

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS A BASE DE POLÍMEROS CONDUCTORES (PEDOT) Y PEROVSKITAS PARA APLICACIONES DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

López Calzonci, D., Gaona Soto, C., Barrientos Leal, W., Ruiz Rocha, J., Lara Gámez, J., Gutiérrez Granados, S.¹

¹División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Universidad de Guanajuato. Guanajuato, México
gutigs@ugto.mx ¹

Resumen

Los óxidos de perovskita son electrodos muy prometedores para almacenamiento de energía de tipo de intercalación de iones de oxígeno debido a su alta concentración de vacantes de oxígeno, tasa de difusión de oxígeno y densidad de derivación. Basado en el mecanismo de intercalación de aniones, la capacitancia es aportada por las reacciones redox superficiales y la intercalación de iones de oxígeno en los materiales a granel. En este trabajo se prepararon posibles supercapacitores de electrodo polimérico de PEDOT con diferentes cantidades de perovskitas (LSMO, LCMO, LMO) y fueron caracterizados electroquímicamente por medio de la técnica de voltamperometría cíclica. Se logró una capacitancia máxima de 97.36 F g^{-1} a un porcentaje de 30% respecto al peso del EDOT. Además, por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) se pudo observar la morfología tipo esponja de los electrodos PEDOT-LSMO. Por espectroscopía Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se observaron las señales de la peroskitas (Lantano y estroncio). Esto confirmo que la LSMO efectivamente se incorporó al seno del polímero. Con base de lo anterior, se puede pensar que la perovskita LSMO (Manganita de Estroncio y Lantano) puede ser un buen material para el almacenamiento de energía.

Palabras clave: perovskita, PEDOT, supercapacitor.

Introducción

En años recientes, el agotamiento gradual de las fuentes de energía fósil tradicional y la demanda de del desarrollo de dispositivos sostenibles y altamente efectivos para la conversión y almacenamiento de energía se ha vuelto cada vez más importante.

Los supercapacitores (Figura 1), conocidos también conocidos como condensadores electroquímicos, son uno de los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica más atractivos debido a sus densidades de potencia y energía relativamente altas, ciclo de vida prolongado y respeto al medio ambiente, que también llenan la brecha entre las baterías y los dispositivos convencionales [1]. Por lo que, los supercapacitores se están empleando ampliamente en una variedad de aplicaciones, incluida la electrónica de consumo, electrónica médica, aplicaciones militares, sistemas de respaldo de memoria y vehículos eléctricos híbridos [2].

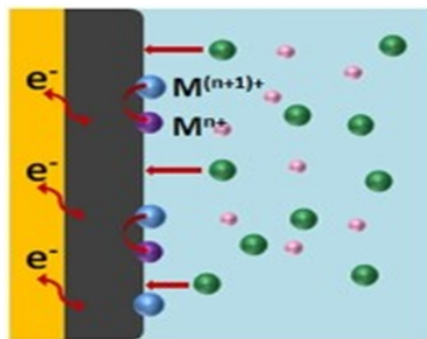


Figura 1. Principio de un supercapacitor a base de reacciones redox en la superficie del electrodo.

Según los mecanismos de almacenamiento de carga, los supercapacitores se pueden clasificar en capacitores eléctricos de doble capa (EDLC) y pseudocapacitores. Los EDLC almacenan energía por separación de carga iónica en la interfase electrodo/electrolito, y, por otro lado, los pseudocapacitores son dispositivos capaces de realizar un almacenamiento de energía rápido mediante reacciones redox faradaicas rápidas y reversibles, que ocurren en la superficie o cerca de la superficie de las sustancias electroactivas (figura 1) [1].

Existen varios materiales que se han utilizado para este tipo de dispositivos que almacenan energía tales como óxidos metálicos como las perovskitas [3] y polímeros conductores como el PEDOT [4]. El valor de la capacitancia de estos materiales indica su capacidad de almacenar energía [1].

Las perovskitas (figura 2) son óxidos con estructuras cristalinas cúbicas con fórmula ABO_3 , donde los sitios A son ocupados por tierras raras o metales alcalinotérreos, mientras que los sitios B son ocupados por metales de transición. Este tipo de estructuras podrían mejorar las propiedades electroquímicas de un pseudocapacitor [5].

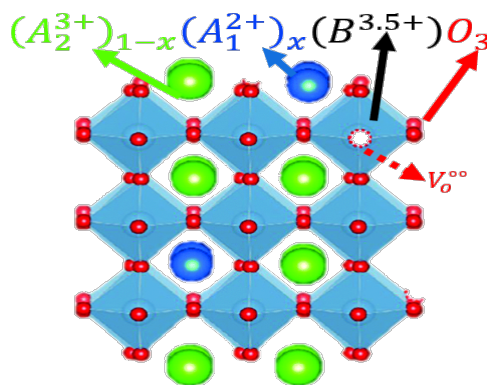


Figura 2. Estructura de las perovskitas

Por otro lado, los polímeros conductores (CP) se reconocen como una clase de materiales orgánicos con propiedades eléctricas y ópticas únicas similares a las de los metales y semiconductores inorgánicos. Los CP se pueden sintetizar utilizando enfoques simples, versátiles y rentables. Se pueden ensamblar fácilmente en estructuras supramoleculares con capacidades multifuncionales mediante procesos de electropolimerización simples.

Hay una gran cantidad de CP y sus clasificaciones se basan en sus tipos de carga eléctrica, como electrones π deslocalizados, nanomateriales conductores e iones, siendo los más comunes son el polipirrol, la polianilina y el politiofeno y sus derivados (figura 3) [6].

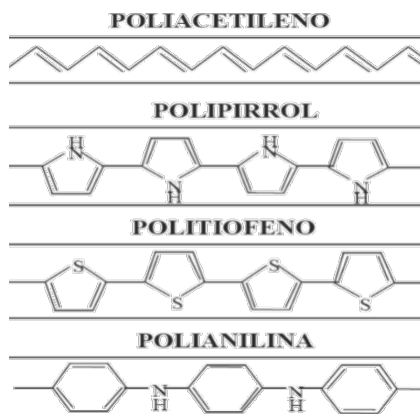


Figura 3. Estructura de los polímeros conductores más comunes.

El poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) (Figura 4), es un polímero conductor que ha sido ampliamente utilizado como material de electrodo para supercapacitores.

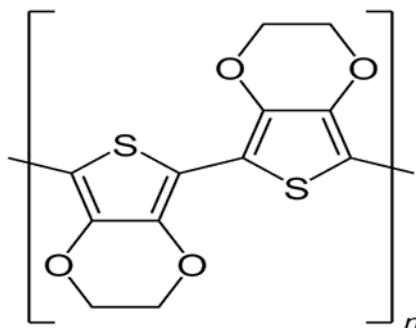


Figura 4. Estructura del poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT)

Dicho polímero tiene excelentes propiedades electrónicas y mecánicas, alta tasa de dopaje-desdopaje durante la carga-descarga y una buena estabilidad ambiental [7]. También, gracias a su conductividad, es reportado como material pseudocapacitor por sí solo, no obstante, debido a su naturaleza polimérica, se convierte en una opción como sustituyente a los materiales “binder” tradicionales, (no conductores), pudiendo mejorar la conductividad del material [8].

Sin embargo, como es bien sabido, debido al hinchamiento y contracción de los electrodos basados en PEDOT en los procesos continuos de carga-descarga (dopaje-desdopaje), la disminución del rendimiento de la capacidad y la mala estabilidad son los principales problemas que limitan su uso y aplicaciones en supercapacitores [5].

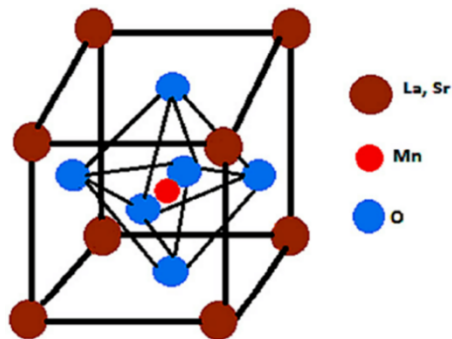


Figura 5.- Estructura de la manganita de estroncio y lantano

El objetivo de este trabajo es utilizar las perovskitas como un material electroactivo y el PEDOT como material binder-conductor eléctrico (aprovechando su proceso de dopado).

Metodología

Las perovskitas se prepararon por la técnica de combustión de ácido cítrico, posteriormente se caracterizaron mediante área específica, SEM, conductividad eléctrica y DRX.

La electropolimerización del EDOT se realiza por la técnica de voltamperometría cíclica en un intervalo de potencial de 0 a 1.4 Volts a una velocidad de barrido de potencial de 10 mV/s y 10 ciclos de potencial. Se utiliza una celda electroquímica de 3 electrodos (figura 6), en donde el electrodo de trabajo es una capa de aluminio con una capa de negro de carbono, una barra de grafito como contraelectrodo y un alambre de plata como electrodo de pseudoreferencia. El solvente fue el acetonitrilo anhidro (ACN) (10 mL) y tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF) 0.1 M como electrolito.

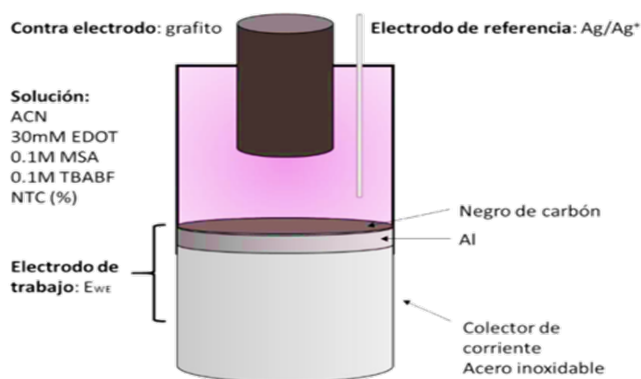


Figura 6. Esquema de la celda electroquímica

La electropolimerización se realizó en presencia de diferentes porcentajes de perovskita. El material obtenido se caracterizó por voltamperometría cíclica, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X (DRX) para conocer la morfología y composición del material y confirmar que la perovskita se incorporó al seno del PEDOT.

Finalmente, se realizaron curvas de carga y descarga del material PEDOT-LSMO para calcular los valores de capacitancia y conocer su ciclabilidad y su capacidad de almacenamiento de energía, para cada uno de los porcentajes de perovskitas estudiados.

Resultados

La Figura 7 muestra la electropolimerización de EDOT con 30% de perovskita LSMO por medio de voltamperometría cíclica en la capa de aluminio con negro de carbono. Durante el primer ciclo, se observa el pico anódico correspondiente a la electropolimerización del EDOT a 1.3 V. Durante ciclos sucesivos, se observa claramente el crecimiento constante de un pico anódico amplio de 0.1 a 0.4 V y se atribuye a la formación del estado oxidado del PEDOT depositado en el electrodo después de cada ciclo. La oxidación del polímero se produce a un potencial catódico de 1.4 V y su altura aumenta después de cada ciclo.

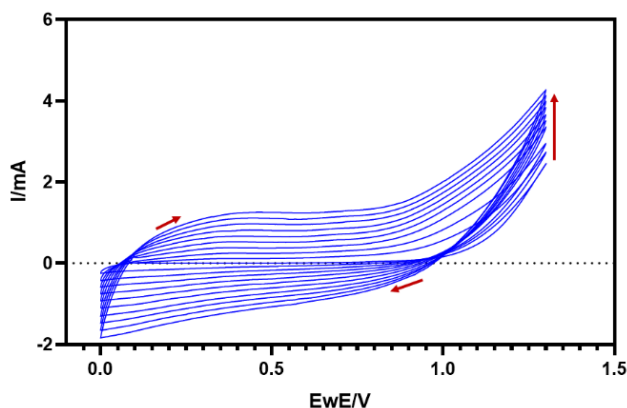


Figura 7. Voltamperograma de electropolimerización del electrodo PEDOT con 30 % de perovskita LMSO, ACN en 0.1M TBABF a v 100 mV/s.

El voltamperograma de electropolimerización de la perovskita LCMO dio una corriente máxima de 1.6 I/mA y la perovskita LMO dio el valor de 3.9 I/mA, ambas en el último ciclo. Por otro lado, la perovskita LSMO dio 4.3 I/mA en el último ciclo, siendo mayor el valor de corriente a las otras dos perovskitas.

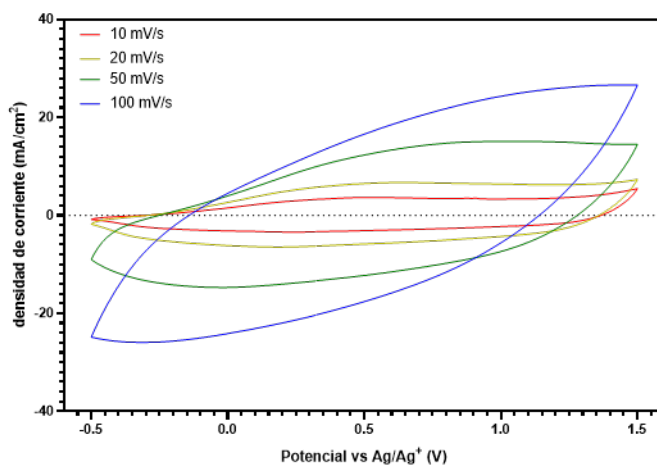


Figura 8. Voltamperograma de caracterización PEDOT-LSMO al 30% a diferentes velocidades de barrido de potencial.

La figura 8 presenta la caracterización de los electrodos PEDOT-LSMO al 30 % a diferentes velocidades de barrido de potencial, en donde se puede confirmar que el electrodo está modificado con el polímero. Igualmente se puede apreciar que la forma de estas curvas corresponden a sistemas capacitivos ideales. Por otra parte, la caracterización de las perovskitas LCMO y LMO mostró una densidad de corriente menor a la LSMO y la forma de las curvas no eran las esperadas para un sistema capacitivo ideal.

La figura 9 presenta la caracterización del electrodo PEDOT-LSMO al 30 % por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y por la técnica de EDS para conocer la morfología y la composición del material. Se observa una morfología gruesa en SEM y en el análisis SEM-EDS se observa la presencia de lantano (puntos verdes) correspondiente a la perovskita. Esto confirma que el LSMO efectivamente se incorporó al seno del polímero.

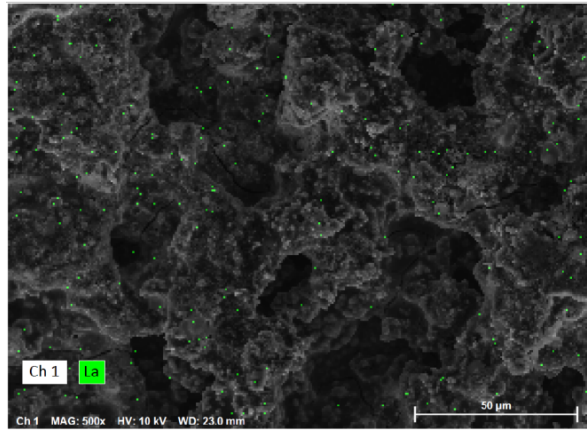


Figura 9. (A) Imágen SEM de PEDOT-LSMO al 30 % en C/Al y (B) análisis SEM-EDS.

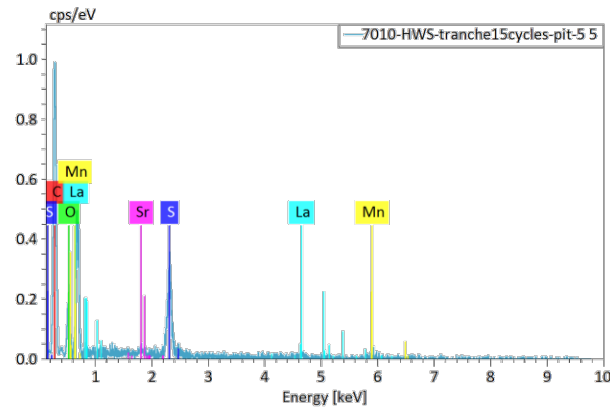


Figura 10. Espectroscopia de energía dispersiva EDS.

El espectro EDS del material PEDOT-LSMO al 15 % (Figura 10) presenta varias señales que corresponden a diferentes elementos, sin embargo, las señales importantes para nuestro estudio son las de lantano y estroncio, los cuales están presentes.

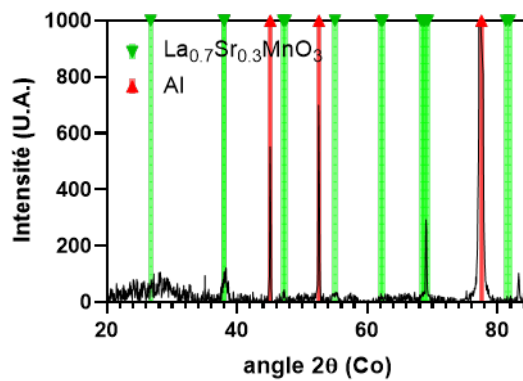


Figura 11. Espectro de difracción de rayos X del PEDOT-LSMO al 15 %

La Figura 11 presenta el espectro de difracción de rayos X, donde se observan igualmente las señales correspondientes a la perovskita, confirmando una vez más la incorporación de este óxido en el seno del PEDOT.

Cálculo del valor de la capacitancia

La capacitancia se calcula en base de la fórmula siguiente:

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

i = intensidad

t = tiempo

ΔV = potencial $V_{max} \rightarrow V_{min}$

m = masa electroactiva

La capacitancia, como se describe en la metodología, se calculó midiendo el área (área sombreada en amarillo) bajo la curva de la primera descarga a cada velocidad (figura 12).

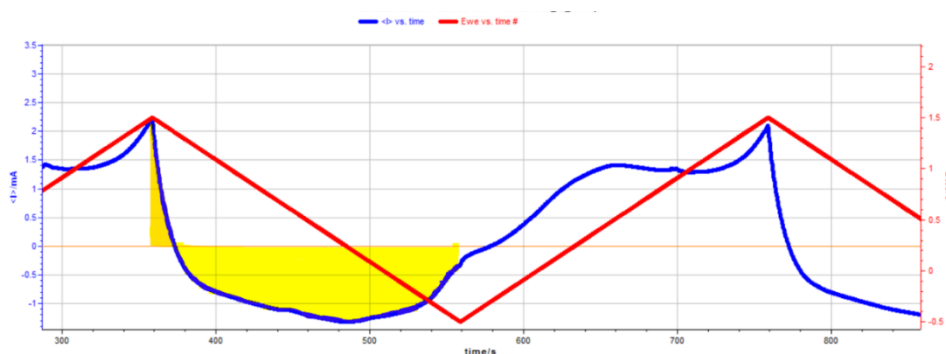


Figura 12. Grafica i/mA vs Tiempo del PEDOT-LSMO al 30%, área para calcular la capacitancia

Se calculó la capacitancia de electrodos preparados con diferentes cantidades de perovskitas LSMO, LCMO y LMO. La perovskita LCMO mostró una capacitancia máxima de 81.05 F/g a una concentración de 15%; la LMO su capacitancia máxima fue de 56.4 F/g a 20%. Sin embargo, la perovskita LSMO superó estos valores, obteniéndose una capacitancia de 97.36 F/g a una concentración de 30%. Partiendo de esto, se analizó la variación de capacitancia con el porcentaje de LSMO. Como se puede observar en la figura 13, la capacitancia aumenta con el porcentaje de LSMO.

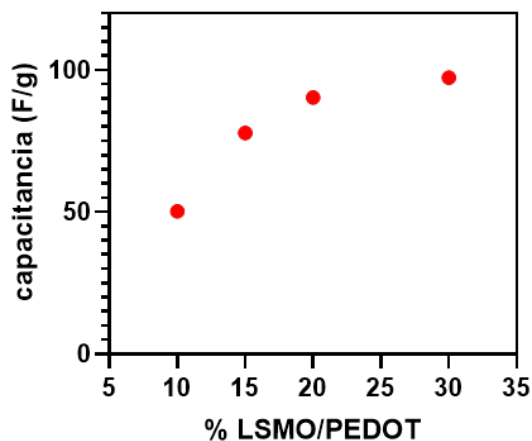


Figura 13. Variación de la capacitancia con el % de perovskita.

Comparando valores de capacitancia ya reportados de sistemas similares al nuestro, la capacitancia obtenida es buena (Tabla 1), y se seguirá trabajando para aumentar este valor.

Tabla 1. Valores de capacitancia de algunos materiales.

Electrodo	Capacitancia (F/g)	Referencia
PEDOT	96.84	Lim,I et al., Materials Letters. 2018, 211, 1-4.
PEDOT-MnO ₂	169	Nizhegorodova, A et al., J Solid State Electrochem. 2018, 22, 2357–2366.
PEDOT-LSMO	97.36	Presente trabajo

Conclusiones

En este trabajo se prepararon posibles supercapacitores de electrodo polimérico de PEDOT con diferentes cantidades de perovskitas (LSMO, LCMO, LMO) y fueron caracterizados electroquímicamente.

Por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) se pudo observar la morfología grumosa de los electrodos PEDOT-LSMO. Por espectroscopía Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se observan las señales de la perovskitas (Lantano y estroncio) y esto se confirma con el espectro de difracción de rayos X (DRX). Esto confirma que la LSMO efectivamente se incorporó al seno del polímero.

Se encontró una relación creciente entre la cantidad de perovskita y la capacitancia, donde el mejor electrodo fue el de 30% en peso de perovskita con respecto al PEDOT, con una capacitancia de 97.36 F/g.

En base de lo anterior, se puede pensar que la perovskita LSMO (Manganita de Estroncio y Lantano) puede ser un buen material para el almacenamiento de energía.

Bibliografía

- Zhou, H., Zhi, X. & Zhai, H.J. J Mater Sci: Mater Electron. 2018, 29, 3935–3942.
- Amr M. Obeidat. Mater. Today Ener. 2018, 10, 81- 88.
- Zhenye Xu, et al. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018, 10, 11.
- Nizhegorodova, A.O., Eliseeva, S.N., Tolstopjatova, E.G. et al. J Solid State Electrochem. 2018, 22, 2357–2366.
- Hao-shan Nan, et al. Mater. Sci. Semicond. Process. 2019, 94.
- Chem. Rev. 2018, 118, 14, 6766–6843
- Du, H.Y., Liu, X.X., Ren, Z. et al. J Solid State Electrochem, 2018, 22, 3947–3954.
- P. Tang et al., ChemElectroChem. 2015, 2, 7.