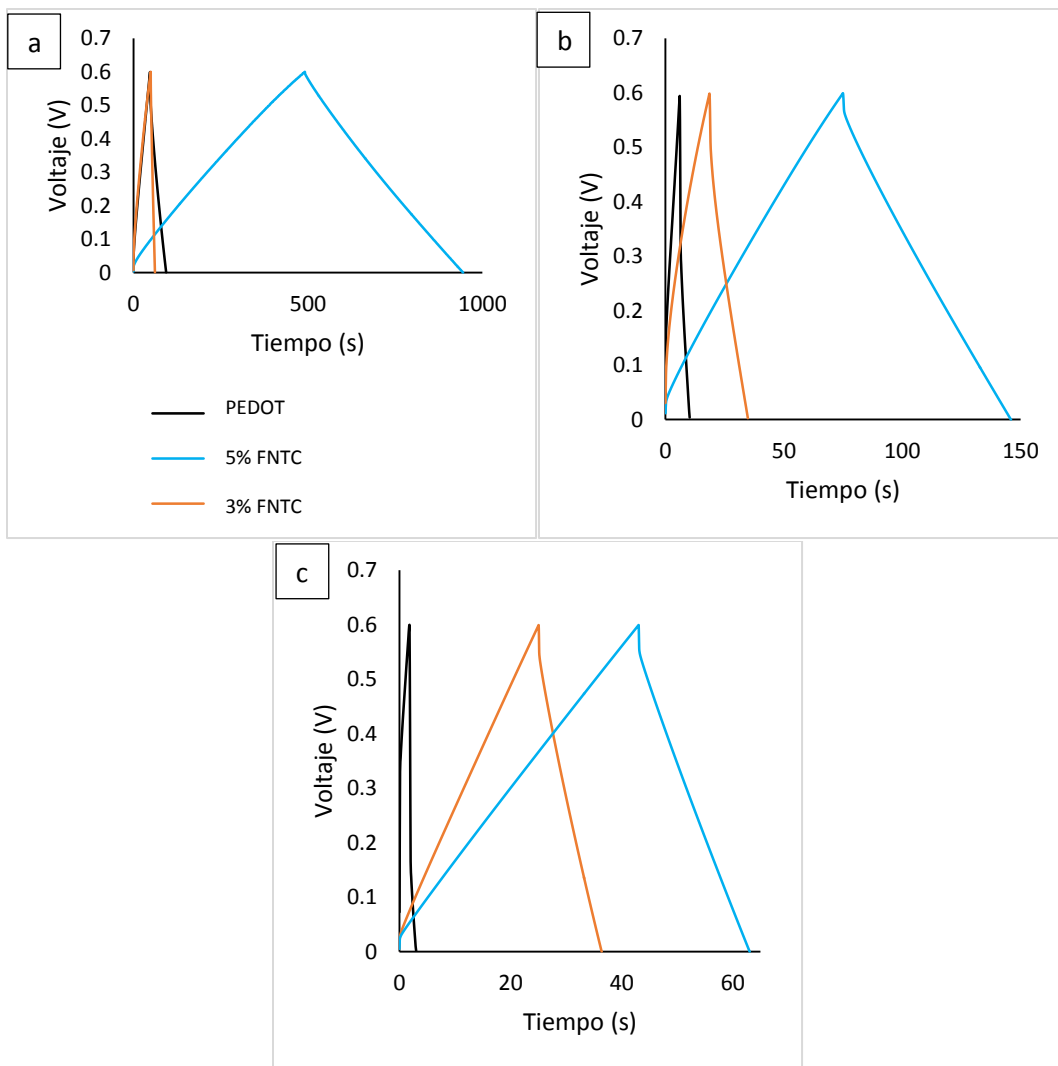
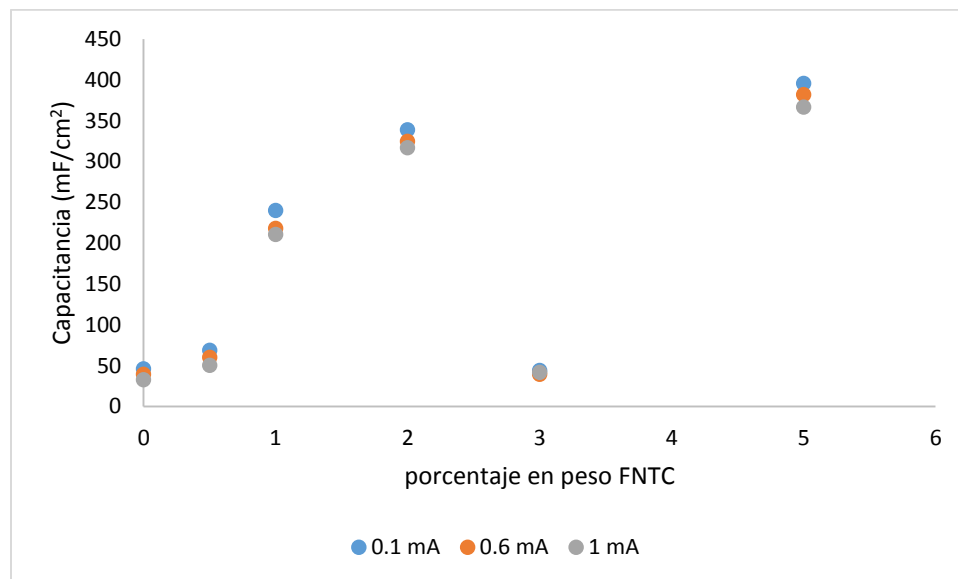


Figura 3.27 Ciclos de carga y descarga de diferentes electrodos de PEDOT-FNTC a) 0.1 mA b) 0.6 mA c) 1 mA

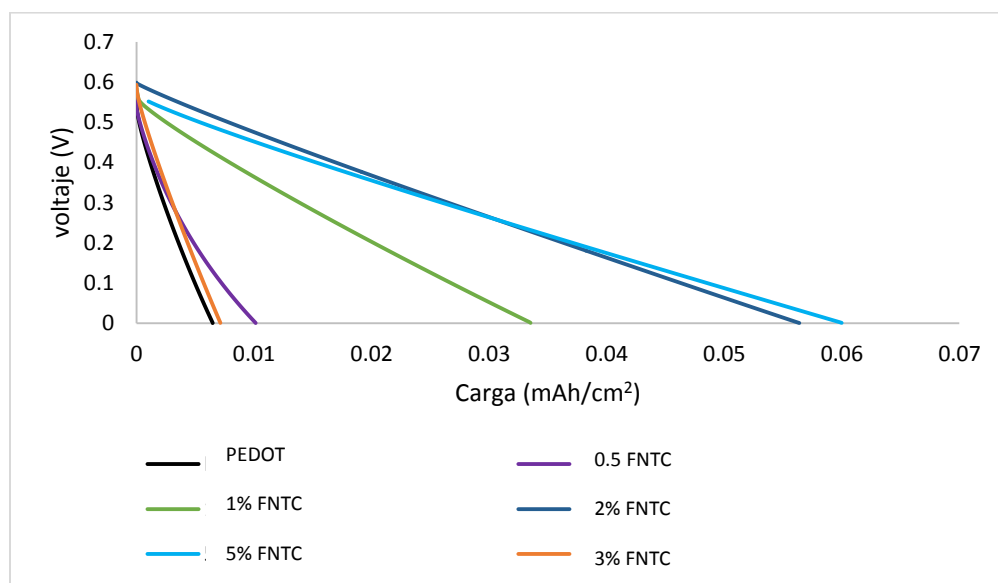
Para 0.6mA (Figura 3.27 b) de carga y descarga se hace más notoria la presencia de la autodescarga, sin embargo el electrodo de 5% FNTC es el que tiene menos pérdida de carga debido a este efecto. Durante el proceso de carga el electrodo de 5% FNTC tiene una cierta curvatura que indica que la respuesta a la corriente al principio tiende a ser un poco resistiva. En cambio para el electrodo de PEDOT el comportamiento es totalmente resistivo en la carga y sin mucha capacidad de retención durante la descarga. En comparación con los resultados obtenidos de los electrodos de NFNTC, a 1mA (Figura 3.27 c) de carga y descarga los electrodos con FNTC exhiben un mejor comportamiento en lo general, con procesos de carga lineales y descargas simétricas. Este tipo de comportamiento es deseable en un sistema capacitivo. El comportamiento para el sistema de PEDOT no es bueno comparado con los electrodos dopados con FNTC, el cual crece con respecto a la cantidad de FNTC como se muestra en la Figura 3.28.



*Figura 3.28 Capacitancia específica con respecto al porcentaje de NTC en peso*

En la capacidad de descarga a 0.1mA (Figura 3.29) se observa una diferencia de casi 6 veces la capacidad del sistema de PEDOT con respecto a los electrodos de 5% y 2% de FNTC. El comportamiento de descarga de estos dos electrodos es bastante lineal, mientras que para los electrodos de PEDOT y 3%, existe una rápida

pérdida de carga, también lineal. En el electrodo de 0.5% se presenta una descarga lineal al principio y posteriormente una disminución en la pendiente, probablemente por algún efecto en el cambio de la resistencia al transporte de cargas a 0.2 V de potencial aproximadamente.



*Figura 3.29 Curvas de descarga a 0.1mA*

Al aumentar la velocidad de descarga a 0.6mA (Figura 3.30) se sigue manteniendo el comportamiento de descarga de los electrodos de FNTC de 2% y 5%, lo cual es una excelente característica, ya que usualmente a velocidades de descarga es común observar en los sistemas de almacenamiento de energía un comportamiento similar al del electrodo de PEDOT y 0.5% de FNTC a velocidades altas de descarga, debido a la pérdida de energía por la falta de potencia del sistema. A pesar del aumento en la velocidad de descarga a 1mA es poca la cantidad de carga que es capaz de entregar los sistemas de 2% y 5% de FNTC comparado con los valores de 0.1mA, lo que indica que la conductividad eléctrica iónica de estos compositos es bastante buena. Comparando los valores de capacidad con los electrodos de NTC no funcionalizados tienen aproximadamente 5 veces más capacidad de descarga.

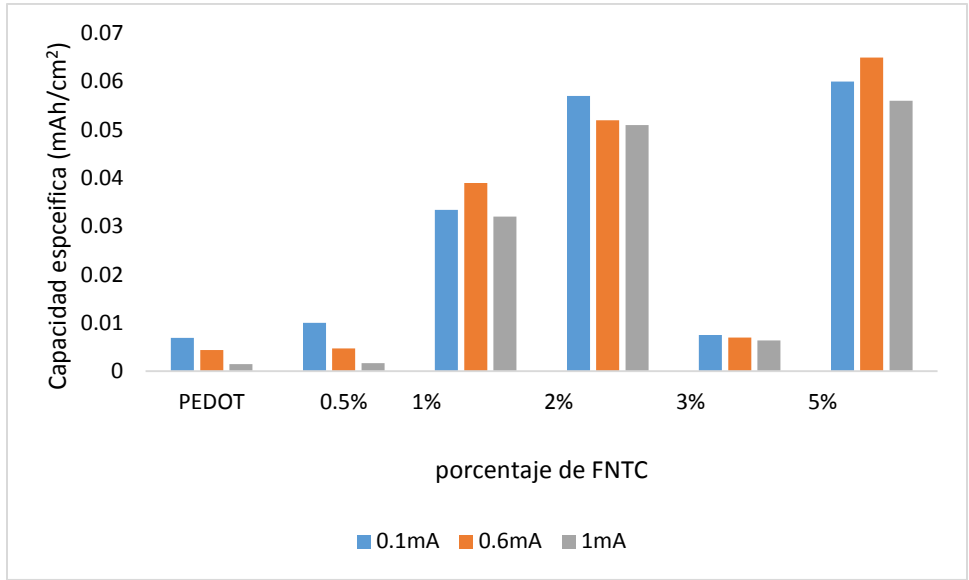


Figura 3.30 Capacidad de descarga de los electrodos de PEDOT-FNTC en función del porcentaje y la velocidad de descarga

En lo general la eficiencia de los electrodos tiene la tendencia de incrementar hasta un valor de estabilidad (Figura 3.31), sin embargo el electrodo de PEDOT tiende a disminuir su valor desde el segundo ciclo. Muy probablemente por la degradación del material a lo largo de los ciclos.

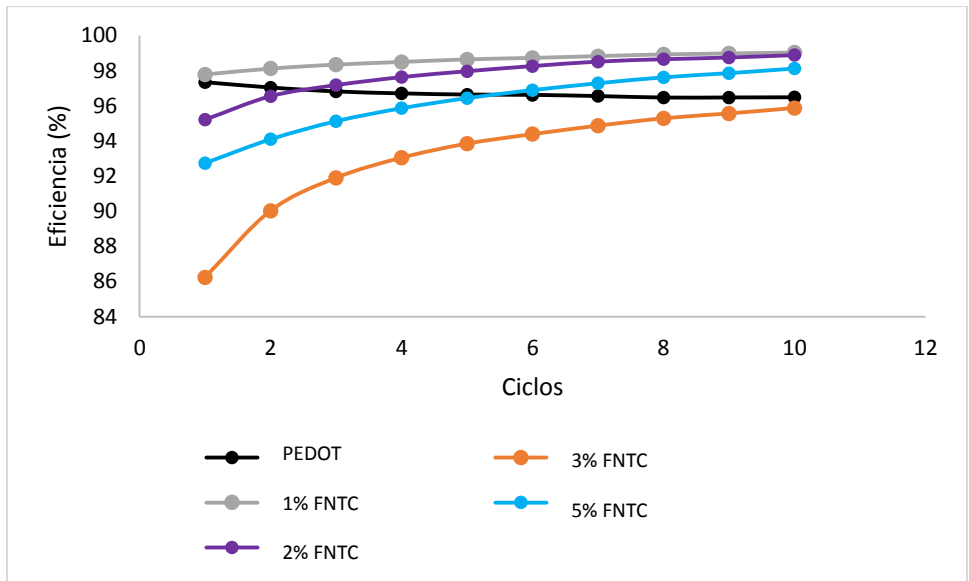


Figura 3.31 Eficiencia de los electrodos a lo largo de 10 ciclos de carga y descarga



### 3.6 Caracterización SEM de los electrodos PEDOT-FNTC posterior a los estudios electroquímicos

En la Figura 3.32 se tiene una imagen SEM posterior a las caracterizaciones electroquímicas con la finalidad de conocer los posibles efectos de degradación que se generan debido a los procesos de carga y descarga, que con el tiempo van deformando la estructura del material, se observa la presencia de los poros más grandes, sin embargo las estructuras más pequeñas parecen quedar aglutinadas. Puede ser que durante la expansión y contracción del polímero en los procesos de dopaje se entrelace en sí mismo.

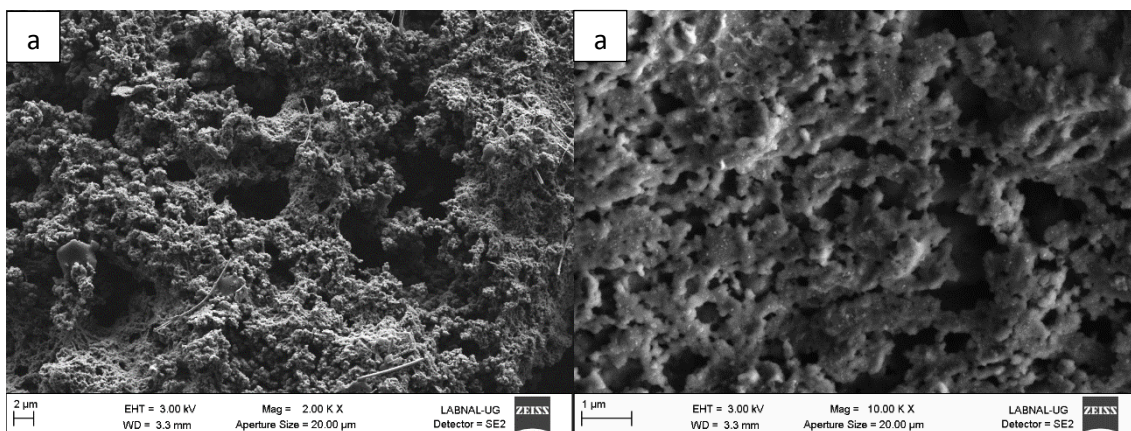


Figura 3.32 SEM de los electrodos a 2% FNTC a) vista del estado de las porosidades posterior a los estudios b) vista de grietas provocadas por la deformación del material

### 3.7 Conclusiones parciales

De acuerdo a los resultados obtenidos de las caracterizaciones, los electrodos preparados con PEDOT-NTC tanto funcionalizados como no funcionalizados exhiben mejor comportamiento tanto por sus propiedades de velocidad de carga como por su incremento en la capacidad de descarga. Los mejores electrodos fueron los preparados de PEDOT-5% FNTC, los cuales obtuvieron una capacitancia de  $395 \text{ mF/cm}^2$ , mientras en la literatura se reportan capacitancias entre 20 y  $45 \text{ mF/cm}^2$  en sistemas similares [49][50][1].

# CAPÍTULO 4

## CAPÍTULO 4 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS HÍBRIDOS DE PEDOT PARA SU APLICACIÓN EN SUPERCAPACITORES DE LI-ION

En el presente capítulo se presenta el estudio de los electrodos de PEDOT aplicados a supercapacitores híbridos de Li-ion, los cuales consisten en tener un electrodo negativo de una batería de Li-ion y otro electrodo positivo de un material pseudocapacitor. En este caso se tomó un electrodo negativo de batería Li-ion y se preparó un electrodo positivo de PEDOT. Los electrodos de PEDOT fueron estudiados mediante voltametría cíclica y ciclos de carga y descarga galvanostática para comprobar su estabilidad bajo condiciones de operación usuales en una batería de Li-ion. Primero se realizaron pruebas de media celda, a tres electrodos y posteriormente se fabricó una celda prototipo del supercapacitor híbrido de Li-ion.

### 4.1 Metodología

#### 4.1.1 Preparación del polímero a potencial constante

Se preparó PEDOT electropolimerizado en soluciones de acetonitrilo (ACN), con tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF) 0.1 M, EDOT 30mM y ácido metanosulfónico 0.1M (MSA). La electropolimerización se realizó a un potencial estacionario de 1.5V vs Ag/AgCl durante cuatro diferentes tiempos de aplicación de potencial 1 min, 5min, 10 min y 15 min.

#### 4.1.2 Estudios de media celda

Los experimentos a tres electrodos se llevaron a cabo en una celda en forma de T como de muestra en la Figura 4.1 en  $\text{LiPF}_6$  en EC:DMC como electrolito a 5 mV/s con Li/Li<sup>+</sup> como electrodo de referencia y Li como contraelectrodo. Como electrodo de trabajo se utilizaron los cuatro electrodos C/Al/PEDOT preparados a diferentes

tiempos. Estas condiciones proporcionan información sobre la estabilidad y capacidad del electrodo en condiciones de operación de una batería de Li-ion [51]. Los experimentos se llevaron a cabo dentro de una caja de guantes especial para trabajar con Li en una atmosfera de Ar.

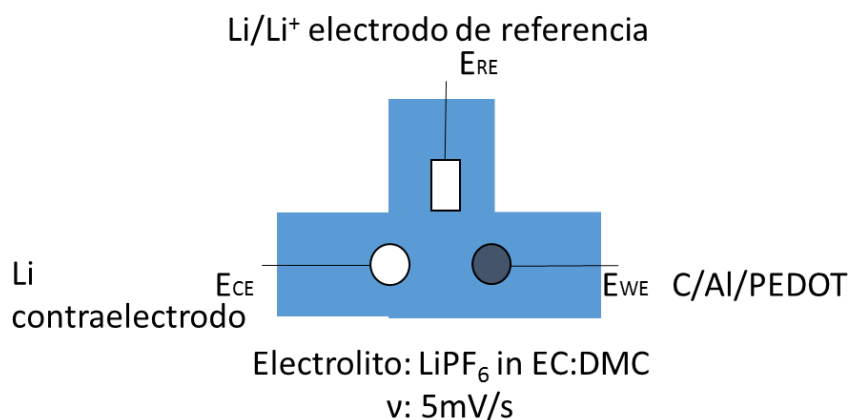


Figura 4.1 Diagrama de la celda test a tres electrodos

#### 4.1.3 Estudio en celda pseudocompleta

Se preparó una celda completa utilizando un tubo en U (Figura 4.2) con un separador de glassceramic LIGC-AG-01 por OHARA entre el cátodo y el ánodo. Y utilizando Ag/AgCl<sub>sat</sub> como electrodo de referencia. Se usó una velocidad de barrido de 5 mV / s para medir la capacitancia de la celda. La muestra de PEDOT se preparó a un potencial estacionario de 1.5 V durante 5min. Las condiciones de ánodo y de cátodo se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 condiciones de celda de tubo U

	Ánodo	Cátodo
Material	C/Cu	C/Al/PEDOT
Electrolito	EC:DMC (1:1%vol)	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M

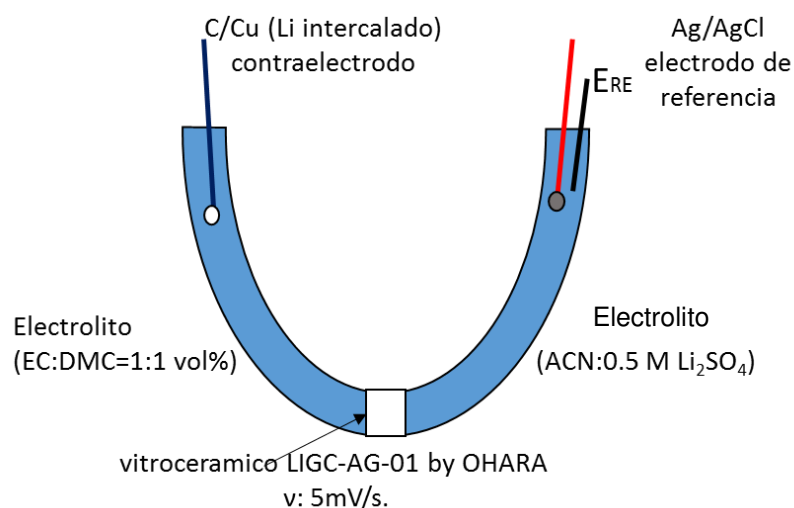


Figura 4.2 Diagrama de la celda tipo U

#### 4.1.4 Pruebas en celda completa

En las pruebas de celda completa se ensambló un sistema como se muestra en la Figura 4.3, donde la celda cuenta con un separador y cada electrodo cuenta con un electrolito diferente, ambos con Li<sup>+</sup> por lo que no es necesario el intercambio directo de las especies.

Las condiciones en las cuales se realizaron las pruebas fueron:

Cátodo: PEDOT/C/Al(0.5 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (electropolimerizado por 5 min a 1.5 V)

Ánodo: Cu(EC:DMC=1:1 vol%) (Li<sup>+</sup> intercalado)

Electrolito: LiPF<sub>6</sub>(DC:DMC=1:1 vol%)

Voltaje de celda: 2.5~4.5 V(2.5~4.5 V vs. CE)

Velocidad de barrido: 5 mV s<sup>-1</sup>

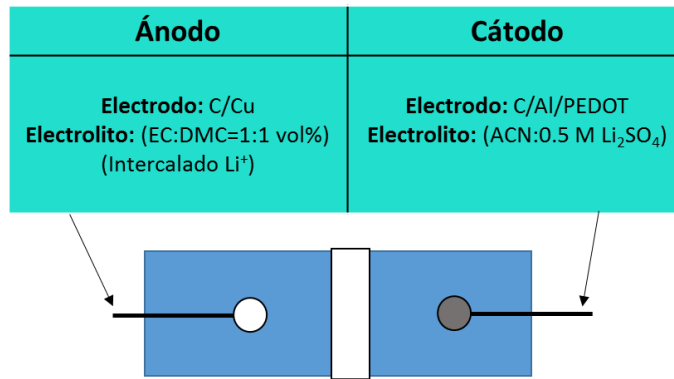


Figura 4.3 Diagrama de la celda a dos electrodos

## 4.2 Resultados y discusión

La Figura 4.4 presenta la preparación de PEDOT en condiciones de 1.5 V aplicados durante 5min sobre C-Al. El aumento en la corriente con respecto al tiempo indica el crecimiento de la capa polimérica, obteniendo una deposición correcta del PEDOT.

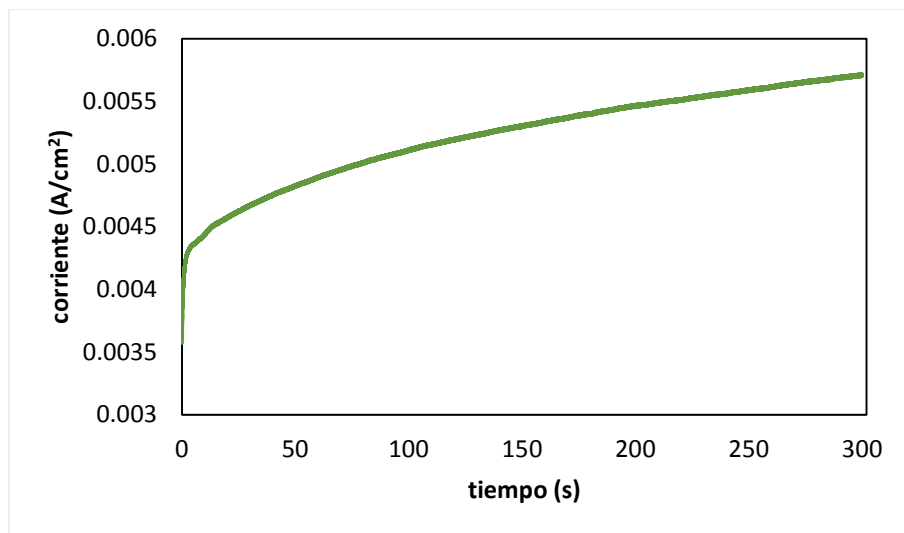


Figura 4.4 Curva *i-t* a 1.5 V para la preparación de PEDOT sobre C-Al con ACN+ 0.1 M TBABF<sub>4</sub>+ 0.1 M MSA+ 30mM EDOT.

Para medir el nivel dopado de polímero obtenido usando los valores de corriente con respecto al tiempo de carga y masa de polímero hasta el final del proceso de polimerización usando la siguiente ecuación un promedio de  $n = 1.6$  fue obtenido, lo que indica un buen dopado, siendo 2 el teórico [52].

$$n = \frac{q * M}{m * F}$$

***n = electrones involucrados en el proceso***

***q = cantidad de carga involucrada en el proceso***

***M = peso molecular***

***F = constante de Faraday***

### 4.3 Estudios en caja de guantes de media celda y celda completa

#### 4.3.1 Estudios de media celda

La figura 4.5 muestra la voltametría cíclica de cada uno de los cuatro electrodos preparados, se probaron dentro de un potencial de trabajo de una batería de Li-ion con la finalidad de conocer el comportamiento y estabilidad del sistema. En los electrodos preparados entre 1 min y 10 min exhiben una respuesta capacitiva, tal y como lo harían en un electrolito común para un supercapacitor, como el TBABF en ACN. En los primeros electrodos a) y b) se percibe mucho ruido, probablemente por la intensidad de las señales. En el caso del electrodo a 15min de polimerización se observa un efecto muy particular, ya que previo al proceso de carga muestra una polarización del electrodo, lo que indica que el proceso de desintercalación del Li<sup>+</sup> no se lleva a cabo cuando el scan de potencial va de regreso. En lo general todos los electrodos presentan después de 3.9 V un pico, que muy probablemente se debe a la degradación del electrodo. Los electrodos tuvieron muy buenos resultados en

las pruebas de media celda, por lo que se probaron posteriormente en un sistema híbrido.

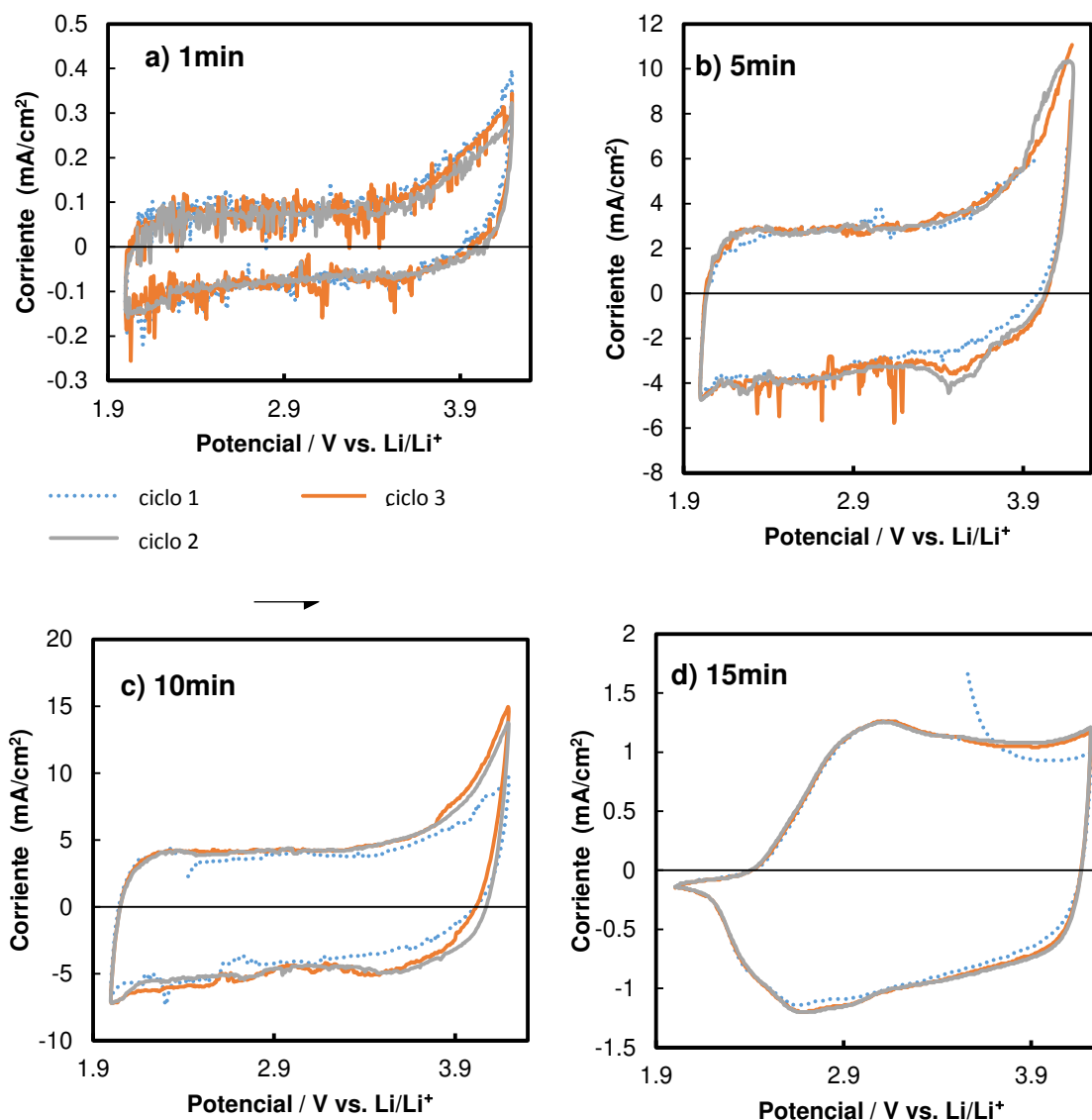


Figura 4.5 Voltamperograma de los electrodos Al-C-PEDOT en media celda en  $\text{LiPF}_6$  DC:DMC preparados potentiostáticamente durante a) 1 min b) 5 min c) 10 min d) 15min a 5mV/s

En la figura 4.6 se muestra una comparación de la capacitancia de media celda de los electrodos obtenida a partir de los valores de descarga, elaborados a las mismas condiciones de potencial y tiempo de polimerización, solamente se cambió el electrolito soporte de la caracterización en (a) se usó  $\text{LiPF}_6$  en EC:DMC, electrolito



empleado en baterías de Li-ion y en (b) en TBABF en ACN, usado normalmente en supercapacitores. Se observa una tendencia en cuanto a la relación de tiempo de polimerización y la capacitancia obtenida, donde en ambos casos el tiempo de preparación a 5 min con potencial de 1.5 V es el mejor, por lo que para las pruebas posteriores en la celda híbrida el PEDOT se preparó durante 5min a 1.5 V de potencial.

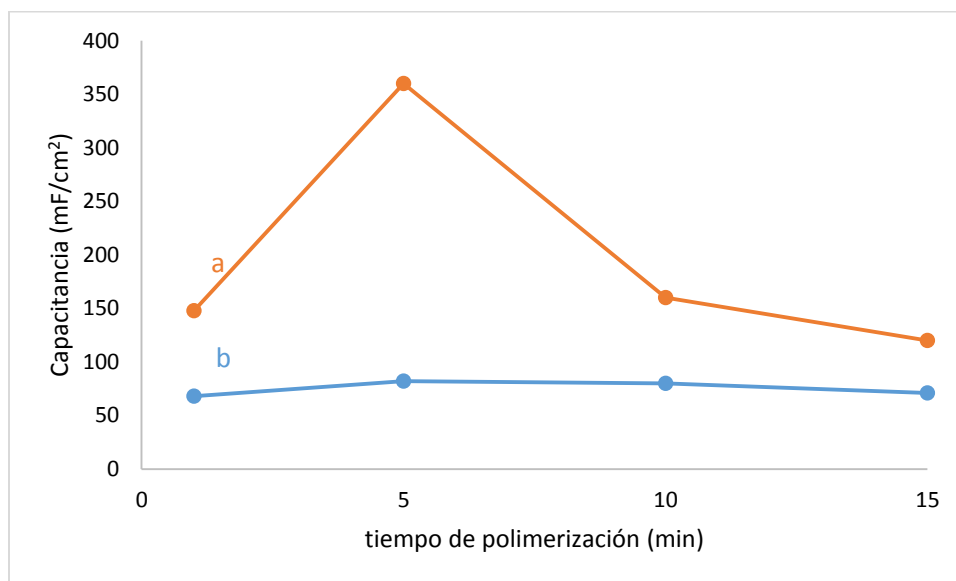


Figura 4.6 Capacitancia específica de PEDOT en función del tiempo de polimerización y el electrolito usado a) LiPF<sub>6</sub> en EC:DMC b) 0.1 M TBABF en ACN

#### 4.3.2 Estudios de pseudo-celda completa

En la figura 4.7 se muestra un Voltamperograma del PEDOT en ACN Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M de la cual se pudo obtener una capacitancia de 67.66 mF/cm<sup>2</sup>. A una velocidad de barrido de 5 mV/s y una ventana de potencial de 1 V, a partir del Voltamperograma de la figura 4.7, el cual está referido a un electrodo de referencia de Ag/AgCl<sub>sat</sub>.

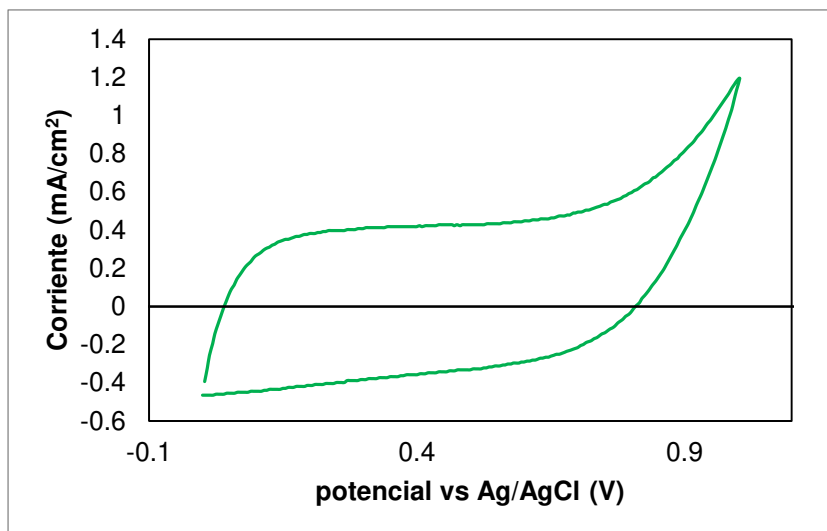


Figura 4.7 Voltamperograma del PEDOT en ACN  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.5M de media celda U con C/Cu como ánodo a 10 mV/s

Se realizaron pruebas usando un electrodo de  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , con una ventana de potencial de 2 V (Figura 4.8), por lo que se observa un comportamiento bastante estable por parte del electrodo de PEDOT cuando tiene un electrodo de C con Li intercalado como contra electrodo, ya que no se aprecia una degradación importante en cada ciclo.

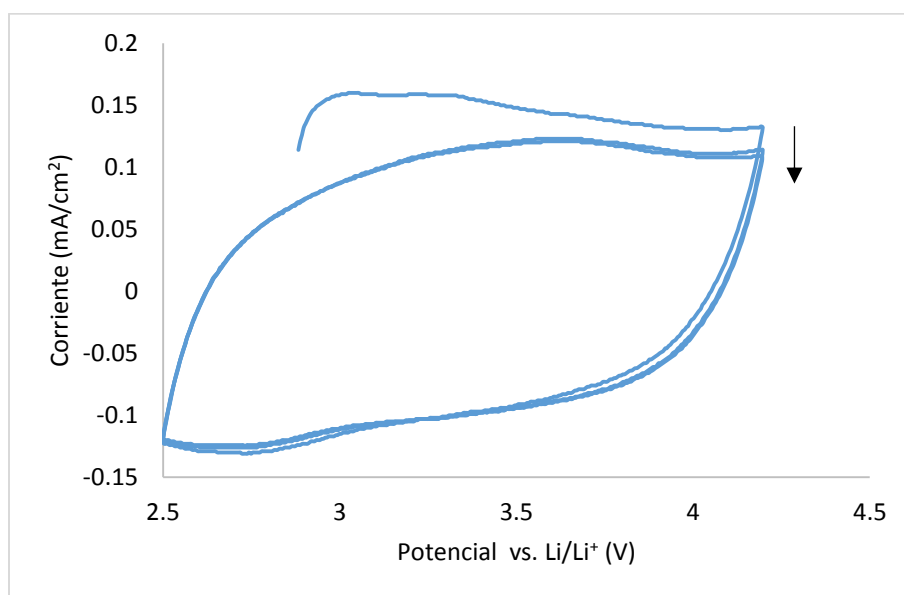


Figura 4.8 Voltamperograma del electrodo de PEDOT de la celda de  $\text{Li-ion}||\text{C-Al-PEDOT}$

Una vez que se obtuvieron los valores de potencial, en los cuales es conveniente trabajar los electrodos en los supercapacitores híbridos se realizaron pruebas de carga y descarga a corriente constante. 0.5C, 2C y 7C. Con la finalidad de establecer el tipo de proceso de carga y las limitaciones que se puedan manifestar durante la carga o descarga del sistema. En la (Figura 4.9 a) el estudio se realizó a 0.5 C de carga y descarga con límite inferior de OCV=2.9V y un tope de 4.1V. No se observan pérdidas por resistencia y las curvas son bastante simétricas, en los ciclos 2 y 3 se observan procesos de carga y descarga bastante lineales y sin cambios en su capacidad.

En la carga y descarga a 2C (Figura 4.9 b) con OCV=2.94 V de valor inferior y 4.1 V de límite superior, se comienzan a apreciar muy pequeños efectos de autodescarga en cada ciclo y una pequeña zona donde crece rápidamente el voltaje, a esta velocidad de carga se tienen efectos de resistencia más importantes. En cuanto a la estabilidad de los electrodos no se aprecian cambios en cada uno de los ciclos, tanto en la carga, como en la descarga.

A 7C de carga y descarga (Figura 4.9 c) con OCV=3V y 4.1V de límites inferior y superior son más notorios los efectos de la Resistencia interna del electrodo. Sin embargo, las líneas de carga y descarga se mantienen rectas, lo más cercano a un capacitor ideal. Por otro lado en la comparación de las líneas de descarga no tienen caída de potencial brusca al inicio de la descarga, presentan buena conductividad, y tienden a realizar el mismo proceso sin una degradación aparente del material.

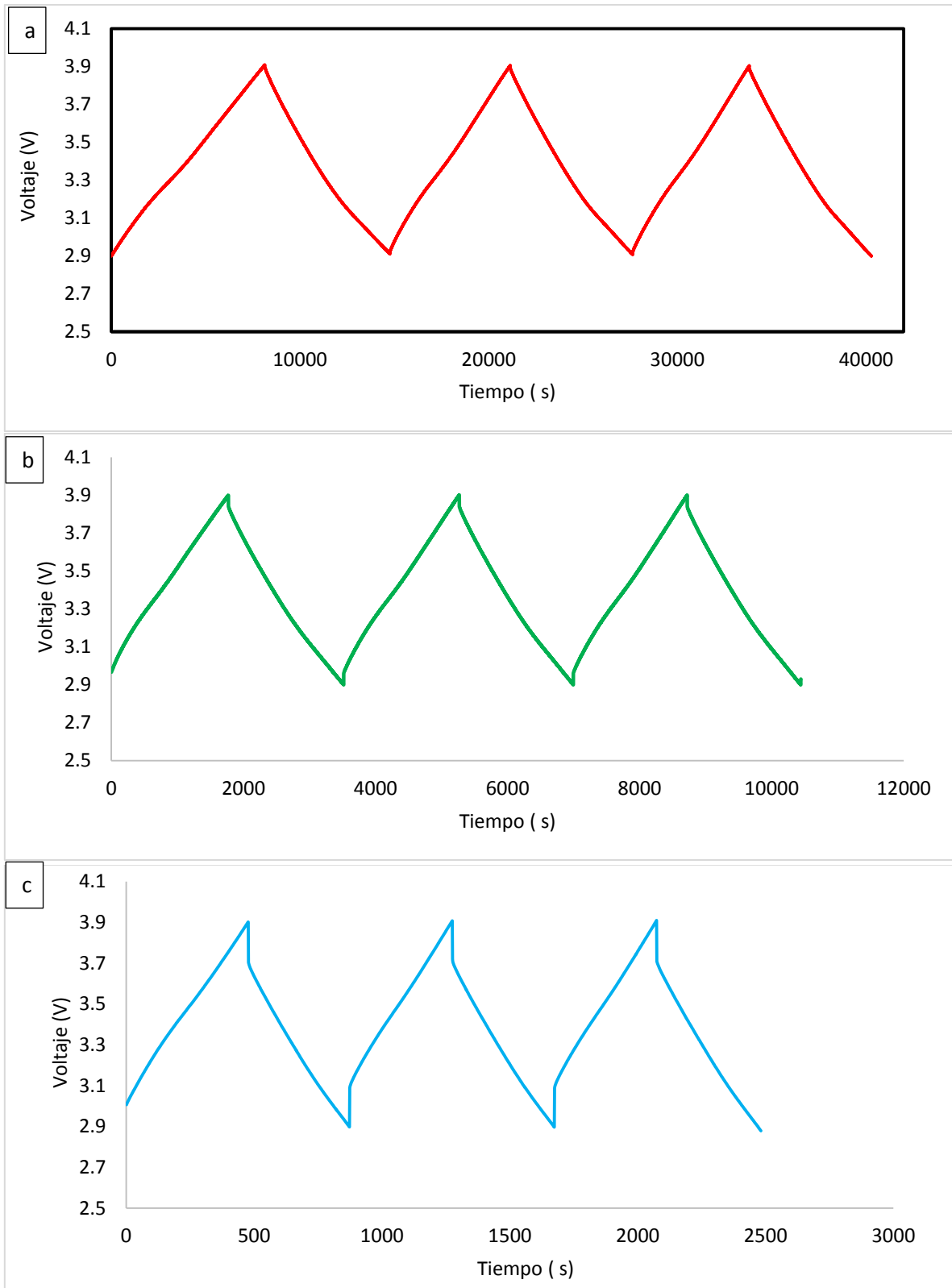
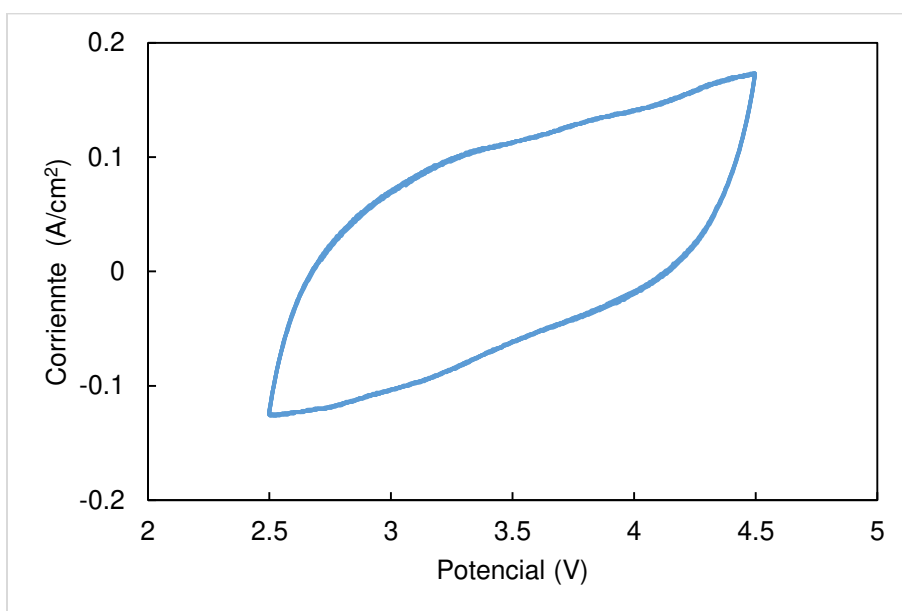


Figura 4.9 Carga y descarga a corriente constante a) 0.5 C b) 2 C c) 7 C

### 4.3.3 Estudios en celda completa

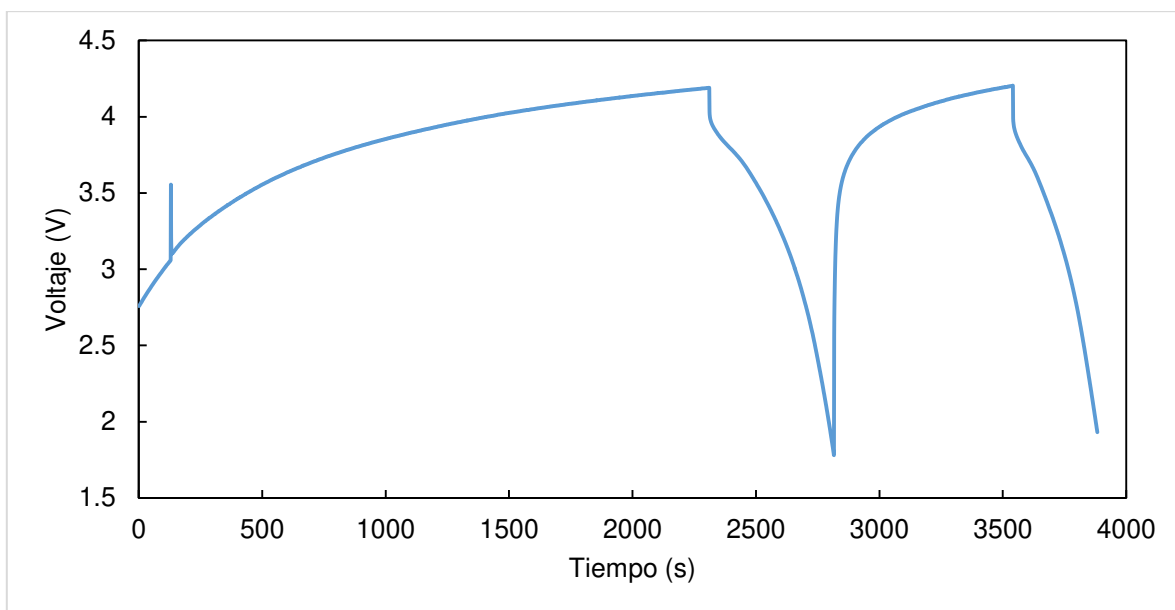
La Figura 4.10 muestra el Voltamperograma del estudio a dos electrodos de la celda híbrida. Se observa que si bien se tiene un comportamiento parcialmente capacitivo existe un comportamiento resistivo durante la carga del sistema, lo que le da la forma diferente al esperado rectángulo de un supercapacitor. Sin embargo, el resultado es prometedor con la finalidad de optimizar el material para esta aplicación. De acuerdo a la forma de ida y de venida en el proceso de carga y descarga parece tener buena reversibilidad esta celda.



*Figura 4.10 Voltamperograma de celda a dos electrodos Li-ion//PEDOT*

En las pruebas de carga y descarga (Figura 4.11) se realizó primero una carga a 0.4 C hasta un potencial límite de 4.1V, posteriormente se descargó el sistema a 7C. El ciclo siguiente consistió en carga y descarga a una misma velocidad de 7C. En la primera carga se observa un proceso de carga, en el cual está claramente limitado por la capacidad de carga del sistema, en este caso el comportamiento es mucho más apegado al de una batería que al de un supercapacitor. Durante la descarga se observa una combinación de comportamientos, por un lado la forma de

la curva es característica de una batería, sin embargo considerando la velocidad de descarga no hay indicios de una resistencia que provoque una caída de potencial grande. Durante el segundo ciclo se observa la misma forma de la curva del primer ciclo de carga a diferencia de presentarse en un intervalo de tiempo menor, lo que indica que el sistema es capaz de cargar a una velocidad rápida, a pesar de la limitante de carga. En la descarga del segundo ciclo, el comportamiento es bastante similar al primer ciclo, no se ve afectado por una carga más rápida.



*Figura 4.11 Curvas de carga y descarga a corriente constante de un supercapacitor híbrido de Li-ion//PEDOT OCV:2.76 V*

En la Figura 4.12 se comparan las capacidades de carga y de descarga de cada ciclo, durante la carga lenta del primer ciclo permite una gran acumulación de carga en el sistema. Sin embargo, durante la descarga es apenas una parte lo que se aprovecha. Durante la carga del segundo ciclo es menor la cantidad de carga acumulada aunque la disparidad entre capacidad de carga y descarga es menor. En cuanto a la capacidad de descarga los dos ciclos exhiben valores bastante similares, lo que indica que no dependen de la velocidad de carga, a diferencia de los sistemas no híbridos. Se obtuvieron los siguientes valores de eficiencia:

1<sup>ro</sup>: 28.85 % y 2<sup>do</sup>: 47.17 %.

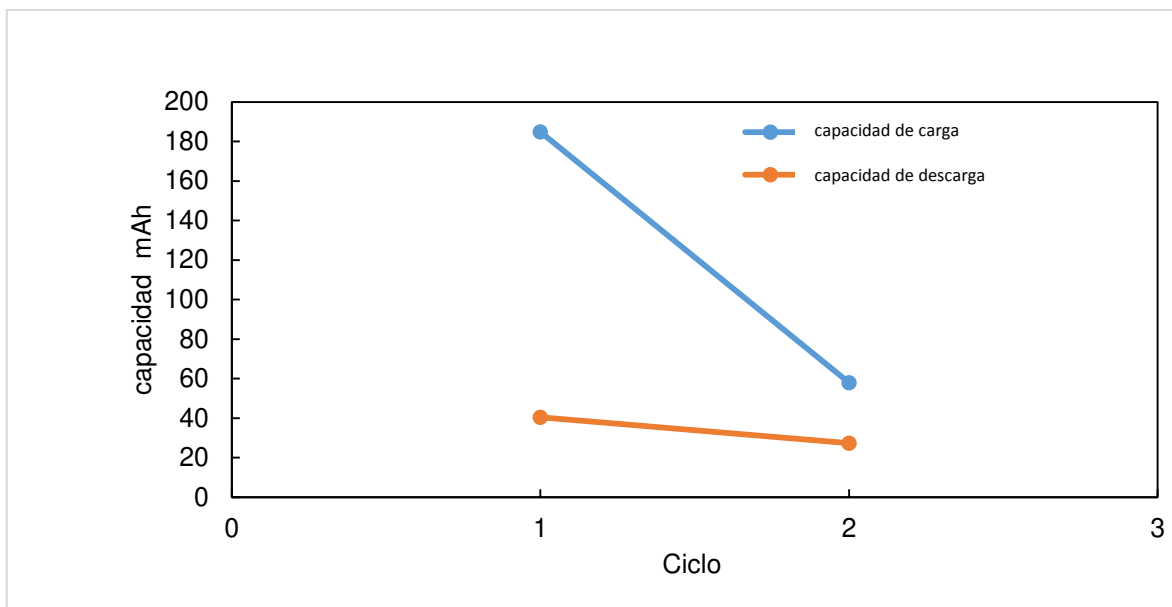


Figura 4.12 Capacidad en función de los ciclos de la celda LI-ion//PEDOT

#### 4.4 Conclusiones parciales

Se ha establecido las condiciones correctas de electropolimerización en este estudio para determinar cuál es la mejor condición de polímero/sustrato. Para nuestros propósitos es trabajar con C/Al como sustrato a un potencial estacionario de 1.5 V por 5 min. Alcanzar valores de 27 mF/cm<sup>2</sup> en medio LiPF<sub>6</sub> en EC: DMC a 5 mV/s. en experimentos con celdas completas se ha alcanzado una capacitancia específica de 309.18 F/cm<sup>2</sup> [53].

## Conclusiones generales

En este trabajo se prepararon supercapacitores de electrodo polimérico de PEDOT con NTC y fueron caracterizados electroquímicamente. Se experimentó con diferentes condiciones para electropolimerizar el PEDOT, de tal manera que se obtuviera la máxima capacitancia del material. Las condiciones más óptimas fueron en un medio de ACN, TBABF 0.1 M, MSA 0.1M usando C/Al como sustrato de electropolimerización. La técnica de electropolimerización que produjo el material polimérico con mejores características de capacitancia y estabilidad fue usando potencial constante de 1.5 V durante 5 min. Durante las pruebas de los electrodos de PEDOT-NTC en la celda tipo Swagelok, los mejores resultados se obtuvieron con los electrodos preparados con FNTC, esto debido a que los grupos carboxílicos que se encuentran en el FNTC interaccionan con el PEDOT cuando el polímero lo recubre, lo que ayuda a mejorar la conductividad del material. Por medio de microscopía SEM se pudo observar la morfología porosa de los electrodos de PEDOT-FNTC, la cual favorece la transferencia de cargas dentro de la estructura del electrodo. Se encontró una relación creciente entre la cantidad de FNTC y la capacitancia, donde el mejor electrodo fue el de 5% en peso de FNTC con respecto al PEDOT, con una capacitancia de 295 mF/cm<sup>2</sup> a 0.6 V en pruebas de carga y descarga galvanostática. También se preparó un sistema de supercapacitor híbrido de Li-ion||PEDOT, los resultados de los electrodos al ser estudiados en condiciones de operación de una batería Li-ion demostraron que el PEDOT usado como cátodo es estable con buenas capacitancias, 27 mF/cm<sup>2</sup>. En las pruebas de celda completa se demostró que el sistema combinó exitosamente el comportamiento supercapacitivo y la capacidad de carga de una batería Li-ion, con una capacitancia de 309.18 F/cm<sup>2</sup>.

Como perspectiva de investigación es necesario experimentar con diferentes medios de electrolito para mejorar la transferencia de cargas, una opción muy viable es el uso de líquidos iónicos, los cuales no están sujetos a procesos de solvatación lo que reduce el sobrepotencial de activación del electrodo mejorando la capacitancia.



## Referencias

- [1] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, and J. Thirumalai, "A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 101, no. November 2018, pp. 123–145, 2019.
- [2] Z. Wen, S. Huang, X. Yang, and B. Lin, "High rate electrode materials for lithium ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 27–32, pp. 1800–1805, 2008.
- [3] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, and R. Mysyk, "Review on supercapacitors: Technologies and materials," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 1189–1206, 2016.
- [4] Z. Lin *et al.*, "Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough," *Mater. Today*, vol. 21, no. 4, pp. 419–436, 2018.
- [5] H.-Q. Wang, J. Yin, Q. Li, and P. Yin, "Current Progress on the Preparation of Binders for Electrochemical Supercapacitors," *Postdoc J.*, vol. 2, no. 1, 2014.
- [6] B. Dyatkin, V. Presser, M. Heon, M. R. Lukatskaya, M. Beidaghi, and Y. Gogotsi, "Development of a green supercapacitor composed entirely of environmentally friendly materials," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 12, pp. 2269–2280, 2013.
- [7] A. Alabadi, S. Razzaque, Z. Dong, W. Wang, and B. Tan, "Graphene oxide-polythiophene derivative hybrid nanosheet for enhancing performance of supercapacitor," *J. Power Sources*, vol. 306, pp. 241–247, 2016.
- [8] H. L. Girard, H. Wang, A. L. D'Entremont, and L. Pilon, "Enhancing Faradaic Charge Storage Contribution in Hybrid Pseudocapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 182, pp. 639–651, 2015.
- [9] L. Zhang and H. Gong, "Improvement in flexibility and volumetric performance for supercapacitor application and the effect of Ni-Fe ratio on electrode behaviour," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 14, pp. 7607–7615, 2015.
- [10] Y. Xu, J. Wang, W. Sun, and S. Wang, "Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polypyrrole composites," *J. Power Sources*, vol. 159, no. 1 SPEC. ISS., pp. 370–373, 2006.
- [11] M. Rajesh, C. J. Raj, R. Manikandan, B. Chul, S. Yeup, and K. Hyun, "A high performance PEDOT / PEDOT symmetric supercapacitor by facile in-situ hydrothermal polymerization of PEDOT nanostructures on flexible carbon fibre cloth electrodes," *Mater. Today Energy*, vol. 6, pp. 96–104, 2017.
- [12] T. Brousse, D. Bélanger, and J. W. Long, "To Be or Not To Be Pseudocapacitive?," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 5, pp. A5185–A5189, 2015.
- [13] J. G. Ibanez, M. E. Rincón, S. Gutierrez-Granados, M. Chahma, O. A. Jaramillo-Quintero, and B. A. Frontana-Uribe, "Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical-Chiral Sensors," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 9, pp. 4731–4816, 2018.
- [14] Y. Seki, M. Takahashi, and M. Takashiri, "Enhanced thermoelectric properties of electropolymerized poly (3,4-ethylenedioxythiophene) thin films by optimizing electrolyte

- temperature and thermal annealing temperature," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 55, no. January, pp. 112–116, 2018.
- [15] Y. Shi, L. Peng, Y. Ding, Y. Zhao, and G. Yu, "Chem Soc Rev Nanostructured conductive polymers for," no. 1, pp. 6684–6696, 2015.
- [16] J. C. Carlberg, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as Electrode Material in Electrochemical Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, p. L61, 2006.
- [17] G. A. Snook, P. Kao, and A. S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 1–12, 2011.
- [18] E. Tamburri, S. Orlanducci, F. Toschi, M. L. Terranova, and D. Passeri, "Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium," *Synth. Met.*, vol. 159, no. 5–6, pp. 406–414, 2009.
- [19] K. Cysewska, J. Karczewski, and P. Jasiński, "Influence of electropolymerization conditions on the morphological and electrical properties of PEDOT film," *Electrochim. Acta*, vol. 176, pp. 156–161, 2015.
- [20] C. Polymers, "Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers," 2017.
- [21] Q. Meng, K. Cai, Y. Chen, and L. Chen, "Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials," *Nano Energy*, vol. 36, pp. 268–285, 2017.
- [22] Y. Z. Long *et al.*, "Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 10, pp. 1415–1442, 2011.
- [23] A. P. P. Alves, J. P. C. Trigueiro, H. D. R. Calado, and G. G. Silva, "Poly(3-hexylthiophene)-multi-walled carbon nanotube (1:1) hybrids: Structure and electrochemical properties," *Electrochim. Acta*, vol. 209, no. November 2016, pp. 111–120, 2016.
- [24] U. Gulzar *et al.*, "Next-Generation Textiles : From Embedded Supercapacitors to Lithium Ion Next-generation textiles : from embedded supercapacitors to lithium ion batteries," *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.*, vol. 4, no. September, pp. 16771–16800, 2016.
- [25] W. Xiao, X. Mao, D. Wang, F. Gan, L. Gao, and H. zhu, "Electropolymerization of PEDOT on CNTs conductive network assembled at water/oil interface," *Electrochim. Acta*, vol. 136, pp. 97–104, 2014.
- [26] Q. Yang, S. K. Pang, and K. C. Yung, "Study of PEDOT-PSS in carbon nanotube/conducting polymer composites as supercapacitor electrodes in aqueous solution," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 728, pp. 140–147, 2014.
- [27] M. Rajesh, C. J. Raj, R. Manikandan, B. C. Kim, S. Y. Park, and K. H. Yu, "A high performance PEDOT/PEDOT symmetric supercapacitor by facile in-situ hydrothermal polymerization of PEDOT nanostructures on flexible carbon fibre cloth electrodes," *Mater. Today Energy*, vol. 6, 2017.
- [28] X. He *et al.*, "all-solid state symmetric supercapacitors based on compressible and flexible free-standing 3D carbon nanotubes (CNTs)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) sponge electrodes," *J. Power Sources*, vol. 376, pp. 138–146, 2018.

- [29] F. Alvi, M. K. Ram, P. A. Basnayaka, E. Stefanakos, Y. Goswami, and A. Kumar, "Graphene-polyethylenedioxythiophene conducting polymer nanocomposite based supercapacitor," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 25, pp. 9406–9412, 2011.
- [30] S. Deshagani, K. Krushnamurty, and M. Deepa, "High energy density, robust and economical supercapacitor with poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-CO<sub>2</sub> activated rice husk derived carbon hybrid electrodes," *Mater. Today Energy*, vol. 9, pp. 137–153, 2018.
- [31] H. G. Chae, M. L. Minus, A. Rasheed, and S. Kumar, "Stabilization and carbonization of gel spun polyacrylonitrile/single wall carbon nanotube composite fibers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 13, pp. 3781–3789, 2007.
- [32] S. Choudhury, D. Fischer, P. Formanek, F. Simon, M. Stamm, and L. Ionov, "Porous carbon prepared from polyacrylonitrile for lithium-sulfur battery cathodes using phase inversion technique," *Polymer (Guildf.)*, vol. 151, pp. 171–178, 2018.
- [33] J. Ma, P. Majewski, M. Moussa, R. B. Kaner, M. F. El-Kady, and S. Abdel-Azeim, "Compact, flexible conducting polymer/graphene nanocomposites for supercapacitors of high volumetric energy density," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 160, pp. 50–59, 2018.
- [34] W. Wang, X. Wang, Z. Wen, S. Song, Y. Zhang, and X. Qian, "Electrochemical polymerization of carbon fibers and its effect on the interfacial properties of carbon reinforced epoxy resin composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 119, pp. 21–29, 2019.
- [35] H. Zhan *et al.*, "PEDOT: Cathode active material with high specific capacity in novel electrolyte system," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 28, pp. 8319–8323, 2008.
- [36] A. D. Deshmukh, "Conducting Polymers and Their Inorganic Composites for Advanced Li-Ion Batteries: A Review," no. August, 2015.
- [37] P. R. Das, L. Komsijska, O. Osters, and G. Wittstock, "PEDOT : PSS as a functional binder for cathodes in lithium ion batteries PEDOT : PSS as a Functional Binder for Cathodes in Lithium Ion," no. January, pp. 2–7, 2015.
- [38] J. Landesfeind, A. Eldiven, and H. A. Gasteiger, "Influence of the Binder on Lithium Ion Battery Electrode Tortuosity and Performance," vol. 165, no. 5, pp. 1122–1128, 2018.
- [39] S. Jaiser, M. Müller, M. Baunach, W. Bauer, P. Scharfer, and W. Schabel, "Investigation of film solidification and binder migration during drying of Li-Ion battery anodes," *J. Power Sources*, vol. 318, pp. 210–219, 2016.
- [40] J. H. Park, M. S. Choi, P. J. Yoo, J. Y. Lee, J. H. Lee, and S. H. Yu, "Improvement of Electrical Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Thin Film," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 580, no. 1, pp. 76–82, 2013.
- [41] C. Arbizzani, F. Soavi, and M. Mastragostino, "A novel galvanostatic polymerization for high specific capacitance poly(3-methylthiophene) in ionic liquid," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 735–737, 2006.
- [42] C. Alemán, C. Ocampo, F. Estrany, R. Oliver, and E. Armelin, "Electrochemical Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on Steel Electrodes: Properties and Characterization," *J. Polym. Res.*, vol. 13, no. 3, pp. 193–200, 2005.
- [43] V. Castagnola, C. Bayon, E. Descamps, and C. Bergaud, "Morphology and conductivity of

- PEDOT layers produced by different electrochemical routes," *Synth. Met.*, vol. 189, pp. 7–16, 2014.
- [44] N. H. Nabilah Azman, H. N. Lim, and Y. Sulaiman, "Effect of electropolymerization potential on the preparation of PEDOT/graphene oxide hybrid material for supercapacitor application," *Electrochim. Acta*, vol. 188, pp. 785–792, 2016.
- [45] A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, and F. Béguin, "Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors," *Electrochem. commun.*, vol. 60, pp. 21–25, 2015.
- [46] P. L. Taberna, P. Simon, and J. F. Fauvarque, "Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 3, p. A292, 2003.
- [47] M. Ates, "Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces," *Prog. Org. Coatings*, vol. 71, no. 1, pp. 1–10, 2011.
- [48] A. Yu, X. Wang, S. H. Jayaram, J. Kang, and J. Wen, "Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 115, pp. 587–598, 2013.
- [49] M. Tahir *et al.*, "Co-Electrodeposited porous PEDOT-CNT microelectrodes for integrated micro-supercapacitors with high energy density, high rate capability, and long cycling life," *Nanoscale*, vol. 11, no. 16, pp. 7761–7770, 2019.
- [50] Y. Meng, L. Jin, and Z. Wang, "RSC Advances conducting polymer micro fibers for fibrous," *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 38187–38192, 2017.
- [51] R. Raccichini, M. Amores, and G. Hinds, "Critical Review of the Use of Reference Electrodes in Li-Ion Batteries : A Diagnostic Perspective," no. ii, pp. 1–24, 2019.
- [52] X. Jiang, Y. Harima, and R. Patil, "A transport study on as-grown and cast films of electrogenerated poly(3-hexylthiophene)," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 25, pp. 4687–4689, 2007.
- [53] Y. J. Park *et al.*, "Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 2–3, pp. 843–847, 2004.