



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CAMPUS GUANAJUATO

Dra. Clarisa Villegas
Posgrado de Química
DCNE
Campus Guanajuato
Universidad de Guanajuato

Guanajuato, Gto., a 11 de mayo del 2021.

Doctora Villegas:

Por medio de la presente autorizo como director de tesis el examen de Maestría del estudiante Josue Armando Lara Gamez, quien actualmente se encuentra tramitando la obtención de grado con la tesis titulada "Evaluación de cátodos de carbón activado (ca) para su aplicación en supercapacitores de CA-PEDOT".

Sin más por el momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Una firma manuscrita en tinta azul que dice "Silvia Gutiérrez Granados".

Dra. Silvia Gutiérrez Granados



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
POSGRADO EN QUÍMICA

**Evaluación de cátodos de carbón
activado (CA) para su aplicación en
supercapacitores de CA-PEDOT**

TESIS

Para obtener el título de

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Presenta:

I.Q. Josué Armando Lara Gámez

Director y Co-director de tesis para obtener el título de Maestro en
Ciencias Químicas presenta el I.Q. Josué Armando Lara Gámez:

Dra. Silvia Gutiérrez Granados

Director

Dr. Jesús Salvador Jaime Ferrer

Co-director

Miembros del Jurado del Examen Profesional para obtener el título de
Maestro en Ciencias Químicas presentado por el I.Q. Josué Armando
Lara Gámez:

Dr. Gustavo Rangel Porras
Presidente

Dr. Oracio Serrano Torres
Secretario

Dra. Rosalba Fuentes Ramírez
Vocal

Dr. Gerardo Salinas Sánchez
Suplente

Resumen

En este trabajo se aborda la preparación de electrodos de carbón activado (electrodo negativo) como material supercapacitor 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. El carbón activado tiene un área de superficie elevada, tiene una gran conductividad eléctrica, es de bajo costo y tiene una elevada estabilidad química, por lo que es un material ampliamente utilizado en la fabricación de supercapacitores. Los electrodos se preparan sobre un colector de corriente de aluminio mediante la técnica de casting, electrodos al 5, 10 y 15% en peso de Fluoruro de polivinilideno -co- hexafluoropropileno (PVDF-HFP) como binder respecto al carbón activado. A su vez se realizaron electrodos positivos en polietildioxitiofeno (PEDOT) lo que se llevó a cabo por medio de una electropolimerización sobre una superficie de negro de carbón en un colector de corriente de Al. Se realizaron caracterizaciones electroquímicas por voltamperometría cíclica, carga y descarga a corriente constante, y pruebas de Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en una celda de prueba tipo Swagelock a tres electrodos. Se estudió el comportamiento de la capacitancia a distintos porcentajes de agente conductor y de agente aglutinante, así como la influencia del tratamiento térmico atmosférico sobre los cátodos de carbón activado. Los resultados más favorables fueron obtenidos con un porcentaje de carbón activado de 10% y una temperatura de 200°C, demostrando que un tratamiento térmico puede favorecer la generación de mesoporos, los cuales permiten una mejor interacción entre las cargas presentes en el electrolito con el cuerpo del electrodo favoreciendo así la capacitancia de la doble capa. Dichos electrodos presentaron un máximo de 220 mF/cm² a 10mVs. Se ensambló un supercapacitor híbrido CA-PEDOT, al cual se le realizan pruebas de caracterización electroquímica como lo es impedancia, voltamperometrías y pruebas de carga descarga a dos electrodos.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGIA: SUPERCAPACITORES Y LA UTILIZACION DE RECURSOS CARBONOSOS COMO MATERIAL DE ELECTRODO	7
1.1 Sistemas actuales de almacenamiento de energía	7
1.2 Sistemas de almacenamiento de energía convencionales y supercapacitores.....	9
1.3 Categorías de supercapacitores y principios de funcionamiento	12
1.3.1 Supercapacitores de doble capa eléctrica.	13
1.3.2 Pseudo-supercapacitores.	15
1.3.3 Supercapacitores Híbridos.....	19
1.4 El electrolito	20
1.5 Tipos de aglutinantes	21
1.5.1 Aglutinantes no acuosos.....	22
1.5.2 Aglutinantes a base de agua	23
1.6 Separador	23
1.7 Colectores de Corriente.....	24
1.8 Justificación del estudio	25
1.9 Hipótesis.....	26
1.10 Objetivo.....	26
1.11 Objetivos específicos	26
1.12 Referencias Capítulo I.....	26
CAPÍTULO 2 PREPARACION Y CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE UN ELECTRODO DE CARBÓN	30
2.1 Introducción	30
2.2. METODOLOGÍA:.....	30
2.2.1 Elaboración de cátodo de Carbón Activado.....	31
2.2.2 Caracterización electroquímica (prueba a celda completa electrodo de Carbono)	32
2.3 Resultados.....	33
2.3.1 Estudio electroquímico del electrolito (ventana de potencial).....	33
2.3.2 Estudio electroquímico del sustrato	38
2.3.3 Estudio electroquímico del aglutinante	39
2.4 Caracterización electroquímica (respuesta electroquímica del carbón activado y Carbón Vulcan).	40
2.5 Caracterización SEM y EDS del electrodo de Carbono.....	43

2.6 Conclusiones parciales	45
2.7 Referencias Capitulo II.....	46
CAPÍTULO 3 TRATAMIENTO TERMICO Y CARACTERIZACION DE UN ELECTRODO DE CARBON ACTIVADO	48
3.1 METODOLOGÍA.....	49
3.2 RESULTADOS	50
3.2.1 Influencia del agente conductor a diferentes tratamientos termicos	50
3.2.1.1 Aportación de un 5 % de Carbón Vulcan	50
3.2.1.2 Aportación de un 10 % de Carbón Vulcan	52
3.2.1.3 Aportación de un 15 % de Carbón Vulcan	54
3.2.1.4 Análisis de las aportaciones del Carbón Vulcan a diferentes porcentajes y temperaturas	55
3.2.1.5 Ajuste matemático del circuito equivalente para la contribución del Carbón Vulcan ..	57
3.3 Conclusiones parciales	60
3.4 Referencias capitulo III	61
CAPÍTULO 4 PREPARACION DE ELECTRODOS HIBRIDOS DE CA-PEDOT	63
4.1 METODOLOGÍA.....	63
4.1.1 Armado de celda completa.....	64
4.1.2 Características del electrodo de PEDOT	64
4.2 RESULTADOS	65
4.2.1 Electropolimerización de PEDOT	65
4.2.2 Caracterización celda completa CA-PEDOT (a dos electrodos).....	65
4.2.3 Ciclos de carga-descarga del sistema CA-PEDOT	69
4.3 Conclusiones parciales	72
4.4 Referencias capitulo IV	73
Conclusiones generales	73

CAPÍTULO 1

DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO
DE ENERGIA: SUPERCAPACITORES Y LA
UTILIZACION DE RECURSOS
CARBONOSOS COMO MATERIAL DE
ELECTRODO

CAPÍTULO 1

DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA: SUPERCAPACITORES Y LA UTILIZACIÓN DE RECURSOS CARBONOSOS COMO MATERIAL DE ELECTRODO

1.1 Sistemas actuales de almacenamiento de energía

Las fuentes limitadas de combustibles fósiles junto con la creciente población y el desarrollo tecnológico ponen a la humanidad frente a un problema energético. El aumento de la contaminación nos obliga a pensar en la energía y en el enfoque de la gestión energética.

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. En la figura 1.1 se presentan dos de los posibles mecanismos que pueden ser actualizados por la tecnología de los supercapacitores, en donde se requiere una alta densidad de potencia energética.



Figura 1.1 Sistemas de recuperación y liberación de energía de alta potencia.

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 celdas de combustible, sin embargo, tienen el problema del transporte de combustible, que mayormente es Hidrógeno, que representa un problema de seguridad. 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 Sistemas de almacenamiento de energía convencionales y supercapacitores

Las baterías de ión litio, son el tipo de batería más utilizado en la actualidad 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 velocidad de carga y descarga, pueden proporcionar corrientes de carga altas, el número de ciclos de vida de estos es miles

de veces mayor, 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.

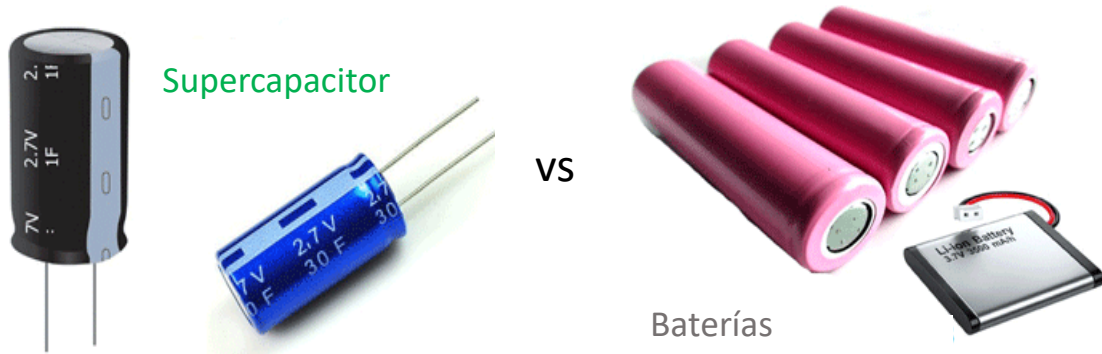


Figura 1.2 Sistemas de almacenamiento de energía.

En la tabla 1.1 se muestra una comparación de las características de las tecnologías actuales de almacenamiento, por ejemplo, la diferencia de tiempo entre la carga entre una batería y un supercapacitor que puede variar desde los pocos segundos hasta varias horas, no podemos olvidar que los supercapacitores nos pueden ofrecer mayor potencia energética. Otra ventaja notable es la cantidad superior de ciclos de carga y descarga que puede tener un supercapacitor [3].

Tabla 1.1 Características de diferentes sistemas de almacenamiento de energía

Características	capacitor	supercapacitor	Batería
Energía específica (W h kg ⁻¹)	<0.1	1-10	10 – 100
Potencia específica (W kg ⁻¹)	>10000	500 – 10000	<1000
Tiempo de descarga	10 ⁻⁶ a 10 ⁻³ min	min	0.3 – 3h
Tiempo de carga	10 ⁻⁶ a 10 ⁻³ 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. Por último, los esfuerzos en el desarrollo de los supercapacitores deben estar enfocados a la capacidad de almacenamiento de carga para hacer una propuesta real como reemplazo de las baterías actuales de Li ion [4]. La figura 1.3 muestra el diagrama de Ragone de dichos dispositivos, en donde lo que se quiere lograr es obtener dispositivos con la capacidad de almacenar bastante energía, al mismo tiempo de poder entregar dicha energía en poco tiempo.

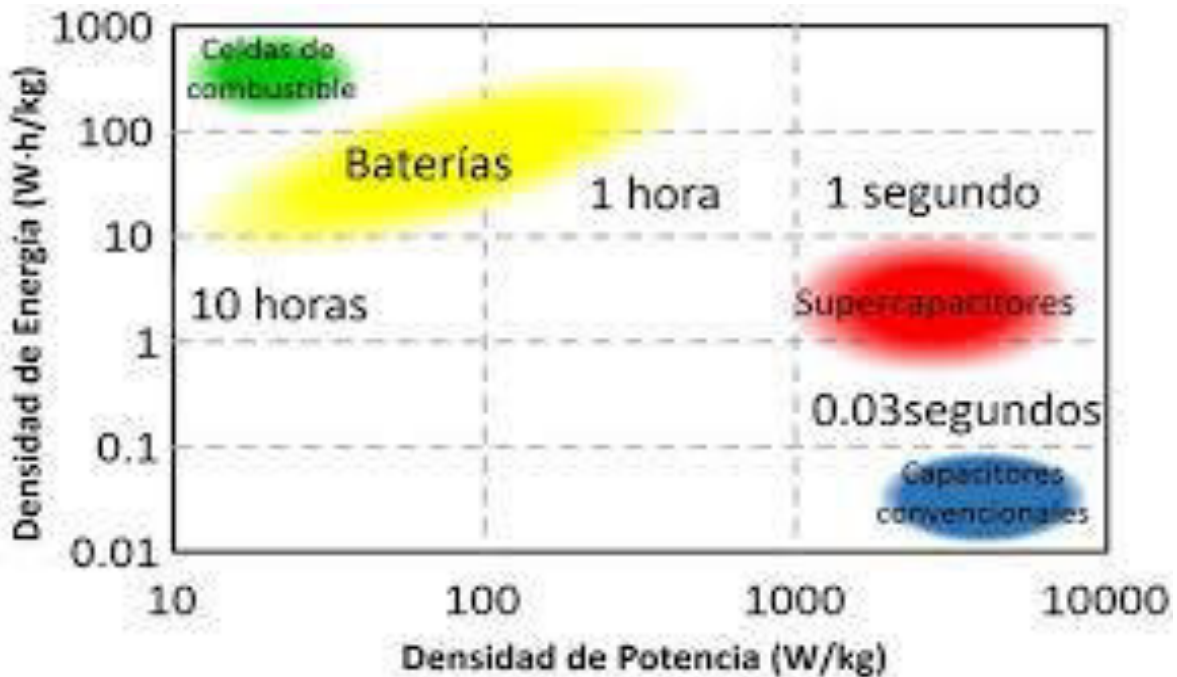


Figura 1.3 Diagrama de Ragone de los sistemas de almacenamiento de energía.

1.3 Categorías de supercapacitores y principios de funcionamiento

Los supercapacitores, 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. Cabe señalar que los supercondensadores pertenecen a la categoría de condensadores electrolíticos húmedos que utilizan un electrolito líquido que contiene iones (complejos cargados) que garantizan el transporte de carga. Los supercondensadores se utilizan en aplicaciones donde es necesario almacenar o liberar una gran cantidad de energía en muy poco tiempo. LA figura 1.4 representa a groso modo los supercapacitores tipo EDLC o doble capa eléctrica, los cuales aprovechan la adsorción de cargas específicas en su superficie, por el contrario, los de tipo pseudocapacitivos aprovechan además reacciones faradaicas rápidas que puedan ocurrir entre el electrolito y el material activo.

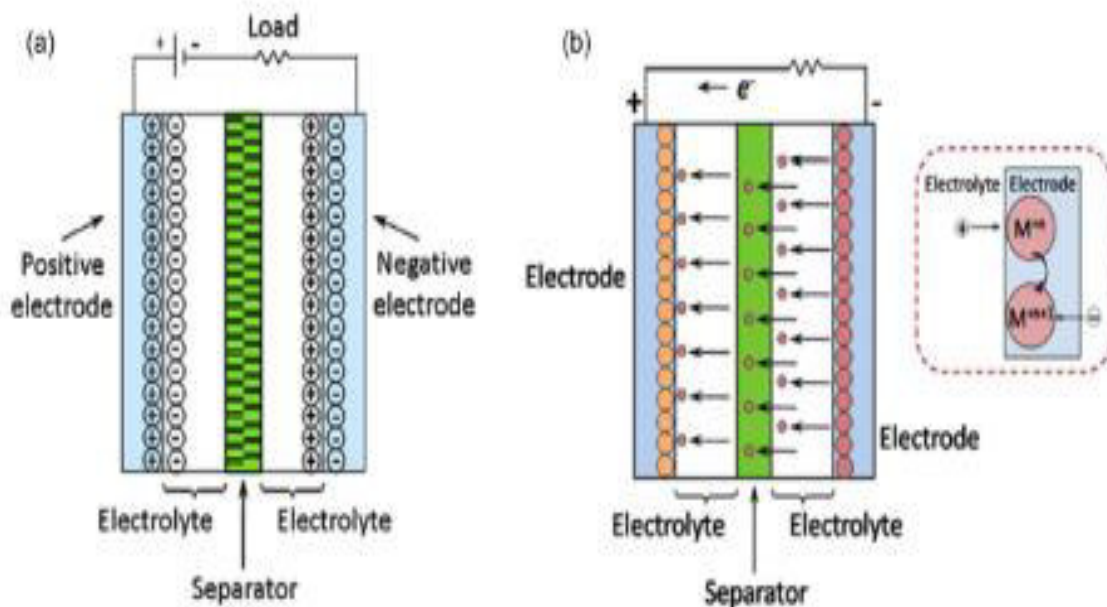


Figura 1.4 Representación esquemática de tipos de supercapacitores: (a) tipo EDLC; (b) tipo pseudocapacitivo.

Los supercapacitores se utilizan principalmente en vehículos eléctricos híbridos (HEV), vehículos eléctricos (EV) y vehículos de pila de combustible (FCV) como automóviles de pasajeros, trenes y trolebuses. Otra área de uso de los supercondensadores son los dispositivos electrónicos como las fuentes de alimentación ininterrumpida (UPS) y las copias de seguridad de memoria volátil en las PC. La tercera área de uso son los sistemas de recolección de energía, los paneles solares o las turbinas eólicas, donde los supercondensadores juegan un papel complementario junto a las baterías convencionales.

1.3.1 Supercapacitores de doble capa eléctrica.

Este tipo de supercondensador es el más común y representa la mayoría en el mercado comercial. Los supercondensadores EDLC utilizan electrolito líquido (figura 1.4 a). La mayoría de estos electrolitos utilizan disolventes apróticos como carbonato de propileno (PC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DME) o carbonato de etileno (EC), que incluyen sales disueltas como tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF₄) o hexafluoroarsenato de litio (LiAsF₆). Como electrolitos se utilizan (experimentalmente) líquidos iónicos como bis (trifluorometilsulfonil) imida de trietilsulfonio o tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio y una amplia gama de otros líquidos iónicos. La capacitancia de doble capa surge de la dependencia potencial de la energía superficial almacenada electrostáticamente en la interfase de los electrodos del capacitor. En este tipo de supercondensadores, no hay intercambio de electrones, ni reacción redox y la energía se almacena de forma no faradaica. El punto clave para obtener una capacidad extremadamente alta es la gran superficie de los electrodos y el espesor de la capa de Helmholtz. Los supercondensadores EDLC poseen buena durabilidad y capacidad de millones de ciclos. Como material de electrodo para supercondensadores EDLC, el carbón activado (CA) se usa ampliamente, donde su gran superficie específica es ventajosa.

La figura 1.5 muestra la forma en la que funcionan estos supercondensadores EDLC los cuales utilizan la interacción electrostática para acumular energía en capas dobles de Helmholtz en la interfase entre la superficie de los electrodos y el electrolito, atrayendo cargas desde el seno de la solución donde la concentración de iones es mayor, hacia la superficie mediante una diferencia de potencial aplicada al sustrato o colector de corriente.

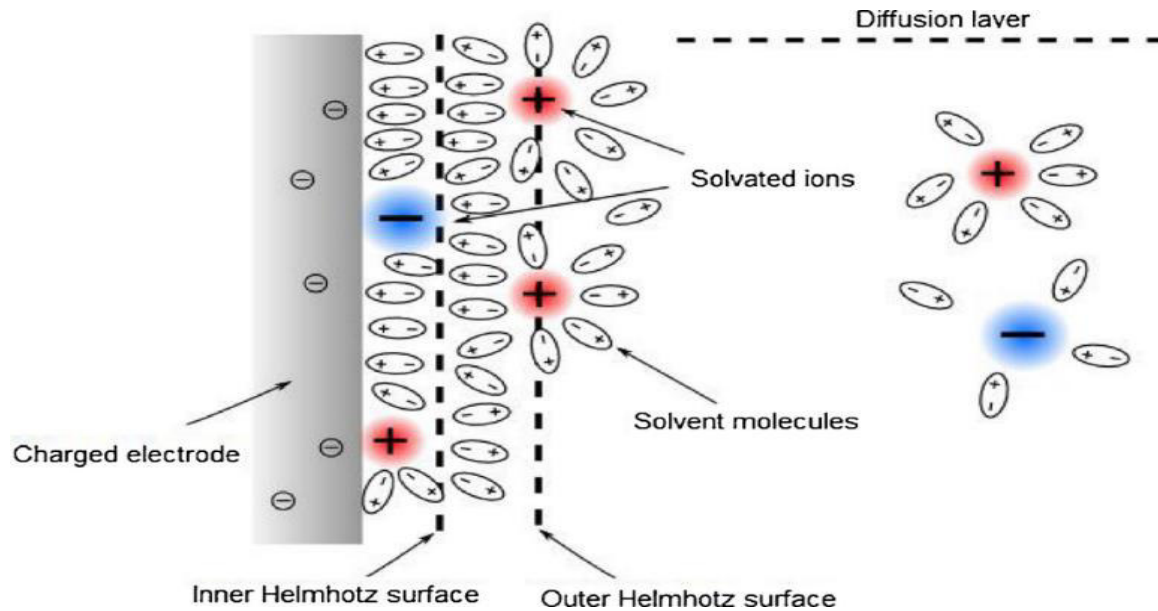


Figura 1.5 Diagrama de la doble capa de Helmholtz en una interfaz líquido-sólido (electrolito electrodo).

La capacitancia de los EDLC depende en gran medida de la distribución del tamaño de los poros y del área superficial efectiva de los materiales del electrodo. A este respecto, materiales conductivos y químicamente inertes a base de carbono con una gran superficie, como el carbón activado, los nanotubos de carbono (CNT) y el grafeno, se han utilizado ampliamente como materiales de electrodos para los EDLC. EDLCs puede entregar alta densidad de potencia y lograr una excelente estabilidad del ciclo de carga /descarga, mientras que sufren de baja densidad de energía debido a la capacitancia específica relativamente baja.

1.3.2 Pseudo-supercapacitores.

Los llamados pseudo-supercondensadores o supercondensadores faradaicos se utilizan con mucha menos frecuencia que los supercondensadores EDLC y solo lo ofrecen comercialmente unas pocas empresas. Por principio de funcionamiento, están más cerca de las baterías que de los capacitores. La pseudocapacitancia es un fenómeno en el que los materiales de los electrodos actúan como intermediarios en la transferencia de electrones y se someten a reacciones redox. La pseudocapacitancia surge en las superficies de los electrodos, donde se originan las reacciones faradaicas, y las reacciones que involucran el paso de energía a través de la doble capa, similar a la carga o descarga de la batería, pero la capacitancia crece debido a la relación especial que se puede expresar como la cantidad de energía. Durante la carga y descarga, ocurre una reacción redox (que surge de los enlaces en los compuestos) y la transferencia de energía entre el electrolito y el electrodo. La energía no se almacena en la capa "dieléctrica", sino que está representada por la energía de los enlaces de las moléculas. La desventaja de estos sistemas es el principio en sí mismo, porque durante la carga y descarga, los electrodos se tensan y se degradan más rápido, en comparación con el principio de almacenamiento electrostático. Está relacionado con el aumento de la resistencia interna de los supercondensadores. Los pseudosupercondensadores tienen ambos electrodos fabricados con materiales pseudocapacitivos como el óxido de rutenio (RuO_2) o el dióxido de manganeso (MnO). La estabilidad y la capacidad de ciclo son menores que en el caso de los supercondensadores EDLC junto con una menor eficiencia de carga y una respuesta de tiempo más larga (menor tasa de descarga).

1.3.2.1 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 π deslocalizados, normalmente encontrados en los dobles enlaces carbono, como se muestra en la

figura 1.6. Por lo que es deseable que las estructuras tengan anillos aromáticos y sustituyentes con dobles enlaces.

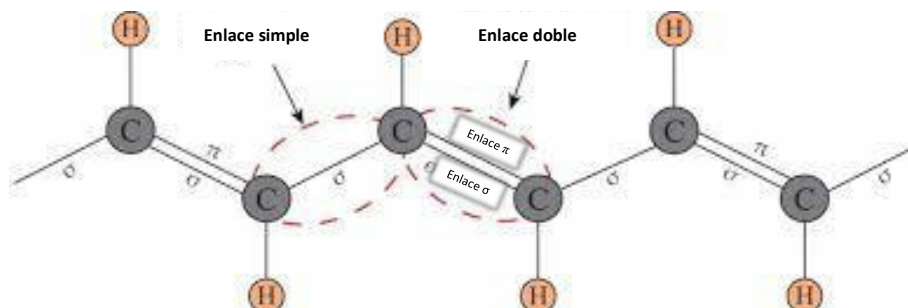


Figura 1.6 Esquema de la estructura general de un polímero conductor

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 1.7 en el caso del PEDOT [5], [6].

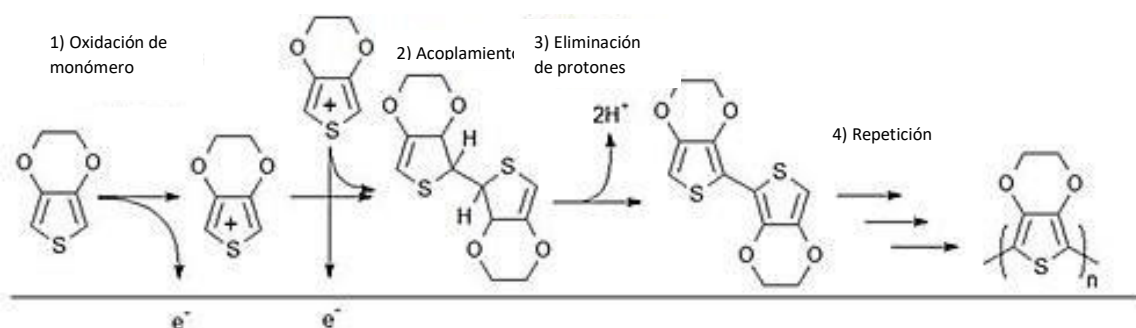
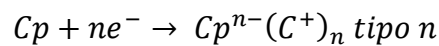
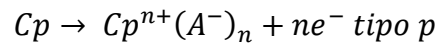


Figura 1.7 Mecanismo de electropolimerización del PEDOT

Los polímeros más usados en los supercapacitores como material de electrodo son el polipirol (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⁻¹ dependiendo del electrolito usado [7]–[8], [9], [10].

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 1.8. 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 [11].

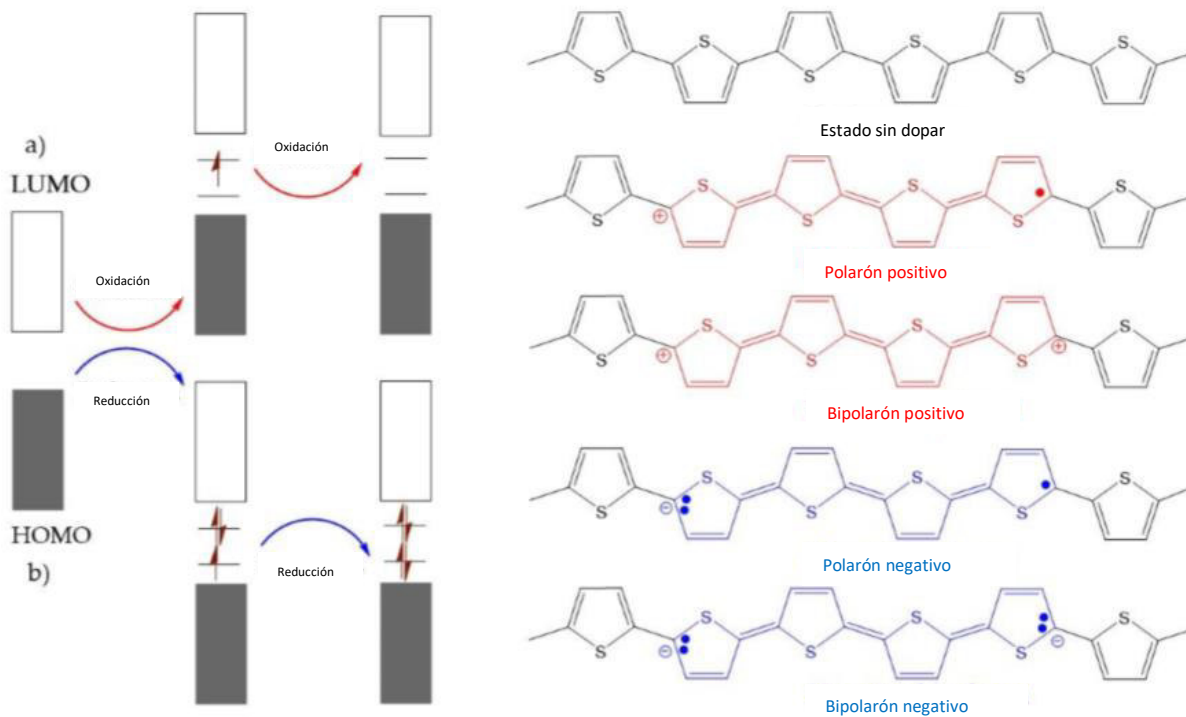


Figura 1.8 Proceso de dopado a) tipo p, b) tipo n

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 [12].

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 [13]. Por ejemplo, se ha reportado que los electrodos de composite tiofeno/NTC pueden tener capacitancias hasta 110 F g^{-1} en LiTFSI/PC [13][14]. 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 [15]. Se ha

demostrado que las interacciones entre el S y el C del composito mejoran las características de transferencia de carga [16][17]. Se ha reportado que estos compositos han tenido capacitancias de 296 F g^{-1} [18], lo que demuestra que los materiales de carbón/derivados de tiofeno mejoran considerablemente las propiedades capacitivas del electrodo.

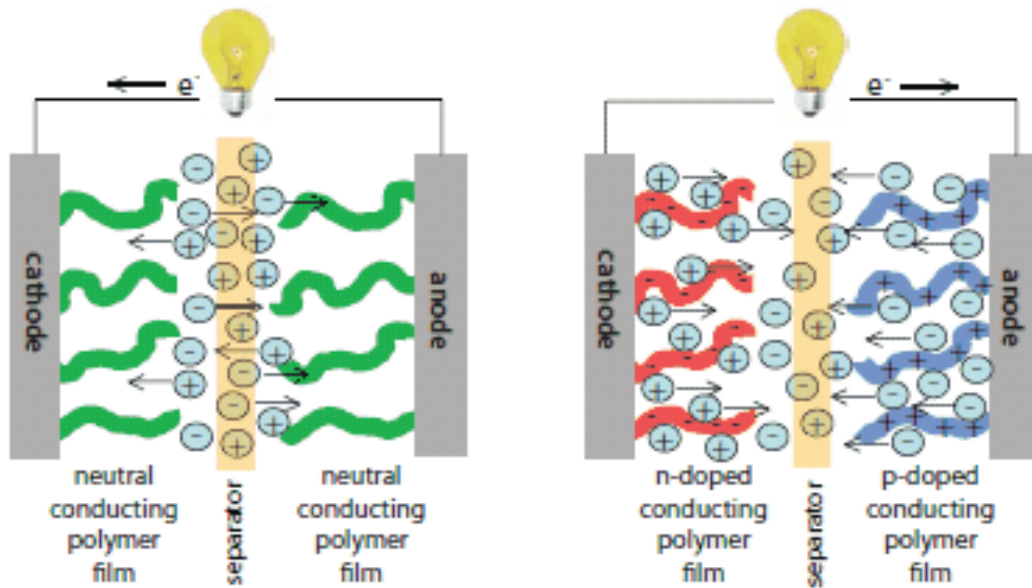


Figura 1.9 Esquema de la transferencia de cargas en el pseudocapacitor

1.3.3 Supercapacitores Híbridos.

Es el tipo más nuevo de supercapacitores. Esta combina los dos tipos de supercapacitores anteriores, el EDLC y los pseudo-supercapacitores. La principal ventaja es una mayor densidad de energía volumétrica y gravimétrica junto con la capacidad de proporcionar altas corrientes. Debido a la reacción faradaica que se produce en el electrodo positivo, que normalmente está hecho de material de electrodo pseudocapacitivo, los supercapacitores híbridos poseen una mayor densidad de energía. El electrodo negativo generalmente está hecho de carbón activado que almacena energía electrostática en la doble capa de la superficie del electrodo. Gracias a la interacción electrostática entre los portadores de carga y la

superficie del electrodo en el lado del electrodo positivo, los supercondensadores híbridos pueden generar altas corrientes. La figura 1.10 muestra la posibilidad del aumento de la capacitancia en un sistema híbrido gracias al uso de dos tipos de materiales en donde a) representa un capacitor simétrico y b) representa la unión de un capacitor de doble capa y uno pseudocapacitivo.

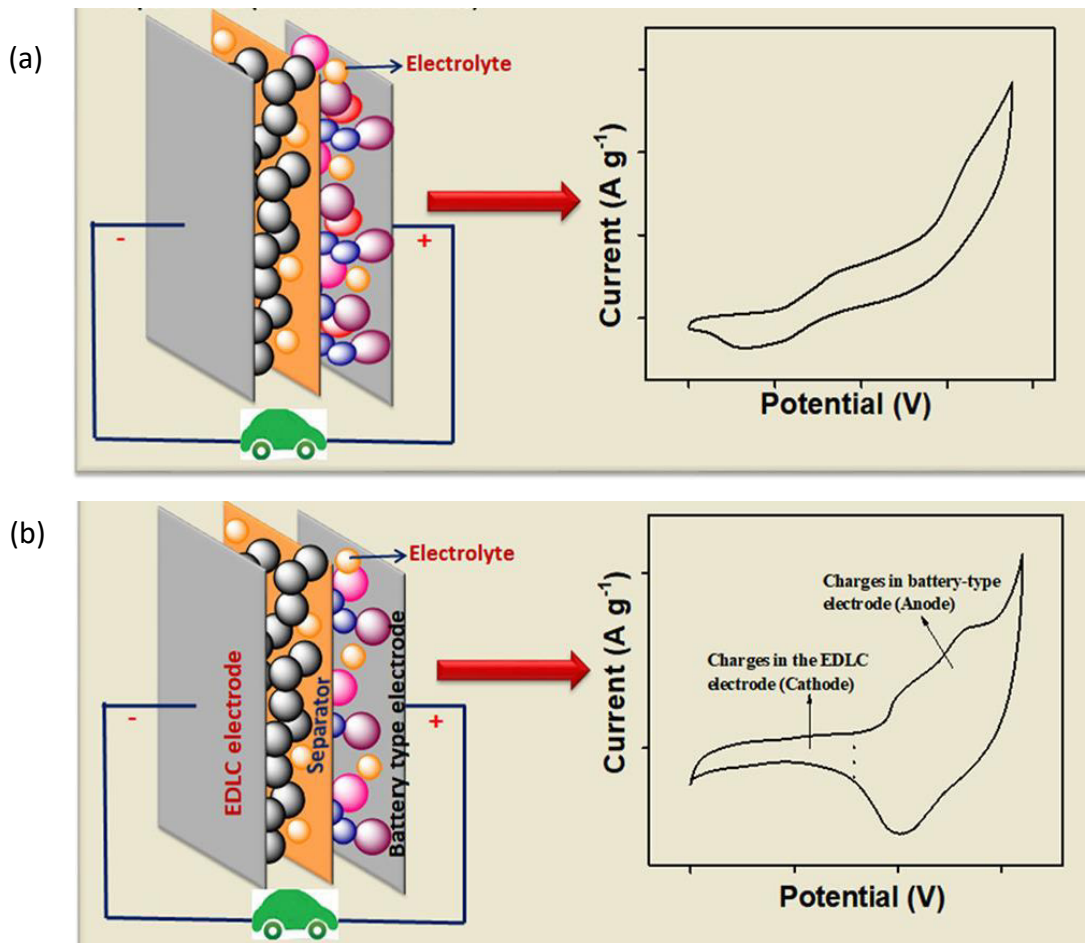


Figura 1.10 a) Supercapacitor simétrico, b) supercapacitor híbrido

1.4 El electrolito

Los electrolitos utilizados en supercondensadores se pueden dividir en dos grupos de electrolitos apróticos y próticos. Cada uno tiene diferentes beneficios y limitaciones. Los disolventes próticos a base de agua son más ecológicos, seguros

y ofrecen una mayor conductividad. Los electrolitos apróticos aumentan la ventana de voltaje de trabajo en comparación con la de un electrolito soluble en agua, por lo que producen una mayor densidad de energía. El electrolito prótico más utilizado es el hidróxido de potasio (KOH) o el hidróxido de sodio (NaOH) y el electrolito de ácido sulfúrico (H). Entre los electrolitos apróticos más utilizados se encuentran las sales de litio, hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), perclorato de litio (LiClO₄) y tetrafluoroborato de litio (LiBF₄) disueltos en una mezcla de disolventes como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC) y carbonato de etileno (EC). Los electrolitos próticos poseen mayor conductividad, presentan mayor seguridad contra incendios, menor precio y son más amigables con el medio ambiente que los apróticos. Por otro lado, los disolventes próticos poseen una ventana de potencial de trabajo significativamente más estrecha.

1.5 Tipos de aglutinantes

Un electrodo EDLC es un compuesto de materiales activos, aglutinante polimérico y agentes conductores (Fig. 1.11). Hasta ahora, la mayoría de las investigaciones sobre EDLC se centran en materiales activos de electrodos y electrolitos, mientras que pocos estudios se han reportado sobre los aglutinantes. Los ligantes, en realidad, son partes importantes de la formulación de electrodos, que pueden mantener la estructura física del electrodo.

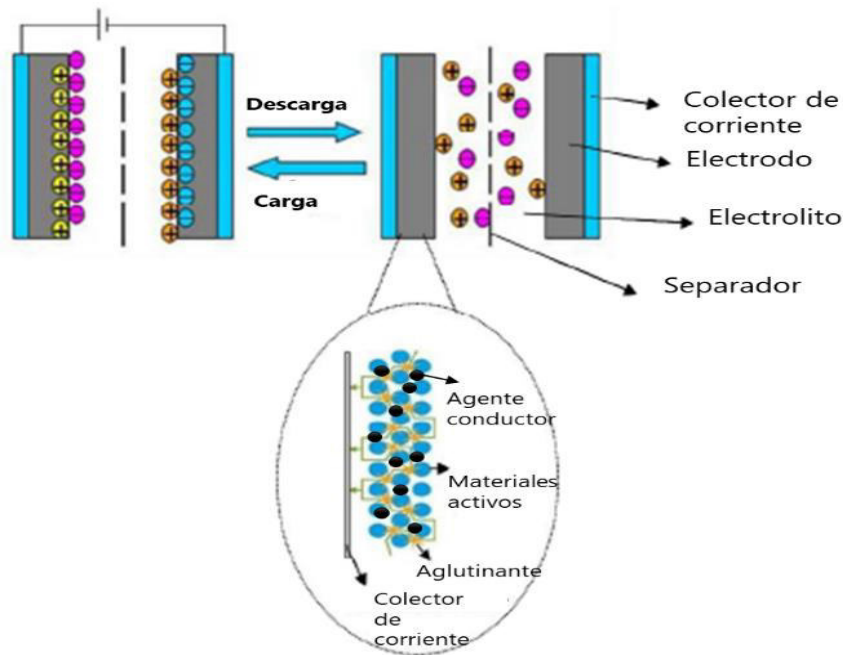


Figura 1.11. Diagramas esquemáticos de EDLC y la función del ligante en

1.5.1 Aglutinantes no acuosos

Hasta ahora, los aglutinantes no acuosos, como el polivinilideno difluoruro (PVDF), han sido ampliamente utilizados y representan los aglutinantes de vanguardia en EDLCs. Recientemente, también se ha informado de algunos trabajos sobre el uso de ácido poliacrílico (PAA) y los derivados de los dos ligantes anteriores, p. ej., PVDF-hexafluoropropileno (PVDF-HFP) y Nafion.

El PVDF es un fluoropolímero termoplástico puro y altamente inerte producido por la polimerización del difluoruro de vinilideno. Debido a su excelente resistencia a diversos disolventes, ácidos, bases y calor, el PVDF presenta una alta estabilidad electroquímica y resistencia a la unión. Además, el PVDF es fácil de dispersar, por lo que se utiliza ampliamente en los electrodos de los EDLCs.

El PVDF-HFP y el Nafion se han utilizado en la fabricación de electrolitos de estado sólido a base de polímeros/gel. Estos electrolitos desempeñan papeles comunes, tanto de conductor iónico alto, como de separador, junto con sus ventajosas

propiedades mecánicas, incluida una alta flexibilidad para el contacto electrodo-electrolito adecuado y la capacidad de formar películas delgadas de área deseable.

Nafion es un copolímero de fluoropolímero a base de tetrafluoroetileno sulfonado. En ESs, el Nafion muestra la doble función, tanto del ligante, como del electrolito, que se ha utilizado como separador de electrolitos en la preparación de ESs a pequeña escala. Se han investigado electrodos de estado sólido basados en material de carbón activado y electrolito de Nafion en comparación con un ES con aglutinante como PVDF basado en electrolito de ácido sulfúrico. Encontraron que el ES con Nafion como material aglutinante muestra una buena afinidad entre el electrodo y el colector de corriente y un rápido transporte de protones en poros de carbono más pequeños.

1.5.2 Aglutinantes a base de agua

Los aglutinantes a base de agua han llamado cada vez más la atención en los últimos años porque permiten el uso de emulsiones acuosas para la preparación de electrodos. Además, la introducción de aglutinante a base de agua en el proceso de recubrimiento de película de ESs puede hacer que el proceso de producción respetuoso del medio ambiente, reducir los costos y mejorar la seguridad general del proceso de fabricación de ESs. Actualmente, el politetrafluoroetileno (PTFE) y la carboximetilcelulosa sódica (CMC), y el caucho estireno-butadieno (SBR) son ampliamente adoptados como aglutinantes a base de agua en los ESs.

1.6 Separador

La barrera que funciona entre los dos electrodos se denomina separador. Realiza funciones esenciales y de sustentación celular. Los separadores de calidad inferior pueden impartir negatividad al rendimiento global de la célula al estimular resistencia adicional. Mientras que, en el peor de los casos, circuitos cortos de toda la celda está en las tarjetas. Por lo tanto, la selección del separador es una tarea importante antes de la formación de la celda. Los separadores en la inducción para la tarea del supercapacitor híbrido deberán cumplir los criterios siguientes:

- Los separadores deben ser no conductores.
- Deben inferir una resistencia iónica mínima con permeabilidad de iones electrolíticos.
- La inducción de la resistencia intrínseca ofrecida por químicos a los electrolitos y materiales del electrodo.
- Deben contrarrestar los cambios de presión y volumen que se producen en la celda por resistencia mecánica. Estos cambios pueden producir hinchazón de la celda.
- Los separadores deben poseer facilidad de humectación por el electrolito.

Los separadores incluyen material como vidrio, papel, cerámica, etc. Además, los separadores basados en polímeros de bajo costo, naturaleza porosa y función de flexibilidad han sido ampliamente utilizados en supercapacitores. Estos separadores basados en polímeros se clasifican como separadores de fibras y monolíticos. Los separadores poliméricos utilizados para los supercapacitores son polipropileno, policarbonato de propileno, polivinilideno difluoruro, polietileno y poliamida. Entre estos polímeros, el polipropileno se utiliza comúnmente debido a su facilidad de humectabilidad.

1.7 Colectores de Corriente

Los colectores de corriente actúan como un complemento al rendimiento de materiales activos con conductividad deficiente. El colector de corriente funciona como un medio de transporte de corriente desde la fuente de corriente al electrodo y el electrodo a la carga externa, mientras realiza la función subsidiaria de dispersión de calor generada dentro de la celda. Además, la recarga de los electrodos después de su uso también se asocia con los colectores de corriente.

Son conductores electrónicos y soportan las condiciones adversas de la celda resistiendo el ataque químico de los electrolitos. Los ejemplos de colectores actuales son aluminio, acero, hierro y aleaciones, etc. El recubrimiento de materiales activos en los colectores de corriente proporciona un contacto constante que minimiza la resistencia interfacial y eleva el nivel de rendimiento. Este enlace de

contacto estable entre el electrodo y el colector de corriente minimiza efectivamente la resistencia que surge debido a la conexión de materiales heterogéneos.

La gran cantidad de ciclos, la excesiva cantidad del material activo, la terminación del material del electrodo y el colector de corriente conduce a una alta resistencia en el supercapacitor híbrido. Como consecuencia, el valor de capacitancia disminuye junto con la reducción en la vida del electrodo después de varios ciclos. Tal escenario puede ser evitado mediante la aplicación de agentes aglutinantes poliméricos como Nafion y politetrafluoroethylene, que restringe la desunión del material activo de los colectores actuales. Además, otra forma eficaz de abordar esta situación es garantizar el mejor contacto y los procesos que implican el tratamiento de la superficie de los colectores como la impartición de una película de conducción adicional con los agentes aglutinantes. Esto complementa la conductividad eléctrica y la durabilidad mecánica.

1.8 Justificación del estudio

Con lo visto en este capítulo, podemos decir que los supercapacitores se encuentran en una fase de desarrollo, sobre todo aquellos llamados híbridos, ya que necesitan el estudio de dos tipos de supercapacitores, tanto los de doble capa eléctrica, como los pseudocapacitivos. Dichos dispositivos tienen un enorme futuro en dispositivos portátiles, sin embargo, es necesario incrementar su capacitancia. Por lo que es perfeccionar la parte capacitiva del electrodo negativo la cual ha sido poco estudiada, en este caso la parte referente al Carbón Activado generando un electrodo de material que sea conductor, ligero, y barato como lo son el aluminio y el CA. Al final se pretende combinar los EDLC y pseudocapacitivo y obtener un sistema híbrido capaz de realizar procesos de carga y descarga rápidos.

1.9 Hipótesis

La aplicación de un tratamiento térmico al electrodo de Carbón Activado mejora considerablemente su capacidad para retener cargas dentro de su estructura, por tanto, una mejora en la capacitancia en altas velocidades de carga y descarga de los sistemas de almacenamiento de energía.

1.10 Objetivo

Preparar electrodos negativos de carbón activado y estudiar la Influencia del agente aglutinante, del agente conductor y del solvente en el desempeño del electrodo.

1.11 Objetivos específicos

- 1- Elección de la mejor mezcla de aglutinante, sustrato y agente conductor.
- 2- Caracterización del electrodo.
- 3- Tratamiento térmico al electrodo de carbón.
- 4- Caracterización electroquímica post- tratamiento térmico.
- 5- Electropolimerización de PEDOT sobre el electrodo de aluminio.
- 6- Pruebas preliminares de ensamblado de sistema híbrido CA-PEDOT.

1.12 Referencias Capítulo I

- [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] J. G. Ibanez, M. E. Rincón, S. Gutierrez-Granados, M. Chahma, O. A. Jaramillo-Quintero, and B. A. Frontana-Urbe, "Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical-Chiral Sensors," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 9, pp. 4731–4816, 2018.
- [6] 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.
- [7] Y. Shi, L. Peng, Y. Ding, Y. Zhao, and G. Yu, "Chem Soc Rev Nanostructured conductive polymers for," no. 1, pp. 6684–6696, 2015.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] C. Polymers, "Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers," 2017.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.

- [17] 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.
- [18] 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.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE UN ELECTRODO DE CARBÓN ACTIVADO

CAPÍTULO 2

PREPARACION Y CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE UN ELECTRODO DE CARBÓN

2.1 Introducción

En el presente capítulo se lleva a cabo la preparación de un electrodo de CA con la finalidad de conocer sus características electroquímicas. Se realiza un estudio electroquímico para conocer las ventanas de potencial en la cual podrá trabajar en el medio de acetonitrilo con la sal cuaternaria tetrabutilamonio tetrafluoroborato. Se llevaron a cabo pruebas de caracterización electroquímicas en el sustrato, así también pruebas de voltamperometría cíclica e impedancia electroquímica para conocer la respuesta de 3 diferentes aglutinantes (PVC, PVDF y PVDF-HFP) y su aportación a la capacitancia de un electrodo de carbón activado, dichas pruebas se hicieron en un sistema de tres electrodos. Por otro lado, se obtuvieron imágenes SEM de los electrodos de carbón con el PVDF para conocer la distribución del aglutinante sobre el sustrato, ya que esto será determinante en la capacidad de adherencia del material carbonoso, lo que a su vez impacta en la capacitancia que puede generar el sistema.

2.2. METODOLOGÍA:

Con el fin de identificar la mejor preparación del electrodo de carbón activado y determinar así el comportamiento de los electrodos, se realizan pruebas voltamperométricas, utilizando un sistema de tres electrodos o conocido como media celda, ya que este tipo de sistema permite caracterizar únicamente el electrodo de trabajo. La solución con la que se realizaron las pruebas se preparó con acetonitrilo (ACN), como solvente, y utilizando como electrolito soporte 0.3M de la sal tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF). Como electrodo de referencia se

empleó un electrodo de pseudoreferencia de Ag/Ag⁺. Los voltamperogramas se llevaron a cabo a 10 y 20 mv/s con una ventana de potencial de 0 a -1 V.

2.2.1 Elaboración de cátodo de Carbón Activado

Preparar solución de Carbón Activado + carbón Vulcan + PVDF- HFP al 5 % de CA como aglutinante; 0.1g, 0.01g y 0.005g respectivamente, en 10 ml de acetona.

Para la preparación de un electrodo de carbón activado se tienen presentes los siguientes pasos:

- a) En un matraz Erlenmeyer de 25 ml agregar la acetona, y colocar en agitación sin calentamiento.
- b) Pesar una cantidad de 0.1g de Carbón Activado y 0.01g de Carbón Vulcan, y 0.005 g de fluoruro de polivinilideno -co- hexafluoropropileno (PVDF-HFP) en peso del CA, lo cual seria 0.06 g, el cual funciona como binder.
- c) Primero agregar el aglutinante a la solución de acetona, manteniendo en agitación durante 5 minutos. Esto para permitir que el PVDF-HFP se disuelva completamente, posteriormente agregar el carbón activado y el Carbón Vulcan y dejar agitando por 30 minutos.
- d) Se lleva al sonicador por una 1 hora aproximadamente, esto permite que haya una mezcla homogénea entre los tres materiales, y que el binder se encuentre bien distribuido, ya que es el que permite tener una adherencia correcta sobre la placa de aluminio o colector de corriente.
- e) Después se vuelve a llevar la solución a la parrilla con agitación a 56°C, para permitir que la acetona se evapore de manera constante, procurar que la temperatura no sea muy elevada, ya que se podría perder todo el solvente de manera rápida.
- f) El proceso finaliza cuando se tiene una pasta lo suficientemente espesa para poder colocarla sobre aluminio (cuidar la viscosidad es el paso más importante, ya que de esto depende que la adherencia sobre el aluminio sea optima).

La figura 2.1 muestra un electrodo de carbón activado después de aplicar la mezcla carbonosa sobre el sustrato de aluminio.



Figura 2.1 Electrodo de carbón listo para prueba de voltametría cíclica.

2.2.2 Caracterización electroquímica (prueba a celda completa electrodo de Carbono)

La prueba a celda completa se realiza para conocer el rango o la ventana de potencial que nos permitirá trabajar a nuestro electrodo de carbono, con ella podemos conocer a que potencial el electrodo pierde sus propiedades, y este mismo comenzará a descomponerse.

Para dicha prueba se armó una celda (Figura 2.2a y b), en donde se utilizó como electrodo de trabajo el electrodo de Carbón Activado, como electrodo de referencia se utilizó un alambre de plata y como contraelectrodo se empleó un electrodo de

pasta de carbón, dicha pasta es una mezcla de carbón activado y nanotubos de carbono.[1]

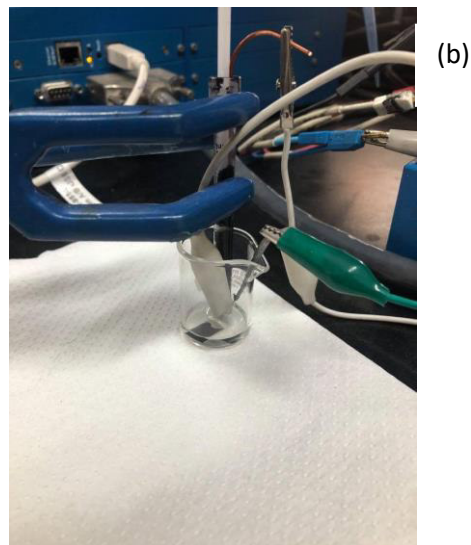
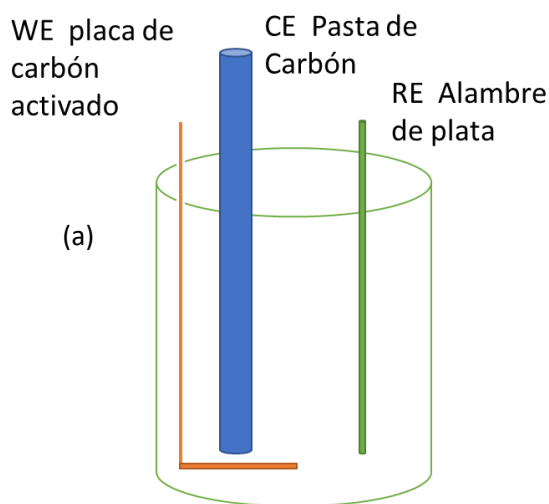


Figura 2.2 a) Esquema de celda completa para la caracterización electroquímica del electrodo de carbono. b) armado de la celda de caracterización.

2.3 Resultados

2.3.1 Estudio electroquímico del electrolito (ventana de potencial)

La figura 2.3 muestra un estudio de voltamperometría cíclica de ACN con la sal TBABF haciendo uso de un electrodo de Pt. Se puede observar una zona de estabilidad para el trabajo del electrolito en un rango de potencial de -0.5 V hasta 1 V vs Ag/Ag^+ , esto antes de observar la descomposición de dicho electrolito soporte y la formación de posibles reacciones secundarias. La velocidad a la que se trabajó es $10\text{ mV}/\text{s}$ haciendo dos pruebas a diferente ventana de potencial, en donde se puede observar que por debajo del valor de -0.5 V con respecto al electrodo de Ag/Ag^+ se tiene la presencia de la evolución de hidrógeno. Igualmente, se puede

observar si se lleva a potenciales aún más negativos se llega a un punto donde la recta se vuelve casi vertical, dando así la degradación del electrolito.

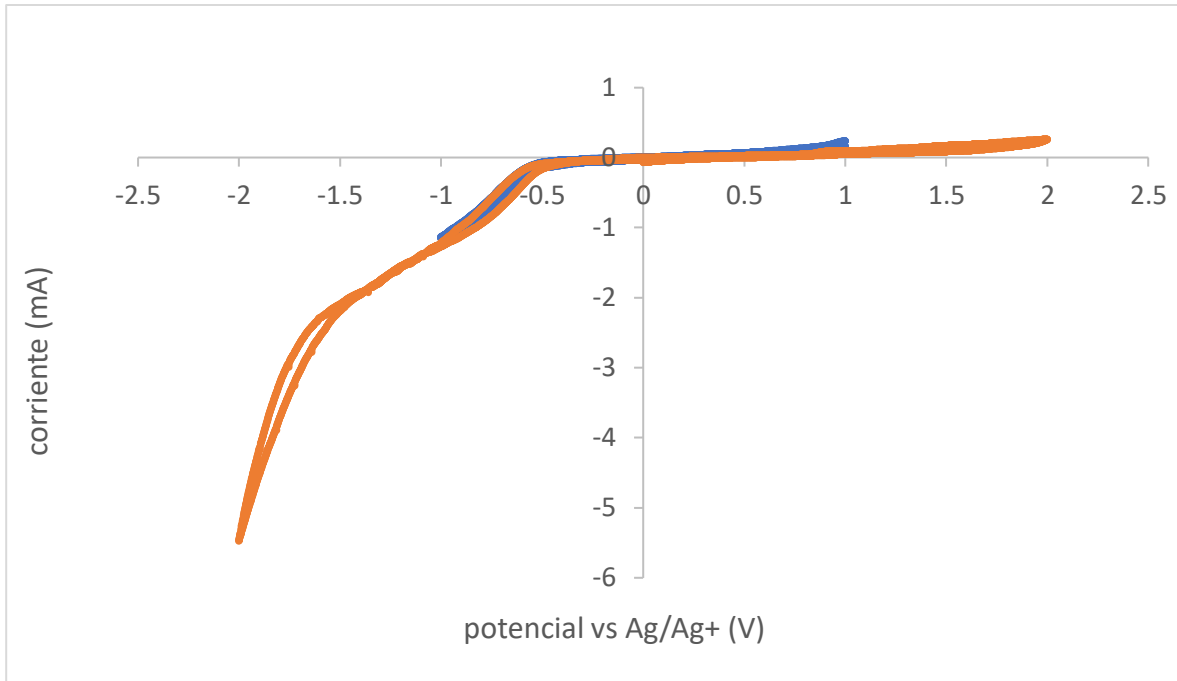


Figura 2.3 Voltamperograma del ACN, 0.3MTBABF en Pt a 10 mV/s

La figura 2.4 muestra el voltamperograma para el mismo sistema de la figura 2.3, pero a dos concentraciones diferente de electrolito (TBAF), observándose una contribución de mayor amplitud en la concentración de 0.5M, lo que repercute en un aumento de la capacitancia dentro del electrodo, ya que este puede aceptar una mayor carga dentro de su estructura. Por otro lado, la figura 2.5 muestra la EIS realizada a los sistemas usando electrolito TBAF 0.3M y 0.5M y se observa una diferencia en cuanto a la disminución de la resistencia a la transferencia de carga con el experimento llevado a cabo con 0.5M de electrolito [2][3]. Esto puede deberse a la mayor cantidad de iones en el seno de la solución, de los cuales pueden quedar adheridos a la superficie del electrodo de carbón o bien quedar dentro de los poros de dicho material.

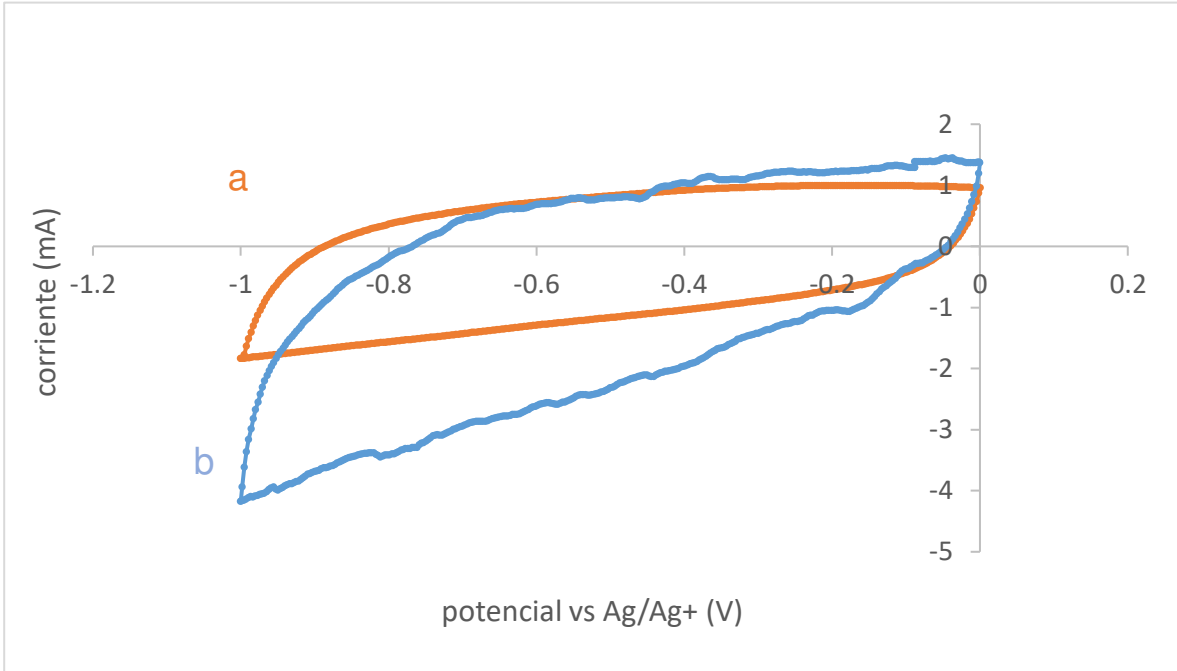


Figura 2.4 Voltamperograma del efecto de la concentración de electrolito a)0.3M y b)0.5M

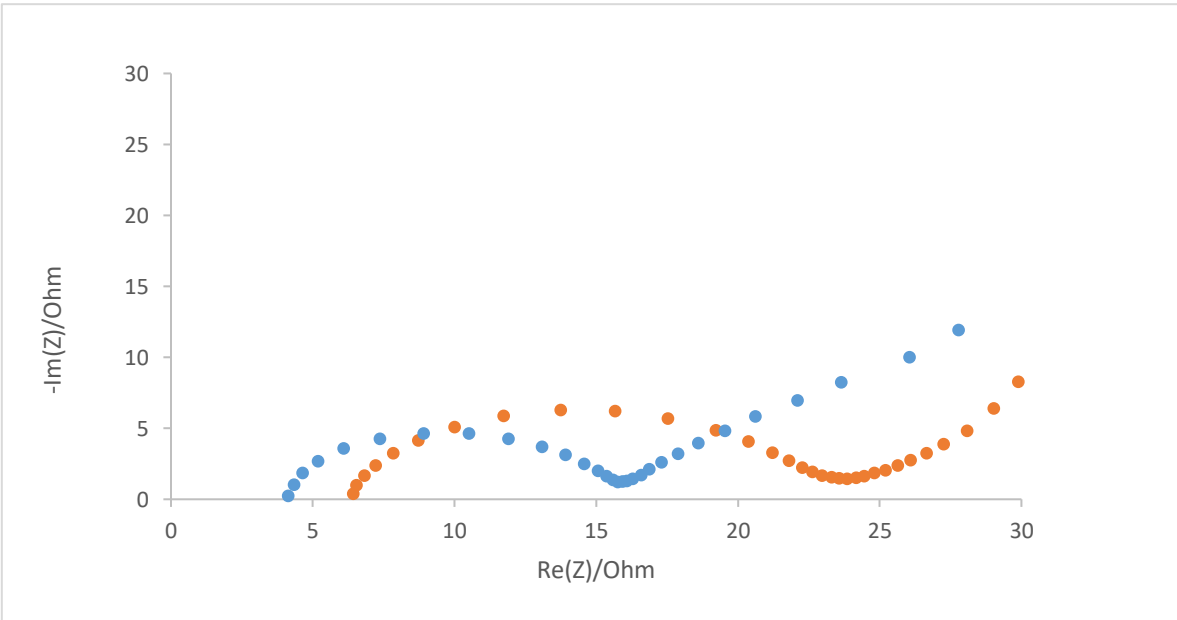


Figura 2.5 Curva de Nyquist del efecto de la concentración de electrolito a)0.3M y b)0.5M

En la figura 2.5 se puede obtener el modelo matemático correspondiente a un circuito equivalente para el sistema descrito [4]. En la figura 2.6 se presenta el ajuste para los electrodos trabajados a 0.3 y 0.5M, haciéndose los ajustes de acuerdo con el circuito equivalente presentado en la figura 2.6. Después de esto, se puede hacer una comparación de los parámetros de los dos electrodos para tener una mejor respuesta de cuál es la diferencia entre ambos electrodos y de porque uno presenta una resistencia menor. Se realizaron los ajustes lineales con varios circuitos equivalentes hasta encontrar el que mejor describiera el fenómeno del electrodo de Carbón Activado.

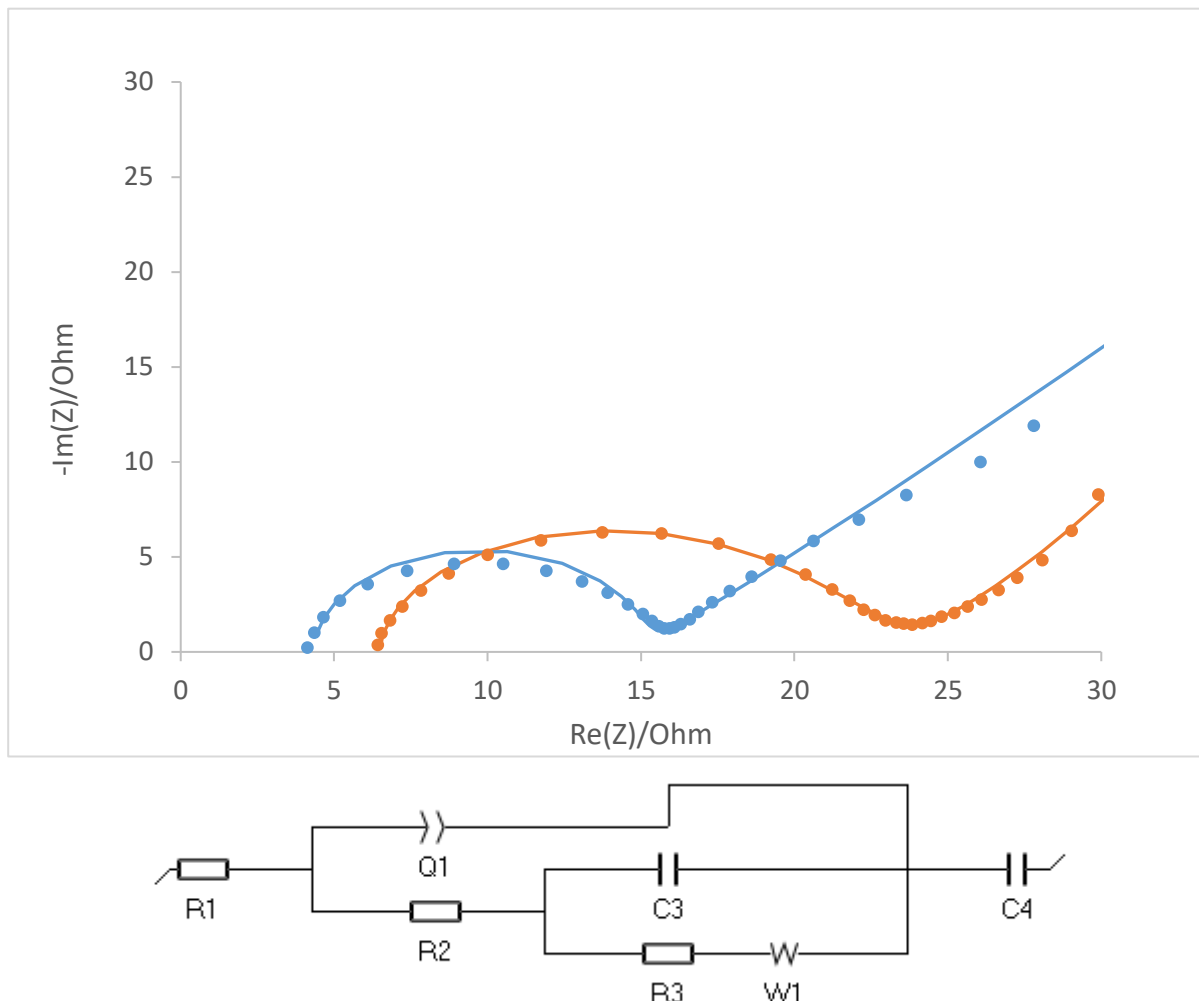


Figura 2.6 Curva de Nyquist con ajuste del efecto a diferente concentración de electrolito a)0.3M y b)0.5M

Partiendo de los valores que nos arroja el circuito equivalente se pueden obtener valores preliminares de los procesos farádicos tabla 2.1 que se puedan producir y las resistencias del sistema. Como pueden ser la resistencia debida a la transferencia de los iones hasta la superficie del electrolito, la resistencia que puede aparecer por el mismo material de electrodo y el sustrato, o bien a la difusión de los iones dentro del electrolito, así como la resistencia debida a la formación de la doble capa eléctrica por parte de nuestro electrodo, el cual es del tipo EDLC.

Tabla 2.1 Valores de circuito equivalente de electrodos de carbón activado a diferente concentración de electrolito

Circuito equivalente: $R1+Q1/(R2+C3/(R3+W1)) +C4$		
	0.3M	0.5M
R1 (Ω)	6.18	0.89
Q1 ($F*s^{(a-1)}$)	0.1928 e-3	-0.669 8 e-15
a1 (F)	0.472	1
R2 (Ω)	0.355	3.473
C3 (F)	1.31 e-6	0.955 8e-6
R3 (Ω)	17.37	10.57
s3($\Omega/s^{1/2}$)	13.79	43.55
C4 (F)	0.137	0.0129

Lo que podemos deducir de los valores de la tabla 2.1 es que al aumentar la concentración del electrolito aumenta la resistencia (R2), debida a la resistencia de carga de la doble capa. Esto puede ser debido a la aglomeración de iones que no pueden llegar a la superficie del electrodo y depositarse ahí, de igual manera el valor de (s3) es debido a la resistencia a la transferencia iónica a través de los poros del material de electrodo que puede estar influida por la misma razón, al aumentar la concentración de electrolito. La capacitancia debida a los procesos faradaicos para este sistema debe ser lo más pequeña posible, ya que este electrodo es del tipo EDLC, en el cual no deberían existir procesos faradaicos entre el electrolito y el

material de electrodo. Una de las ventajas del aumento de electrolito podría ser que la resistencia (R_1) debida a este, disminuye conforme se satura la solución de iones.

2.3.2 Estudio electroquímico del sustrato

En la figura 2.7 se presenta el voltamperograma del aluminio 1000 μm el cual presenta poca estabilidad al paso de corriente en potenciales positivos, dando posibles reacciones secundarias entre el material de sustrato y el electrolito o la degradación del propio aluminio. Al contrario, en potenciales negativos se observa como el material de sustrato se mantiene estable dentro del rango en el cual se llevan a cabo las pruebas de caracterización de los electrodos de CA.

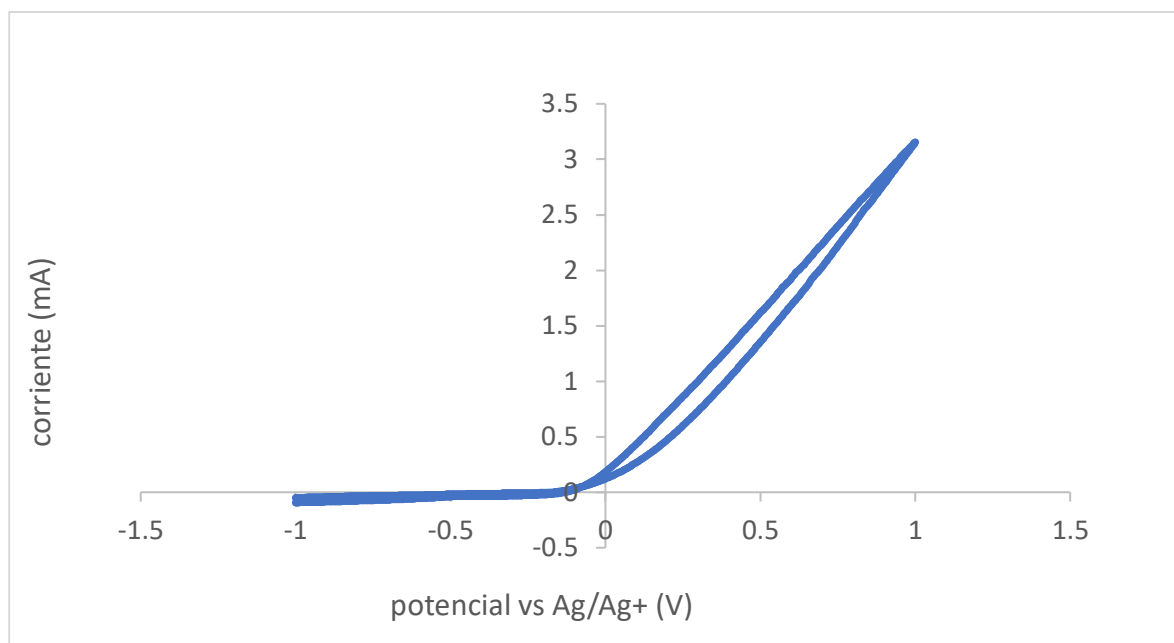


Figura 2.7 Voltamperograma del AL 1000 μm en ACN, 0.3 MTBABF a 10 mV/s

2.3.3 Estudio electroquímico del aglutinante

En la figura 2.8 se presenta el comportamiento electroquímico de tres distintos aglutinantes, con los cuales se busca obtener la mejor adherencia del material de electrodo sobre la superficie metálica del sustrato utilizado, en este caso Aluminio 1000 μm . Dicho aglutinante nos permite obtener una mayor capacitancia al permitir que nuestro material adquiera el mayor número de cargas posibles dentro de su estructura permitiendo que el material de electrodo no se pierda en el proceso de las pruebas de electroquímicas. Una mayor área dentro de la curva del PVDF-HFP indica una mayor capacitancia debido a que la resistencia a la transferencia de carga es menor.

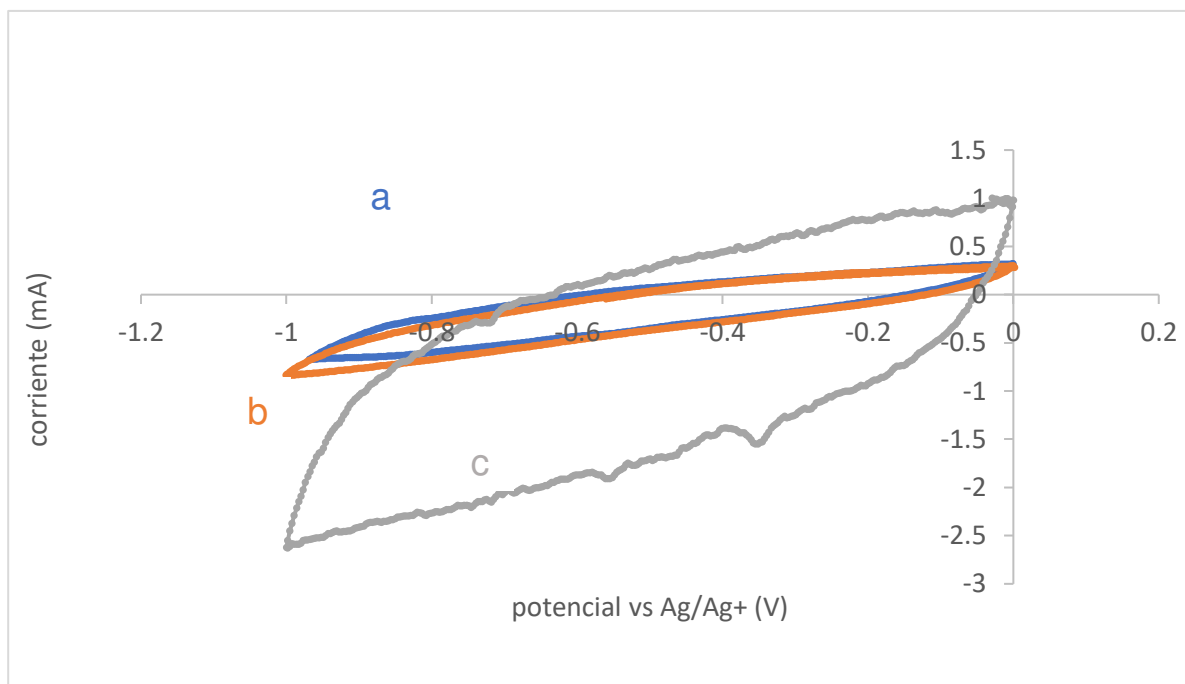


Figura 2.8 Voltamperograma del efecto de diferentes aglutinantes en el aumento de la capacitancia del electrodo de CA a 10mv/s a) PVC, b) PVDF y c) PVDF-HFP

2.4 Caracterización electroquímica (respuesta electroquímica del carbón activado y Carbón Vulcan).

Para caracterizar los electrodos de carbón activado y Carbón Vulcan se hicieron pruebas por medio de un voltamperograma a potenciales negativos. La figura 2.9 presenta los voltamperogramas debidos al Carbón Activado, al Carbón Vulcan y a la mezcla de ambos y permite observar que cuando tenemos la presencia del agente conductor o Carbón Vulcan dentro de la mezcla carbonosa, aumenta considerablemente la capacitancia del electrodo. Esto se puede apreciar por el aumento en el área dentro de la curva, lo que disminuye la dificultad a la transferencia de carga.

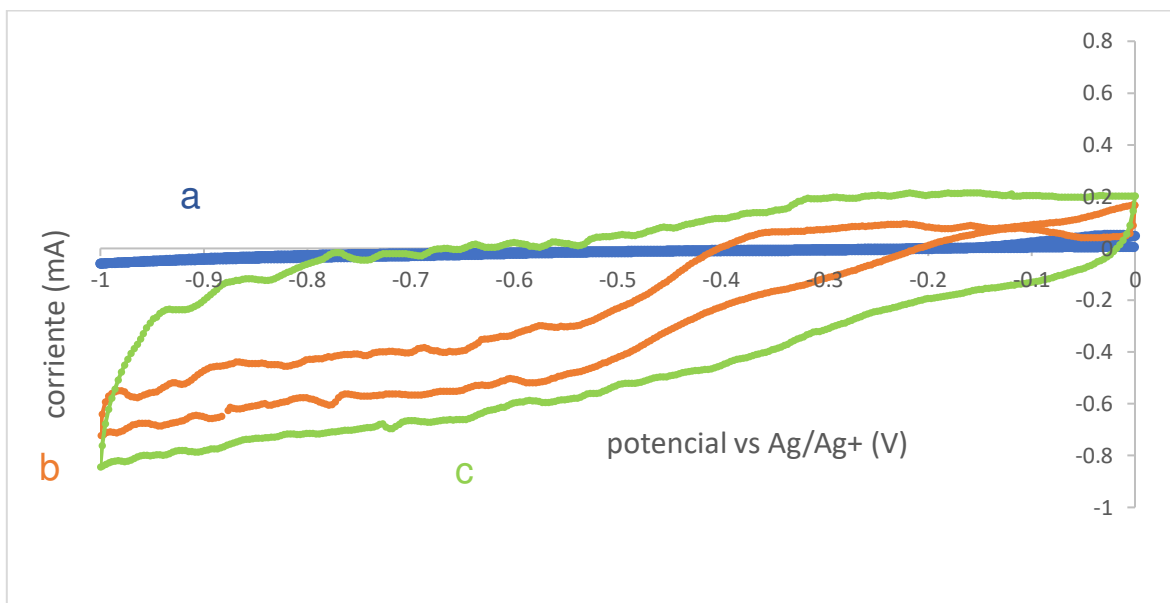


Figura 2.9 Voltamperometría cíclica para la caracterización del electrodo de a) Carbón Activado b) Carbón Vulcan y c) mezcla 0.1g CA y 0.1g CV, con una ventana de potencial de 0 a -1 V y una velocidad de barrido de 10 mv/s.

En la figura 2.10 durante las pruebas de impedancia se demuestra la poca resistencia a la transferencia de cargas debida al agente conductor, dicha

resistencia puede apreciarse debido a que conforme mayor sea ésta, los valores sobre los ejes del diagrama de Nyquist serán más pequeños. Por otro lado, el material activo (CA) presenta bastante resistencia ya que se aprecia en la figura 2.10 los valores sobre los ejes para el CA superan en hasta dos órdenes de magnitud a los valores obtenidos por el Carbón Vulcan y por la mezcla de ambos, por lo tanto, cuando se añade el agente conductor a la mezcla, dicha capacitancia aumenta considerablemente.

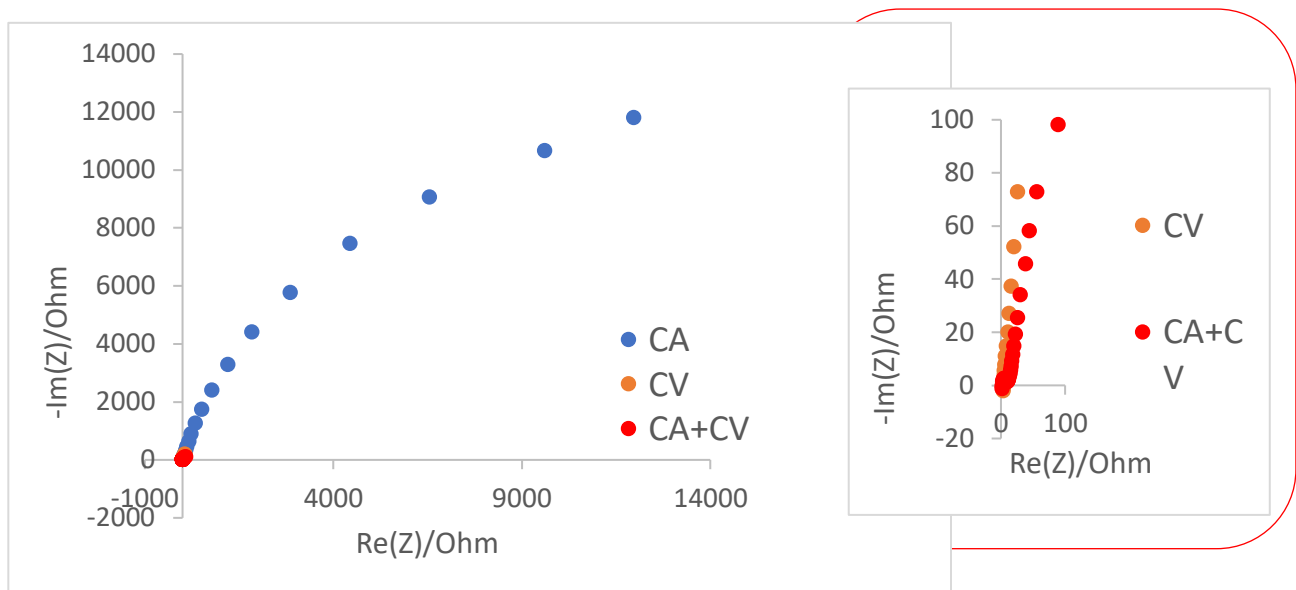


Figura 2.10 Diagrama de Nyquist para la contribución de carbón activado, carbón vulcan y una mezcla 1:1 CA-CV.

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

$\Delta t =$ tiempo de descarga

$\Delta V =$ potencial de descarga

La figura 2.11 nos permite observar la forma característica de un sistema capacitivo, el cual representa el electrodo de CA, dando como resultado una capacitancia de 179.78 mF/cm² y 114.06 mF/cm² para una velocidad de 10mv/s y 20mv/s en donde se aprecia que conforme aumenta la velocidad de barrido la forma del voltamograma sigue conservando su forma.

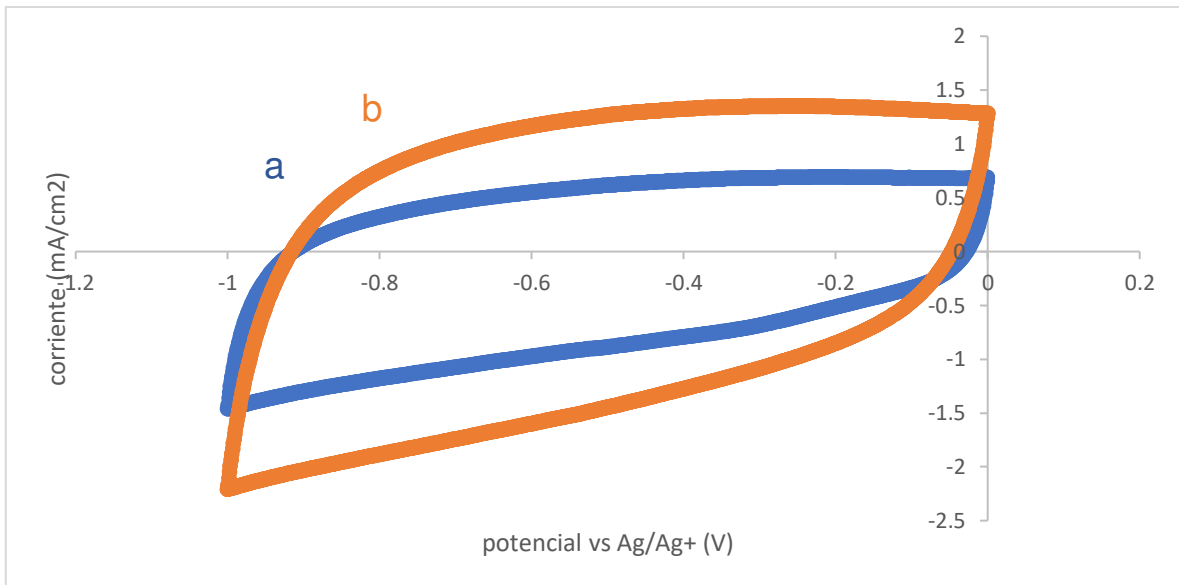


Figura 2.11 Voltamperometría cíclica para la caracterización del electrodo con una ventana de potencial de 0 a -1 V y una velocidad de barrido de a) 10 mV/s y b) 20mV/s.

2.5 Caracterización SEM y EDS del electrodo de Carbono

El electrodo de Carbón Activado es una mezcla de distintos componentes, principalmente los materiales carbonosos como lo es el material activo (CA), el agente conductor (Carbón Vulcan), el sustrato o colector de corriente y el aglutinante. Por lo que es importante determinar la morfología y la distribución, tanto del material carbonoso, como del aglutinante, la adherencia sobre el sustrato será mayor cuanto mejor distribuido este el aglutinante sobre la mezcla carbonosa. El SEM se utiliza para revelar la morfología de la superficie del electrodo y comprobar mediante EDS que el PVDF, el cual contiene Flúor en su cadena, este esparcido de manera homogénea sobre la superficie del electrodo. Para esto se cortó un trozo del electrodo de aproximadamente 2cm x 2cm, del cual se tomó la muestra.

En la figura 2.12a 500X se aprecia la distribución del carbón activado en sustrato de aluminio, ya que esto puede ser determinante en la forma que se distribuirá el aglutinante, donde se puede apreciar que la distribución del del carbón sobre el aluminio es bastante homogénea, por su parte en la figura 2.12b 1600X se pueden apreciar los poros del CA.

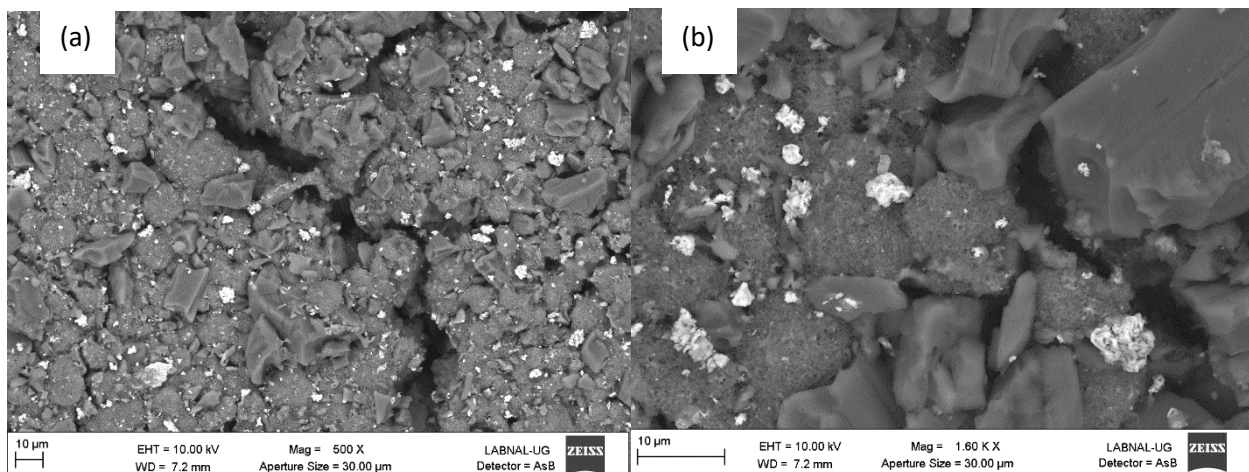


Figura 2.12 SEM del sustrato de Aluminio-Carbón activado a) vista general de la distribución de carbón a)500X b) 1600 X

La figura 2.13 presenta un análisis EDS, donde se observa en color azul la cantidad de flúor en la superficie de nuestro electrodo, formando cúmulos de flúor y denotando que la mezcla no es homogénea como se esperaba. Esto provoca que el carbón se desprenda con facilidad de la placa de aluminio, y lo que se necesita es que el flúor este esparcido sobre toda la superficie.

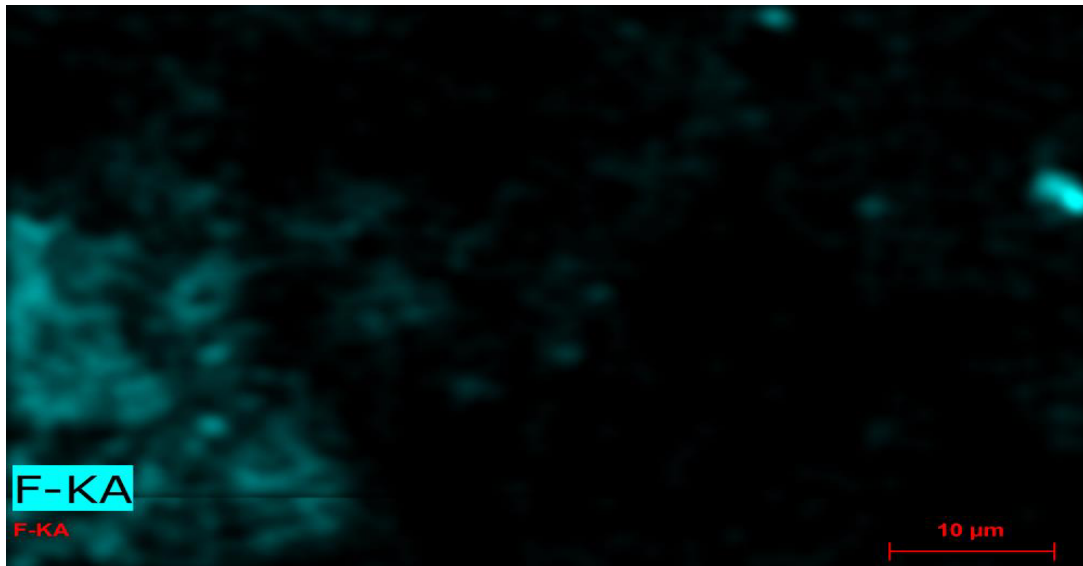


Figura 2.13 EDS del electrodo de CA con PVDF-HFP

Para obtener una relación más precisa de la cantidad de flúor con respecto al C en la superficie, se analiza el espectro EDS, donde se muestra una señal predominante del C, ya que el electrodo es en su mayoría material carbonoso, por otro lado, la cantidad de % en peso de Fluor debida al elemento que este contenido en el aglutinante o PVDF-HFP es muy pequeño. También se observan señales de otros

elementos, esto puede ser debido a su presencia en el material carbonoso, ya que puede no presentar una pureza del 100%.

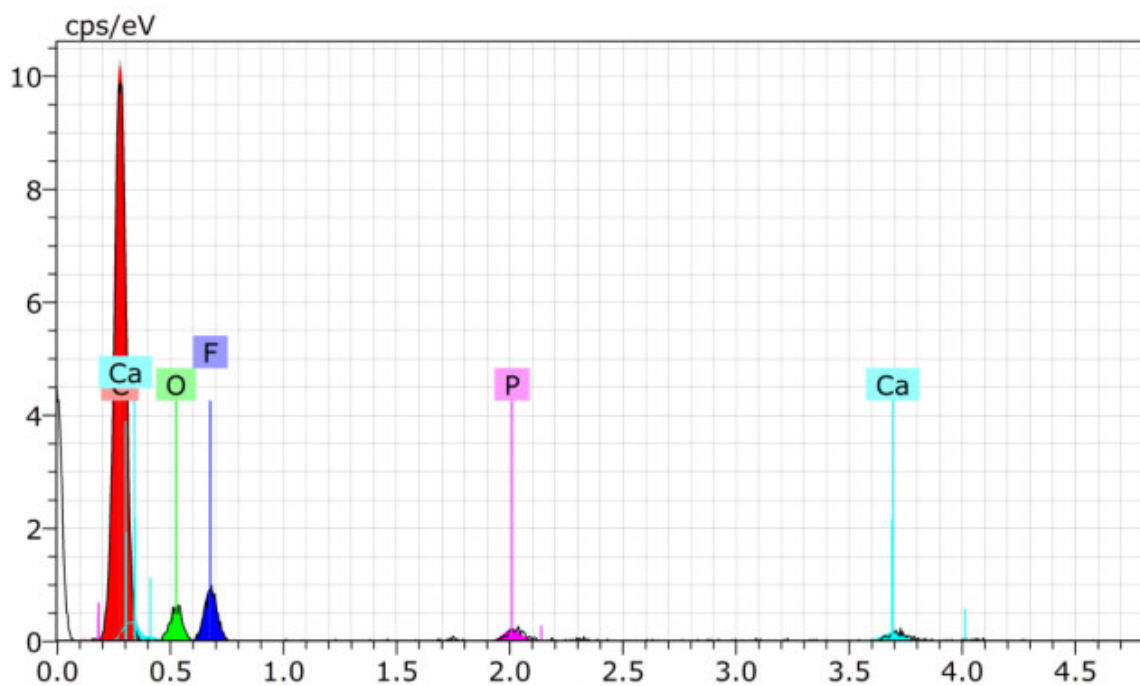


Figura 2.14 EDS del electrodo de CA con PVDF

2.6 Conclusiones parciales

Las mejores condiciones para la preparación del electrodo de carbón Activado fueron revisadas en este capítulo. Se encontró una ventana de potencial de trabajo por parte del electrolito de -0.5 V a 1V, incluso sigue siendo estable hasta los 2.5 V. Por otro lado, se decidió trabajar con el electrolito a una concentración de 3 M, porque a pesar de que la resistencia del electrolito disminuye al aumentar la concentración, las resistencias de doble capa y a la transferencia iónica son mayores a altas concentraciones. El aglutinante que mostró una mejor capacidad de adherir el material carbonoso a la superficie del sustrato y por consecuencia un aumento en la capacitancia del sistema fue el PVDF-HFP.

2.7 Referencias Capitulo II

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] B-A Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn and L. Pilon "Physical interpretations of nyquist plots for EDLC electrodes and devices," *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, pp 194-206

CAPÍTULO 3

TRATAMIENTO TERMICO Y CARACTERIZACION DE UN ELECTRODO DE CARBON ACTIVADO

CAPÍTULO 3 TRATAMIENTO TERMICO Y CARACTERIZACION DE UN ELECTRODO DE CARBON ACTIVADO

En este capítulo se aborda la caracterización de electrodos de carbón activado posterior a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas, y así provocar un aumento en la capacitancia de dicho electrodo. La finalidad de este proceso de calentamiento es la modificación física de la estructura del electrodo de Carbón Activado, logrando generar una mayor cantidad de mesoporos dentro del carbón activado ya que estos permiten una mejor inserción de iones de electrolito dentro de la estructura del material. Se realizan pruebas voltamperometricas y de espectroscopia de impedancia (EIS) para conocer el comportamiento electroquímico detallado de los electrodos.

La respuesta a) ideal de un supercapacitor al ser caracterizado mediante voltametría cíclica se muestra en la Figura 3.1, 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.

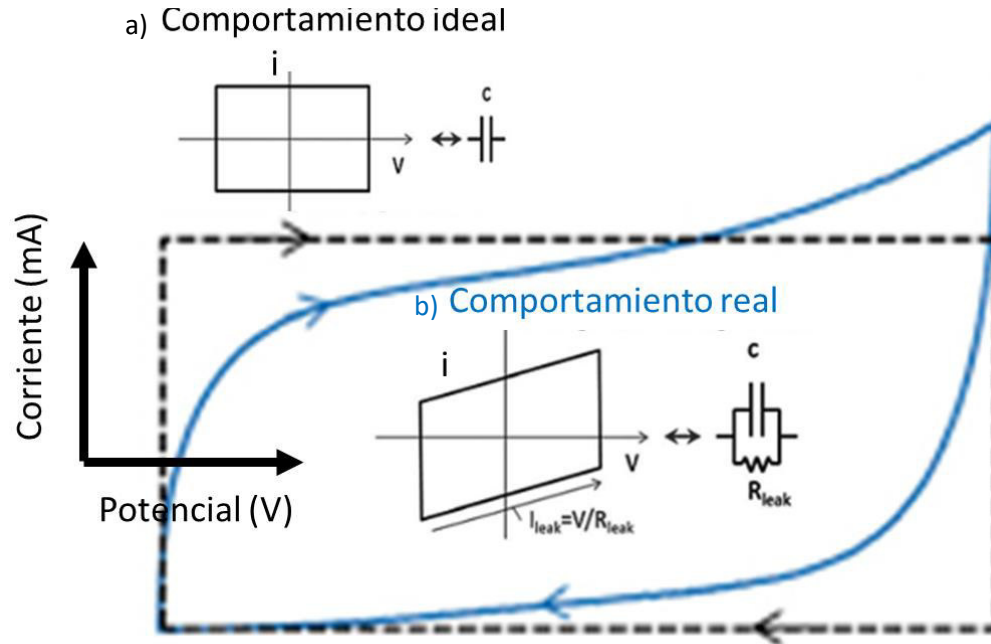


Figura 3.1 Esquema de una respuesta de un sistema capacitivo mediante voltametría cíclica a) ideal, b) real

3.1 METODOLOGÍA

Las pruebas realizadas en este capítulo utilizan las mismas condiciones que el capítulo 2, donde se llevaron a cabo pruebas voltamperométricas, utilizando un sistema de tres electrodos (Fig. 2.2 a) o conocido como media celda, ya que este tipo de sistema permite caracterizar únicamente uno de los electrodos empleados siendo este el electrodo de trabajo [1]. La solución con la que se realizaron las pruebas se preparó con acetonitrilo (ACN), como solvente, y utilizando como electrolito soporte 0.3M de la sal tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF). Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de pseudoreferencia de Ag/Ag⁺. Los voltamperogramas se llevaron a cabo a 10 y 20 mv/s con una ventana de potencial de 0 a -1V.

Se realizaron tratamientos térmicos a 120, 200 y 280 °C a electrodos preparados con distinto tipo de aglutinante, y haciendo variaciones en la cantidad de agente

conductor entre el 5, 10 y 15% lo que permite encontrar el equilibrio de la mezcla carbonosa que nos da las mejores condiciones de conducción y transferencia. Como aglutinante se trabaja con el PVDF- HFP con las condiciones reportadas en el capítulo 2.

3.2 RESULTADOS

3.2.1 Influencia del agente conductor a diferentes tratamientos termicos

Con la finalidad de encontrar las proporciones ideales de electrodo que permitan una adherencia completa del material de electrodo sobre el aluminio, sin comprometer la capacitancia obtenida ya sea que esta disminuya por la poca cantidad de aglutinante haciendo que el material carbonoso se desprenda y no haya un contacto eléctrico, o bien, que la cantidad de agente conductor sea demasiada y actúa como un aislante de la corriente.

3.2.1.1 Aportación de un 5 % de Carbón Vulcan

La figura 3.2 muestra la voltamperometría cíclica a 10mv/s de un electrodo de Carbón Activado con 5% de Carbón Vulcan que funge como agente conductor. En esta figura se puede observar que aumenta el área del voltamperograma lo que se traduce en un incremento en la capacitancia del electrodo.

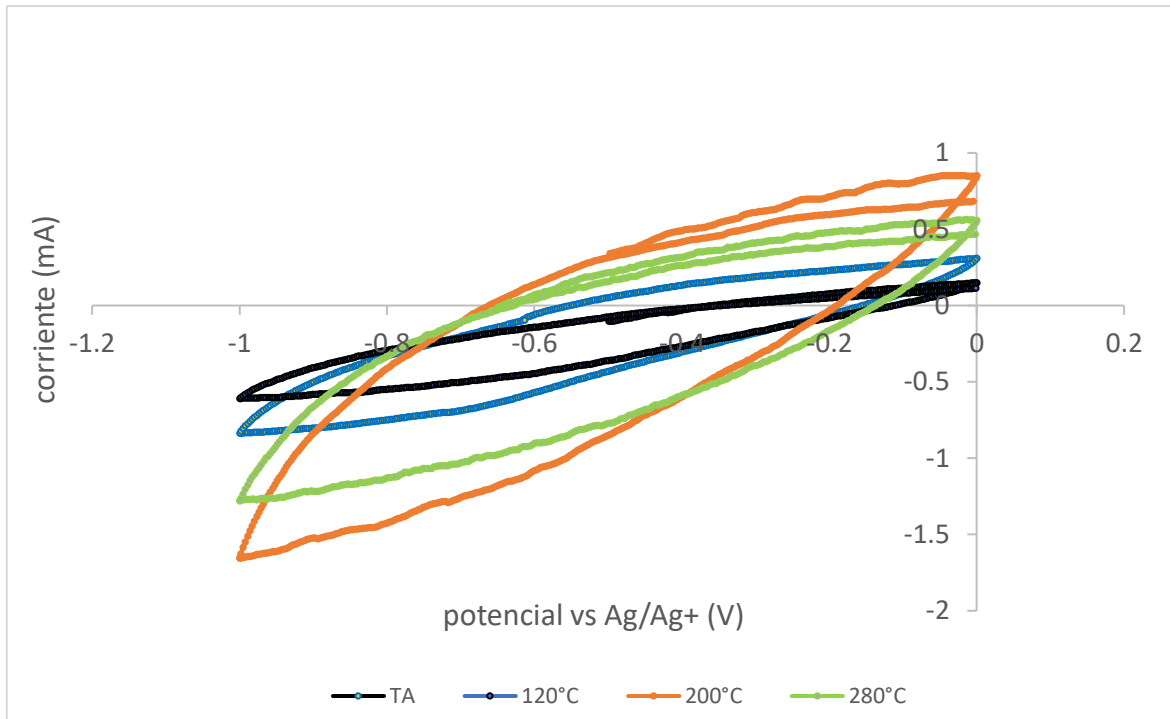


Figura 3.2 Voltamperometría cíclica para un 5% de Carbón Vulcan con una ventana de potencial de 0 a -1 V y una velocidad de barrido de 10 mv/s a Ambiente, 120, 200 v 280°C.

En la figura 3.3 muestra la gráfica de la impedancia de Nyquist de la EIS del sistema al 5% de Carbón Vulcan. Se observa que las curvas a temperatura de 120 y 200°C muestran las resistencias de electrodo más bajas, además se puede observar una amplitud mayor en el semicírculo debido a la transferencia electrónica [2][3]. Comparando las capacitancias de un electrodo entre 120 y 200°C se observa que este último presenta una capacitancia con un valor de 142.95 mF/cm² lo que la coloca como la de mayor capacitancia del sistema con 5% de CV.

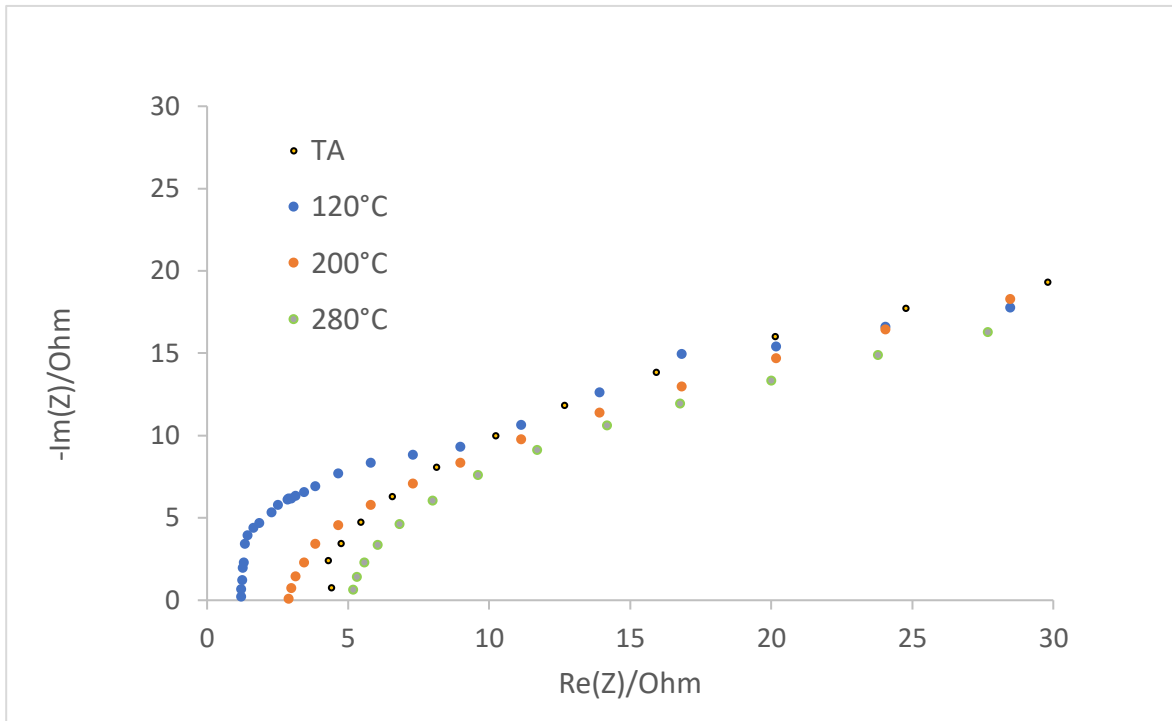


Figura 3.3 Curva de Nyquist para un 5% de agente conductor con un potencial de 0 a -1 V y una velocidad de barrido de 10 mv/s a TA, 120, 200 y 280°C.

3.2.1.2 Aportación de un 10 % de Carbón Vulcan

Las figuras 3.4 representan la prueba voltamperometrica para un porcentaje de Carbón Vulcan del 10% donde podemos observar cómo va aumentando la amplitud de las curvas conforme sube la temperatura acercándose más a la forma característica de un sistema capacitivo como lo observado en la figura 3.1, obteniendo que la temperatura de 200°C es la que nos otorga la mayor capacitancia, en donde el proceso de carga es más lento lo que le da tiempo al sistema de cargarse más y tener menos problema a la transferencia de cargas. Por otra parte, en la figura 3.5 se puede resaltar del diagrama de EIS que solo la curva a 200°C presenta una disminución notable en la amplitud de su semicírculo el cual es debido a la transferencia electrónica.

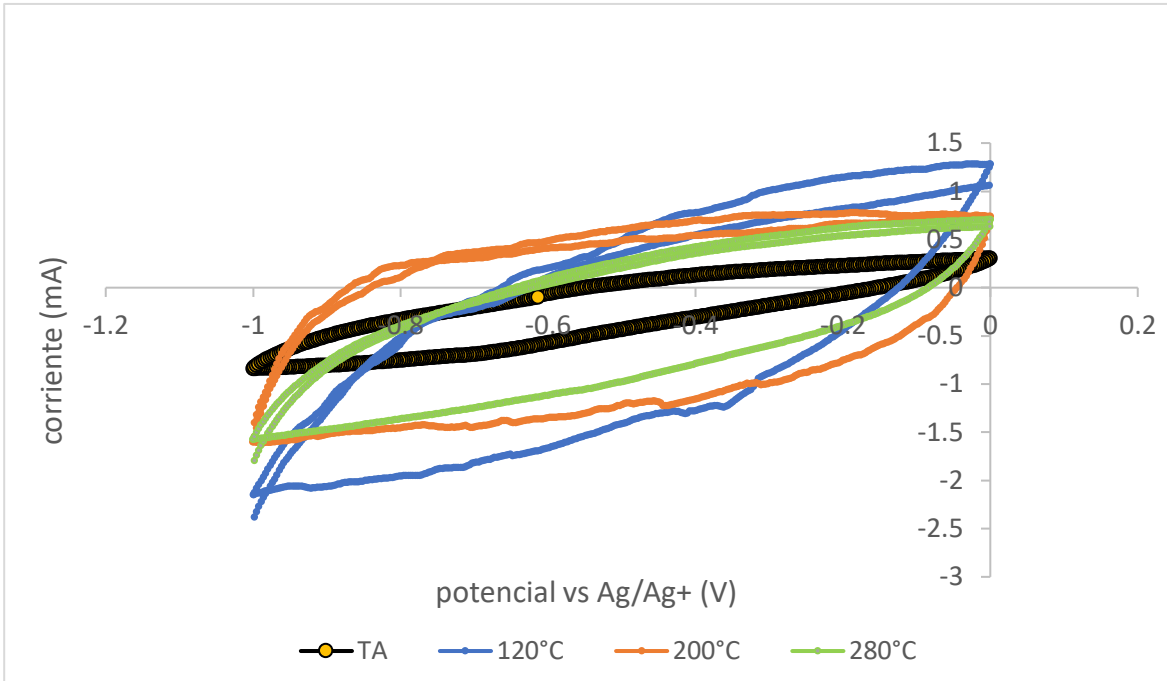


Figura 3.4 Voltamperometría cíclica para un 10% de agente conductor con un potencial de 0 a -1 V y una velocidad de barrido de 10 mv/s a TA, 120, 200 y 280°C.

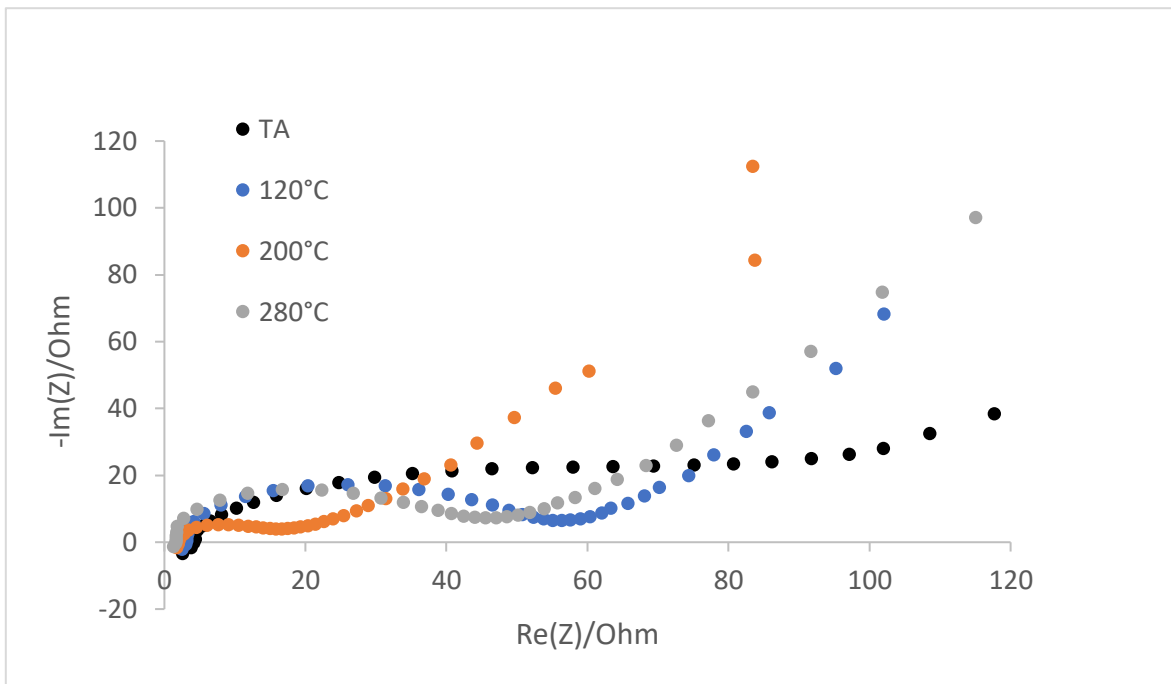


Figura 3.5 Curva de Nyquist para un 10% de agente conductor con un potencial de 0 a -1 V y una velocidad de barrido de 10 mv/s a TA, 120, 200 y 280°C.

3.2.1.3 Aportación de un 15 % de Carbón Vulcan

En las figura 3.7 se presentan los voltamperograma cuando se tiene un 15% de Carbón Vulcan en el electrodo a diferentes temperaturas de recocido, pero aquí la figura formada por la curva a 120°C toma más la forma de un sistema capacitivo sin embargo los resultados obtenidos al hacer el cálculo para la capacitancia nos arroja un resultado más favorable para una temperatura de 200°C y en la figura 3.7 se puede observar el diagrama de Nyquist que nos muestra igualmente una disminución a altas temperaturas en la amplitud de los semicírculos correspondiente a la transferencia de carga.

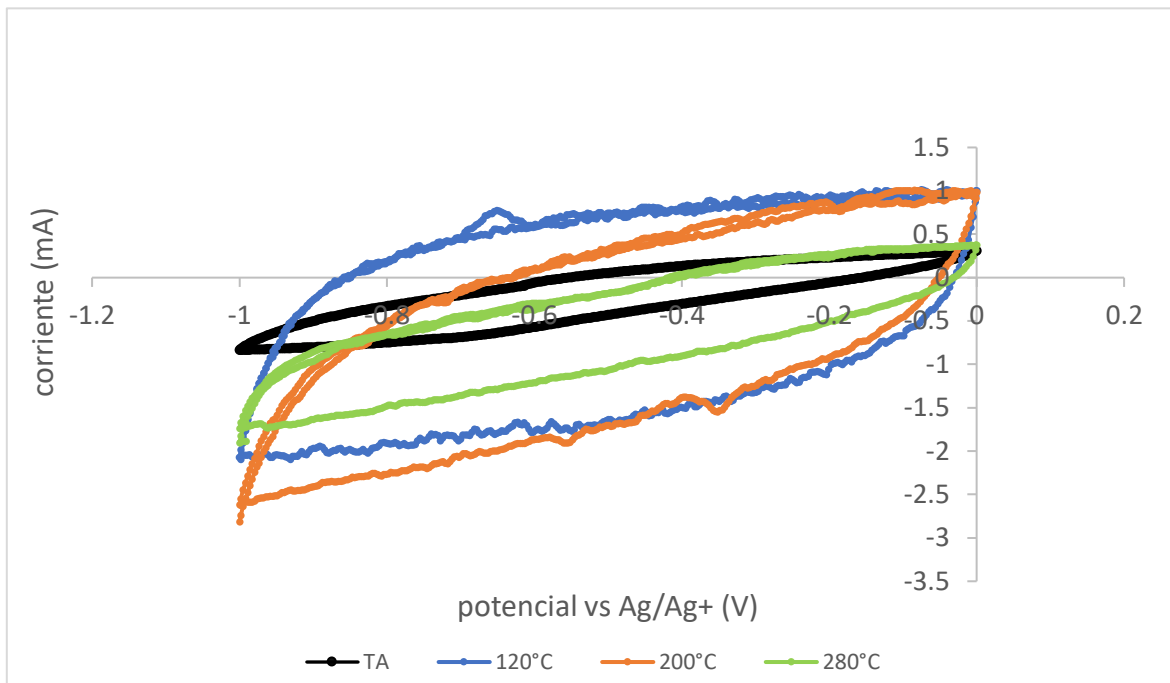


Figura 3.6 Voltamperometría cíclica para un 15% de agente conductor con un potencial de 0 a -1 V y una velocidad de barrido de 10 mv/s a TA, 120, 200 y 280°C.

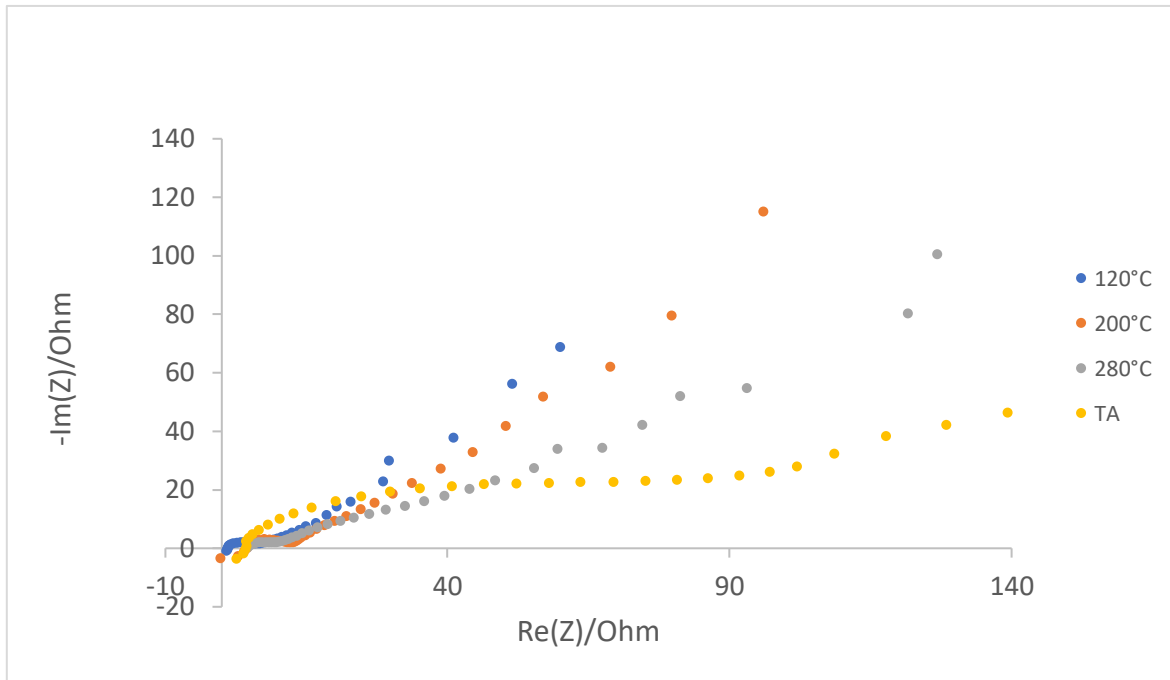


Figura 3.7 Curva de Nyquist para un 10% de agente conductor con un potencial de 0 a -1 V y una velocidad de barrido de 10 mv/s a TA, 120, 200 y 280°C.

3.2.1.4 Análisis de las aportaciones del Carbón Vulcan a diferentes porcentajes y temperaturas

La figura 3.8 muestra el voltamperograma donde se ponen en comparación las tres cantidades de agente conductor 5, 10 y 15 % con respecto al material activo, en este caso el Carbón Activado con un tratamiento térmico a 200°C. Se observa un aumento de la capacitancia al aumentar la cantidad de Carbón Vulcan contenida en la mezcla manteniendo la temperatura constante, sin embargo, el aumento excesivo de agente conductor puede provocar un desprendimiento del material de electrodo del sustrato, generando resistencias muy altas al paso de corriente. Basándose en la tabla 3.1 nos es posible observar que los valores de capacitancia obtenidos para estas esta temperatura son los mayores en cuanto a las tres cantidades de Carbón Vulcan, lo que nos permite escoger la temperatura de 200 °C como nuestro objetivo en el tratamiento térmico previo a las pruebas preliminares del supercapacitor híbrido CA-PEDOT.

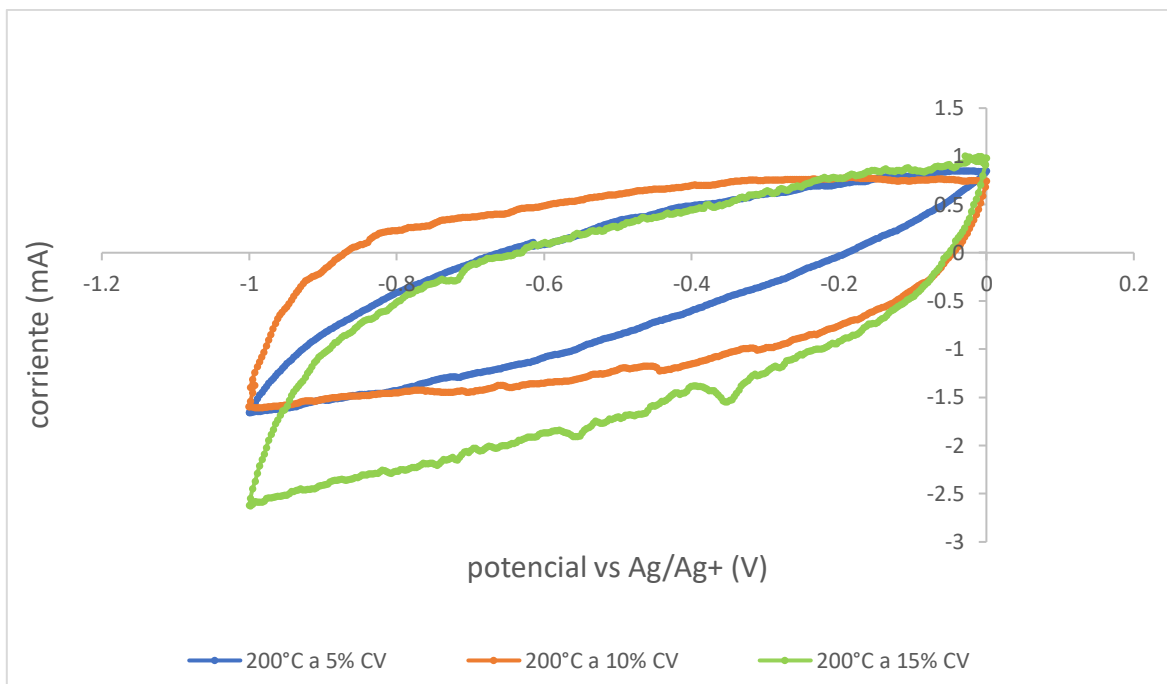


Figura 3.8 Voltamperometría cíclica para un 5, 10 y 15% de agente conductor con un potencial de 0 a -1 V y una velocidad de barrido de 10 mv/s 200°C

Tabla 3.1 Valores de capacitancia en función de la temperatura y de la cantidad de agente conductor contenido en el electrodo.

TEMPERATURA	CAPACITANCIA ($\frac{mF}{cm^2}$)		
	5% PVDF-HFP	10% PVDF-HFP	15% PVDF-HFP
25	87.26	119.84	102.81
120	120.83	182.94	153.83
200	142.95	220.36	205.67
280	118.61	137.75	71.75

La figura 3.9 muestra la impedancia de Nyquist para el mismo sistema, aquí lo que podemos observar cómo se vio en la figura 3.1, es la característica forma de un sistema capacitivo en donde el proceso de carga es más lento lo que le da tiempo al sistema de cargarse más y tener menos problema a la transferencia de cargas.

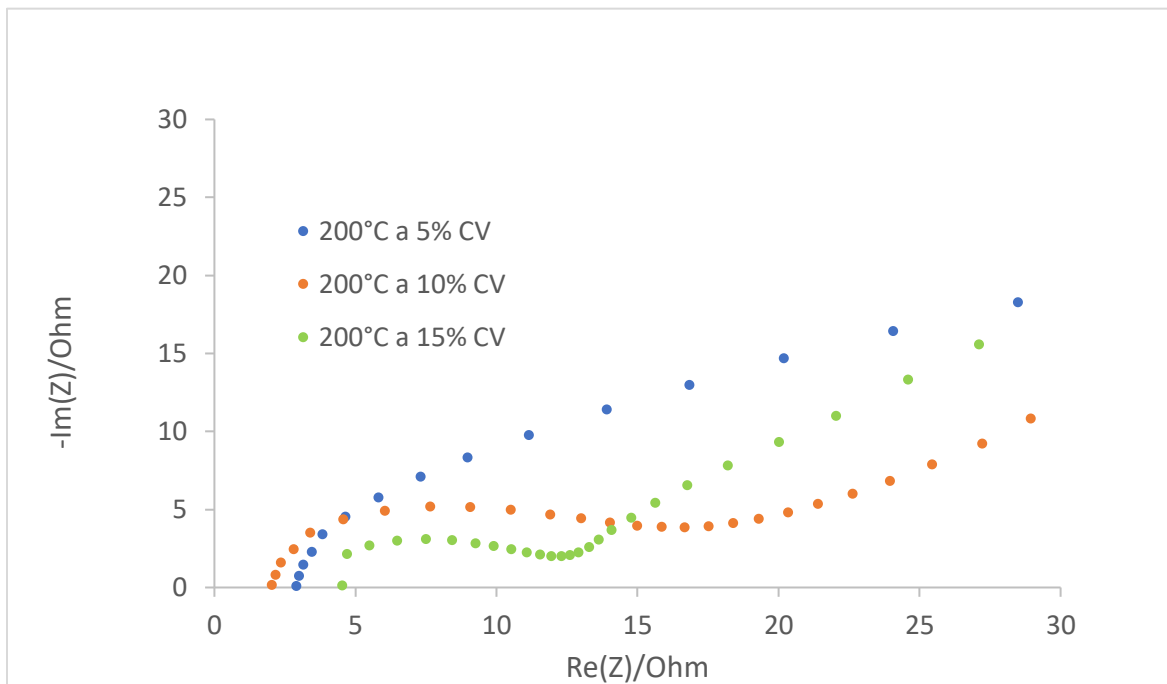


Figura 3.9 Curva de Nyquist para un 5, 10 y 15% de agente conductor con un potencial de 0 a -1 V y una velocidad de barrido de 10 mv/s 200°C

3.2.1.5 Ajuste matemático del circuito equivalente para la contribución del Carbón Vulcan

La figura 3.10 corresponde al circuito equivalente que ajusta para el electrodo de Carbón Activado, se destacan los principales efectos de las resistencias como lo que aparecen a altas frecuencias que se deben principalmente a la resistencia del electrolito, o el semicírculo debido a la resistencia a la transferencia de carga del electrodo, también tenemos la parte final que es una línea vertical debida a las resistencias a la difusión de los iones dentro del material de electrodo [4][5].

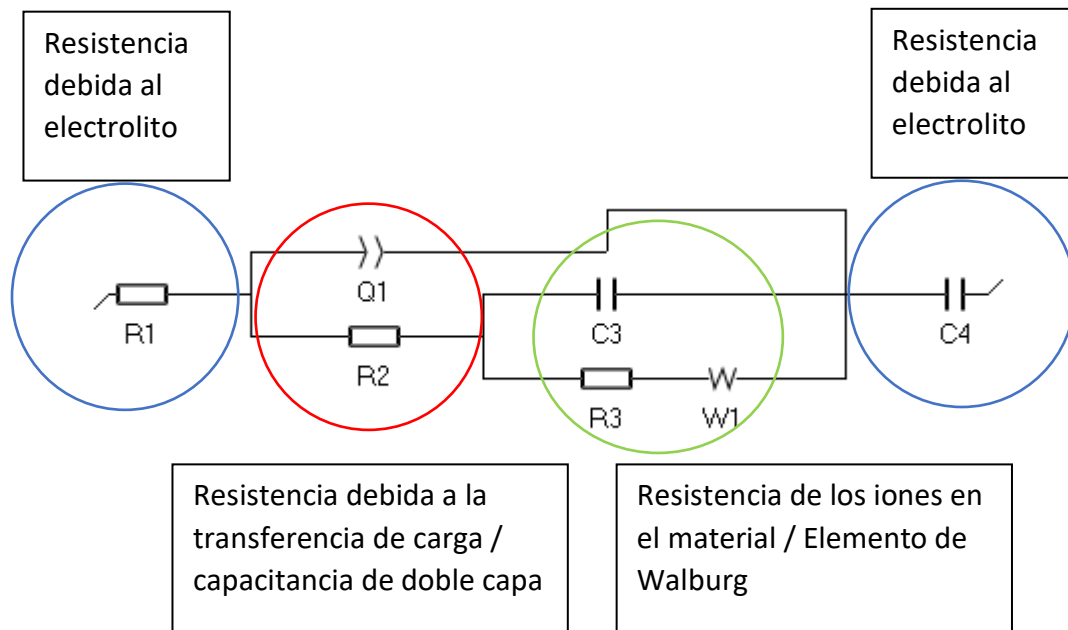


Figura 3.10 Esquema del circuito equivalente del electrodo de Carbón Activado

Como se muestra en la figura 3.11 correspondiente al ajuste del circuito equivalente para la contribución a la capacitancia del agente conductor o Carbón Vulcan podemos observar que la resistencia debida al electrolito es más baja a 10% de Carbón Vulcan sin embargo este valor es un solo un poco más alto debido a la resistencia en la doble capa en este porcentaje de 10% que a 5 y 15%. También podemos ver que la resistencia del elemento de Walburg va disminuyendo conforme se aumenta la temperatura y esta resistencia es debida a los iones dentro del material lo cual nos puede indicar que conforme la temperatura aumenta, dichos iones tienen la facilidad de adentrarse en el cuerpo del material o en este caso dentro de los poros del carbón lo cual puede indicarnos que efectivamente estamos logrando que se generen la mayor cantidad de mesoporos en la estructura del del material carbonoso.

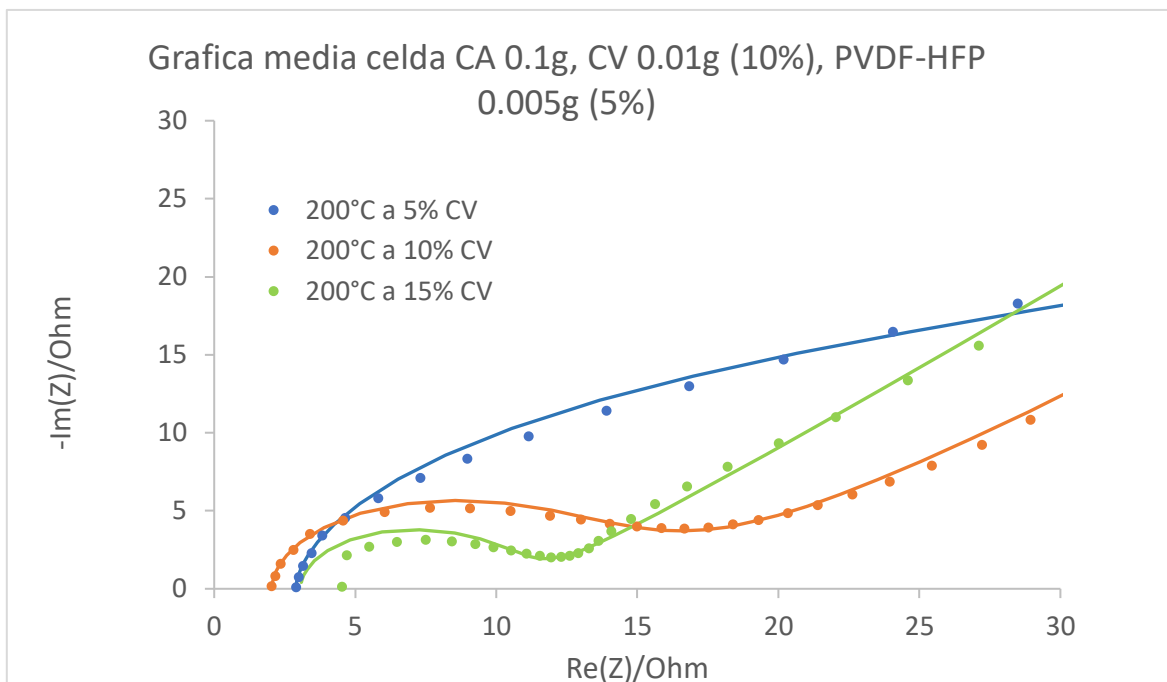


Figura 3.11 Curva de Nyquist para un 5, 10 y 15% de agente conductor con un potencial de 0 a -1 V y una velocidad de barrido de 10 mv/s 200°C

Tabla 3.2 Valores de circuito equivalente de electrodos de carbón activado a diferente concentración de electrolito

Circuito equivalente: $R1+Q1/(R2+C3/(R3+W1)) +C4$

	5% CV	10% CV	15% CV
R1 (Ω)	2.514	1.504	2.635
Q1 ($F \cdot s^{(a-1)}$)	1.99e-3	8.994e-3	0.459 6e-3
a1 (F)	0.328 6	0.173	0.346 3
R2 (Ω)	0.442 3	0.591 2	0.447
C3 (F)	2.078e-6	2.198e-6	1.856e-6
R3 (Ω)	265.1	27.82	8.496
s3($\Omega/s^{1/2}$)	52.95	125.7	72.56
C4 (F)	0.030 23	0.022 47	0.100 6

La figura 3.12 nos permite observar claramente como un aumento en la temperatura en el tratamiento de nuestro electrodo de Carbón Activado conlleva también un aumento en la capacitancia del electrodo, sin embargo, observamos que hay un punto por encima de los 200°C en el cual la capacitancia disminuye lo que potencialmente demuestra que se esté llegando a un punto en el cual el polímero aglutinante atraviesa el punto de transición vítrea lo que generara que este se comporte más como un aislante.

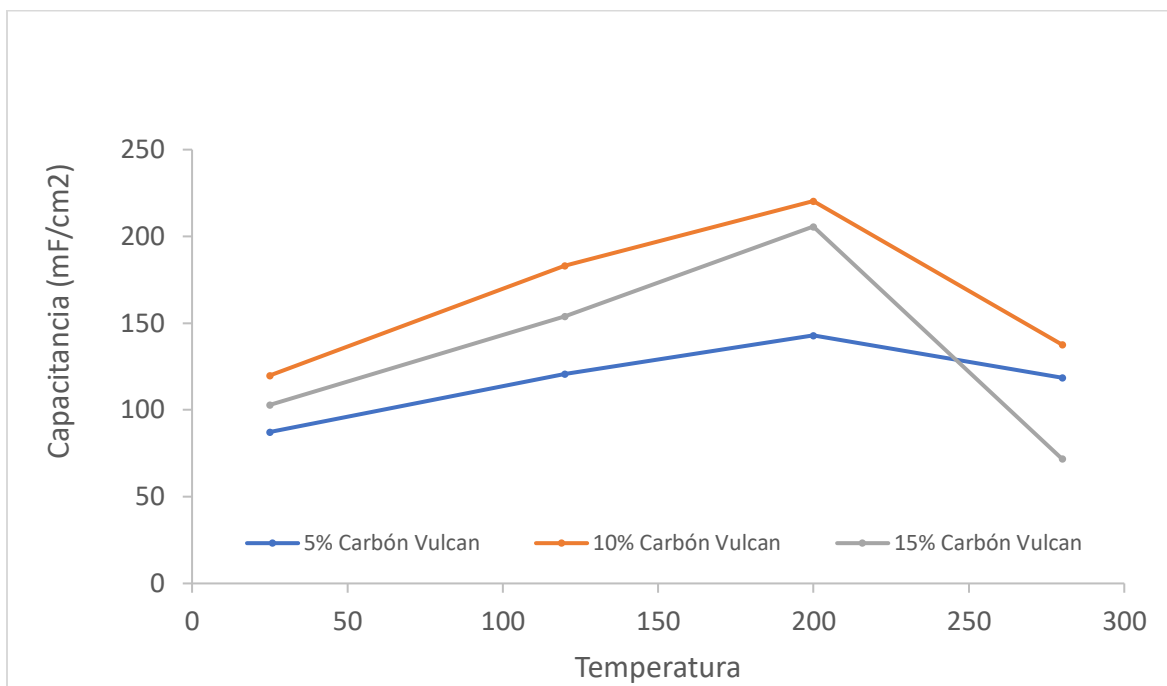


Figura 3.12 Grafico de capacitancia vs temperatura a diferentes porcentajes de Carbón Vulcan

3.3 Conclusiones parciales

Se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica las cuales muestran un aumento en la amplitud de las curvas y del área dentro de estas, lo que indica el aumento a la transferencia de carga. Por otro lado, las pruebas de EIS y los respectivos ajustes

al circuito equivalente que describen estos experimentos, nos revelan la disminución de la resistencia a la transferencia de cargas. Por lo tanto, estas pruebas muestran una tendencia en el aumento de la capacitancia conforme aumenta la temperatura, llegando a un punto máximo de capacitancia en 200°C.

Un 10% de Carbón Vulcan permitió la máxima capacitancia de 220.36 mF/cm². El tratamiento térmico atmosférico a 200°C logra obtener capacitancias de 142.95, 220.36 y 205.67 mF/cm² para 5, 10 y 15 % de Carbón Vulcan como agente conductor. Por lo tanto, se logró aumentar la transferencia electrónica es decir la cantidad de iones que pueden ser atraídos por el sistema, esto debido a la presencia del agente conductor.

3.4 Referencias capítulo III

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] B-A Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn and L. Pilon "Physical interpretations of nyquist plots for EDLC electrodes and devices," *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, pp 194-206
- [4] 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.
- [5] 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.

CAPÍTULO 4

PREPARACION DE ELECTRODOS HIBRIDOS DE CA-PEDOT

CAPÍTULO 4 PREPARACION DE ELECTRODOS HIBRIDOS DE CA-PEDOT

En el presente capítulo se da a conocer el estudio de los electrodos de Carbón Activado optimizados en el capítulo 3 y aplicados a un supercapacitor híbrido de CA-PEDOT, el cual consiste como se vio en el capítulo 1, en un electrodo negativo o cátodo en CA y un electrodo positivo o ánodo en polímero conductor (PEDOT). Los electrodos de carbono fueron fabricados y caracterizados de acuerdo con la metodología de los capítulos previos, para comprobar su estabilidad dentro de las condiciones del electrolito, de la ventana de potencial, y procurar que la mezcla carbonosa tenga la mayor adherencia posible sobre la superficie del aluminio, evitando la disminución de la capacitancia por el efecto aislante del polímero aglutinante.

4.1 METODOLOGÍA

Las pruebas realizadas fueron voltamperometrias cíclicas, espectroscopia de impedancia y pruebas de carga descarga del supercapacitor, utilizando un sistema de celda tipo swagelok a 2 electrodos o conocido como celda completa, ya que este tipo de sistema permite caracterizar únicamente los 2 electrodos empleados siendo este el electrodo de trabajo y el contraelectrodo [1]. La solución con la que se realizaron las pruebas se preparó con acetonitrilo (ACN), como solvente, y utilizando como electrolito soporte 0.3M de la sal tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF). Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de pseudoreferencia de Ag/Ag⁺. Los voltamperogramas se llevaron a cabo a 10 y 20 mv/s con una ventana de potencial de 0 a -1V.

4.1.1 Armado de celda completa

La prueba a media celda nos permite conocer la ventana de potencial a la que trabajará nuestro supercapacitor híbrido, formado en el lado negativo o cátodo por el electrodo de carbón, en el lado positivo o ánodo estará formado por nuestro electrodo de PEDOT, la diferencia con la celda completa es que aquí se retira el electrodo referencia, para este caso solamente se trabajara en potencial positivo, arrojando una voltametría cíclica que es la combinación tanto del electrodo negativo como positivo.

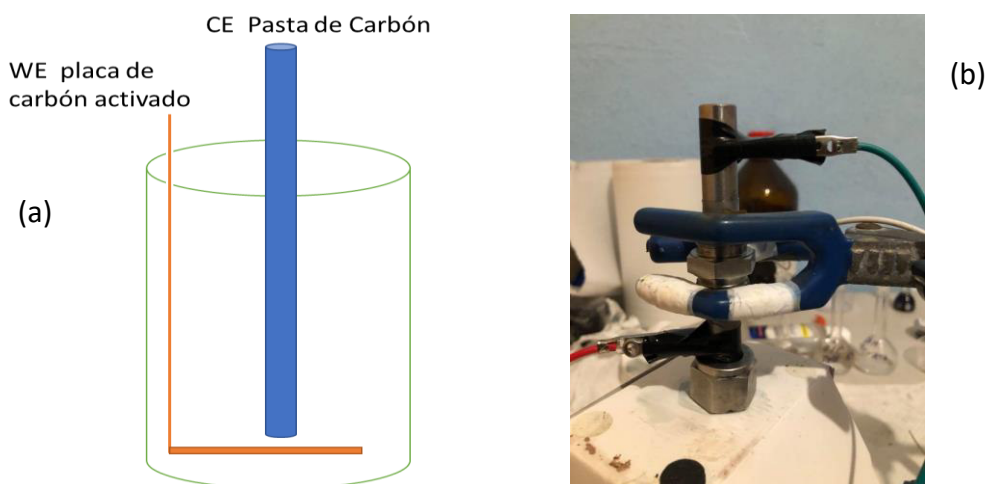


Figura 4.1 a) Esquema de media celda para la caracterización electroquímica del supercapacitor híbrido b) Armado de celda de caracterización

4.1.2 Características del electrodo de PEDOT

Se llevo a cabo la electropolimerización de PEDOT electropolimerizado en una solución de acetonitrilo (ACN), con tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF) 0.1M, EDOT 30mM y ácido metanosulfónico 0.1M (MSA). La polimerización se realizó a un potencial estacionario de 1.5V vs Ag/Ag⁺ durante 10 ciclos en el potenciostato BIOLOGIC.

4.2 RESULTADOS

4.2.1 Electropolimerización de PEDOT

La figura 4.2 presenta el voltamperograma de la electropolimerización del EDOT, donde la corriente va aumentando y eso significa que se está formando el polímero y se presenta el loop de nucleación (círculo rojo) a un potencial aproximado de 1.1V que se genera al sobreponerse una capa sobre otra de monómeros de EDOT.

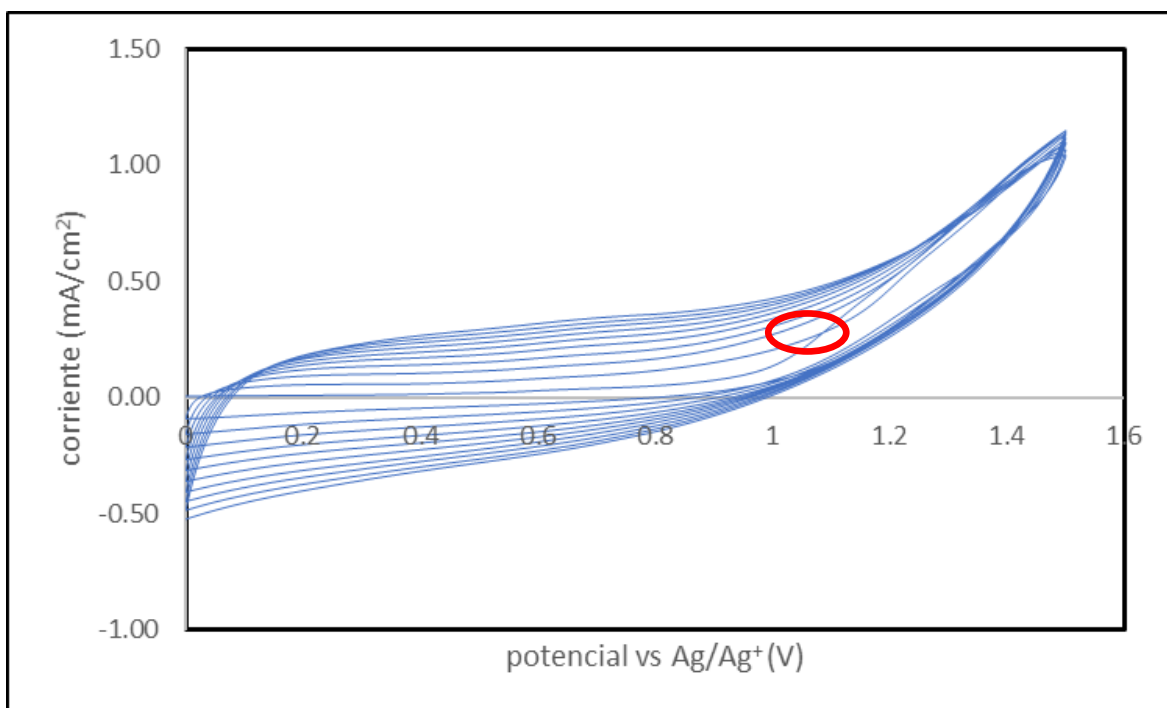


Figura 4.2 Voltamperograma de la electropolimerización de PEDOT

4.2.2 Caracterización celda completa CA-PEDOT (a dos electrodos)

LA figura 4.3 nos permite observar el comportamiento del sistema híbrido CA-PEDOT en donde se utilizaron velocidades de barrido de 10, 20, 50 y 100 mv/s para medir la capacitancia de la celda. Se observa una resistencia durante la carga del sistema, lo que le da la forma un poco diferente al rectángulo esperado de un

supercapacitor puramente capacitivo. Sin embargo, el resultado es prometedor con la finalidad de la optimización del cátodo con futuras pruebas. Los barridos de ida y regreso en el proceso de carga y descarga parece tener buena reversibilidad la celda, ya que se observa que es prácticamente simétrica en corrientes tanto positivas como negativas. Se calculó el valor de la capacitancia, cuyo valor fue de 19.94 mF/cm²

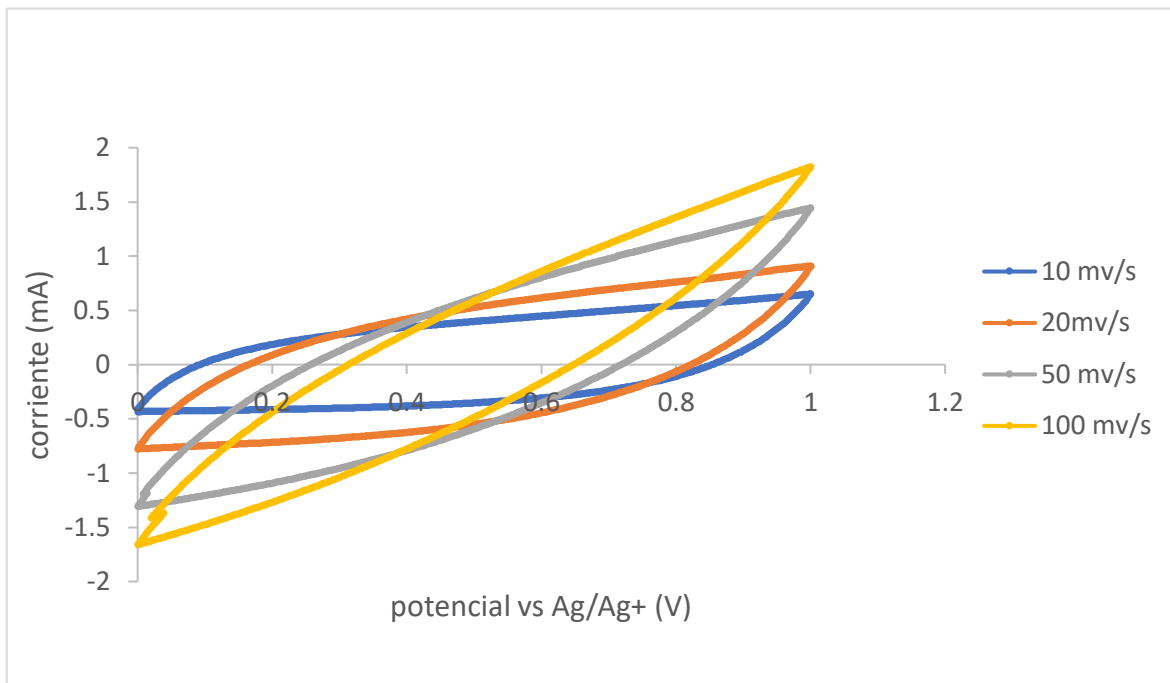


Figura 4.3 Voltamperograma de celda completa CA-PEDOT tipo swagelok de 0 a 1 V y una velocidad de barrido de 10, 20, 50 y 100 mv/s.

A diferencia de los diagramas de Nyquist obtenidos en las figuras descritas en el capítulo 2 y 3 los cuales solo corresponden a sistemas de electrodos de carbón a media celda, en el diagrama presentado en la figura 4.4 se hace una impedancia (EIS) a un sistema a dos electrodos, y podemos observar que la curva presenta más resistencia ya que los valores a los cuales se desplaza sobre los ejes x e y son considerablemente más altos [2][3]. Se realiza un ajuste con el circuito equivalente

que más se acopla a estos sistemas para analizar qué es lo que está haciendo que dicha resistencia se incremente.

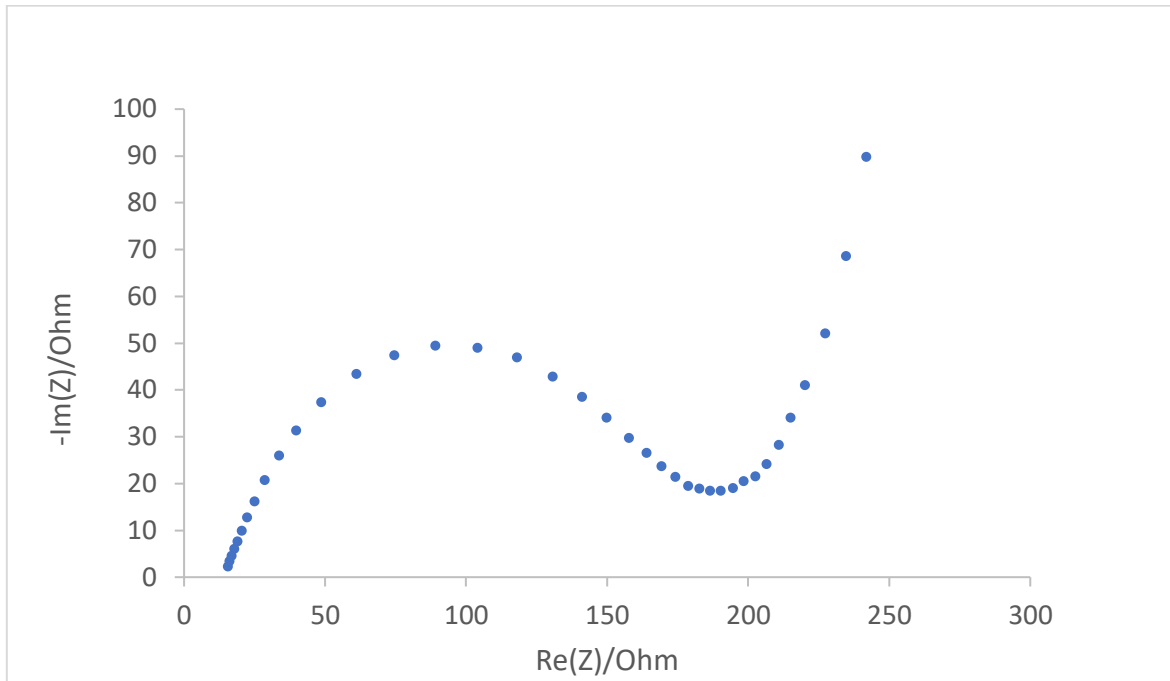


Figura 4.4 Diagrama de Nyquist de celda completa CA-PEDOT tipo swagelok.

Al igual que en el capítulo 3 el circuito equivalente es el mismo que nos permite obtener un ajuste matemático para este supercapacitor híbrido. Por otro lado dados los valores obtenidos en la tabla 4.1 nos permiten observar que la resistencia más notable se encuentra en el valor de R_3 debida a la transferencia de iones dentro del material y al efecto del elemento de Warburg donde se llega a una resistencia total de 170 Ohm. En la resistencia R_1 observamos además un pequeño aumento en el valor probablemente debido a que por la configuración del armado de la celda swagelok se utiliza una cantidad mínima de electrolito [4][5].

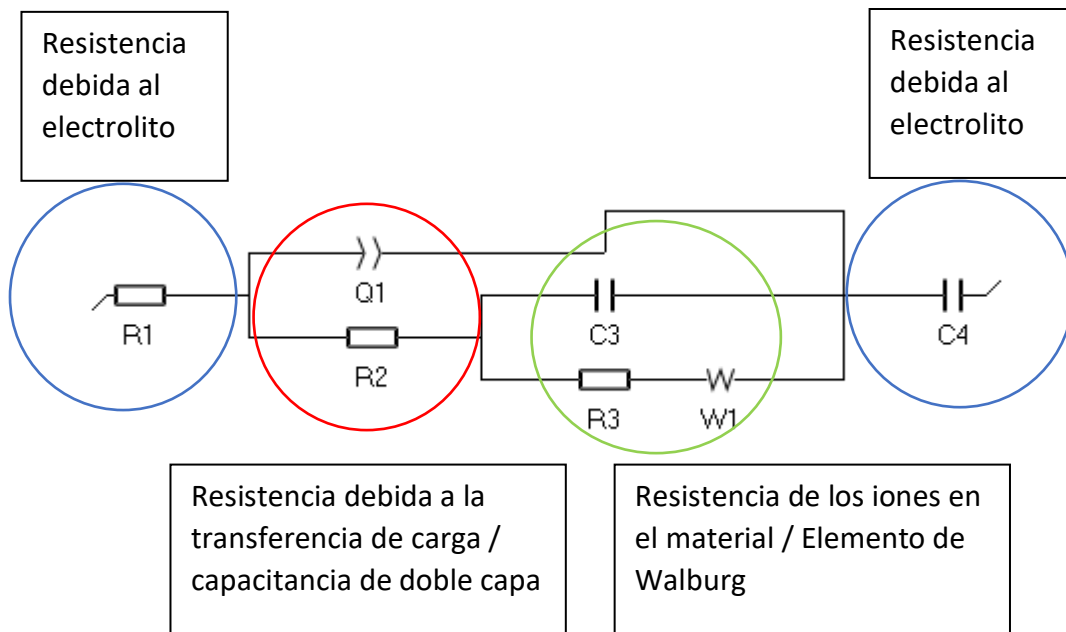


Figura 4.5 Esquema del circuito equivalente del electrodo de Carbón Activado

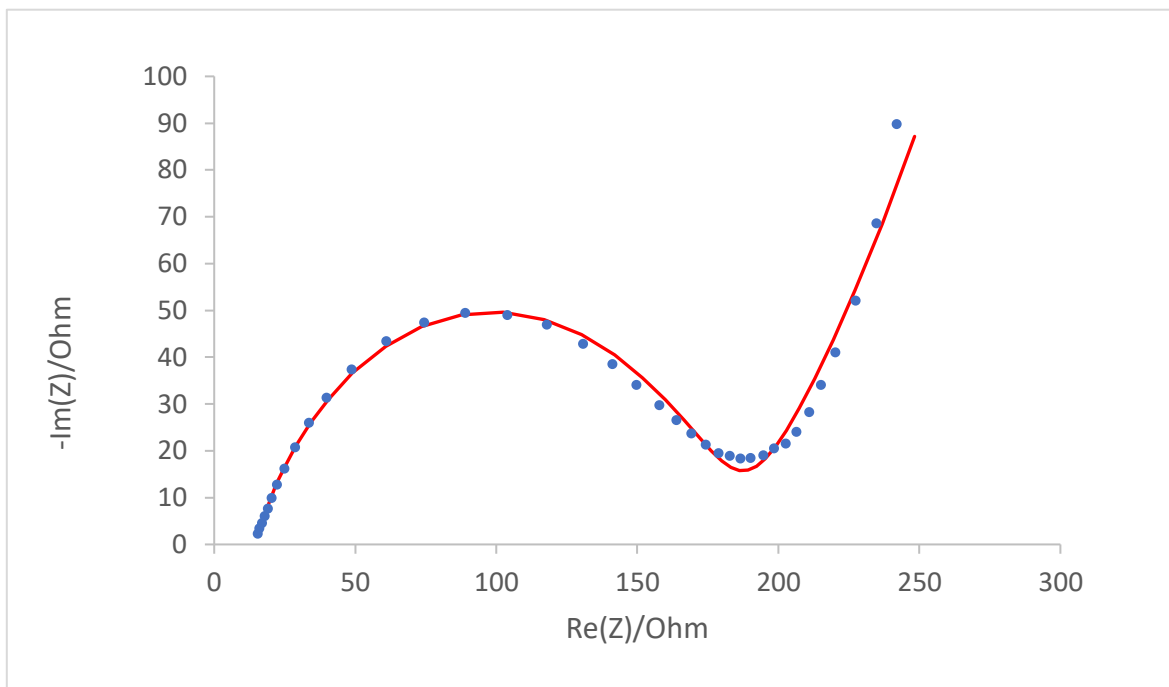


Figura 4.6 Diagrama de Nyquist con ajuste de celda completa CA-PEDOT tipo swagelok,

Tabla 4.1 Valores de circuito equivalente de electrodos de carbón activado a diferente concentración de electrolito

Circuito equivalente: $R1+Q1/(R2+C3/(R3+W1)) +C4$	
R1 (Ω)	15.2
Q1 ($F*s^{(a-1)}$)	30.13 e-6
a1 (F)	0.6299
R2 (Ω)	0.04676
C3 (F)	0.1668 e-6
R3 (Ω)	170.5
s3($\Omega/s^{1/2}$)	50.51
C4 (F)	0.069

4.2.3 Ciclos de carga-descarga del sistema CA-PEDOT

Cada ciclo de carga y descarga (Figura 4.7) se efectuó a tres corrientes diferentes 1, 2 y 3 mA como corrientes de carga y descarga con límites de voltaje entre 0 y 1 V. El comportamiento observado a 1 mA es un incremento poco lineal de V vs t en el proceso de carga lo cual significa que el proceso se ve limitado por la captación de cargas, además de presenta una caída significativa de potencial, debido al proceso de auto descarga lo que es debido a que el material por si 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 auto descarga sea lo más pequeño posible.

Las tensiones altas de carga y descarga indican que el voltaje decae con rapidez 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 auto descarga, lo que significa que la celda no queda cargada al 100 si no que instantáneamente pierde parte de esa carga que había adquirido. 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.

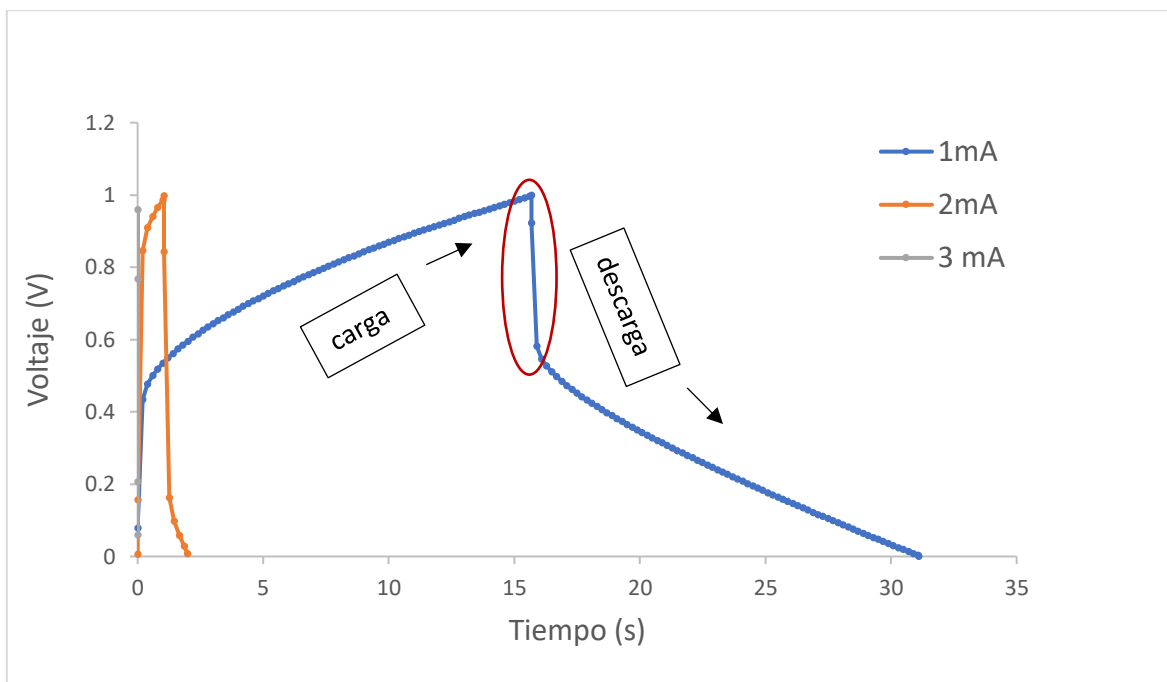


Figura 4.7 ciclos de carga-descarga CA-PEDOT

En los test de 1mA (Figura 4.8 a) los electrodos en general exhiben un comportamiento mayor de auto descarga muy probablemente debido a que el sistema cuenta con tiempo suficiente para introducir cargas dentro del material de carbón. Para las figuras 4.8 b y c el aumento rápido en el voltaje implica que el sistema está usando más energía en realizar los procesos de carga para vencer la resistencia, por lo que muy poca parte de la energía se va hacia el almacenamiento del sistema.

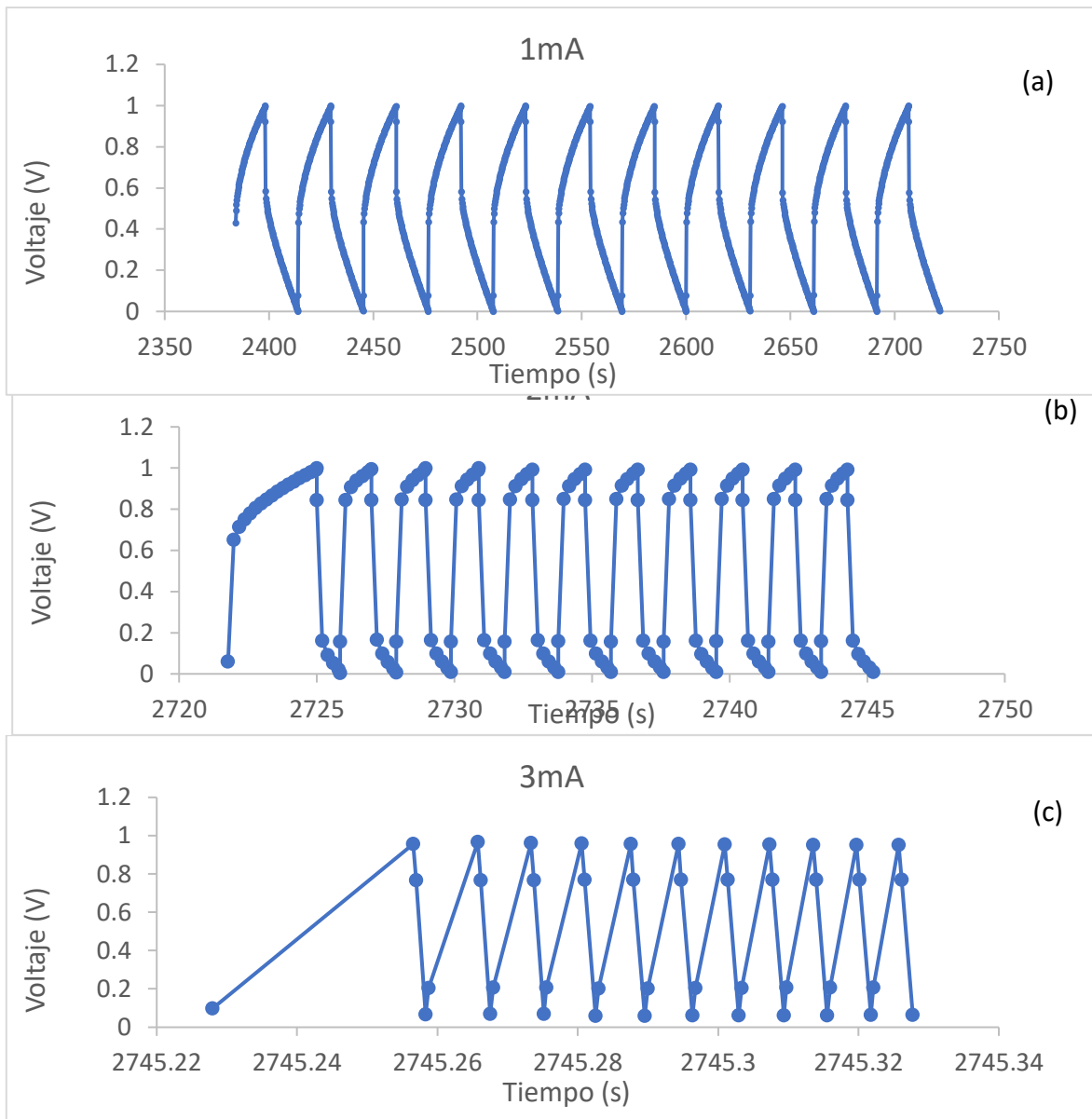


Figura 4.8 ciclos de carga-descarga a) 1mA, b) 2mA y c) 3mA

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 de este. 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 el auto descarga y la disparidad de la carga y descarga. En la Figura 4.9 se observa que el electrodo de 1mA tiene una eficiencia de casi 100% durante los 10 ciclos, mientras los electrodos a 2 y 3mA van disminuyendo la eficiencia, a su vez se observa una corriente límite de 3mA, por lo que trabajar a corrientes superiores generara la degradación del material lo que hará que su eficiencia baje.

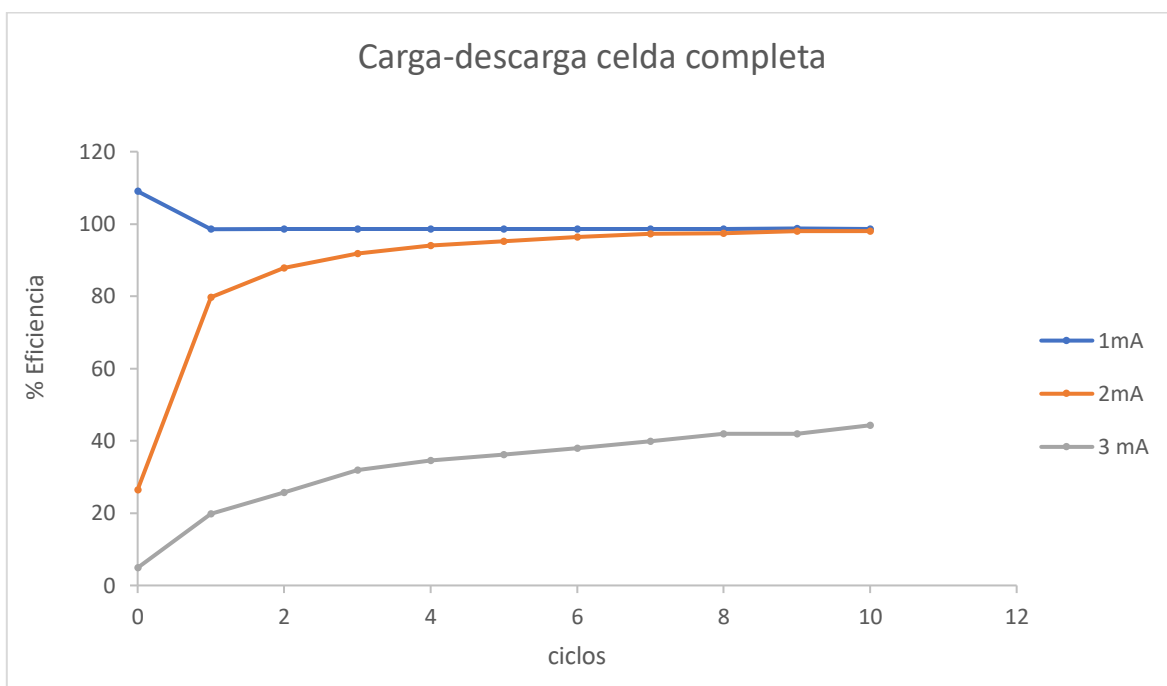


Figura 4.9 Eficiencia de los electrodos de PEDOT-NFCNT a lo largo de 10 ciclos de carga y descarga.

4.3 Conclusiones parciales

En este capítulo pudimos obtener el híbrido entre un electrodo que funciona como un sistema de doble capa eléctrica y otro con un funcionamiento pseudocapacitivo como lo es el electrodo de PEDOT, las pruebas realizadas nos permitieron obtener un valor de capacitancia de 19.94 mF/cm², sin embargo, esta capacitancia podría

tener un valor más alto ya que los resultados que arrojan los espectros de impedancia nos muestran que dicho valor se vio fuertemente afectado por el electrolito el cual se usó en menor cantidad que el empleado en las pruebas a media celda para el electrodo de Carbón Activado.

4.4 Referencias capítulo IV

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] B-A Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn and L. Pilon "Physical interpretations of nyquist plots for EDLC electrodes and devices," *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, pp 194-206
- [4] 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.
- [5] 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.

Conclusiones generales

En este trabajo se prepararon supercapacitores de electrodo CA con polimérico de PEDOT y fueron caracterizados electroquímicamente. Se experimentó con diferentes condiciones para los electrodos de CA, de tal manera que se obtuviera la máxima capacitancia del material. Las condiciones ideales para la cual se encontró la mezcla perfecta o la que más capacitancia nos entrega es trabajando a una ventana de potencial de trabajo por parte del electrolito de -0.5 V a 1V incluso sigue siendo estable hasta los 2.5 V, por otro lado, se decidió trabajar con el electrolito

0.3M porque a pesar de que la resistencia del electrolito disminuye al aumentar la concentración, las resistencias de doble capa y a la transferencia iónica son mayores a altas concentraciones. El aglutinante que mostro tener una mejoría en la capacidad de adherir el material carbonoso a la superficie del sustrato y por consecuencia un aumento en la capacitancia del sistema fue el PVDF-HFP. Dentro de las pruebas con tratamiento térmico se pudo obtener que un 10% de Carbón Vulcan permitió la máxima capacitancia de 220.36 mF/cm² para un 10 % de Carbón Vulcan como agente conductor. Por lo tanto, se logró aumentar la transferencia electrónica es decir la cantidad de iones que pueden ser atraídos por el sistema, esto debido a la presencia del agente conductor. Los resultados del supercapacitor híbrido entre un electrodo que funciona como un sistema de doble capa eléctrica y otro con un funcionamiento pseudocapacitivo como lo es el electrodo de PEDOT, nos permite obtener un valor de capacitancia de 19.94 mF/cm², sin embargo, esta capacitancia podría tener un valor más alto ya que los resultados que arrojan los espectros de impedancia nos muestran que dicho valor se vio fuertemente afectado por el electrolito el cual se usó en menor cantidad que el empleado en las pruebas a media celda para el electrodo de Carbón Activado.

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. También se podrían considerar la funcionalización química del electrodo de carbono, recordando que la premisa es generar el mayor número de mesoporos en la estructura.