



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energía Renovable

**Fabricación y Caracterización de Supercondensadores
Basados en Poli(pirrol) y Poli(3-metiltiofeno) Soportados
Sobre Nanotubos de Carbón**

Tesis que presenta

I.Q. Joana Berenice Pompeyo Duarte

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México

Diciembre 2011

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó, para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades, Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C. y del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, y que dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida Yucatán, 9 de Diciembre de 2011

I.Q. Joana Berenice Pompeyo Duarte.

La presente tesis se realizó en los laboratorios de la Unidad de Energía Renovable, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección de la Dra. Mascha Afra Smit y co-dirección de la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán en conjunto con la colaboración del Grupo de Materiales Electroactivos del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC, bajo la asesoría del Dr. Enrique Morales Bergas.

Dr. Oscar A. Moreno Valenzuela

Director Académico

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Dedicado a las personas más importantes en mi vida

Mi esperanza y guía Dios

Mi amigo y amor Jorge Flores Presuel

Mi madre Nancy Duarte Duran

Mi padre Luis Pompeyo Pérez

Mis abuelos, hermanos y sobrinos

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACYT por la beca nacional y la beca mixta de estancia en el extranjero.

Al proyecto “Creación del Laboratorio de Energías Renovables del Sureste (LENERSE)”, FORDECYT-116157.

Al CICY por la beca de “movilidad”.

Al Laboratorio de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC de Madrid.

A mis directores de tesis, Dra. Mascha Smit y Dra. Daniella Pacheco Catalán, por todo el apoyo, consejos y confianza en este proyecto y en mi persona.

Al Dr. Enrique Morales por su apoyo, motivación y dedicación durante mi estancia en el laboratorio del CSIC.

A los tutores y revisores de esta tesis, Dr. Gerko Oskam, Dr. Fernando Hernández Sánchez, Dr. Enrique Morales y Dr. Manuel Aguilar Vega, por sus valiosos comentarios y sugerencias que enriquecieron este trabajo.

A los técnicos, M.C. Enrique Escobedo Hernández por su apoyo en el manejo de equipos de la UER y a la Q.I. Tanit Toledano Thompson, por su apoyo con la microscopía electrónica de barrido.

Al I.Q. Martín Baas López, por su apoyo en el manejo del potenciómetro y a la LAE Julia González Montilla, por todo el apoyo de logística.

Agradezco con especial cariño al equipo del laboratorio del CSIC, Maricarmen, Ángeles, Justyna y Enrique, por su calidez humana y por hacerme sentir como en casa durante mi estancia en Madrid.

Agradezco a mis amigos de la UER, Dani P., Enrique, Martín, Rita, Irving, Pedro, Daniel, Harvey, Arely, Julia y Ángel, por compartir los momentos más importantes en esta gran experiencia.

Agradezco a mis amigos de la maestría y de la vida, Ricardo, Daniela E., Diana, Patricia, Vanessa, Lucelly y Flor, por su valiosa amistad y por desear siempre lo mejor para mí.

Por último agradezco a Dios, a mi amor Jorge, a mis padres Nancy y Luis, a mis hermanos Wendy, Benito, José y Edwar, y mis sobrinos, por ser la razón más importante de esforzarme día a día y vivir muy feliz de tenerlos conmigo.

ÍNDICE

	Página
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	
ANTECEDENTES	3
1.1 SUPERCONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS	3
1.2 SUPERCONDENSADORES DE DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA	4
1.2.1 Materiales carbonosos	6
1.2.1.1 Nanotubos de carbono	6
1.3 SUPERCONDENSADORES REDOX	8
1.3.1 Óxidos metálicos	9
1.3.1.1 Electroodos de Cobalto	9
1.3.2 ELECTROLITO	10
1.4 POLÍMEROS INTRÍNSECAMENTE ELECTROCONDUCTORES	11
1.4.1 OXIDACIÓN REVERSIBLE	12
1.4.2 POLI(PIRROL)	12
1.4.2.1 Mecanismo de polimerización del poli(pirrol)	13
1.4.3 POLI(3-METILTIOFENO)	14
1.4.3.1 Mecanismo de polimerización del poli(3-metiltiofeno)	14
1.4.4 SÍNTESIS DE POLÍMEROS INTRÍNSECAMENTE ELECTROCONDUCTORES	16
1.4.5 ELECTRODOS POLIMÉRICOS	17
1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SUPERCONDENSADORES	19
1.5.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	19
1.5.2 CARGA-DESCARGA GALVANOSTÁTICA	20
1.5.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	21
1.5.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	24
1.5.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	25

1.6 PARÁMETROS ELÉCTRICOS PARA UN SUPERCONDENSADOR	25
1.6.1 CAPACITANCIA	25
1.6.2 RESISTENCIA INTERNA	26
1.6.3 DENSIDAD DE ENERGÍA Y POTENCIA	26
CAPÍTULO II	
MATERIALES Y MÉTODOS	27
2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	27
2.1.1 SÍNTESIS POLÍMERO SOBRE MWCNT USANDO H ₂ O ₂	27
2.1.2 SÍNTESIS POLI(PIRROL) SOBRE MWCNT USANDO FeCl ₃	28
2.1.3 SÍNTESIS POLI(3-METILTIOFENO) SOBRE MWCNT USANDO FeCl ₃	28
2.1.4 MODIFICACIÓN CON COBALTO	28
2.1.5 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA	29
2.1.6 FABRICACIÓN DE ELECTRODOS Y MONTAJE DEL SUPERCONDENSADOR ELECTROQUÍMICO	30
2.1.7 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS SUPERCONDENSADORES	31
CAPÍTULO III	
RESULTADOS Y DISCUSIONES	33
3.1 ANÁLISIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS Y COBALTO	33
3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	34
3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	38
3.4 RESPUESTA ELECTROQUÍMICA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	39
3.5 RESPUESTA GALVANOSTÁTICA	45
3.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	53
3.7 CICLABILIDAD DE LOS SUPERCONDENSADORES	57
CONCLUSIONES	59
BIBLIOGRAFÍA	62

Índice de tablas

	Página
Tabla 1.1 Clasificación y propiedades de los nanotubos de carbono.	7
Tabla 1.2 Electrodo basados en óxidos de cobalto.	10
Tabla 1.3 Capacitancia específica a partir del electrolito.	11
Tabla 1.4 Nivel de conductividad y capacitancia para los principales polímeros redox.	18
Tabla 1.5 Capacitancias específicas para electrodos poliméricos	18
Tabla 3.1 Composición relativa de compuestos orgánicos y cobalto.	33
Tabla 3.2 Valores electroquímicos de los diferentes supercondensadores.	50
Tabla 3.3 Valores del ajuste de datos para cada circuito equivalente.	56
Tabla 3.4 Comparación de los valores de resistencia interna y capacitancia específica obtenidos mediante ciclos galvanostáticos y EIS.	57

Índice de figuras

	Página
Figura 1.1 Circuito básico de un condensador de doble capa electroquímica.	3
Figura 1.2 Equilibrio electrostático en la interfase electrodo-electrolito.	4
Figura 1.3 Distribución de carga en la interfase, modificado.	5
Figura 1.4 Representación esquemática de espacios disponibles en la estructura de los nanotubos de carbono.	7
Figura 1.5 Proceso faradaico.	8
Figura 1.6 Mecanismo de polimerización del polipirrol.	13
Figura 1.7 Mecanismo de polimerización del tiofeno.	15
Figura 1.8 Diagrama de la señal de los potenciales aplicados para realizar una VC.	19
Figura 1.9 Voltamperograma teórico de un supercondensador.	20
Figura 1.10 Curva galvanostática de un supercondensador, modificado.	21
Figura 1.11 Diagrama de componentes comunes en un espectro de impedancia que pueden encontrarse en un supercondensador.	22
Figura 1.12 Difractograma característico de nanoestructuras de carbono a 2θ ($C_uK\alpha$).	24
Figura 2.1 Electrodo.	30
Figura 2.2 Supercondensador electroquímico celda tipo Swagelok®.	31
Figura 2.3 Configuración del supercondensador.	31
Figura 3.1 (a) MWCNT _A ; (b) MWCNT-PPy _A ; (c) MWCNT-PPy-Co _A .	35
Figura 3.2 a y b (a) MWCNT _B ; (b) MWCNT-PPy _B ; (c) MWCNT-PPy-Co _B ; (d) MWCNT-P3MeT _B ; (e) MWCNT-P3MeT-Co _B .	35
Figura 3.2 c d y e (a) MWCNT _B ; (b) MWCNT-PPy _B ; (c) MWCNT-PPy-Co _B ; (d) MWCNT-P3MeT _B ; (e) MWCNT-P3MeT-Co _B .	36
Figura 3.3 Imagen SEM de MWCNT-PPy _B .	37
Figura 3.4 a (a) MWCNT-PPy-Co _B ; (b) MWCNT-P3MeT-Co _B ; (c) MWCNT-P3MeT-Co _B .	37
Figura 3.4 b y c (a) MWCNT-PPy-Co _B ; (b) MWCNT-P3MeT-Co _B ;	

(c) MWCNT-P3MeT-Co _B .	38
Figura 3.5 Difractogramas de diferentes materiales compuestos.	38
Figura 3.6 Voltamperogramas de diferentes supercondensadores a 5mV/s en 1M LiClO ₄ .	40
Figura 3.7 Voltamperogramas de MWCNT-PPy _B y MWCNT-PPy-Co _B a 5 mV/s en 1M H ₂ SO ₄ .	41
Figura 3.8 Voltamperograma de MWCNT-P3MeT-Co _B a 5mV/s en 1M H ₂ SO ₄ .	42
Figura 3.9 Voltamperogramas de (a) MWCNT _A , (b) MWCNT-PPy _A y (c) MWCNT-PPy-Co _A en 1M LiClO ₄ .	43
Figura 3.10 Voltamperogramas de (a) MWCNT-PPy, (b) MWCNT-PPy-Co y (c) MWCNT-P3MeT-Co en 1M H ₂ SO ₄	44
Figura 3.11 Ciclos galvanostáticos de los diferentes supercondensadores a 5mA/cm ² en LiClO ₄ 1M.	46
Figura 3.12 Ciclos galvanostáticos de los diferentes supercondensadores a 5mA/cm ² en H ₂ SO ₄ 1M.	46
Figura 3.13 Ciclos galvanostáticos a diferentes densidades de corriente para MWCNT _A (a), MWCNT-PPy _A (b) y MWCNT-PPy-Co _A (c).	48
Figura 3.14 Ciclos galvanostáticos a diferentes densidades de corriente para MWCNT- PPy _B (a), MWCNT-PPy-Co _B (b) y MWCNT-P3MeT-Co _B (c)	49
Figura 3.15 Espectros de impedancia para diferentes supercondensadores caracterizados en 1M LiClO ₄ .	53
Figura 3.16 Espectros de impedancia para diferentes supercondensadores caracterizados en 1M H ₂ SO ₄ .	54
Figura 3.17 Circuito equivalente para MWCNT _A y MWCNT-PPy-Co _A .	55
Figura 3.18 Circuito equivalente para MWCNT-PPy _A .	55
Figura 3.19 Circuito equivalente para MWCNT-PPy _B , MWCNT-PPy-Co _B y MWCNT-P3MeT-Co _B .	55
Figura 3.20 Ciclabilidad de todos los supercondensadores a 10mA/cm ² .	58

RESUMEN

En este trabajo se prepararon y caracterizaron supercondensadores basados en un material híbrido de nanotubos de carbono multicapa con poli(pirrol) o poli(3-metiltiofeno) y modificado con cobalto. Se prepararon dos lotes de material para electrodos por síntesis química del polímero sobre los nanotubos, y parte de estos materiales se modificó con cobalto. La síntesis con cloruro férrico como oxidante permitió depositar una mayor cantidad de polímero que con peróxido de hidrógeno.

Se usó microscopía electrónica de barrido para observar la morfología de los nanotubos y los aglomerados del polímero, así como la presencia de hidróxido de cobalto en las muestras modificadas con cobalto. Difracción de rayos X no mostró pruebas directas de la presencia de cobalto o hidróxidos de cobalto.

Se prepararon electrodos por medio de prensado en frío del material preparado. Para cada par de electrodos del mismo material, se prepararon supercondensadores simétricos. Como electrolito se usó perclorato de litio y ácido sulfúrico para cada material preparado en peróxido de hidrógeno y cloruro férrico, respectivamente.

Las muestras con mayor cantidad de polímero mostraron comportamiento pseudocapacitivo y las de baja cantidad de polímero solo procesos de doble capa. La capacitancia específica fue determinada a partir de ciclos galvanostáticos y espectroscopia de impedancia electroquímica, ambas técnicas muestran valores similares. Estos valores fueron más altos para los condensadores de mayor cantidad de polímero. La presencia de los compuestos de cobalto no afectó en la capacitancia, sin embargo, mejora la ciclabilidad.

El mejor comportamiento se encontró para el supercondensador a base de nanotubos de carbono modificados con poli(pirrol) sintetizado con cloruro férrico, caracterizado en 1M H_2SO_4 a 5 mA/cm^2 . A estas condiciones la capacitancia específica fue de 86.9 Fg^{-1} , el tiempo de carga de 280 s y 270 s para descarga y una resistencia equivalente de $3.4 \text{ }\Omega\text{cm}^{-2}$. Sin embargo, en este caso la ciclabilidad fue relativamente baja, con una capacitancia de 68% del valor original después de 3500 ciclos galvanostáticos.

ABSTRACT

In this study, supercapacitors were prepared and characterized based on a hybrid material of multiwalled carbon nanotubes and poly(pyrrole) or poly(3-methylthiophene), modified with cobalt. Two batches of electrode material were prepared by chemical synthesis of the polymer onto the carbon nanotubes, and part of these materials was modified with cobalt. Synthesis realized with ferric chloride as an oxidant allowed depositing a higher amount of polymer than with hydrogen peroxide.

Scanning electron microscopy was used to observe the morphology of the carbon nanotubes and agglomerated polymer particles, and indicated the presence of cobalt hydroxides in the cobalt-modified samples. X-ray diffraction did not show clear evidence of the presence of cobalt or cobalt (hydr)oxides.

Electrodes discs were prepared from the hybrid materials by cold pressing. For each pair of electrodes of the same material, symmetrical supercapacitors were prepared. As an electrolyte, lithium perchlorate or sulfuric acid were used, for material prepared in hydrogen peroxide and ferric chloride, respectively.

The samples with higher polymer amount showed pseudocapacitive behavior, while samples with a low polymer amount only showed double layer behaviour. The specific capacitance was determined from galvanostatic cycles and electrochemical impedance spectroscopy, both techniques resulting in similar values. The specific capacitance was higher for capacitors with a higher amount of polymer. The presence of cobalt-containing compounds did not affect the capacitance, however, improved the cyclability.

The best performance was found for the supercapacitor based on carbon nanotubes modified with poly (pyrrole) synthesized with ferric chloride and characterized in 1M H₂SO₄ at 5 mA/cm². Under these test conditions, the specific capacitance was 86.9 Fg⁻¹, the charge and discharge time were 280 and 270 s, and the equivalent series resistance was 3.4 Ωcm⁻². However, the cycling stability was relatively low, with a capacitance of 68% of the original value after 3500 galvanostatic cycles.

INTRODUCCIÓN

El mercado energético mundial se basa casi en su totalidad en la utilización de combustibles fósiles, lo cual trae implícito numerosos problemas ecológicos y geopolíticos. Por otra parte, las aspiraciones de aquellos países en vías de desarrollo por alcanzar condiciones de vida comparables a las de los países industrializados, así como el continuo crecimiento de la población mundial, son las principales causas del enorme incremento en la demanda energética, la cual es asociada con el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero. Esta problemática mundial, da lugar a un gran avance en el desarrollo de alternativas tanto de producción como de almacenamiento energético.

En la actualidad existen diversos dispositivos capaces de almacenar energía eléctrica como son los supercondensadores, las baterías recargables, los volantes de inercia, baterías redox de vanadio, etc. La importancia de los supercondensadores y las baterías recargables, se encuentra en su potencial aplicación en dispositivos portátiles y vehículos eléctricos, mientras el resto de los dispositivos parecen, por su elevado tamaño, más adecuados para aplicaciones estacionarias [1-2].

Los condensadores electroquímicos, también denominados supercondensadores, condensadores redox o ultracapacitores, poseen valores de energía específica en un intervalo de 0.1 Wh/Kg a 10 Wh/Kg, mientras las baterías recargables convencionales de 70 Wh/Kg a 100 Wh/Kg (baterías de ión-litio); sin embargo, la potencia específica de los supercondensadores es superior, con valores típicos entre 10 W/Kg y 10^6 W/Kg, comparados con los 0.5 Wh/Kg a 1 W/Kg que ofrece una batería de ión-litio convencional [1-3].

En función de estas características, los principales campos de aplicación de los supercondensadores son aquellos donde se requiere un aporte extra de energía durante cortos periodos de tiempo por ejemplo: durante el arranque y la aceleración de un automóvil. En este contexto el sector que requiere una mayor demanda es la industria “automotriz”, con la aparición en el mercado de una amplia gama de vehículos eléctricos, basados tanto en pilas de combustible como en baterías recargables. Otras aplicaciones de

los supercondensadores incluyen videograbadoras, relojes solares, juguetes, interruptores etc. En comparación con las aplicaciones de las baterías recargables que aplican a sistemas que requieran alta energía específica y tiempos de carga/descarga en horas; estas son más útiles para computadoras, dispositivos de comunicación, controles industriales, vehículos eléctricos, naves espaciales, equipo de laboratorio, etc. [2, 4-5].

La demanda actual del mercado, se basa en supercondensadores que emplean materiales de carbono en sus electrodos y electrolitos orgánicos que pueden alcanzar hasta 2.7V de trabajo. En el caso de los supercondensadores que emplean electrolitos acuosos, el máximo valor de voltaje de trabajo es de 1V. Por tal motivo, la tendencia de los nuevos desarrollos está enfocada a la búsqueda de nuevos electrolitos que nos permitan mayores rangos de potencial de trabajo, así como nuevos materiales de electrodo que permitan mayor almacenamiento de energía y menor resistencia interna. Otra tecnología en desarrollo es el uso de supercondensadores asimétricos, en este caso el electrodo positivo se basa en un óxido metálico de transición o un polímero electroconductor como material activo y el electrodo negativo está constituido por un material de carbono [6].

Los métodos propuestos en la bibliografía [6-9], para incrementar la capacidad de almacenamiento de energía en un supercondensador, se basan principalmente en aumentar el área superficial del material activo y la incorporación, a la superficie del material, de grupos funcionales capaces de experimentar procesos reversibles tipo redox [10]. Por tal motivo, el objetivo general del presente trabajo es preparar y caracterizar electrodos híbridos basados en nanotubos y polímero electroconductor, para lograr una mejora en el desempeño del supercondensador, en términos de su capacitancia específica, resistencia interna y ciclabilidad. Para lograr el objetivo se describe la modificación de nanotubos de carbono multicapa con polímeros electroconductores como el poli(pirrol) y el poli(3-metiltiofeno), así como su posterior estudio como material activo de electrodo en supercondensadores. En una segunda etapa se incorporó cobalto al material híbrido, para crear posibles enlaces coordinados Co-N o Co-S para incrementar las reacciones redox del polímero.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

En el presente capítulo se describen las características generales de los supercondensadores electroquímicos y, de los polímeros intrínsecamente electroconductores y óxidos metálicos como material activo del electrodo así como los métodos de síntesis y las principales técnicas de caracterización de los supercondensadores.

1.1 SUPERCONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS

Los supercondensadores son dispositivos electroquímicos capaces de almacenar energía eléctrica de forma eficiente. Se clasifican en dos tipos, atendiendo al mecanismo de almacenamiento de carga: supercondensadores de doble capa (EDL por sus siglas en supone procesos reversibles de oxidación/reducción del material de electrodo, si bien también debe existir una componente de doble capa [6, 11]. Estos dispositivos desarrollan procesos de carga/descarga en un intervalo de 1s a 30s, mucho más rápido que las baterías recargables, las cuales realizan el mismo proceso en un tiempo de 1h a 5h para carga y 0.3h a 3h para descarga [12]. Los supercondensadores poseen densidades de carga comprendidas entre 1 Wh/kg a 10 Wh/kg, inferior a las que poseen las baterías recargables entre 70 Wh/kg y 100 Wh/kg, si bien son capaces de soportar hasta 100,000 ciclos de carga/descarga, frente a los 2000 de una batería recargable [9].

El circuito básico de un supercondensador electroquímico se representa mediante el esquema de la figura 1.1, donde C_a y C_c son las capacitancias respectivas para el ánodo y el cátodo presentes en la EDL y, ESR representa la resistencia presente en la zona de elevada área superficial interna [13].

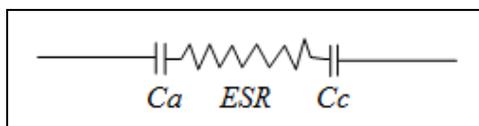


Figura 1.1 Circuito básico de un condensador de doble capa electroquímica [13].

Las aplicaciones de los supercondensadores se basan en sistemas que requieran alta potencia específica, y tiempos de carga/descarga en segundos, ejemplo son videograbadoras, relojes solares, juguetes, interruptores, autos eléctricos o híbridos, etc. En comparación con las aplicaciones de las baterías recargables que aplican a sistemas que requieran alta energía específica, y tiempos de carga/descarga en horas; estas son más útiles para computadoras, dispositivos de comunicación, controles industriales, vehículos eléctricos, naves espaciales, equipo de laboratorio, etc. [1, 3].

1.2 SUPERCONDENSADORES DE DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA

Los supercondensadores de doble capa electroquímica, se caracterizan porque el proceso de almacenamiento de carga tiene lugar en la interfase entre el electrolito y el material activo (electrodo), mediante la adsorción reversible de iones en un proceso no faradaico, no existiendo procesos de transferencia de electrones sobre la interfase electrodo-electrolito (ver figura 1.2) [5, 14].

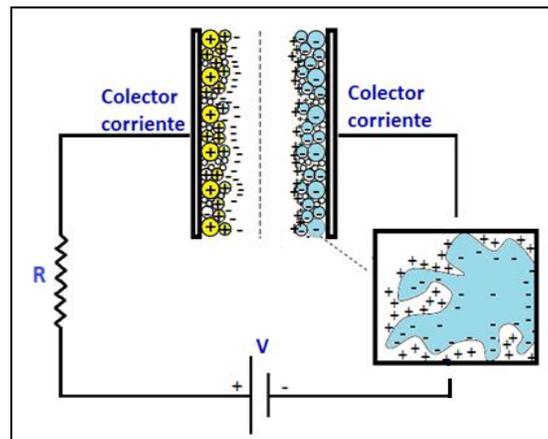


Figura 1.2 Equilibrio electrostático en la interfase electrodo-electrolito [15].

Para entender el proceso de almacenamiento de carga en la doble capa, se describen los modelos de esta. El primer modelo EDL, se trató desde un punto de vista matemático como un condensador, basado en un modelo físico en el que una capa de iones es adsorbida a la superficie del electrodo (figura 1.3) y fue atribuido a Helmholtz en 1879 [16-17].

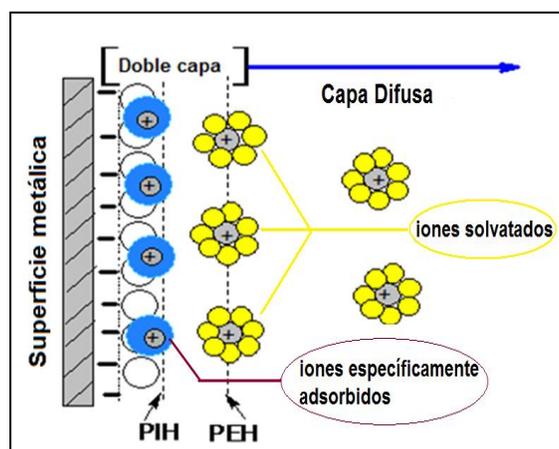


Figura 1.3 Distribución de carga en la interfase, modificado [18-19].

El contacto entre el electrodo y el electrolito, induce a una diferencia de potencial y por lo tanto a un reordenamiento de cargas hasta que el sistema se equilibra eléctricamente. Sobre la superficie de electrodo se forma una capa de carga electrostática (llamada capa de Helmholtz), ya sea por adsorción de iones o moléculas, por dipolos orientados o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en solución. En esta capa los electrones permanecen adyacentes muy cerca de la superficie del electrodo que contiene los iones de signo contrario. Las contribuciones de Gouy, Chapman y Stern, permitieron identificar una zona difusa en la solución, la cual contiene la carga opuesta equivalente, distribuida en la solución a cierta distancia [17-18].

Posteriormente, Grahame distingue dos planos de iones: el plano interno de Helmholtz (PIH), en el cual se encuentra el plano más cercano que contiene los aniones fuertemente adsorbidos a la superficie del metal y, el plano externo de Helmholtz (PEH), zona de máximo acercamiento de los iones solvatados [18], ambos planos también pueden observarse en la figura 1.3.

Para poder aumentar la cantidad de carga almacenada en la EDL, se requiere de materiales que sobresalgan principalmente por su elevada conductividad, área superficial y grupos funcionales. La gama actual de supercondensadores comerciales, están fabricados con electrodos basados en materiales carbonosos como material activo, los cuales almacenan energía eléctrica mediante un proceso de doble capa electroquímica [15].

1.2.1 MATERIALES CARBONOSOS

Los materiales carbonosos tienen una elevada conductividad, superficie específica entre 1500 m²/g y 2000 m²/g, grupos funcionales (-OH, =CO y ≡COOH), buena resistencia a la corrosión, alta estabilidad térmica y ciclabilidad, fácil procesabilidad y coste relativamente bajo. Todas estas propiedades que hacen de los materiales carbonosos un grupo de gran interés para elaborar electrodos para supercondensadores.

Sin embargo, se ha detectado para algunos de estos materiales, como los carbones activados, que no toda el área superficial tiene una buena interacción con el electrolito. Esto debido a que algunos iones quedan atrapados en la estructura microporosa del carbono activado [9, 15]. Por lo tanto, es necesario utilizar materiales que tengan una estructura más ordenada (Ej.: nanotubos de carbono), la cual facilite la adsorción y desorción de los iones.

1.2.1.1 NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono (CNT's por sus siglas en inglés), pueden ser de una, dos o múltiples capas, estos materiales poseen gran área superficial, pueden medir hasta 10⁵ nm de longitud y la mayoría son agrupados entre sí debido a las fuerzas de van der Waals. Sus principales propiedades de acuerdo al número de capas, pueden verse en la tabla 1.1.

En la figura 1.4, se puede observar una representación de los CNT's, en los cuales la pared (a) consiste en el plano basal del grafito, en esta zona la adsorción y desorción de los iones es más factible. Sin embargo, en áreas como la superficie interna pared (b) y el espacio interbasal formando entre las paredes, son sitios de último contacto y por lo tanto alojan pocos iones. Por último, en el espacio entre la intracapa y la pared (c), también pueden intercalarse algunos iones del electrolito. El tamaño de los nanotubos y la configuración de las paredes, conlleva a una gran área superficial aumentando el área de la doble capa electroquímica [9].

Tabla 1.1 Clasificación y propiedades de los nanotubos de carbono [9, 17].

Propiedades	Nanotubos de carbono unicapa (SWCNT's)	Nanotubos de carbono doble capa (DWCNT's)	Nanotubos de carbono multicapa (MWCNT's)
Generales	Difícil alojar un ion en el espacio intracapa	No se sintetizan fácilmente y son los de menor conductividad eléctrica	Es posible la intercalación de iones en el espacio intracapa para lograr una pseudocapacitancia, son fáciles de sintetizar y poseen alta conductividad
Área superficial (S_{BET})	400-800 $m^2 g^{-1}$	<400 $m^2 g^{-1}$	200-800 $m^2 g^{-1}$
Capacitancia	gravimétrica $10^5 Fm^{-2}$	gravimétrica $<10^5 Fm^{-2}$	específica $10-200 Fg^{-1}$
Mecánicas	Los enlaces sp_2 , entre los átomos de carbono, proporcionan una alta resistividad mecánica.		
Térmicas	Muy estables térmicamente hasta 2800° C en el vacío y hasta 750° C en el aire		

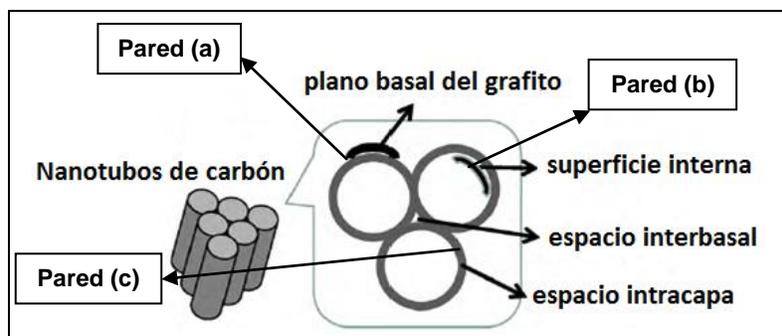


Figura 1.4 Representación esquemática de espacios disponibles en la estructura de los nanotubos de carbono [9].

Para mejorar la eficiencia de adsorción de iones, los nanotubos se someten a una previa oxidación con agentes químicos como son: $KMnO_4$, HNO_3 , $NaOCl$, HCl , H_2SO_4 , ó H_2O_2 . Este proceso permite aumentar el número de grupos funcionales que contienen oxígeno y eleva la carga negativa superficial [17].

1.3 SUPERCONDENSADORES REDOX

Los supercondensadores redox, almacenan energía mediante un proceso faradaico reversible, el cual se caracteriza por permitir la transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito (figura 1.5), adicional a la existencia de la doble capa electroquímica, provocando cambios en los estados de oxidación del electrodo, pero sin llegar a una transformación completa de los materiales como sucede en una batería [20]. Durante la reducción del material del electrodo, se almacenan electrones, mientras durante la oxidación se liberan, por lo que el proceso se puede considerar un proceso de almacenamiento de electrones. De esta forma, es una vía para incrementar la cantidad de carga acumulada en el supercondensador empleando como material activo del electrodo óxidos de metales de transición (RuO_2 , IrO_2 , NiO , MnO_2) y polímeros conductores (poli(anilina), poli(pirrol), poli(tiofeno) y sus derivados) [11].

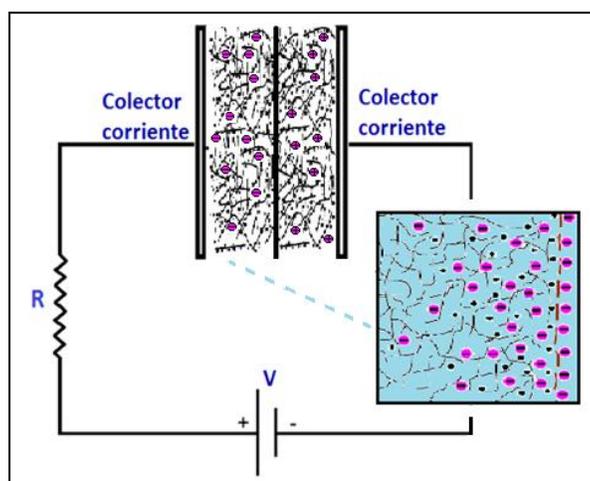


Figura 1.5 Proceso faradaico [11].

En el primer caso se trata de materiales que poseen una superficie específica moderada (del orden de $100 \text{ m}^2/\text{g}$) y una elevada conductividad eléctrica ($>10^2 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Los supercondensadores basados en éste tipo de electrodos presentan capacitancias específicas muy altas, habiéndose descrito en la bibliografía valores de hasta 700 Fg^{-1} por electrodo, medidos para condensadores basados en RuO_2 hidratado, si bien se ha observado que el valor de la capacitancia es altamente sensible al grado de hidratación.

Estos materiales son fácilmente procesados como electrodos, si bien presentan la desventaja de su elevado precio, mucho más caros que los carbones [11]. Los electrodos de material compuesto o híbrido pueden presentar capacitancias de 10 a 100 veces mayores que los electrodos de solo carbono, debido a los procesos redox tanto del polímero como del óxido metálico [21]. En este contexto es deseable obtener materiales compuestos o híbridos que destaquen por su baja resistividad, estabilidad térmica, largo tiempo de vida útil (reciclabilidad), y alta conductividad.

1.3.1 ÓXIDOS METÁLICOS

Estos materiales son muy atractivos como electrodos para supercondensadores dado que la resistividad de los óxidos metálicos es muy baja (0.001 ohm cm), incluso menor que la de los carbones, es decir, los óxidos metálicos oponen menor dificultad al paso de la corriente eléctrica. Sin embargo, en general son materiales más costosos, así como también presentan problemas ambientales debido al medio ácido fuerte del electrolito que requieren, aspectos que limitan su uso comercial [22].

La mayoría de los trabajos descritos en la bibliografía hacen énfasis en el interés de desarrollar materiales que permitan disminuir el costo de estos electrodos y reducir el uso de sustancias tóxicas; una propuesta consiste en depositar partículas de óxidos metálicos, de menor tamaño, para aumentar la superficie específica de los mismos (100-200 m²/g), sobre un material que actúe de soporte como los nanotubos de carbono. Entre las múltiples propuestas se encuentran electrodos basados en RuO₂, IrO₂, NiO, MnO₂ [14, 23].

1.3.1.1 ELECTRODOS DE COBALTO

Entre los óxidos metálicos de reciente estudio se encuentran los óxidos de cobalto (II y III), los cuales han demostrado poseer gran área superficial y alta ciclabilidad como único material del electrodo o como material compuesto con otros óxidos y nanotubos de carbono [22, 24]. En la tabla 1.2, se muestran las capacitancias específicas que se han reportado para óxidos de cobalto obtenido por diferentes métodos, mostrando valores que se acercan al óxido de rutenio.

Tabla 1.2 Electrodo basados en óxidos de cobalto.

Electrodos	Método de obtención	Capacitancia específica Fg^{-1}	Referencia bibliográfica
Partículas nanoporosas de Co_3O_4	Hidrotérmico	280	[25]
Nanocables de Co_3O_4	Químico	373	[26]
Película de $Co(OH)_2$	Electroquímico	651	[27]
Película de Ru-Co	Electroquímico	570	[22]
Pastilla de CoS_x	Químico	475	[28]
MWCNT/ Co_3O_4	Térmico	418	[29]

El cobalto también ha sido utilizado para crear posibles enlaces coordinados con otro grupo de átomos como el nitrógeno y azufre (Co-N o Co-S) provenientes de polímeros, para favorecer la reacción de reducción del oxígeno sin perder la continuidad de la estructura original del polímero. En este caso el Co (II) es reducido a Co metálico con una solución mixta de $NaBH_4$ y NaOH. Sin embargo el proceso de la reacción puede llevar a la formación otros compuestos como óxidos o hidróxidos de cobalto [26, 30-31].

1.3.2 ELECTROLITO

La resistividad del electrolito utilizado y el tamaño de los iones que se difunden dentro y fuera de los poros de las partículas del electrodo, son parámetros esenciales en el sistema electroquímico; esto por lo general no es un problema para un electrolito acuoso, tales como hidróxido de potasio o ácido sulfúrico, pero es casi siempre un problema al utilizar electrolitos orgánicos sobre la base de carbonato de propileno o acetonitrilo, debido a que el tamaño de sus iones es más grande.

La resistividad de electrolitos acuosos es mucho más baja (1-2 Ω cm), que la de los electrolitos orgánicos (20-60 Ω cm). Es importante saber que los electrolitos orgánicos tienen propiedades conductivas muy pobres, por ello presentan 100 veces mayor resistividad que los electrolitos no acuosos [10, 32]. En la tabla 1.3 se puede observar que los electrodos que emplearon electrolito orgánico obtuvieron capacitancias más pobres respecto a los valores obtenidos para los electrolitos acuosos, excepto para los polímeros dopados que dependen del tipo de dopaje y la reestructuración de su cadena polimérica para

aumentar su conductividad. Es interesante mencionar que la mayoría de los condensadores comerciales basados en electrodos de carbono, emplean electrolitos orgánicos debido a los altos potenciales de trabajo que estos ofrecen (hasta 2.5 V) vs electrolitos acuosos (1V) [4, 7, 13].

Tabla 1.3 Capacitancia específica a partir del electrolito [33].

Material	Densidad (g/cm ³)	Electrolito	Capacidad específica (Fg ⁻¹)
Tela de carbón	0.35	KOH orgánico	100
		KOH acuoso	200
Carbón activado	1.0	KOH acuoso	95
Carbón en aerogel	0.6	KOH acuoso	140
RuO ₂ anhidro	2.7	H ₂ SO ₄ acuoso	150
RuO ₂ hidratado	2.0	H ₂ SO ₄ acuoso	650
Polímeros conductores dopados	0.7	Orgánicos	450

1.4 POLÍMEROS INTRÍNSECAMENTE ELECTROCONDUCTORES

En el año de 1977 el grupo de investigadores formado por Shirakawa, Heeger y Mac Diarmid observó el primer estado de dopado en la cadena polimérica del poli(acetileno), a partir de la oxidación parcial de los enlaces covalentes del monómero como efecto de la añadidura del yodo (agente oxidante); la conductividad del poli(acetileno) aumentó de 10⁻⁵ S/cm a 10³ S/cm; a partir de esta contribución se logró clasificar un nuevo grupo de polímeros que pueden ser sintetizados en su forma conductora, los polímeros intrínsecamente electroconductores [10].

Los polímeros intrínsecamente electroconductores permiten el paso de la electricidad, a través de sus moléculas, gracias a sus propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas y, son altamente susceptibles a procesos de oxidación y reducción por medios químicos o electroquímicos; mediante el control de estos procesos se puede introducir un compuesto dopante a lo largo de la cadena estructurada principalmente por dobles enlaces pi (C = C), alternados con enlaces sigma (C-C) [21, 34], ocasionado un cambio en la estructura

electrónica de la cadena y de esta manera obtener polímeros con determinadas características de dopaje y así alcanzar altas conductividades muy similares a los metales (10 S/cm a 10^4 S/cm). Entre los polímeros intrínsecamente electroconductores de mayor aplicación se encuentran la poli(anilina), poli(pirrol) y los derivados del tiofeno [11].

1.4.1 OXIDACIÓN REVERSIBLE

El proceso de la oxidación y reducción reversible, de los polímeros electroconductores, conlleva a un cambio en la estructura electrónica del material y con esto de las propiedades del mismo. Este fenómeno también llamado “dopaje”, es posible por la formación de “portadores de carga libres (cationes o aniones), que favorecen a dos tipos de reacción, oxidación (dopaje tipo p) o reducción (dopaje tipo n). Mediante la interacción con un agente dopante se añaden o remueven electrones, en la cadena polimérica, por medio de las reacciones redox y de forma reversible. También se puede realizar la reducción parcial, de los enlaces covalentes que conforman la cadena carbonada, mediante el n-dopaje [10, 35].

1.4.2 POLI(PIRROL)

El poli(pirrol) (PPy), es uno de los polímeros conductores ampliamente estudiados por la versatilidad de sus aplicaciones, basadas en sus propiedades eléctricas y estabilidad ambiental en estado dopado y medio acuoso. Una cadena de PPy ideal, es aquella en la que sus anillos cíclicos se alinean frente a frente y la geometría es tal que el agente dopante es intercalado entre las cadenas del polímero [36].

La morfología en forma de esferas del PPy, ha sido observada por microscopía electrónica de barrido y el tamaño de la partícula depende del método de síntesis [36]. Los principales problemas con la utilización práctica de PPy, incluye sus pobres propiedades mecánicas, baja ciclabilidad y su fácil oxidación al estar desdopado; por lo tanto, es de gran importancia preparar materiales de poli(pirrol) compuestos o híbrido, mediante lo cual es posible mejorar sus propiedades mecánicas y mantener sus propiedades eléctricas y electroquímicas [18-19].

1.4.2.1 MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN DEL POLI(PIRROL)

Se han realizado un número de estudios para poder determinar el mecanismo de polimerización del poli(pirrol), llevando a diferentes propuestas para este. La figura 1.6 representa el mecanismo más común [37-38].

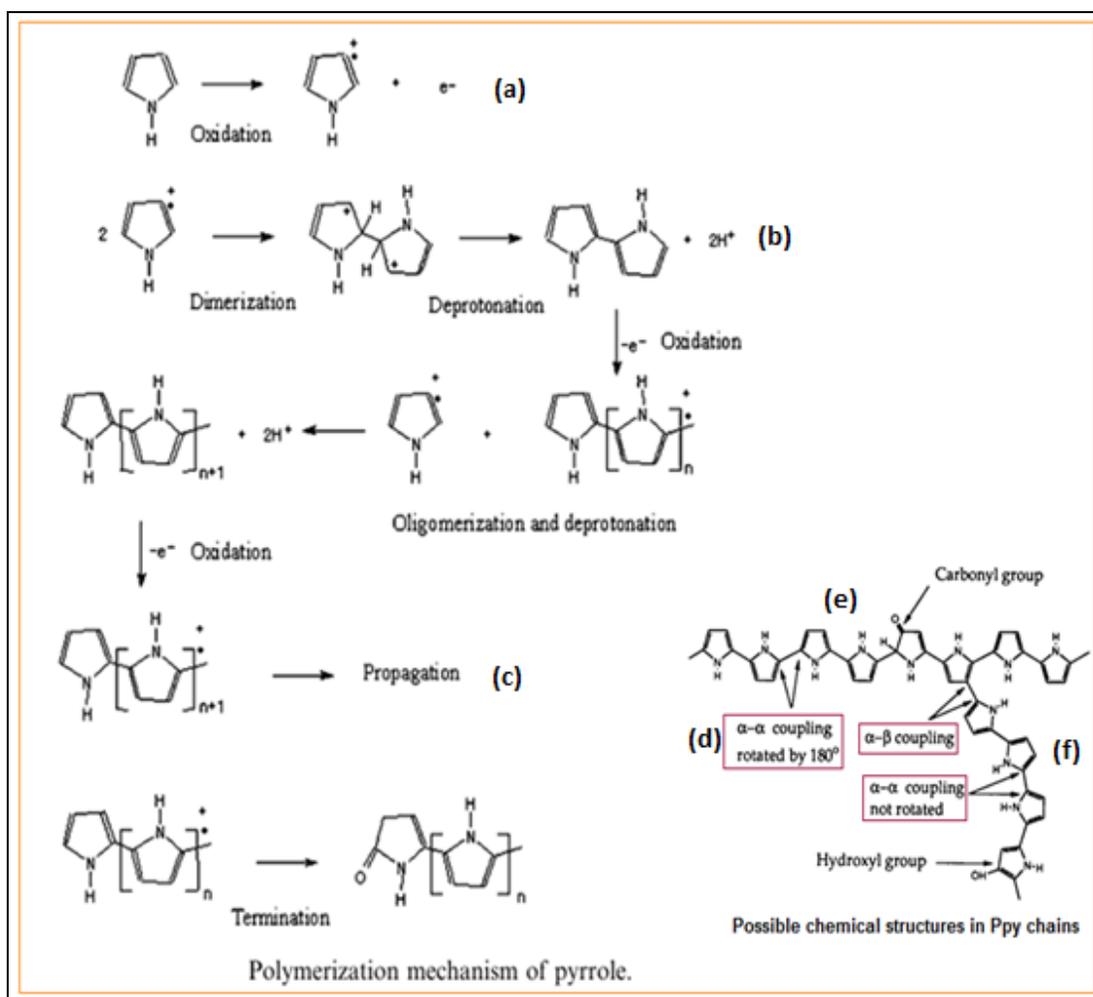


Figura 1.6 Mecanismo de polimerización del polipirrol [38].

- El paso inicial, consiste en la formación de radicales cationes ($C_4NH_5^{+}$) por la oxidación del monómero pirrol (a).
- Dos de estos radicales cationes se enlazan para formar un dímero seguido por una desprotonación, conduciendo a un bi-pirrol (b).

- Después de la desprotonación, se oxida de nuevo el bi-pirrol y se acopla con otro radical catión; el proceso continúa formando cadenas de PPy por propagación (c).
- En la reacción del acoplamiento pirrol-pirrol, los protones en la posición α se eliminan más fácilmente que aquellos en posición β (d).
- La reacción de acoplamiento $\alpha - \alpha$ conduce a un PPy lineal y un alto grado de conjugación, mientras que la reacción de acoplamiento $\alpha - \beta$ produce cadenas entrecruzadas (e).
- Los acoplamientos $\alpha - \beta$ ocurren generalmente al mismo tiempo que los acoplamientos $\alpha - \alpha$ y, rompen la planaridad y la linealidad de las cadenas de PPy; además, la oxidación excesiva, inevitable en un proceso acuoso de la polimerización, introduce una porción pequeña de grupos carbonilo e hidroxilo en las cadenas del polímero; estos enlaces no aromáticos disturbán la conjugación; por lo tanto, todos estos defectos acortan la longitud de la conjugación de la cadena, reducen la movilidad de los portadores de carga y la conductividad eléctrica (f).

1.4.3 POLI(3-METILTIOFENO)

Entre los derivados más comunes del tiofeno destacan: poli(3-álcalitiofeno), poli(3,4-etilenodioxitiofeno) y poli(3-metiltiofeno). El poli(3-metiltiofeno) (P3MeT), es un polímero de comportamiento semiconductor, el cual ha sido objeto de la investigación exhaustiva debido a su alta conductividad. P3MeT, tiene nanoesferas con tamaño aproximado de 50 nm a 60 nm y una conductividad de 7×10^{-3} S/cm al ser dopado con $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Sin embargo, el tamaño de las partículas y la conductividad puede variar según el método de síntesis. Este polímero puede obtenerse fácilmente en medio orgánico pero al igual que el PPy requiere de un material soporte para mejorar sus propiedades mecánicas [21, 39-40].

1.4.3.1 MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN DEL TIOFENO

Los poli(tiofenos) se forman a partir de una molécula de ciclopentadieno, pero con un heteroátomo de azufre. El alto grado de conductividad del poli(tiofeno), se logra a partir de

los vínculos α - α . El mecanismo de polimerización involucra la formación de radicales cationes que reaccionan entre sí o con el monómero para desarrollar la estructura polimérica (figura 1.7) [39].

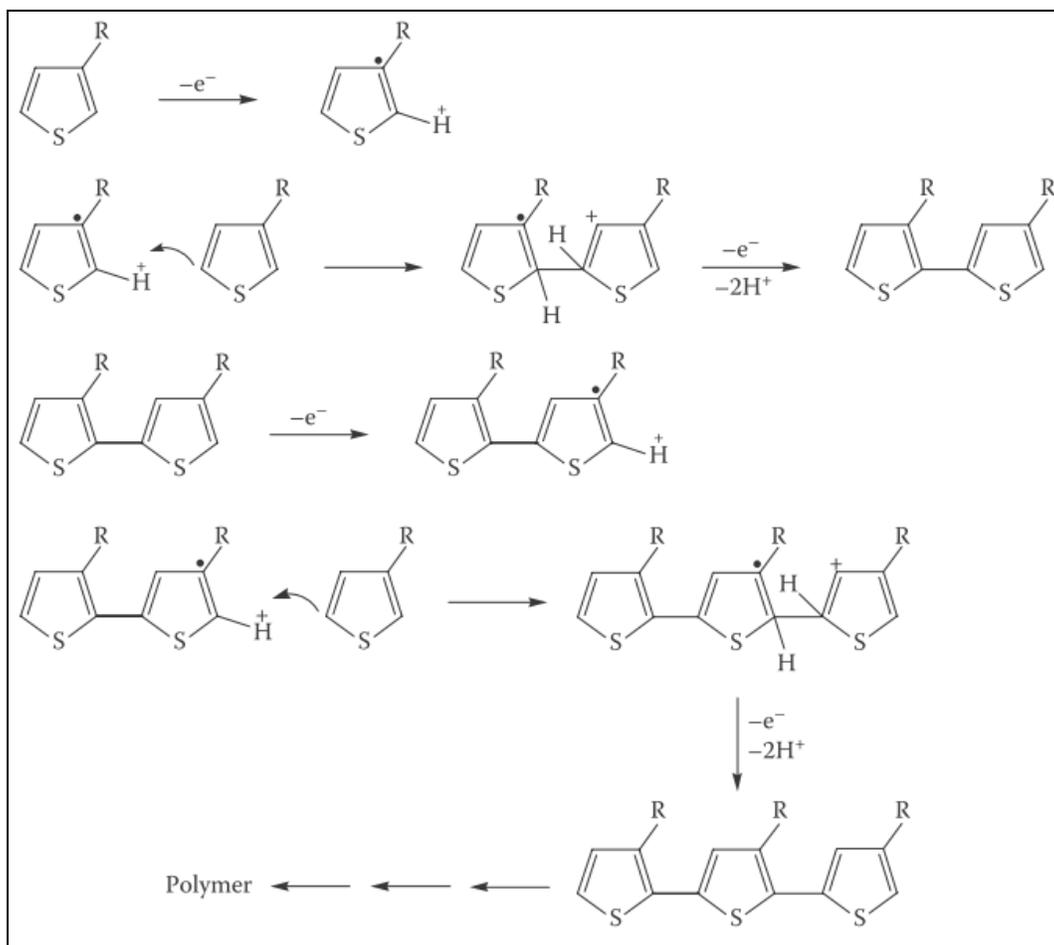


Figura 1.7 Mecanismo de polimerización del tiofeno [39].

En el caso del poli(3-metiltiofeno), la presencia del grupo sustituyente metil, al ser una molécula grande, favorece una mayor linealidad en la estructura de la cadena del polímero mejorando propiedades electrónicas del mismo. En general el mecanismo de polimerización del tiofeno, es muy similar a la polimerización del poli(pirrol). Las fases de la figura 1.7 corresponden a la oxidación del monómero, el acoplamiento radical-radical, la desprotonación y obtención final del polímero [10, 39].

1.4.4 SÍNTESIS DE POLÍMEROS INTRÍNECAMENTE ELECTROCONDUCTORES

Tanto poli(pirrol) como poli(3-metiltiofeno), pueden ser obtenidos por síntesis química o electroquímica mediante la oxidación química y polimerización del monómero [39]. Los métodos más aplicados para sintetizar polímeros intrínsecamente electroconductores son:

1.- **Por síntesis directa:** Método desarrollado por Shirakawa en 1971. La pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador Ziegler-Natta. El paso de una corriente de acetileno da lugar a una película brillante de poli(acetileno) [10].

2.- **Por oxidación química del monómero:** En una disolución monomérica se añade un oxidante, por ejemplo, sales de Fe^{3+} en disoluciones de pirrol. La reacción forma un precipitado negro de poli(pirrol) en grandes volúmenes. La presencia de otras sales, mejora las propiedades del polímero al favorecer su oxidación reversible. Posteriormente se filtra, lava y seca para obtener el polvo negro [10].

Ventajas

- ❖ Se pueden obtener volúmenes grandes de polímero.
- ❖ Se reduce el número de variables que pueden afectar la polimerización.
- ❖ Es más fácil obtener polvos o dispersiones coloidales.
- ❖ Facilita el depósito químico para recubrir otros materiales no conductores.
- ❖ Más económico para escalar a grandes producciones [21].

Desventajas

- ❖ No es posible conocer las condiciones específicas de potencial o corriente al momento de la polimerización.
- ❖ Dopado posterior a la síntesis [21].

3.- **Por oxidación electroquímica:** Análoga a la oxidación química, ahora el proceso es heterogéneo y se produce sobre el ánodo de una celda electroquímica que contiene un disolvente, sal o ácido; en este sistema, al pasar una corriente eléctrica adecuada se favorece la oxidación del polímero. El flujo de una corriente a través de una disolución que

contiene un electrolito y un monómero (pirrol, tiofeno, anilina, etc.), da lugar a la generación de una película polimérica sobre el ánodo. En este caso la rapidez de electropolimerización depende directamente del potencial o la corriente aplicada [21].

La polimerización electroquímica se realiza en una celda electroquímica de 3 electrodos, un electrodo de referencia (ejemplo: Calomel saturado ESC: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{sat. KCl}$; $E = 0.244 \text{ V}_{\text{H}_2/\text{H}^+}$); un electrodo auxiliar y como electrodo de trabajo se puede utilizar una tela de carbón de 1 cm^2 , la cual funciona como sustrato para la electrodeposición del polímero que finalmente dará como producto una película [41].

Ventajas

- ❖ Permite la obtención de una película polimérica sobre el electrodo de trabajo.
- ❖ Se puede controlar la rapidez de electro-polimerización manipulando las dos variables principales, potencial o corriente.
- ❖ Permite estudiar los mecanismos de cinética y de reacción que ocurren en la celda electroquímica.
- ❖ Dopado simultáneo con la síntesis [41].

Desventajas

- ❖ No es posible obtener grandes volúmenes de polímero.
- ❖ Abarca áreas superficiales más pequeñas y proceso costoso para escalar [41].

Grandes volúmenes de PPy, se han obtenido principalmente por polimerización química con un agente oxidante como el $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, en medio acuoso. También es posible obtener P3MeT, por método químico, bajo las mismas condiciones que el poli(pirrol) pero en medio orgánico [10]. La conductividad que desarrollan los polímeros intrínsecamente electroconductores, depende del tipo de dopaje que haya recibido el monómero [42].

1.4.5 ELECTRODOS POLIMÉRICOS

Los polímeros conductores permiten obtener altos valores de capacitancia específica como resultado de que el proceso de dopado/desdopado tiene lugar sobre la masa total del

polímero [10-11]. En la tabla 1.4, se muestran los valores de conductividad, potencial de trabajo y capacitancia teórica que puede alcanzar cada polímero.

Tabla 1.4 Nivel de conductividad y capacitancia para los principales polímeros redox.

Polímeros	Conductividad $S\ cm^{-1}$	Potencial (V) vs SCE*	Capacitancia teórica (Fg^{-1})	Ref.
Poli(pirrol)	10-50	-0.1 a 0.8	620	[11, 43]
Poli(tiofeno)	300-400	-0.1 a 0.8	485	[10-11]
Poli(3- metiltiofeno)	400-600	-0.2 a 1.15	220	[11, 43]
Poli(anilina)	0.1-5	0 a 0.7	750	[10, 43]

*SCE (electrodo saturado de calomel)

En la última década muchos autores han empleado poli(anilina), poli(pirrol), poli(3-metiltiofeno), entre otros, como material activo del electrodo para su aplicación en supercondensadores. La tabla 1.5, muestra valores de capacitancia específica reportados para algunos electrodos de polímero/carbono.

Tabla 1.5 Capacitancias específicas para electrodos poliméricos.

Electrodo	Electrolito	Capacitancia específica Fg^{-1}	Ref.
MWCNTs/PPy	1M $LiClO_4$	87	[44]
MWCNTs/P3MeT	1M $LiClO_4$	45	[44]
PPy/AC	6M KOH	300	[13]
MWCNTs/PPy	1M H_2SO_4	165	[6]
MesoC/PPy	2M H_2SO_4	83.8	[45]
MesoC/P3MeT	2M H_2SO_4	56.14	[45]
MesoC/PAni	2M H_2SO_4	31.36	[45]

MWCNTs es nanotubo de carbono multicapa, PPy es poli(pirrol), P3MeT es poli(3-metiltiofeno), AC es carbón activado, MesoC es carbón mesoporoso y PAni es poli(anilina). Como se puede ver en la tabla 1.4, el valor de la capacitancia específica puede variar según el medio electrolito que se utilice, así como la concentración del mismo.

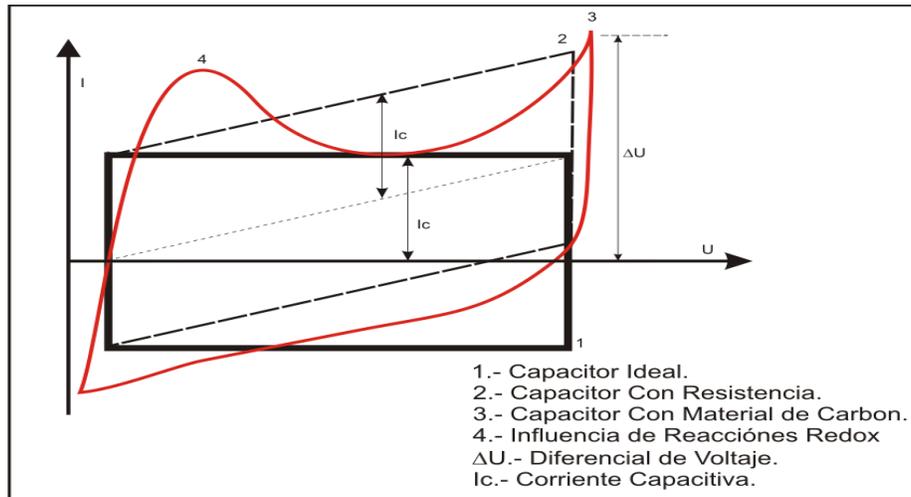


Figura 1.9 Voltamperograma teórico de un supercondensador [47].

En diversos ensayos se ha comprobado que a lentos barridos de exploración (mV/s), es posible observar en forma más definida el comportamiento de doble capa o pseudocapacitivo de un supercondensador; pero conforme se incrementa la rapidez del barrido la cinética de los procesos es menos acentuada, debido a la poca cantidad de iones del electrolito que se difunden sobre el material activo [22, 47].

1.5.2 CARGA-DESCARGA GALVANOSTÁTICA

Al aplicar una corriente constante al sistema durante un intervalo de tiempo y manteniendo un potencial fijo, el proceso no faradaico genera una diferencia de potencial entre los electrodos (se carga el sistema). Si en un momento determinado, se invierte la corriente aplicada durante un lapso de tiempo, el sistema se descargará. Si el proceso de carga y descarga es reversible, la curva de tiempo (t) vs potencial (V) generada por el sistema será simétrica (imagen espejo, figura 1.10) [33, 48-49].

A partir de la relación entre el tiempo y potencial de descarga, mediante las curvas galvanostáticas (figura 1.10), puede determinarse la capacitancia del condensador empleando la siguiente expresión:

$$C_{cond} = \frac{t_d \cdot I}{\Delta V_2} \quad [Ec. 1]$$

donde C_{cond} es la capacitancia del supercondensador expresada en faradios, I es la intensidad de corriente en amperios aplicada al sistema y t_d el tiempo de descarga en segundos. El valor $\Delta V_1 = V_2 - V_3$, el cual corresponde al intervalo de potencial en el que tiene lugar la caída de potencial debida a la resistencia interna del supercondensador y $\Delta V_2 = V_3 - V_4$ que corresponde al intervalo de potencial en el cual tiene lugar el proceso de descarga [49].

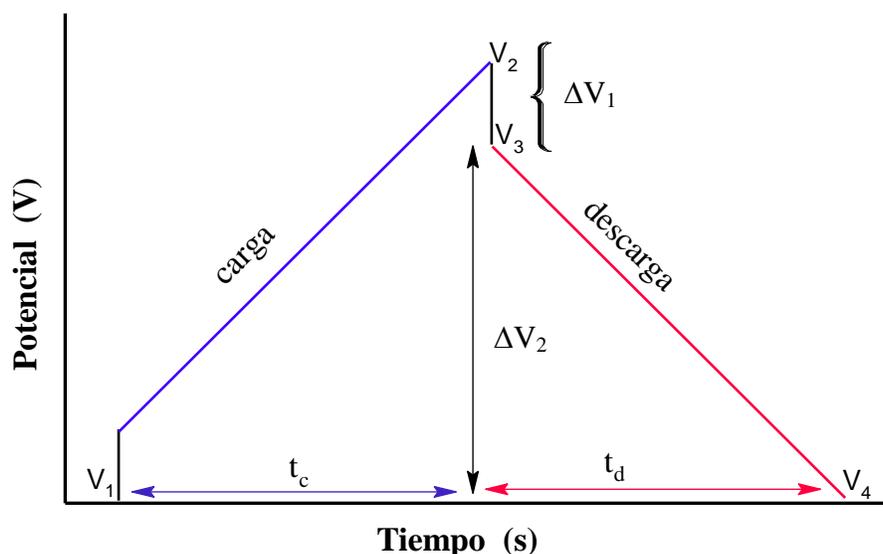


Figura 1.10 Curva galvanostática de un supercondensador, modificado [49-50].

1.5.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La espectroscopia de impedancia (EIS, por sus siglas en inglés), es una técnica no intrusiva. Analiza el comportamiento de la interfase electrodo-electrolito, mediante un estímulo de potencial sinusoidal de baja amplitud (ej. 10 mA), aplicado generalmente alrededor del potencial de equilibrio, variando la frecuencia en un intervalo de los milihertz hasta los megahertz y, dando como respuesta a la corriente aplicada, un efecto sinusoidal pero desfasado y con amplitud proporcional al módulo de la impedancia. Los datos son ajustados a un circuito eléctrico equivalente que representa el sistema físico en la interfase [51-52].

La representación gráfica de los componentes comunes que pueden encontrarse en un espectro de impedancia para un supercondensador, se muestra en la figura 1.11 con un

diagrama de Nyquist en el cual grafica la parte imaginaria Z'' (eje de ordenadas) de la impedancia frente a la parte real Z' (eje de abscisas) para las diferentes frecuencias.

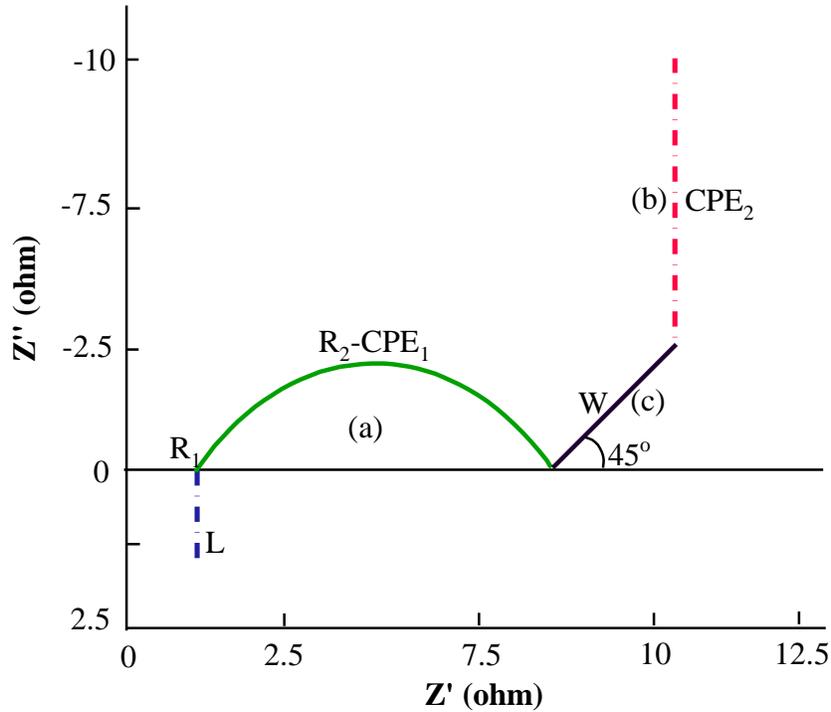


Figura 1.11 Diagrama de componentes comunes en un espectro de impedancia que pueden encontrarse en un supercondensador [51].

En un supercondensador, esta gráfica generalmente presenta un semicírculo (fig.1.11 a) en el intervalo de altas frecuencias, el cual se relaciona a la resistencia óhmica de la solución, electrodo, capacitancia de doble capa electroquímica y la resistencia de polarización (transferencia de carga). Si aparece una línea diagonal (fig.1.11 b), desviada del eje de las ordenadas, en el intervalo de bajas frecuencias para las cuales los electrones se pueden difundir y distribuir en forma homogénea en el electrodo, esta representa un comportamiento capacitivo [32].

En cambio una línea inclinada 45° (pendiente = 1), se relaciona a limitaciones por difusión de los iones hacia el electrodo y es conocida como elemento “Warburg” (fig.1.11 c). Los elementos de fase constante (CPE_1 y CPE_2 , fig. 1.11), son una expresión matemática que representa los procesos electroquímicos no-ideales, y en casos específicos se atribuye a

elementos eléctricos específicos y se utilizan para modelar superficies no homogéneas como la interfase electrodo-electrolito y requiere de un ajuste por mínimos cuadrados para asemejarse a un condensador convencional [51]. De acuerdo a la literatura [51, 53], para el ajuste y análisis de datos, hay que considerar la siguiente ecuación:

$$Z = \frac{1}{[T(I * \omega)^P]} \quad [Ec. 2]$$

donde el *CPE* se representa con dos valores, el *CPE-T* o *T* que corresponde al valor en faradios del elemento, *I* la corriente, ω la frecuencia y *CPE-P* o *P* la potencia, la cual puede ser interpretada como un inductor, resistor o capacitor, según los siguientes valores de la potencia:

- Si *CPE-P*=1, representa una capacitor.
 - Si *CPE-P*=-1, representa un inductor.
- Si *CPE-P*=0, se considera un resistor.

Si *CPE-P*=0.5, representa procesos de difusión dando lugar a la formación de una línea a 45° en el diagrama de Nyquist, la cual se representa con un elemento “Warburg” (*WI*), en el circuito equivalente.

- En la interpretación de la difusión $W_S=L^2/D$, donde W_S es Warburg-terminal de cortocircuito, *L* es el espesor de la capa de difusión, y *D* es el coeficiente de difusión.

A partir de la relación entre voltaje y corriente para definir la resistencia por medio de la ley de Ohm [32], la impedancia se puede calcular empleando la siguiente ecuación:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \quad [Ec. 3]$$

donde *E* representa el voltaje e *I* la corriente, ambos en función del tiempo; para señales sinusoidales esto se describe como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o \cos(\omega t)}{I_o \cos(\omega t - \phi)} \quad [Ec. 4]$$

donde E_o es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia radial; la relación entre la frecuencia ω radial (expresado en radianes/segundo) y la frecuencia f (expresado en hertz) es $\omega = 2\pi f$. Aplicando las técnicas electroquímicas previamente descritas, parámetros como la capacitancia específica, resistencia óhmica, densidad de energía y potencia específica, pueden ser calculados.

1.5.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica de difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), es un método no destructivo que se ha empleado principalmente para el análisis de estructuras cristalinas como son: metales, minerales, polímeros, catalizadores, semiconductores, etc. Este fenómeno está fundamentado por la Ley de Bragg que dice: la XRD ocurre sólo cuando la magnitud de onda es del mismo orden que los centros de dispersión. Así, para estas ondas electromagnéticas se necesitan rejillas de dispersión del orden de Å , es decir, es necesario que los electrones constituyentes del sólido permitan la separación del rayo incidente (con longitud de onda en Å), en una serie de haces que se dispersan en todas direcciones. Estos rayos se difractan con ángulos que dependen de la distancia entre los átomos y estas distancias muestran espectros diferentes para cada red cristalina [54].

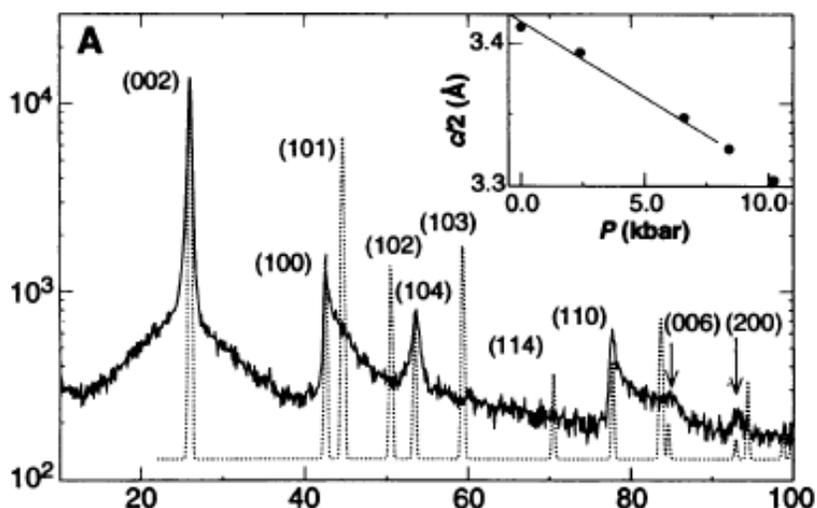


Figura 1.12 Difractograma característico de nanoestructuras de carbono a 2θ ($C_uK\alpha$) [55].

En la figura 1.12, se muestra la XRD (línea punteada), característica de nanoestructuras de carbono, la cual corresponde a los picos de difracción $2\theta = 25^\circ, 45^\circ$ y 60° , asociados a los principales planos cristalinos [002], [101] y [103] con mayor intensidad [55].

1.5.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Con esta técnica es posible conocer la morfología característica del material bajo estudio. La técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra en estudio y mediante un detector registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla. Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 KeV y 30 KeV [46].

1.6 PARÁMETROS ELÉCTRICOS PARA UN SUPERCONDENSADOR

1.6.1 CAPACITANCIA

La capacitancia del supercondensador (C_{cond}) se expresa en términos de interfase por unidad de área; a mayor fracción de área superficial sin contacto con el electrolito, menor valor de capacitancia [5]. Algunos autores han empleado la ecuación 1 (sección 1.5.2), para calcular la C_{cond} a partir de las curvas galvanostáticas.

En los supercondensadores simétricos, es decir provistos de dos electrodos iguales, es posible calcular la capacitancia específica del material activo dividiendo el valor de capacitancia del electrodo (C_{elect}) por la masa de material activo en el electrodo [42] a partir de la siguiente expresión:

$$C_{elect} = \frac{2C_{cond}}{mg} \quad [Ec. 5]$$

1.6.2 RESISTENCIA INTERNA

La resistencia interna (ESR), es la dificultad que opone un circuito al paso de una corriente; sin embargo, la resistencia puede estar presente en el electrolito (iónica), en los electrodos (electrónica y iónica), y en las conexiones y terminales (electrónica), por tal motivo es estudiada por medio de la espectroscopia de impedancia. La resistividad electrónica de un supercondensador debe ser inferior a un $1\text{m}\Omega\text{ cm}^2$, aspecto que representa uno de los principales retos para el desarrollo de estos dispositivos [47, 56].

A partir de la relación entre la caída de potencial debida a la resistencia interna del supercondensador (ΔV_I) y la densidad de corriente (i), la *ESR* puede ser calculada aplicando la siguiente ecuación:

$$ESR = \frac{\Delta v 1}{2i} \quad [Ec. 6],$$

1.6.3 DENSIDAD DE ENERGÍA Y POTENCIA

Los actuales desarrollos de supercondensadores se centran en obtener nuevos sistemas capaces de combinar simultáneamente mayores valores de densidad de energía y densidad de potencia, a un menor costo [4]. La energía acumulada por un condensador viene determinada por la siguiente expresión:

$$E = \frac{1}{2} C_{cond} V^2 \quad [Ec. 7]$$

y la densidad de potencia por:

$$P = \frac{V^2}{4ESR} \quad [Ec. 8],$$

siendo C_{cond} la capacitancia del supercondensador, V el voltaje de trabajo, y ESR la resistencia interna del supercondensador [4].

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se describe la metodología empleada para la síntesis de los materiales híbridos, tanto de los polímeros intrínsecamente electroconductores como la modificación con cobalto. También se describe la fabricación y ensamble de los electrodos en las celdas de prueba así como la caracterización morfológica y electroquímica para cada supercondensador.

2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para la fabricación de los supercondensadores, se prepararon los siguientes materiales compuestos:

- Nanotubo de carbono multicapa-poli(pirrol)
- Nanotubo de carbono multicapa-poli(pirrol)-cobalto
- Nanotubo de carbono multicapa-poli(3metiltiofeno) y,
- Nanotubo de carbono multicapa-poli(3metiltiofeno)-cobalto

Se usaron diferentes métodos de síntesis química, con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o cloruro férrico ($FeCl_3$), como agentes oxidantes del monómero. Para la modificación con cobalto se siguió una misma metodología en todos los casos.

2.1.1 SÍNTESIS POLÍMERO SOBRE MWCNT USANDO H_2O_2

En esta fase 600 mg de nanotubos de carbono multicapa (MWCNT 99.9% carbón, catalytic materials), se dispersaron en baño ultrasónico en 9 ml de agua desionizada conteniendo 0.3 ml de ácido acético glacial (CH_3COOH , Aldrich); tras 30 minutos de agitación constante, se incorporaron 0.6 ml del monómero (pirrol ó 3-metiltiofeno $\geq 98\%$, Aldrich) y se agitó 5 minutos adicionándose a continuación 2 ml de peróxido de hidrógeno al 30% (H_2O_2 , Fluka), manteniéndose la agitación durante 3 horas [30]; El sólido se filtró a vacío, se lavó sucesivas veces con agua desionizada y finalmente se secó durante 48 horas, a $50^\circ C$ al vacío sobre P_2O_5 , para eliminar el exceso de humedad.

2.1.2 SÍNTESIS POLI(PIRROL) SOBRE MWCNT USANDO FeCl₃

En este método, 700 mg de nanotubos de carbono multicapa (Baytubes C 150 P >95% carbón, Bayer Material Science), funcionalizados en una relación 3:1 con H₂SO₄ y HNO₃ respectivamente, se dispersaron en 250 ml de 0.1M H₂SO₄ + 0.1M FeCl₃; tras 30 minutos de agitación constante se incorporaron 0.05M del monómero (pirrol ≥98%, Aldrich), manteniéndose la agitación durante 3 horas [44]. Finalmente el sólido se filtró, se lavó sucesivas veces con agua desionizada y se secó durante 48 horas a 50° C a vacío.

2.1.3 SÍNTESIS POLI (3-METILTIOFENO) SOBRE MWCNT USANDO FeCl₃

Para la obtención de MWCNT-P3MeT, 700 mg de nanotubos de carbono multicapa (Baytubes C 150 P >95% carbón, Bayer Material Science), se dispersaron en 250 ml de acetonitrilo (C₂H₃N) con 0.5M FeCl₃; tras 30 minutos de agitación constante, se incorporaron 0.05 M del monómero (3-metiltiofeno ≥98%, marca Aldrich), manteniendo la agitación durante 3 horas [44]. Finalmente el sólido recibió el mismo tratamiento de lavado y secado descrito en la sección anterior.

2.1.4 MODIFICACIÓN CON COBALTO

En la última fase para todos los casos, 300mg de nanotubo/polímero se dispersaron en 6.6ml de agua desionizada, durante 10 minutos, en un sistema a reflujo. A continuación el sistema se calentó a 80° C y se añadieron 0.3M de nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂.6H₂O, Sigma-Aldrich), manteniendo una agitación constante durante 30 minutos. Seguido de la agitación, se adicionó una solución mixta de perborato de sodio hidratado e hidróxido de sodio (NaBH₄ y NaOH, Sigma-Aldrich), a un volumen de 20ml por minuto hasta obtener un pH de 11; el compuesto se lavó con agua desionizada hasta obtener un pH de 7 y secó durante 48 horas a 50° C a vacío [30].

Como productos finales se obtuvieron dos series de material híbrido:

- Lote-A: MWCNT_A, MWCNT-PPy_A, MWCNT-PPy-Co_A, MWCNT-P3MeT_A y MWCNT-P3MeT-Co_A, sintetizados a partir de peróxido de hidrógeno y,

- Lote-B: MWCNT_B, MWCNT-PPy_B, MWCNT-PPy-Co_B, MWCNT-P3MeT_B y MWCNT-P3MeT-Co_B, sintetizados a partir de cloruro férrico.

2.1.5 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

Los patrones de difracción de rayos x (XRD) para el lote-A, se realizaron a una velocidad de barrido por puntos de 0.5 segundos en un rango de 4° a 70° (2θ), en un equipo D8 Advance con un tubo de CuKα, λ=1.54 Å provisto de un detector Vantec1, propiedad del Instituto de Ciencia y Tecnología de polímeros (CSIC). Para éste lote, el estudio de morfología, se realizó en un microscopio modelo Philips ESEM XL30 sobre muestras recubiertas con aleación Au/Pd, propiedad de la institución. El porcentaje de elementos orgánicos (carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre), se determinó mediante la oxidación térmica (1.600-1.800° C) de la muestra por medio de un equipo analizador elemental LECO modelo CHNS932, provisto de una columna de cobre y una columna de plata para la separación de gases (CO₂ y H₂O), propiedad del CSIC. A partir de la oxidación térmica de cada muestra, se realizó la cuantificación de nitrógeno para PPy y de azufre para P3MeT, determinando el porcentaje en peso de polímero presente en el material compuesto de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{X_e}{A_r} \times A_{r \text{ polímero}} = \% \text{ en peso del polímero} \quad [\text{Ec. 9,}]$$

donde X_e representa “la media” del porcentaje del elemento orgánico (nitrógeno o azufre), presente en tres muestras del mismo material compuesto, A_r es el peso atómico del elemento orgánico y $A_{r \text{ polímero}}$ corresponde al peso atómico del monómero (pirrol o 3-metiltiofeno). La concentración de cobalto, determinada mediante el análisis elemental, también se calculó de “la media” de tres muestras del mismo material compuesto.

Para el lote-B, el porcentaje de elementos orgánicos y cobalto, así como la morfología de los materiales compuestos, se analizó sobre muestras recubiertas con oro en un microscopio modelo JEOL JSM-6360LV propiedad del CICY. Para conocer la morfología de las muestras modificadas con cobalto, se utilizó un microscopio MIRA3 FEG SEM de la marca TESCAN®.

2.1.6 FABRICACIÓN DE ELECTRODOS Y MONTAJE DEL SUPERCONDENSADOR ELECTROQUÍMICO

Para obtener los electrodos que conforman el supercondensador, se preparó una mezcla homogénea de 200mg con las siguientes proporciones:

- 75% en peso de material híbrido
- 20% en peso de polifluoruro de vinilideno PVDF (Aldrich) y,
- 5% en peso de un carbón de alta conductividad eléctrica (Súper P, 3M)

De la mezcla descrita, se tomaron 50 mg y se procesaron por compresión en frío a 500 kg_f durante 15 minutos; cada electrodo se obtuvo con un diámetro de 13 mm y un peso de 48 a 50 mg (ver figura 2.1) [44, 57].



Figura 2.1 Electrodo.

Una vez preparados dos electrodos del mismo material, estos se montan en la celda de prueba a base de teflón tipo Swagelok (ver figura 2.2), colocando entre ellos un separador a base de papel de fibra de vidrio Whatman BS30, embebido con 1.5 ml 1M LiClO₄ para el lote-A y 1.5 ml 1M H₂SO₄ para el lote-B. Como colectores de corriente se emplearon dos cilindros de acero inoxidable A20 resistente a la corrosión por ácidos (ver figura 2.3). Se preparó un supercondensador por cada tipo de material.

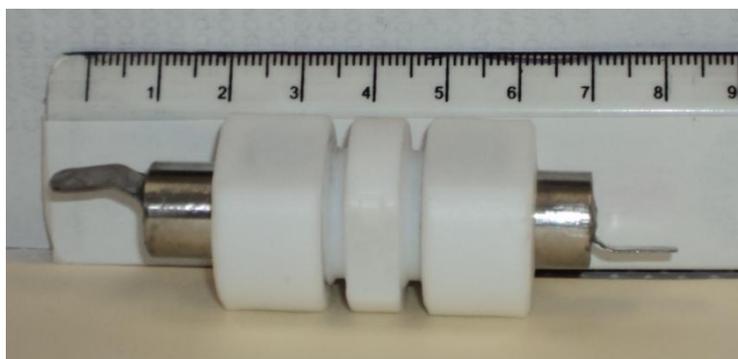


Figura 2.2 Supercondensador electroquímico celda tipo Swagelok®.

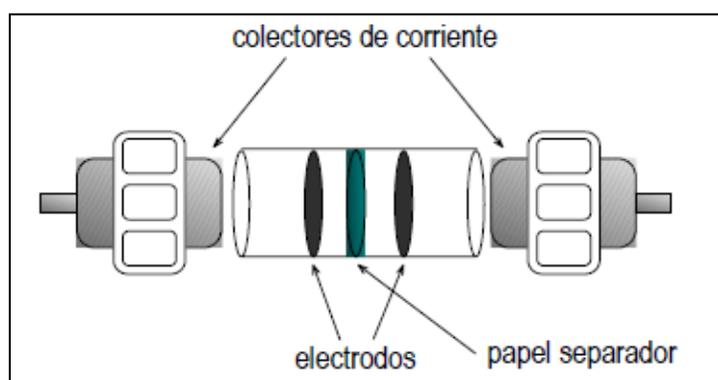


Figura 2.3 Configuración del supercondensador.

Previamente a su caracterización electroquímica, cada uno de los supercondensadores se sometió a un pretratamiento por voltamperometría cíclica (10 ciclos, 10 mV/s de rapidez de barrido, intervalo de potencial de 0 a 1 V), para favorecer la interacción de los iones del electrolito en la estructura porosa del material.

2.1.7 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS SUPERCONDENSADORES

El análisis electroquímico de los supercondensadores, se realizó en un potenciostato/galvanostato provisto de módulo de impedancia Solartron 1480 y un Gill AC, también con módulo de impedancia, para los lotes A y B respectivamente. Los supercondensadores fueron sometidos a diferentes barridos (5, 10, 20, 60 y 100 mV/s), en un intervalo de potencial de 0 a 1V y un medio electrolito 1M LiClO₄ para el lote-A y 1M H₂SO₄ para el lote-B.

Los ciclos galvanostáticos de carga/descarga se realizaron a densidades de corriente constante comprendidas entre 5 y 40 mA/cm², dependiendo de las características del material, y con un límite de potencial de 1V. La capacitancia específica (C_{esp}) del material, expresada en Fg⁻¹, se determinó a partir de la integración de las ecuaciones 1 y 5 descritas en las secciones 1.5.2 y 1.6.1 respectivamente, y la expresión es la siguiente:

$$C_{esp} = \frac{2 \left(\frac{t_d * i}{\Delta V_2} \right)}{(X * 0.75)} \quad [\text{Ec. 10}]$$

donde i es la intensidad de corriente en amperios, t_d el tiempo de descarga en segundos, ΔV_2 el valor del potencial en voltios durante el proceso de descarga tras la caída debida a la resistencia interna (ESR) del condensador, X es la masa promedio de los dos electrodos y 0.75 corresponde a la fracción de material activo en el electrodo.

Los valores de la resistencia interna del supercondensador (ERS), se calcularon con base en la ecuación 6 citada en la sección 1.6.2 de los antecedentes y, los valores de energía y potencia para cada dispositivo electroquímico se calcularon en base a las ecuaciones 7 y 8 descritas en la sección 1.6.3.

Las curvas de impedancia electroquímica para los lotes A y B, se determinaron en un intervalo de frecuencias de 0.5 a 0.5E⁻⁰³ MHz con amplitud de 10 mV y, de 0.03 a 0.1E⁻⁰⁵ MHz con amplitud de 10 mV, respectivamente. Previo a cada prueba electroquímica, los supercondensadores fueron sometidos a un ensayo de voltamperometría cíclica (5 ciclos a 10 mV/s e intervalo de potencial 0 a 1 V), para realizar cada análisis partiendo del mismo estado de carga inicial.

Finalmente, se realizaron estudios de ciclabilidad de los diferentes supercondensadores para analizar la retención del valor de la capacitancia, sometiendo todos los dispositivos a 3500 ciclos de carga y descarga, a una densidad de corriente constante de 10mA/cm².

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados y conclusiones que se obtuvieron a partir del microanálisis, microscopía electrónica de barrido y las pruebas electroquímicas de voltamperometría cíclica, ciclos galvanostáticos, espectroscopia de impedancia y ciclabilidad.

3.1 ANÁLISIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS Y COBALTO

La cuantificación de elementos orgánicos y cobalto, así como el porcentaje en peso de polímero presente en el material compuesto, se calculó de acuerdo a la ecuación 9 (ver sección 2.1.5) y los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.1 Composición relativa de compuestos orgánicos y cobalto.

Muestra	% en peso del soporte	% en peso del polímero	% en peso de cobalto
MWCNT _A	100	-	-
MWCNT-PPy _A	90.1	9.9	-
MWCNT-PPy-Co _A	82.7	9.9	7.4
MWCNT-P3MeT _A	99.7	0.3	-
MWCNT _B	100	-	-
MWCNT-PPy _B	52.1	47.9	-
MWCNT-PPy-Co _B	48.6	47.9	3.5
MWCNT-P3MeT _B	95.4	4.6	-
MWCNT-P3MeT-Co _B	88.9	4.6	6.5

La tabla 3.1 muestra que para el lote-A, obtenido por medio de la síntesis química usando H₂O₂ como agente oxidante en CH₃COOH, se obtuvo una cantidad de 9.9% en peso de polímero para MWCNT-PPy_A y 0.3% en peso para MWCNT-P3MeT_A. Para el lote-B, obtenido por medio de la síntesis química usando FeCl₃ como agente oxidante en H₂SO₄, se obtuvo un 47.9% en peso para la muestra MWCNT-PPy_B y 4.6% en peso para MWCNT-P3MeT_B. Para los materiales modificados con cobalto, bajas concentraciones de cobalto se lograron depositar en las muestras con menor contenido de polímero, siendo las

concentraciones de polímero/cobalto de 9.9/7.4, 47.9/3.51% y 4.6/6.5 en peso para MWCNT-PPy-Co_A, MWCNT-PPy-Co_B y MWCNT-P3MeT-Co_B, respectivamente. La mayor concentración de cobalto, en las muestras de menor contenido de polímero, puede atribuirse a la mayor área superficial disponible de los nanotubos de carbono para entremezclarse con el cobalto y la formación de pocos enlaces coordinados Co-N o Co-S. Estos datos son de difícil comparación dado que la bibliografía consultada reporta el uso del cobalto en supercondensadores, como único material del electrodo con 63.5% [25] y 70 % en peso por síntesis química [28], o como una mezcla bimetálica de Ru-Co con 2.89 % en peso por síntesis electroquímica [22] y Co-Ni con 5 % en peso por descomposición térmica [24].

Por lo tanto, hubo una mayor conversión de monómero a polímero en la muestra de MWCNT-PPy_B (47.9% en peso), dado que el poli(pirrol) es comúnmente oxidado en grandes concentraciones con FeCl₃ en H₂SO₄ [13, 21, 58]. La muestra de MWCNT-P3MeT_A resultó en una baja concentración de polímero (0.3% en peso) y probablemente el H₂O₂ dañó la estructura de los MWCNT haciendo el material muy resistivo, aspecto que limitó su estudio como electrodo para un supercondensador; sin embargo, queda por confirmar. Por otra parte, MWCNT-P3MeT_B obtuvo la mayor concentración de 3-metiltiofeno (4.6% en peso), debido a que los derivados del tiofeno son comúnmente sintetizados en medio orgánico [10, 44, 58].

3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La morfología característica de los nanotubos de carbono en forma “tubular” [45, 59], se puede ver en las figuras 3.1a y 3.2a. Los nanotubos tienen un diámetro medio de 72.1 nm. La incorporación del polímero (fig. 3.1b, 3.2b y 3.2d) y cobalto (fig. 3.1c, 3.2c y 3.2e), a los nanotubos de carbono, no muestra cambios significativos de estructura en esta escala de muestreo. Sin embargo, en la figura 3.3 correspondiente a la imagen SEM de MWCNT-PPy_B, se observan algunas partículas circulares así como algunos aglomerados de las mismas sobre la estructura de los nanotubos de carbono. Esta morfología en forma de esferas es característica de poli(pirrol) y poli(3-metiltiofeno) [13, 32-33, 59].

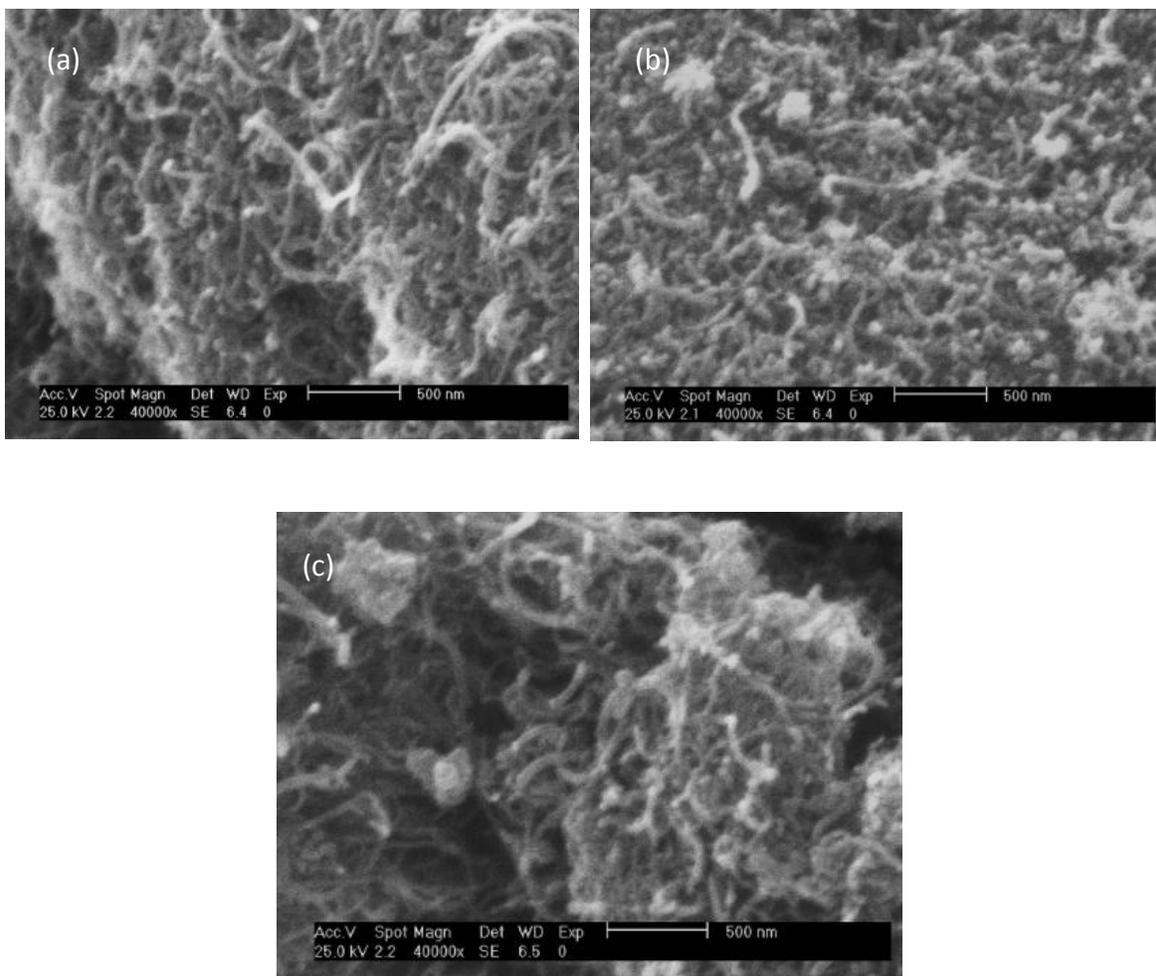
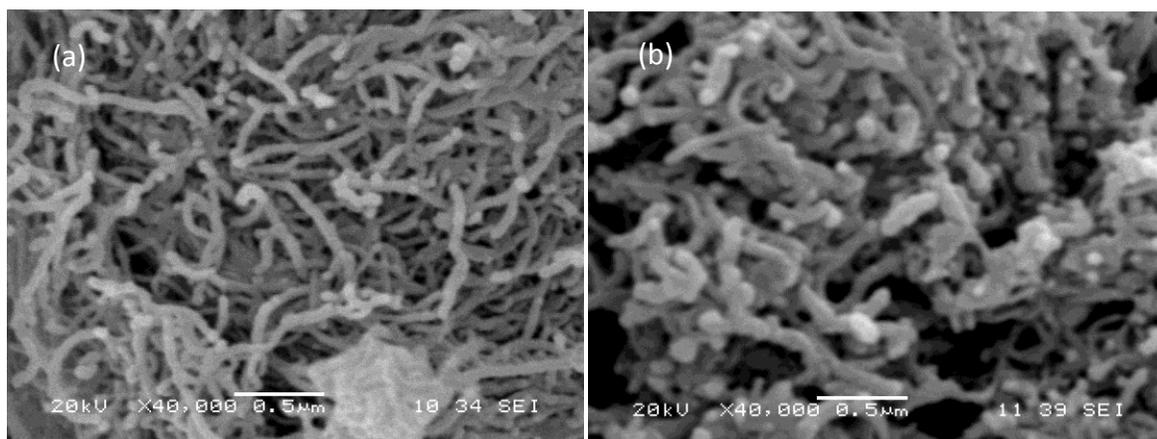


Figura 3.1 (a) MWCNT_A; (b) MWCNT-PPy_A; (c) MWCNT-PPy-Co_A.



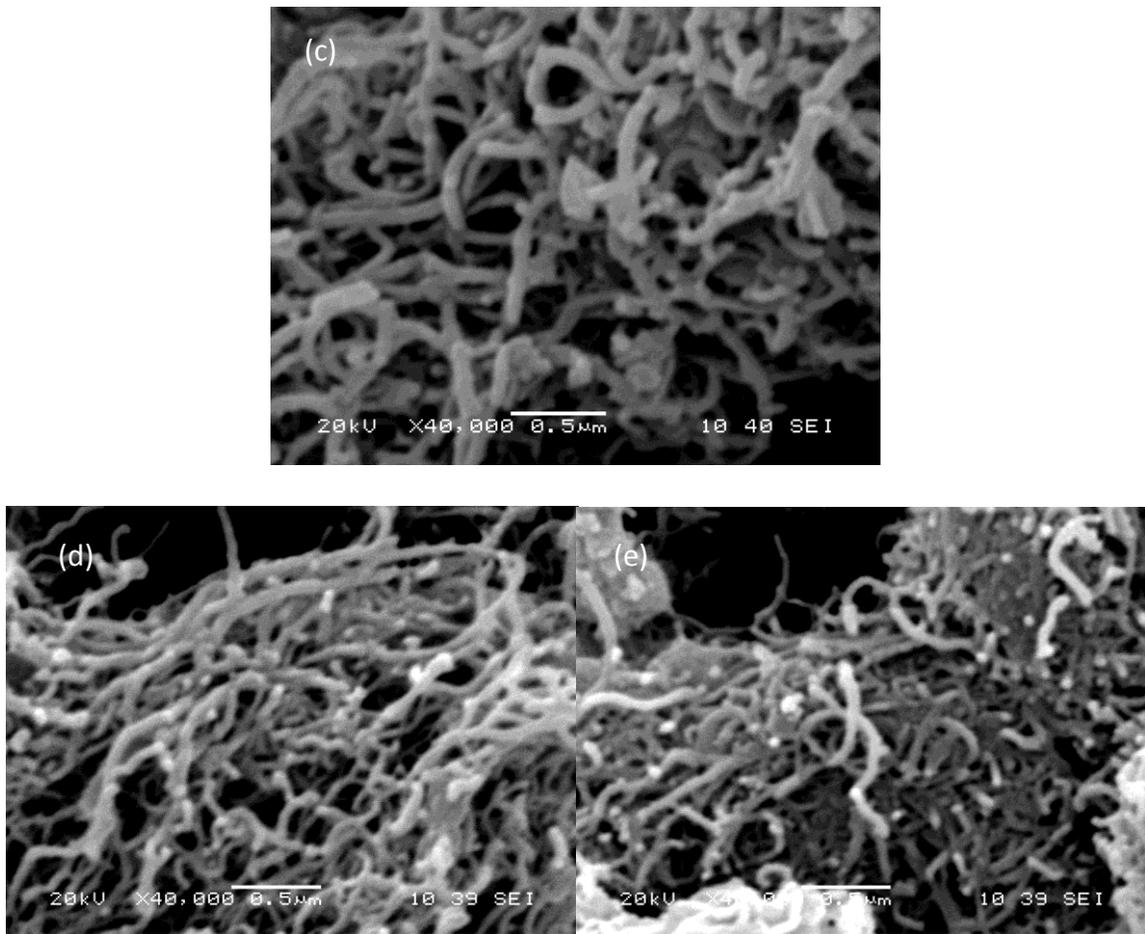


Figura 3.2 (a) MWCNT_B; (b) MWCNT-PPy_B; (c) MWCNT-PPy-Co_B; (d) MWCNT-P3MeT_B; (e) MWCNT-P3MeT-Co_B.

En la muestra de MWCNT-PPy-Co_B (fig. 3.4a), se observan capas o láminas entremezcladas con los MWCNT's, las cuales han sido identificadas como hidróxidos de cobalto (Co(OH)₂) [28]. Como reporta R. Bashyam [30] la sal de Co(NO₃)₂, tratada con la solución reductora de NaBH₄ y NaOH, puede llevar a la formación de cobalto metálico u otros compuestos como óxidos e hidróxidos.

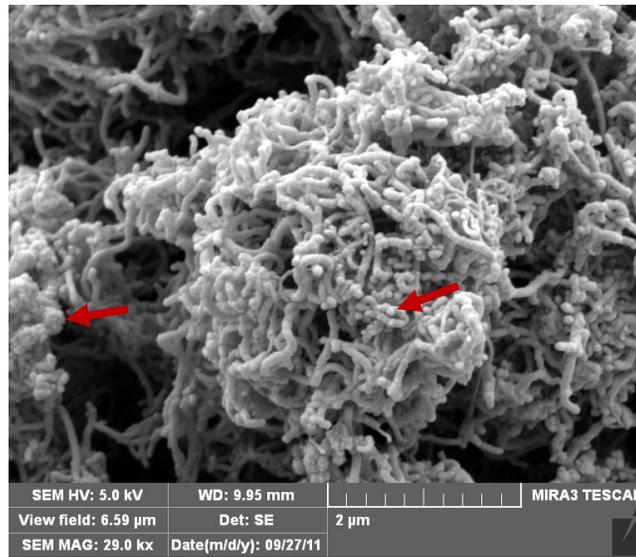
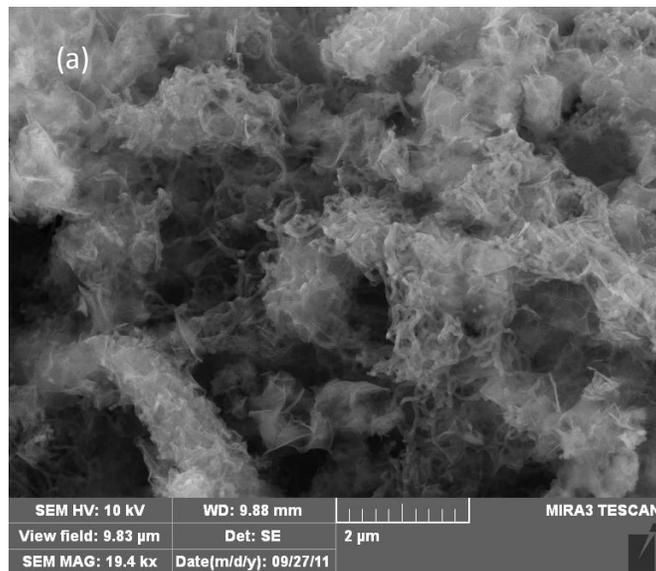


Figura 3.3 Imagen SEM de MWCNT-PPy_B.

Para la muestra de MWCNT-P3MeT-Co_B, (fig. 3.4b y 3.4c), estas láminas también fueron identificadas como aglomerados, es decir, menos homogéneas con los nanotubos de carbono en comparación con la imagen de la figura 3.4a.



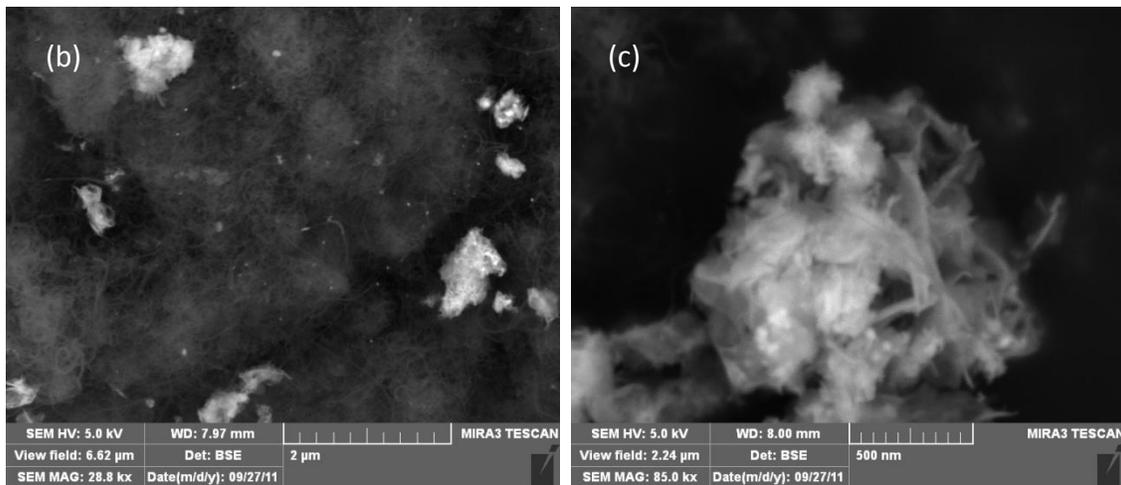


Figura 3.4 (a) MWCNT-PPy-Co_B; (b) MWCNT-P3MeT-Co_B; (c) MWCNT-P3MeT-Co_B.

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X se realizó únicamente para los materiales compuestos del lote-A.

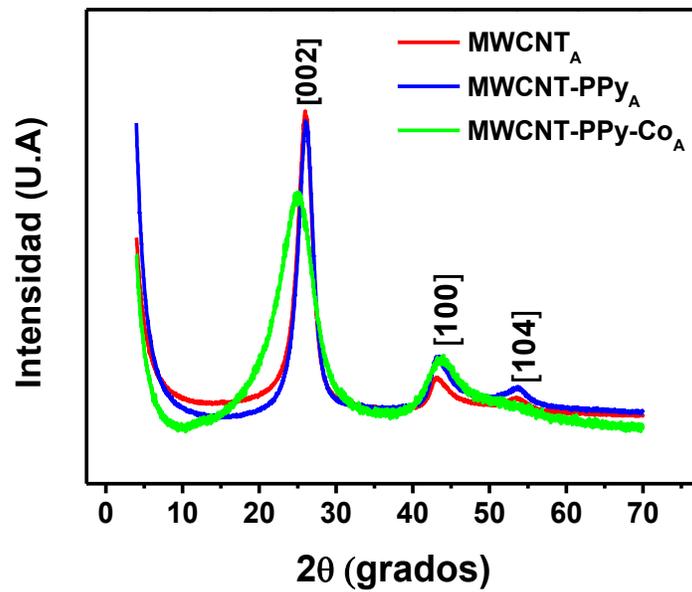


Figura 3.5 Difractogramas de diferentes materiales compuestos.

En los difractogramas correspondientes a la figura 3.5, se observa que la estructura cristalina de MWCNT-PPy_A, es muy similar a la del material soporte (MWCNT_A), con picos de difracción a $2\theta = 25^\circ$, 43° y 54° , asociados a los planos cristalinos [002], [100] y [104] del grafito [9, 55]. Por lo tanto, la adición del polímero no afectó la estructura de los nanotubos de carbono, tal como era esperado, ya que el polímero formado, bajo las condiciones descritas en la metodología, es amorfo.

Por otra parte, en el difractograma para la muestra MWCNT-PPy-Co_A se observa un pico más ancho y de menor intensidad a $2\theta = 25^\circ$, posiblemente relacionado a la presencia del cobalto que puede ser en fase de óxidos (Co⁺²) o hidróxidos (Co(OH)₂) [31]. Sin embargo, los principales picos de difracción asociados a estos compuestos [24], no se observan en esta figura, probablemente por la baja concentración de cobalto y la formación de pocos óxidos o hidróxidos.

3.4 RESPUESTA ELECTROQUÍMICA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

En esta sección, se describen los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica para las muestras del lote-A en un electrolito 1M LiClO₄ y para el lote-B en 1M H₂SO₄. Los materiales basados en MWCNT_B y MWCNT-P3MeT_B, presentaron problemas de adsorción del electrolito por lo que su caracterización electroquímica no se muestra en este trabajo.

En la figura 3.6 se muestran los voltamperogramas para los supercondensadores del lote-A a un barrido de 5 mV/s. Para la muestra MWCNT-PPy_A se observa una densidad de corriente anódica máxima de $2.5 \times 10^{-03} \text{ Acm}^{-2}$ y una densidad de corriente catódica máxima de $-2.3 \times 10^{-03} \text{ Acm}^{-2}$. La forma de la curva de tipo ‘rectangular’ indica que se trata de un proceso de acumulación de carga por “doble capa electroquímica”, asociada principalmente a los materiales carbonosos [9, 47].

Por otra parte, los voltamperogramas de MWCNT_A y MWCNT-PPy-Co_A (fig. 3.6), muestran un comportamiento más resistivo que puede verse por la disminución de la corriente catódica respecto a la anódica, con una máxima densidad de corriente anódica a $2.5 \times 10^{-03} \text{ Acm}^{-2}$ y $-1.5 \times 10^{-03} \text{ Acm}^{-2}$ en la corriente catódica para MWCNT-PPy-Co_A.

En un supercondensador ideal, la cantidad de iones que se oxidan es la misma que se reduce. En este caso, el efecto semi-reversible puede asociarse a la cantidad de iones que quedan atrapados en los poros del electrodo, en el momento de la descarga, dando lugar a un incremento de la resistencia en la corriente catódica [47].

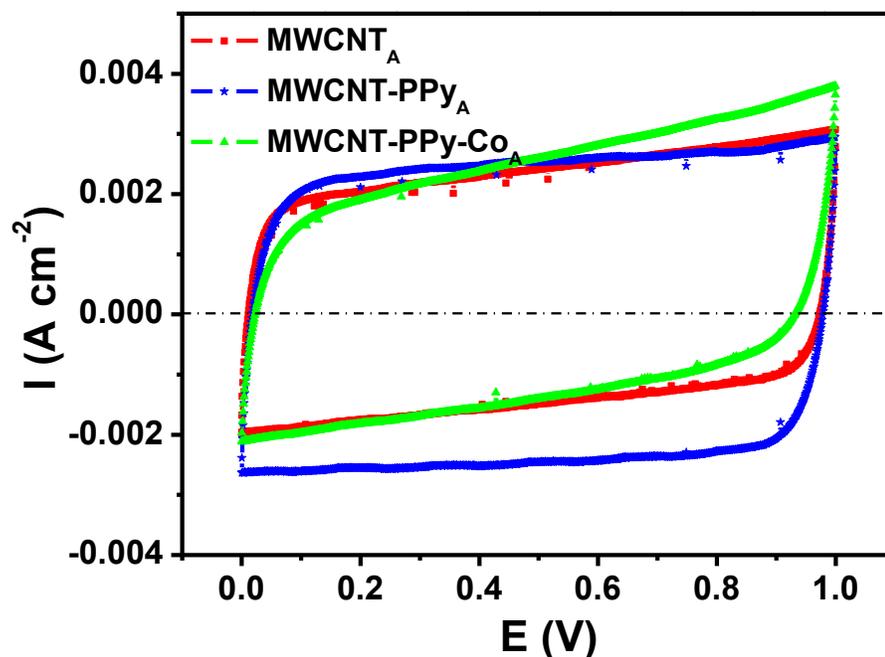


Figura 3.6 Voltamperogramas de diferentes supercondensadores a 5mV/s en 1M LiClO₄.

El voltamperograma del supercondensador basado en MWCNT-PPy_B (fig. 3.7) con una mayor concentración de polímero (ver tabla 3.1), muestra una acumulación de carga mediante un proceso “pseudocapacitivo”. En este supercondensador se puede ver un pico de oxidación del polímero en 0.65 V (punto 1) con una máxima densidad de corriente anódica de $6 \times 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$ y un pico de reducción del polímero en 0.4 V (punto 2) a $7.5 \times 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$ de corriente catódica, asociados a las reacciones redox del poli(pirrol) y grupos funcionales de los MWCNT [9].

Para el supercondensador modificado con cobalto (MWCNT-PPy-Co_B, fig. 3.7), se obtuvieron densidades de corriente inferiores a las obtenidas para MWCNT-PPy_B. En la

misma figura se observa un proceso cuasi-reversible, donde la *ERS*, es asociada a las mismas limitaciones descritas para MWCNT-PPy-Co_A (fig. 3.6), es decir, no todos los iones que se oxidan en la corriente anódica, se reducen en la corriente catódica.

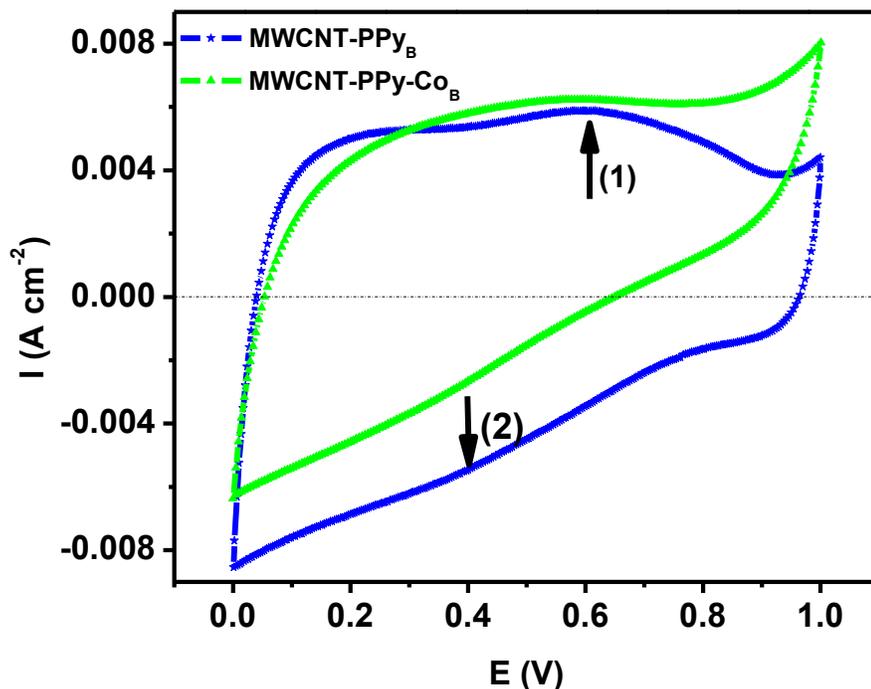


Figura 3.7 Voltamperogramas de MWCNT-PPy_B y MWCNT-PPy-Co_B a 5 mV/s en 1M H₂SO₄.

En el supercondensador basado en MWCNT-P3MeT-Co_B (fig. 3.8) con densidades de corriente de $1.5 \times 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$ (anódica) y $-1.5 \times 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$ (catódica), la acumulación de carga también fue a través de un proceso “pseudocapacitivo”, con un pico de oxidación y de reducción máximo en 0.22 V asociados al proceso redox del polímero [10-11]. El proceso totalmente reversible que desarrolló este dispositivo, puede deberse a la alta conductividad que caracteriza al P3MeT [43] comparado con la baja conductividad del PPy, ambos en estado oxidado [10-11].

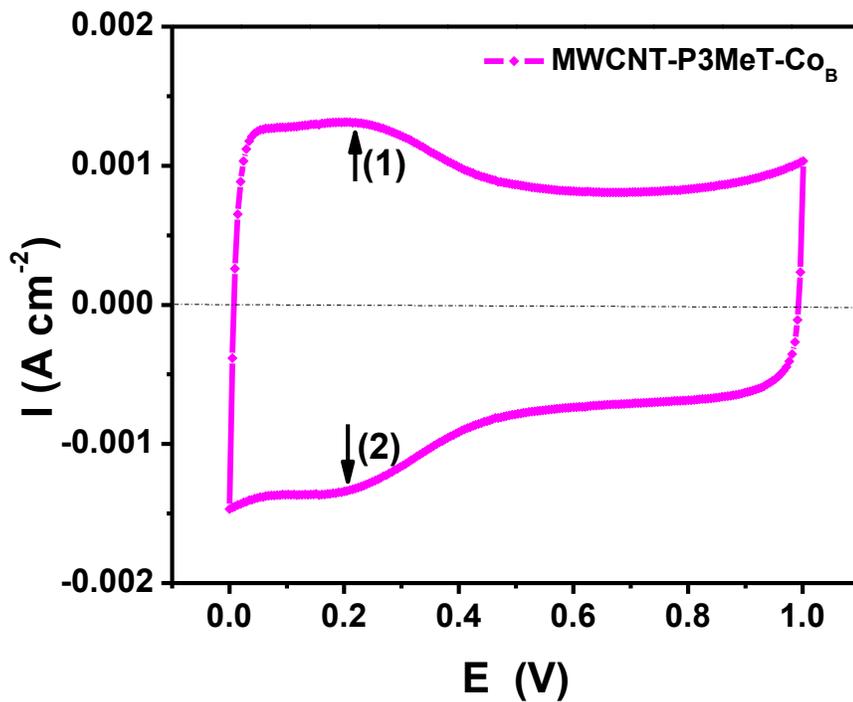


Figura 3.8 Voltamperograma de MWCNT-P3MeT-Co_B a 5mV/s en 1M H₂SO₄.

Tanto el fenómeno de doble capa electroquímica como la pseudocapacitancia, son procesos que se tornan menos acentuados a medida que se incrementa la rapidez del barrido y, como consecuencia la densidad de corriente y resistencia [20, 44]. Este efecto puede observarse para todos los supercondensadores en la figura 3.9, donde las curvas desarrollan un comportamiento más resistivo para barridos entre 60 mV/s y 100 mV/s. Este efecto es debido a que la cinética de las reacciones es muy rápida y reduce la cantidad de iones que pueden ser absorbidos en la superficie del electrodo [5, 9, 12].

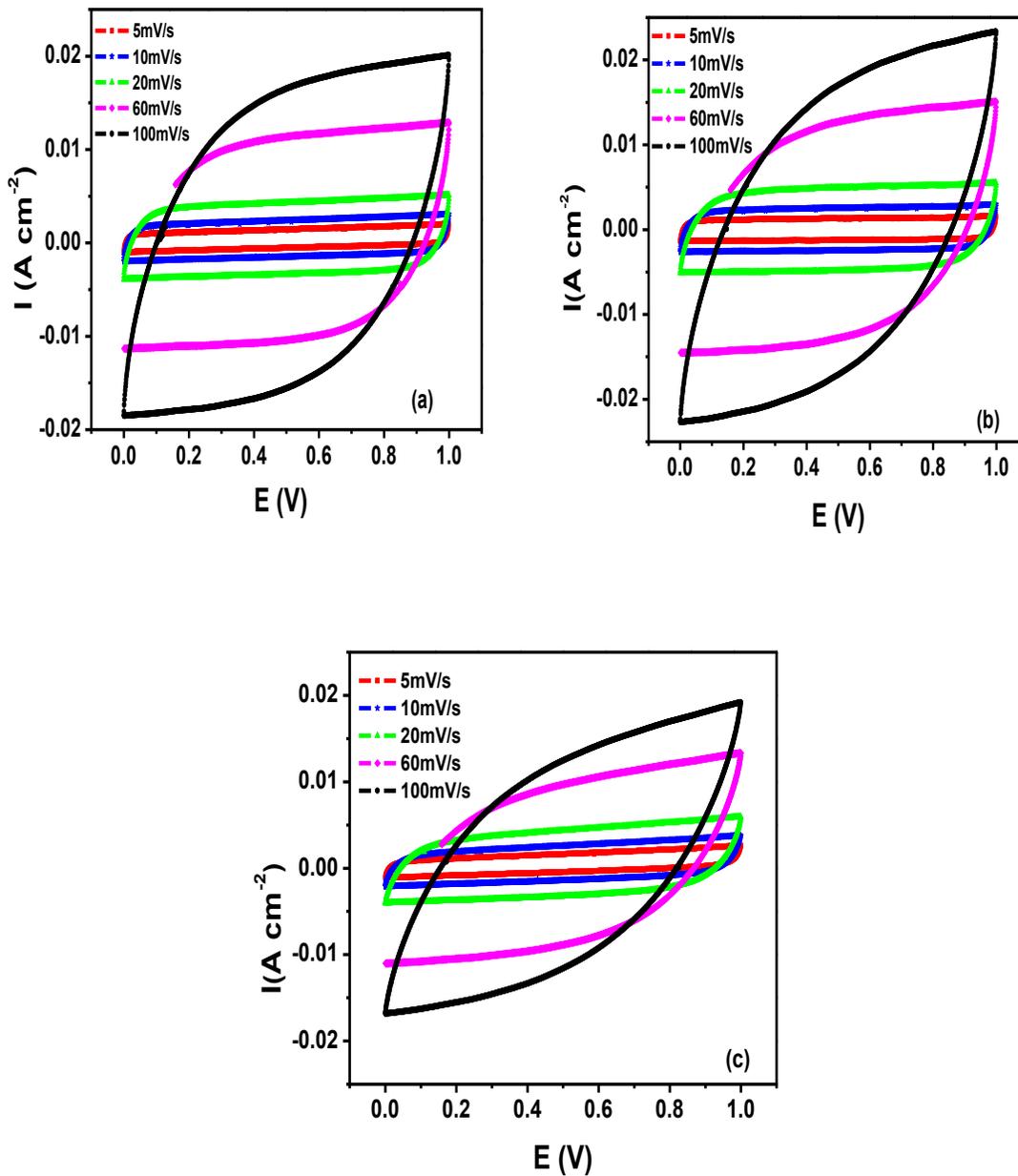


Figura 3.9 Voltamperogramas de (a) MWCNT_A , (b) MWCNT-PPy_A y (c) MWCNT-PPy-Co_A en 1M LiClO_4 .

En los supercondensadores de la figura 3.10, ocurren los mismos procesos descritos para la figura 3.9, con la particularidad de que al incrementar la rapidez del barrido por ejemplo a

100 mV/s (fig. 3.10c), la intensidad de los picos de oxidación y reducción disminuye, así como también surge un desplazamiento de los picos redox de 0.22 V a 0.5 V.

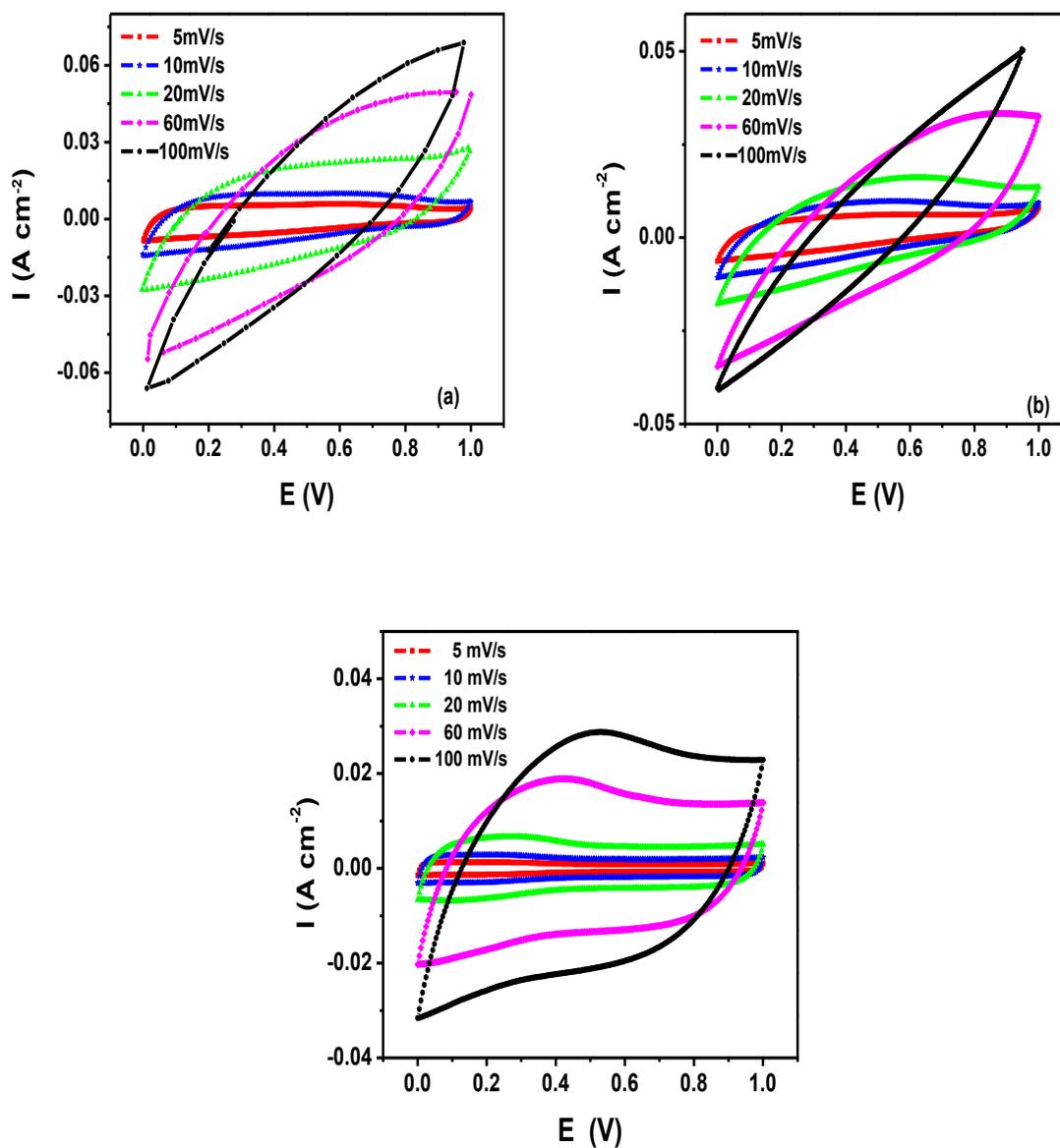


Figura 3.10 Voltamperogramas de (a) MWCNT-PPy, (b) MWCNT-PPy-Co y (c) MWCNT-P3MeT-Co en 1M H₂SO₄.

3.5 RESPUESTA GALVANOSTÁTICA

Las figuras 3.11 y 3.12 muestran la respuesta galvanostática de los supercondensadores para procesos de carga y descarga a $5\text{mA}/\text{cm}^2$ con un límite de potencial de 1 V. A partir de estas curvas, se pueden observar los tiempos de carga/descarga, es decir de adsorción y desorción de iones, para todos los supercondensadores. En orden descendente estos tiempos son de 280s para carga y 270s para descarga para MWCNT-PPy_B, 225s y 125s para MWCNT-PPy-Co_B, 50s y 50s para MWCNT-P3MeT-Co_B, 38s y 39s para MWCNT-PPy_A, 34s y 30s para MWCNT_A y, 32s y 27s para MWCNT-PPy-Co_A.

Por lo tanto, se puede decir que MWCNT-PPy_B al tener mayor concentración de polímero almacena mayor cantidad de energía, aspecto que prolonga los tiempos de carga y descarga. Esto concuerda con los antecedentes donde se describe que el tiempo de carga/descarga para un supercondensador puede incrementar al utilizar materiales compuestos en el electrodo [1, 12].

Comparando ambas series, el lote-A al tener menor concentración de polímero almacena menor cantidad de energía respecto al lote-B; por tal motivo, los tiempos de carga y descarga fueron mayores para los condensadores del lote-B. Por otra parte, se puede observar que el área de *ERS* que precede al proceso de descarga (fig. 3.11, punto 1 y fig. 3.12, punto 1), es mayor para MWCNT-PPy-Co_A y MWCNT-PPy-Co_B. Esto concuerda con los procesos cuasi-reversibles que se observaron en los voltamperogramas de la sección 3.4 por la posible presencia de hidróxido de cobalto amorfo y el tipo de electrolito usado en cada lote [60].

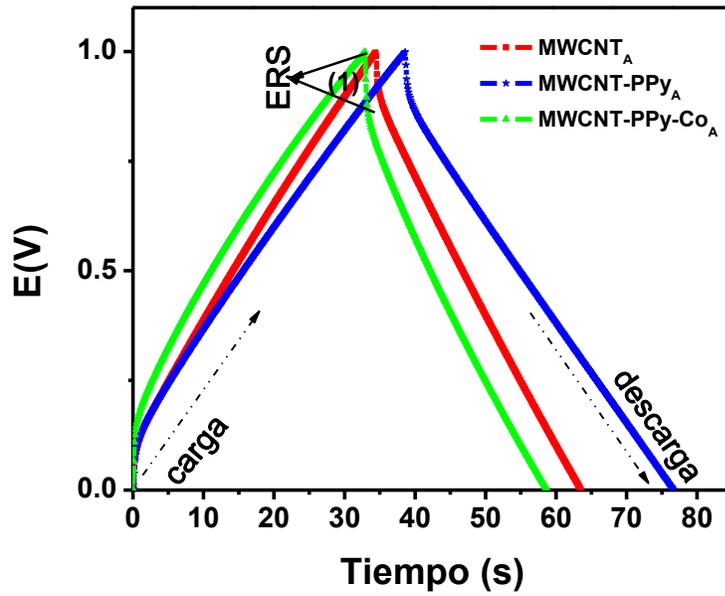


Figura 3.11 Ciclos galvanostáticos de los diferentes supercondensadores a $5\text{mA}/\text{cm}^2$ en LiClO_4 1M.

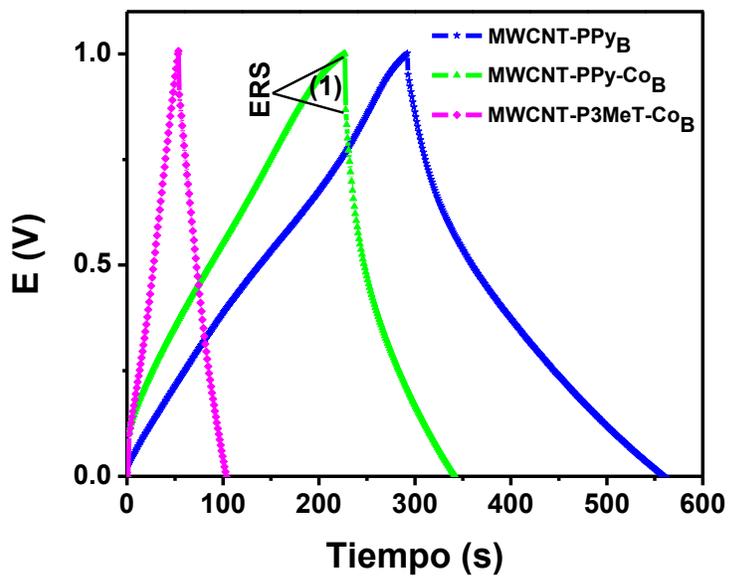


Figura 3.12 Ciclos galvanostáticos de los diferentes supercondensadores a $5\text{mA}/\text{cm}^2$ en H_2SO_4 1M.

Comparando el proceso de carga y descarga de los supercondensadores a diferentes densidades de corriente (5, 10, 15, 20, 30 y 40 mA/cm², se puede observar que la muestra MWCNT-PPy_A (fig. 3.13b) desarrolló tiempos de carga/descarga superiores a los tiempos de MWCNT_A y MWCNT-PPy-Co_A, hasta los 20 mA/cm²; en este punto, se igualan los tiempos de carga/descarga con el material soporte MWCNT_A (fig. 3.13a). Este comportamiento puede atribuirse a la rapidez de las reacciones, a elevadas densidades de corriente, donde la retención de carga es mínima debido a la poca cantidad de iones que pueden ser adsorbidos en la interfase electrodo-electrolito [60]. El dispositivo de MWCNT-PPy-Co_A (fig. 3.13c), comparado con los demás dispositivos de la figura 3.13, incrementa su resistencia interna, en todas las densidades de corriente, probablemente por la presencia del cobalto [12].

En la figura 3.14 se observa una respuesta similar en los supercondensadores, siendo los tiempos de carga/descarga para la muestra MWCNT-PPy_B (Fig. 3.14a) mayores para todas las densidades de corriente, es decir, se observan tiempos de carga/descarga más eficientes debido a una mayor acumulación de carga.

Para los dispositivos basados en MWCNT-PPy-Co_B y MWCNT-P3MeT-Co_B (fig. 3.14b y 3.14c), no se pudo realizar la medición a 40 mA/cm² por su elevada resistencia, asociada al hidróxido de cobalto; Sin embargo, el resultado de la muestra MWCNT-P3MeT-Co_B, a pesar de tener tiempos de carga/descarga más cortos, indica a partir de la perfecta simetría de sus curvas que se puede mejorar la eficiencia del material porque los procesos de adsorción y desorción de iones son idénticos, característico de un condensador ideal.

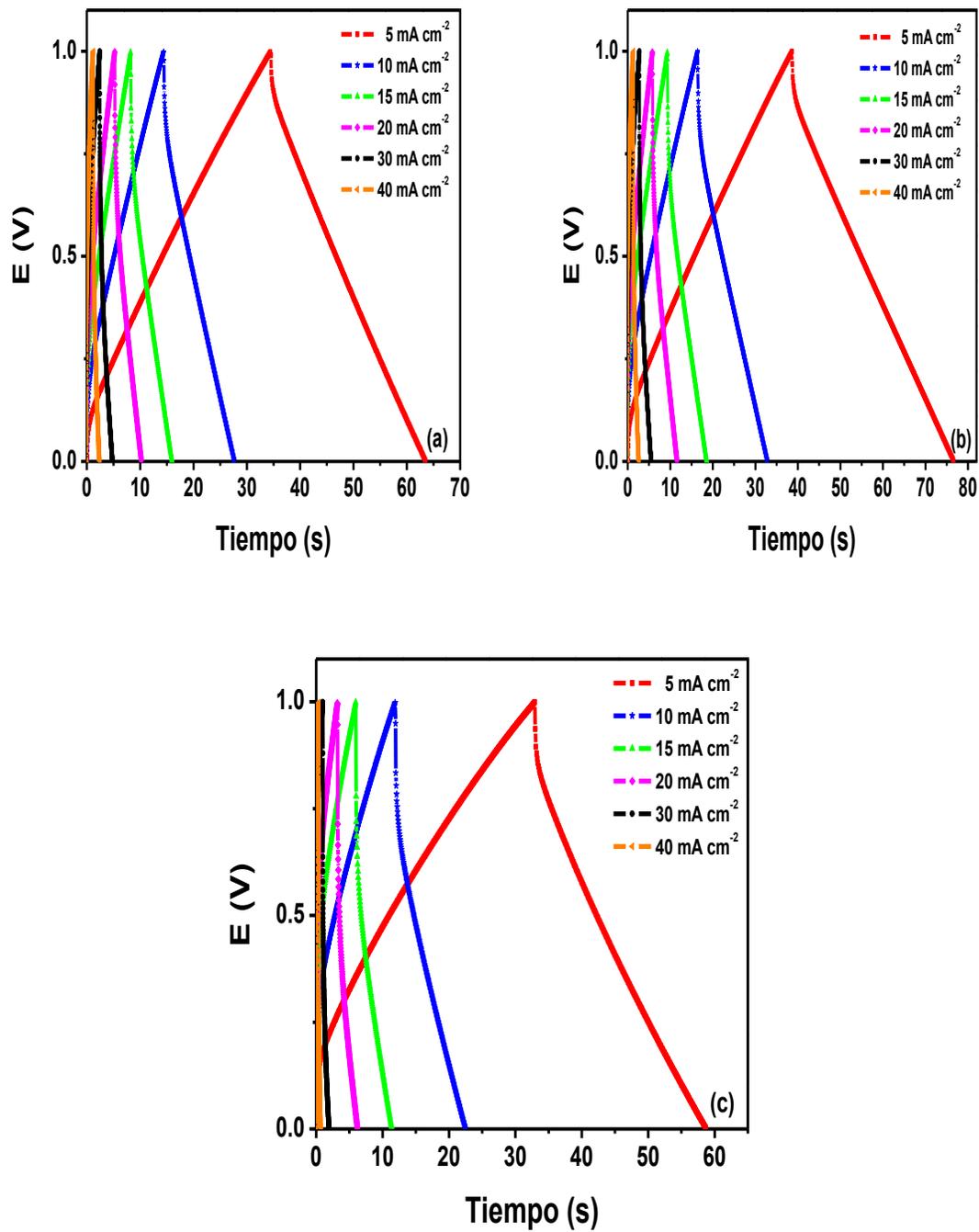


Figura 3.13 Ciclos galvanostáticos a diferentes densidades de corriente para (a) MWCNT_A, (b) MWCNT-PPy_A y (c) MWCNT-PPy-Co_A.

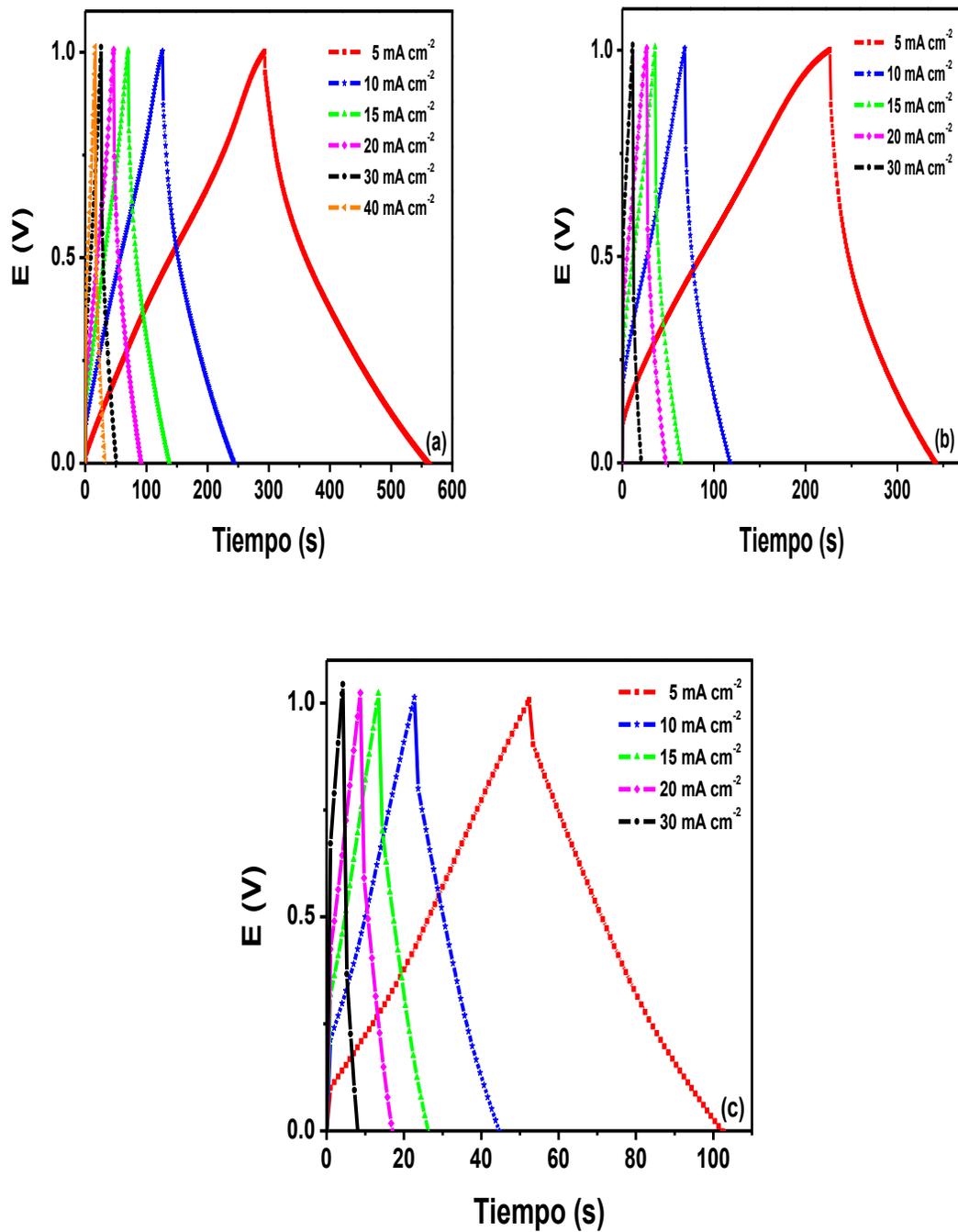


Figura 3.14 Ciclos galvanostáticos a diferentes densidades de corriente para (a) MWCNT-PPy_B, (b) MWCNT-PPy-Co_B y (c) MWCNT-P3MeT-Co_B.

A partir de la respuesta galvanostática de los supercondensadores, a diferentes densidades de corriente, se calcularon los siguientes valores a partir de las ecuaciones 5, 6, 7 y 8, descritas en los antecedentes:

- capacitancia específica (C_{esp}),
- resistencia interna (ESR) y,
- energía y potencia específica (E_{esp} y P_{esp} respectivamente)

Estos valores se reportan en la tabla 3.2 para las velocidades de carga/descarga de 5 y 10 mA cm⁻². Como primer dato de la tabla 3.2, se puede ver de forma general que los supercondensadores del lote-A, estudiados con electrolito orgánico (LiClO₄), presentaron valores de ESR del mismo orden que los supercondensadores del lote-B, analizados con electrolito acuoso (H₂SO₄), el cual se caracteriza por tener menor resistividad [61]. Sin embargo, la ESR de 4.8 Ωcm⁻² y 5.4 Ωcm⁻² para MWCNT_A y MWCNT-PPy_A fue mayor respecto al valor de 3.4 Ωcm⁻² de la muestra MWCNT-PPy_B debido al uso de electrolito orgánico en el lote-A.

Tabla 3.2 Valores electroquímicos de los diferentes supercondensadores.

Muestra	5 mA cm ⁻²				10 mA cm ⁻²			
	ESR (Ω cm ⁻²)	C_{esp} (Fg ⁻¹)	E_{esp} (Wh kg ⁻¹)	P_{esp} (Wkg ⁻¹)	ESR (Ω cm ⁻²)	C_{esp} (Fg ⁻¹)	E_{esp} (Wh kg ⁻¹)	P_{esp} (Wkg ⁻¹)
MWCNT _A	4.8	9.5	0.2	26.6	3.9	9.1	0.1	50.8
MWCNT-PPy _A	5.4	12.5	0.2	26.3	4.4	11.3	0.2	50.1
MWCNT-PPy-Co _A	8.8	8.9	0.1	25.1	7.1	8.1	0.1	45.7
MWCNT-PPy _B	3.4	86.9	2.0	27.5	2.8	79.6	1.7	53.3
MWCNT-PPy-Co _B	8.9	43.1	0.6	26.4	8.2	42.4	0.6	46.1
MWCNT-P3MeT-Co _B	6.9	17.9	0.3	27.6	6.9	17.8	0.3	49.1

Comparando los valores para los supercondensadores a base de electrodos modificados con cobalto obtenidos a 5 mA cm⁻² (tabla 3.2), se observan altos valores de ESR de 8.8 Ωcm⁻², 8.9 Ωcm⁻² y 6.9 Ωcm⁻² para MWCNT-PPy-Co_B, MWCNT-PPy-Co_A y MWCNT-P3MeT-Co_B, respectivamente. Este comportamiento es asociado principalmente a la presencia del cobalto, aspecto que concuerda con la ESR observada en las curvas de carga/descarga.

Sin embargo, es importante notar que los actuales supercondensadores que están en comercialización se basan en materiales carbonosos o híbridos de carbón

activado/carbonato de propileno con valores de ESR entre $0.24 \Omega\text{cm}^{-2}$ y $3.2 \Omega\text{cm}^{-2}$ usando electrolito orgánico [2]. Por lo tanto, los materiales del electrodo estudiados en este trabajo aun requieren de más investigación para disminuir su valor de ESR .

Continuando con el análisis de la tabla 3.2, en los datos obtenidos a 5 mA cm^{-2} , de acuerdo a la ecuación 10, los valores de C_{esp} obtenidos en este trabajo son en orden descendente de 86.9 Fg^{-1} , 12.5 Fg^{-1} y 9.5 Fg^{-1} para MWCNT-PPy_B , MWCNT-PPy_A y MWCNT_A respectivamente. Estos valores representan el 47, 15 y 45% del valor de C_{esp} reportada para electrodos de composición similar, los cuales tuvieron capacitancias específicas de 165 Fg^{-1} , 87 Fg^{-1} y 21 Fg^{-1} [6, 44]; sin embargo, la concentración de polímero en el material compuesto, es crucial para el cálculo de la C_{esp} y por tal motivo pueden reportarse altos valores de capacitancia en otros trabajos.

Como era de esperarse, el valor de la C_{esp} , es mayor en los dispositivos de MWCNT-PPy_B , MWCNT-PPy-Co_B y MWCNT-P3MeT-Co_B que almacenaron carga mediante un proceso “pseudocapacitivo” [11, 44, 61], con tiempos de carga/descarga entre 280s y 50s (ver fig. 3.12). Capacitancias de menor valor se obtuvieron para los dispositivos de MWCNT_A , MWCNT-PPy_A y MWCNT-PPy-Co_A que almacenaron carga mediante un proceso de “doble capa” [9], con tiempos de carga/descarga entre 38s y 27s (ver fig. 3.11). Los valores reportados aquí en general, son diferentes que los valores reportados en otros trabajos que usaron electrodos basados en materiales híbridos o de solo polímero, debido a las diferentes concentraciones de polímero y electrolito que cada autor utiliza.

En este trabajo se asume que la contribución del cobalto fue como “soporte” en conjunto con los nanotubos de carbono, debido a que todos los materiales modificados con cobalto presentaron valores de C_{esp} inferiores a los materiales sin modificar. Los valores de C_{esp} obtenidos son de 8.9 Fg^{-1} y 43.1 Fg^{-1} para MWCNT-PPy-Co_A y MWCNT-PPy-Co_B respectivamente (tabla 3.2; 5 mA cm^{-2}). Para la muestra MWCNT-P3MeT-Co_B , se reporta una capacitancia específica de 17.9 Fg^{-1} , en este caso la limitante para obtener una mayor C_{esp} , se asocia al uso del electrolito acuoso, dado que se espera que P3MeT, al ser oxidado en un medio orgánico, tenga más eficiencia en un medio electrolito del mismo tipo [43].

El uso de cobalto en materiales híbridos para supercondensadores, empieza a tomar auge con electrodos basados únicamente en sales de cobalto o mezclado con otro tipo de óxido como Ni o Ru con valores de C_{esp} mayores a 300 Fg^{-1} [24, 26-27].

De acuerdo a los antecedentes (sección 1.1), para un supercondensador se esperan bajos valores de E_{esp} entre 1 Wh/kg y 10 Wh/kg ; sin embargo, este dato depende de la capacitancia del supercondensador, de tal forma que a menor capacitancia se espera una menor energía específica (ver Ec. 6) [5, 8, 47]. Por tal motivo, en la tabla 7 a 5 mA cm^{-2} , los valores de 0.6 Wh kg^{-1} , 0.3 Wh kg^{-1} , 0.2 Wh kg^{-1} , 0.2 Wh kg^{-1} y 0.1 Wh kg^{-1} para MWCNT-PPy-Co_B, MWCNT-P3MeT-Co_B, MWCNT-PPy_A, MWCNT_A y MWCNT-PPy-Co_A respectivamente, preceden al MWCNT-PPy_B con el mayor valor de E_{esp} de 2.0 Wh/kg .

La P_{esp} es otro parámetro de medición en los supercondensadores, con valores reportados entre 10 Wkg y 10^6 Wkg y este nos indica la potencia con la que el supercondensador puede entregar la energía acumulada [5, 8]. Este dato está directamente relacionado con el voltaje y la ESR (ver Ec. 6), por tal motivo, los valores de P_{esp} en la tabla 3.2 a 5 mA cm^{-2} son similares y se puede definir una media de 26.6 Wkg para los supercondensadores de este trabajo. En todos los casos, los valores correspondientes a ESR , C_{esp} y E_{esp} , disminuyen y la P_{esp} aumenta al incrementar la densidad de corriente a 10 mA cm^{-2} (tabla 3.2), debido a las siguientes interacciones:

- ESR es el cociente del voltaje entre la corriente (ver Ec.6)
- La C_{esp} está determinada por el tiempo de descarga el cual se acorta al incrementar los mA cm^{-2} (ver Ec.10 y, fig. 3.13 y 3.14)
- La E_{esp} es el producto de voltaje y la capacitancia del condensador (ver Ec. 7) y,
- La P_{esp} es el cociente del voltaje entre la ESR (ver Ec. 8).

3.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Los espectros de impedancia correspondientes a la figura 3.15 para el lote-A y 3.16 para el lote-B, muestran un proceso de transferencia de carga (un semicírculo) a frecuencias altas seguido de un proceso de difusión a frecuencias intermedias (línea diagonal a 45°), el cual precede al comportamiento capacitivo (línea paralela al eje de las ordenadas) a bajas frecuencias.

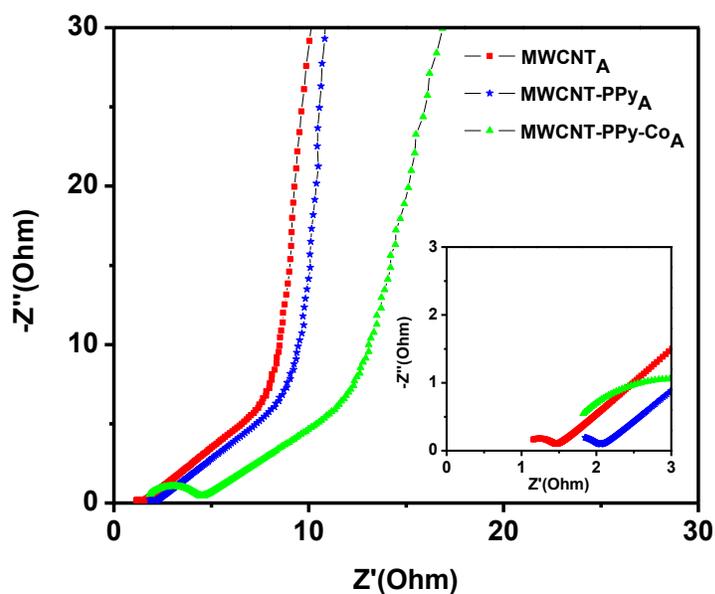


Figura 3.15 Espectros de impedancia para diferentes supercondensadores caracterizados en 1M LiClO₄.

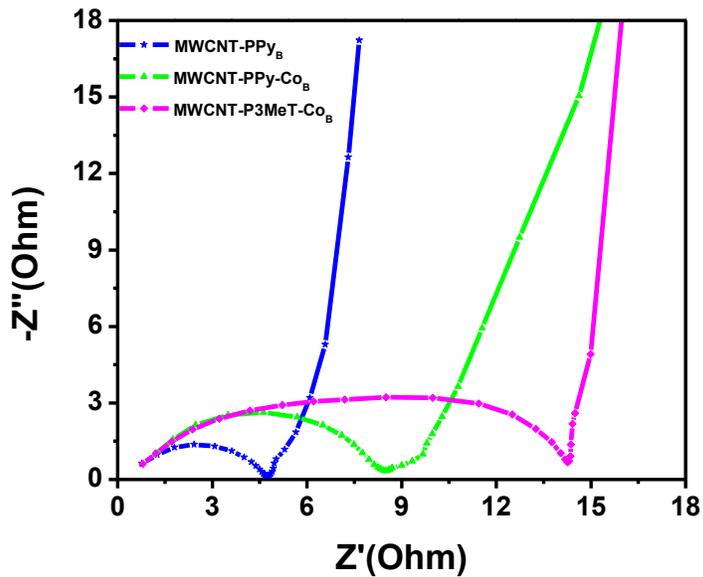


Figura 3.16 Espectros de impedancia para diferentes supercondensadores caracterizados en 1M H₂SO₄.

Los datos obtenidos en los espectros de impedancia para cada supercondensador, se ajustaron utilizando como software el *Zview 2 versión 3.0a* y el *Ec-Lab versión 10.18*. En la tabla 3.3 se presentan los valores ajustados para cada componente del supercondensador (resistencias $R1$, $R2$ y $R3$, elementos de difusión $W1$ y, elementos de fase constante $CPE1$ y $CPE2$) [51, 53].

$R1$ corresponde a la resistencia óhmica del sistema, y se compara con la resistencia equivalente en serie del supercondensador (ESR), es decir, involucra la resistencia al transporte de iones en superficies no homogéneas así como la resistencia al transporte de electrones en los electrodos y contactos. $R2$ y $CPE1$ en paralelo, representan la resistencia y la capacitancia de doble capa electroquímica, relacionadas a las reacciones a través de la interfase electrodo-electrolito, asociadas al proceso de transferencia de carga; $W1$ involucra el proceso de difusión unidimensional cuando los portadores de carga se difunden a través del electrodo. Finalmente, $CPE2$ corresponde a la capacitancia del supercondensador [51].

Los supercondensadores de MWCNT_A y MWCNT-PPy-Co_A , se ajustaron en base al diagrama de la figura 3.17 debido a que estos dispositivos desarrollaron dos procesos de transferencia de carga. El supercondensador basado en MWCNT-PPy_A se ajustó en base al diagrama de la figura 3.18 al desarrollar un solo proceso de transferencia de carga y los supercondensadores basados en MWCNT-PPy_B , MWCNT-PPy-Co_B y MWCNT-P3MeT-Co_B se ajustaron en base al diagrama de la figura 3.19 donde el elemento capacitivo se forma seguido del proceso de transferencia de carga (ver fig. 3.16).

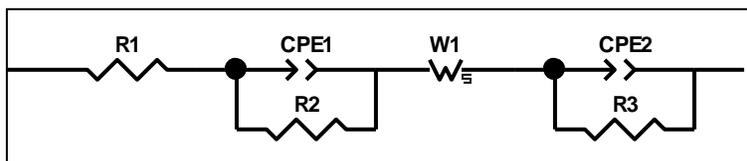


Figura 3.17 Circuito equivalente para MWCNT_A y MWCNT-PPy-Co_A .

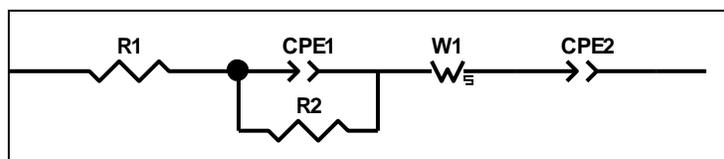


Figura 3.18 Circuito equivalente para MWCNT-PPy_A .

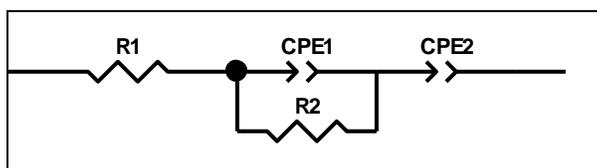


Figura 3.19 Circuito equivalente para MWCNT-PPy_B , MWCNT-PPy-Co_B y MWCNT-P3MeT-Co_B .

Los resultados de espectroscopía de impedancia del lote A fueron ajustados mediante el software *Zview 2 versión 3.0a*, mientras que los resultados del lote B, por motivos técnicos se ajustaron con el *Ec-Lab versión 10.18*; el cual no permitió realizar ajustes con una buena precisión, tal como se observa en la tabla 3.3. Sin embargo, por motivo de comparación se presentan todos los resultados.

De acuerdo a los parámetros de la sección 1.5.3, para el ajuste de datos, en la tabla 3.3 a altas frecuencias, se puede observar que los valores de CPE1-P y CPE2-P para todos los supercondensadores, se encuentran entre 0.82 y 1, es decir, presentan una capacitancia muy similar a un condensador. Los valores de WI-P para el lote-A, oscilan entre 0.36 y 0.41, valores cercanos a 0.5, dato característico de los procesos de difusión [51, 53]. En el lote-B los procesos de difusión no fueron tan evidentes como en el lote-A, por tal motivo, no se consideró un componente “Warburg” como parte del ajuste.

Tabla 3.3 Valores del ajuste de datos para cada circuito equivalente.

MUESTRA	MWCNT _A	MWCNT-PPy _A	MWCNT-PPy-Co _A	MWCNT-PPy _B	MWCNT-PPy-Co _B	MWCNT-P3MeT-Co _B
RI (Ω)	1.041E+00 ±7E-03	1.63E+00 ±2E-02	1.512E+00 ±6E-03	7E-01 ±2E-01	9E-01 ±6E-01	3.9E-01 ±9E-02
CPE1-T (F)	1.3E-05 ±2E-06	5.3E-06 ±1E-06	4.1E-05 ±1E-06	5E-05 ±1E-05	3.5E-05 ±2E-06	6.0E-04 ±8E-05
CPE1-P	1.00E+00 ±1E-02	1.00E+00 ±3E-02	8.25E-01 ±3E-03	9E-01 ±5E-01	9E-01 ±4E-01	1.0E+00 ±7E-01
R2 (Ω)	3.084E-01 ±7E-03	3.2E-01 ±2E-02	2.56E+00 ±1E-02	4E+00 ±1	6.4E+00 ±5E-01	14E+00 ±2E+00
W1-R	7.62E+00 ±3E-02	8.01E+00 ±3E-02	9.54E+00 ±5E-02	-	-	-
W1-T	1.04E+00 ±1E-02	1.05E+00 ±1E-02	8.3E-01 ±1E-02	-	-	-
W1-P	4.124E-01 ±7E-04	4.021E-01 ±8E-04	3.69E-01 ±1E-03	-	-	-
CPE2-T (F)	1.732E-01 ±4E-04	1.963E-01 ±4E-04	1.405E-01 ±3E-04	1.4E+00 ±4E-01	9E-01 ±1E-01	3.41E-01 ±8E-03
CPE2-P	9.885E-01 ±6E-04	9.736E-01 ±6E-04	9.491E-01 ±8E-04	1.0E+00 ±2E-01	9E-01 ±6E-01	1.0E+00 ±7E-01
R3 (Ω)	10.4E+02 ±4E+00	-	7.64E+02 ±3E+00	-	-	-

Una comparación de los valores de resistencia interna y capacitancia específica obtenidos mediante ciclos galvanostáticos y EIS, se observan en la tabla 3.4, donde mediante el ajuste del circuito equivalente los valores de *ESR* disminuyen en todos los casos. Los valores de capacitancia específica son similares en ambos análisis y se puede decir que MWCNT-PPy_B presentó el mayor valor de C_{esp} de 78.1 Fg⁻¹ mediante el ajuste.

Es importante mencionar que la comparación de los datos de la tabla 3.4, corresponden a dos técnicas diferentes, sin embargo, la tendencia de los valores es similar y estos datos proporcionan una pauta para evaluar diferentes concentraciones de polímero en futuros trabajos.

Tabla 3.4 Comparación de los valores de resistencia interna y capacitancia específica obtenidos mediante ciclos galvanostáticos y EIS.

MUESTRA	Galvanostático		EIS	
	R (Ωcm^{-2})	C _{esp} (Fg ⁻¹)	R(Ωcm^{-2})	C _{esp} (Fg ⁻¹)
MWCNT _A	4.8	9.5	0.2	9.7
MWCNT-PPy _A	5.4	12.5	0.2	10.2
MWCNT-PPy-Co _A	8.8	8.9	2.1	7.5
MWCNT-PPy _B	3.4	86.9	2.7	78.1
MWCNT-PPy-Co _B	8.9	43.1	4.8	53.3
MWCNT-P3MeT-Co _B	6.9	17.9	7.0	19.5

3.7 CICLABILIDAD DE LOS SUPERCONDENSADORES

Los resultados del estudio de ciclabilidad, realizado con 3500 ciclos de carga/descarga a 10 mA cm⁻², al que fueron sometidos todos los supercondensadores se muestran en la figura 3.20. La mayor retención de capacitancia relativa es de 100% para MWCNT_A 95 y 90 % para MWCNT-PPy-Co_A y MWCNT-PPy_A respectivamente. Debido a mayor concentración de polímero [4, 11], se encontraron valores de retención capacitiva de 70, 68 y 65 % para MWCNT-P3MeT-Co_B, MWCNT-PPy-Co_B y MWCNT-PPy_B, respectivamente. Por lo tanto, se puede decir que concentraciones bajas de polímero permiten mantener una mayor retención de capacitancia específica superior al 90%.

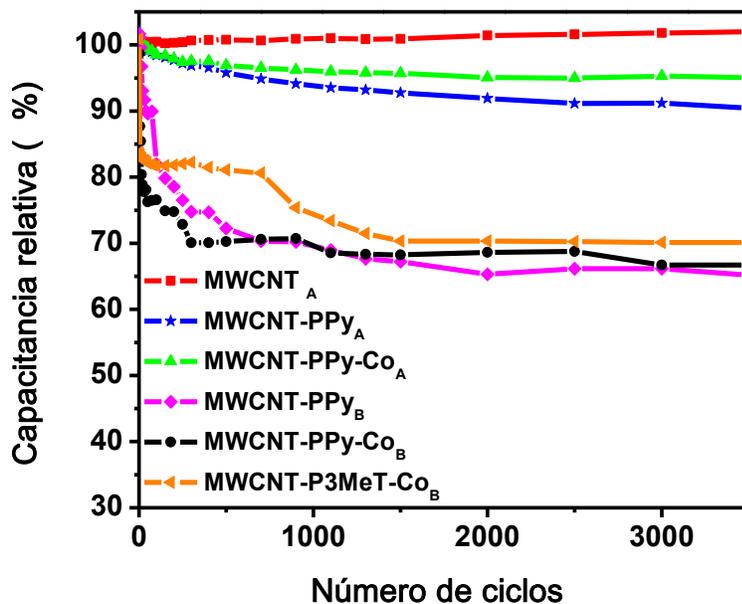


Figura 3.20 Ciclabilidad de todos los supercondensadores a $10\text{mA}/\text{cm}^2$.

Entre los dispositivos modificados con cobalto, se observa mayor estabilidad para el supercondensador basado en MWCNT-PPy-Co_A, por la baja concentración de polímero y la contribución del hidróxido de cobalto como soporte en conjunto con los nanotubos de carbono y no como dopante en los polímeros. El efecto del cobalto concuerda con la bibliografía consultada, dado que valores altos de ciclabilidad con electrodos basados en este material han sido reportados [24-25, 27, 29].

CONCLUSIONES

Se prepararon electrodos para supercondensadores a partir de de nanotubos de carbono (MWCNT) con polipirrol (PPy) o poli(3-metiltiofeno) (P3MeT) y cobalto (Co). Se sintetizaron 2 lotes: uno usando peróxido de hidrógeno como oxidante para la polimerización química del monómero (lote A) y otro con cloruro férrico (lote B). Los materiales preparados fueron caracterizados mediante XRD y MEB. Los supercondensadores preparados con los diferentes materiales se caracterizaron mediante voltamperometría cíclica, ciclos galvanostáticos, espectroscopia de impedancia y ciclabilidad.

La síntesis química del poli(pirrol)con FeCl_3 como agente oxidante en medio acuoso de H_2SO_4 , permitió obtener una mayor cantidad de 47.9 % en peso de polímero para MWCNT-PPy_B, respecto a la síntesis química con H_2O_2 como agente oxidante en CH_3COOH , la cual permitió obtener una cantidad menor de 9.9 % en peso de polímero para MWCNT-PPy_A. La síntesis de material compuesto con poli(3-metiltiofeno), solo fue posible usando FeCl_3 como agente oxidante en medio orgánico de acetonitrilo. Con este método se obtuvo un 4.6% en peso de polímero.

La modificación con cobalto de las muestras MWNCT/polímero se realizó en una solución de una sal de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con NaBH_4 y NaOH como agente reductor. Se determinó con análisis elemental que se depositó una mayor concentración de cobalto en las muestras con menor contenido de polímero, siendo las cantidades de cobalto de 7.4, 6.5 y 3.5 % en peso para MWCNT-PPy-Co_A, MWCNT-P3MeT-Co_B y MWCNT-PPy-Co_B, respectivamente. Se considera que esto se debe a la mayor área superficial disponible para entremezclarse el cobalto con los nanotubos de carbono con menor contenido de polímero.

Mediante microscopía electrónica de barrido se observó la morfología característica de las muestras. Los nanotubos de carbono tienen forma tubular con un diámetro medio de 72 nm y se observó la presencia de aglomeraciones de partículas poliméricas con morfología globular. Se observaron partículas en forma de láminas, en gran cantidad, en la muestra de

MWCNT-PPy-Co_B y en forma dispersa en la muestra de MWCNT-P3MeT-Co_B, indicando la formación de hidróxido de cobalto (Co(OH)₂).

Difracción de rayos-X permitió determinar que existe una buena interacción entre los materiales basados en nanotubos de carbono y polímero. En las muestras MWCNT_A y MWCNT-PPy_A, se observaron picos de difracción a $2\theta = 25^\circ$, 43° y 54° , asociados a los planos cristalinos [002], [100] y [104] del grafito. Para la muestra MWCNT-PPy-Co_A, se observó un pico de difracción más ancho y menos cristalino en $2\theta = 25^\circ$, lo cual se relacionó a la presencia de hidróxido de cobalto amorfo en el material compuesto.

La técnica de voltamperometría cíclica, permitió determinar que para el supercondensador basado en MWCNT-PPy_A, predomina un proceso de acumulación de carga por doble capa electroquímica, mientras que para los supercondensadores basados en MWCNT-PPy_B y MWCNT-P3MeT-Co_B, ambos con una mayor cantidad de polímero, predominó la acumulación de carga mediante un proceso pseudocapacitivo.

Los tiempos de carga y descarga a 5 mA/s para los supercondensadores, en orden descendente, fueron de 280s y 270s para MWCNT-PPy_B, 225s y 125s para MWCNT-PPy-Co_B, 50s y 50s para MWCNT-P3MeT-Co_B, 38s y 39s para MWCNT-PPy_A, 34s y 30s para MWCNT_A y, 32s y 27s para MWCNT-PPy-Co_A. El orden se relaciona a la cantidad de polímero, la capacitancia específica y el proceso dominante de almacenamiento de carga.

La resistencia equivalente a 5 mAcm⁻², fue de 4.8 Ωcm⁻² y 5.4 Ωcm⁻² para MWCNT_A y MWCNT-PPy_A respectivamente, en un medio de 1M LiClO₄ orgánico; y de 3.4 Ωcm⁻² para MWCNT-PPy_B en un medio de 1M H₂SO₄ acuoso. Para MWCNT-P3MeT-Co_B, MWCNT-PPy-Co_A y MWCNT-PPy-Co_B, los valores fueron de 6.9 Ωcm⁻², 8.8 Ωcm⁻² y 8.9 Ωcm⁻², respectivamente, relacionado a la presencia de los hidróxidos de cobalto. Estos valores aun son grandes respecto a los supercondensadores comerciales basados en materiales carbonosos, con resistencia equivalentes menores a 1 Ωcm⁻².

Los valores de la capacitancia específica para los supercondensadores que almacenaron carga mediante el proceso pseudocapacitivo, MWCNT-PPy_B, MWCNT-PPy-Co_B y

MWCNT-P3MeT-Co_B, fueron de 86.9 Fg⁻¹, 43.1 Fg⁻¹ y 17.9 Fg⁻¹, respectivamente. Para los supercondensadores que almacenaron carga mediante en la doble capa, MWCNT_A, MWCNT-PPy_A y MWCNT-PPy-Co_A, los valores fueron de 12.5 Fg⁻¹, 9.5 Fg⁻¹ y 8.9 Fg⁻¹, respectivamente. Los bajos valores de capacitancia están relacionados a la baja cantidad de polímero en estas muestras. El cobalto no influyó en los valores de la capacitancia específica.

La potencia específica fue del mismo orden para todos los supercondensadores, con valores entre 25.1 Wkg⁻¹ y 27.6 Wkg⁻¹. La energía específica, en orden descendente, fue de 0.6 Wh kg⁻¹, 0.3 Wh kg⁻¹, 0.2 Wh kg⁻¹, 0.2 Wh kg⁻¹ y 0.1Wh kg⁻¹ para MWCNT-PPy-Co_B, MWCNT-P3MeT-Co_B, MWCNT-PPy_A, MWCNT_A y MWCNT-PPy-Co_A respectivamente, sin embargo, el mayor valor fue de 2.0 Wh kg⁻¹ para MWCNT-PPy_B.

Mediante espectroscopía de impedancia electroquímica se determinaron la resistencia óhmica y la capacitancia específica para las diferentes muestras. La resistencia óhmica en todos los casos es más bajo que la ESR determinado de los ciclos galvanostáticos. Los valores de capacitancia específica fueron muy similares en ambos análisis, con MWCNT-PPy_B presentando el mayor valor de 78.1 Fg⁻¹ mediante el ajuste por EIS, comparado con 86.9 Fg⁻¹ determinado de los ciclos galvanostáticos.

Tras 3500 ciclos de carga y descarga a 10 mA cm⁻², se observó una mayor retención de capacitancia relativa de 100% para MWCNT_A, 95 y 90% para MWCNT-PPy-Co_A y MWCNT-PPy_A respectivamente. Debido a mayor concentración de polímero se encontraron valores más bajos de retención capacitiva de 70, 68 y 65% para MWCNT-P3MeT-Co_B, MWCNT-PPy-Co_B y MWCNT-PPy_B respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Burke, Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *Journal of Power Sources*. 91, 37-50, 2000.
2. A. Burke; M. Miller, The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications, *Journal of Power Sources*. 196, 514-522, 2011.
3. M. Winter; R. Brodd, What are batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chemical Reviews*. 104, 4245-4269, 2004.
4. E.G. Calvo; A. Arenillas; J.A. Menéndez; M. González; J.C. Viera, Propiedades, ventajas e inconvenientes de los materiales utilizados en supercondensadores, *J. Afinidad LXVI*. 543, 380-387, 2009.
5. J. Kowal; E. Avaroglu; A. Senfelds; T. Thien; D. Wijaya; D. Sauer, Detailed analysis of the self-discharge of supercapacitors, *Journal of Power Sources*. 196, 573,579, 2011.
6. E. Frackowiak; K. Jurewicz; S. Delpeux; V. Bertagna; S. Bonnamy; F. Beguin, Synergy of components in supercapacitors base on nanotube/polypyrrole composites, *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 837, 297-302, 2010.
7. S. R. Prabakaran; R. Vimala; Z. Zainal, Nanostructured mesoporous carbon as electrodes for supercapacitors, *Journal of Power Sources*. 161, 730-736, 2006.
8. S. Sarangapani; B. V. Tilak; C. P. Chen, Materials for Electrochemical Capacitors, *Electrochemical Society*. 143, 3791-3799, 1996.
9. M. Inagaki; H. Konno; O. Tanaike, Carbon materials for electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*. 195, 7880-7903, 2010.
10. A.G. MacDiarmid, Synthetic metals: a novel role for organic polymers, *Synthetic Metals*. 125, 11-22, 2001.
11. S. Graeme A.; K. Pon; B. Adam S., Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *Journal of Power Sources*. 196, 1-12, 2011.
12. F. Lufrano; P. Staiti, Mesoporous Carbon Materials as Electrodes for Electrochemical Supercapacitors *Electrochemical Science*. 5, 903 - 916, 2010.

13. K. Jong-Huy; L. Yong-Sung; S. Ashok K.; L. Chen G., Polypyrrole/carbon composite electrode for high-power electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*. 52, 1727-1732, 2006.
14. J. Wei; N. Nagarajan; I. Zhitomirsky, Manganese oxide films for electrochemical supercapacitors, *Journal of Materials Processing Technology*. 186, 356-361, 2007.
15. S. Zdenko; T. Dimitrios; P. Konstantinos; G. Costas, Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Progress in Polymer Science*. 35, 357-401, 2010.
16. O. Vasile, On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material--A review, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 40, 2596-2605, 2008.
17. R. Baladrán Quintana; G. Romero Villegas; A. Mendoza Wilson; R. Sotelo Mundo, Nanotubos de carbono y Bionanotecnología, *Interciencia*. 33, 331-336, 2008.
18. N. Alonso Vante, *Electroquímica y Electrocatálisis*. E-libro.net. ed.; E-libro.net.: Buenos Aires, 2003; Vol. 1a, p 1-420.
19. N. Alonso Vante, *Electroquímica y Electrocatálisis*. E-libro.net. ed.; E-libro.net.: Buenos Aires, 2003; Vol. Ib, p 1-283.
20. A.K. Shukla; S. Sampath; K. Vijayamohanan, Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries, *Current Science*. 79, 1656-1661, 2000.
21. K. Gurunathan; A. Murugan; R. Marimuthu; U. Mulik; D. Amalnerkar, Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices, *Materials Chemistry and Physics*. 61, 173-191, 1999.
22. K. Byung Chul; G.G. Wallace; Y.I. Yoon; K. Jang Myoun; T. Chee O., Capacitive properties of RuO₂ and Ru-Co mixed oxide deposited on single-walled carbon nanotubes for high-performance supercapacitors, *Synthetic Metals*. 159, 1389-1392, 2009.
23. A. Clemente; S. Panero; E. Spila; B. Scrosati, Solid-state, polymer-based, redox capacitors, *Solid State Ionics*. 85, 273-277, 1996.
24. Y. Yu II ; K. M. Jang, CoNi Oxide/Carbon-Nanofiber Composite Electrodes for Supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci*. 3, 1340-1347, 2008.

25. G. Wang; X. Shen; J. Horvat; B. Wang; H. Liu; D. Wexler; J. Yao, Hydrothermal Synthesis and Optical, Magnetic, and Supercapacitance Properties of Nanoporous Cobalt Oxide Nanorods, *J. Phys. Chem.* 4357-4361, 2009.
26. G. Wang; H. Liu; J. Horvat; B. Wang; S. Qiao; J. Park; H. Ahn, Highly Ordered Mesoporous Cobalt Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterisation, Magnetic Properties, and Applications for Electrochemical Energy Devices, *Chemistry A European.* 16, 11020 – 11027, 2010.
27. T. Zhao; H. Jiang; J. Ma, Surfactant-assisted electrochemical deposition of [alpha]-cobalt hydroxide for supercapacitors, *Journal of Power Sources.* 196, 860-864, 2011.
28. F. Tao; Y. Zhao; G. Zhang; H. Li, Electrochemical characterization on cobalt sulfide for electrochemical supercapacitors, *Electrochemistry Communications.* 9, 1282-1287, 2007.
29. L. Junwei; Y. Xingbin; X. Qunji, Facile preparation and electrochemical characterization of cobalt oxide/multi-walled carbon nanotube composites for supercapacitors, *Journal of Power Sources.* 196, 7841-7846, 2011.
30. R. Bashyam; P. Zelenay, A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells, *nature.* 443, 63-66, 2006.
31. W. Martínez Millán; T. Toledano Thompson; L.G. Arriaga; M. Smit, Characterization of composite materials of electroconductive polymer and cobalt as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *International Journal of Hydrogen Energy.* 34, 694-702, 2009.
32. B. Muthulakshmi; D. Kalpana; S. Pitchumani; R. Renganathan, Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors, *Journal of Power Sources.* 158, 1533-1537, 2006.
33. J. Wang; Y. Xu; X. Chen; D. Xianfeng, Electrochemical supercapacitor electrode material based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polypyrrole composite, *Journal of Power Sources.* 163, 1120-1125, 2007.
34. A. Hussain; A. Kumar, Enhanced electrochemical stability of all-polymer redox supercapacitors with modified polypyrrole electrodes, *Journal of Power Sources.* 161, 1486-1492, 2006.

35. E. Frackowiak ; V. Khomenko; K. Jurewicz ; K. Lota ; F. Béguin Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites, *Journal of Power Sources*. 153, 413-418, 2006.
36. M. Ingram; H. Staesche; K. Ryder, "Activated" polypyrrole electrodes for high-power supercapacitor applications, *Solid State Ionics*. 169, 51-57, 2004.
37. R. P. Kalakodimi; M. Norio, Electrochemical synthesis and characterization of nanostructured tin oxide for electrochemical redox supercapacitors, *Electrochemistry Communications*. 6, 849-852, 2004.
38. J. Jyongsik; O. Joon Hak; L. Li Xiang, A novel synthesis of nanocapsules using identical polymer core/shell nanospheres, *Materials Chemistry* 14, 2872-2880, 2004.
39. G.G. Wallace; G.M. Spinks; L. Kane-Maguire; P.R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers*. CRC Press ed.; CRC Press: Nueva York, 2009; Vol. 3, p 1-253.
40. T. Fernández Otero, Polímeros conductores: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones Electroquímicas. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 2003, pp 1-32.
41. A. Kassim; E. Mahmud; L.M. Yee; N. Hanipah, Electrochemical Preparation and Characterization of Polypyrrole-Polyethylene Glycol Conducting Polymer Composite Films, *Science and Technology*. 7, 103-107, 2006.
42. P. Novák; K. Muller; K.S. Santhanam; O. Hass, Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries, *Chemical Reviews*. 97, 207-281, 1997.
43. A. Bongini; G. Barbarella; L. Favaretto; G. Sotgiu; M. Zambianchi; M. Mastragostino; C. Arbizzani; F. Soavi, New n-dopable thiophene based polymers, *Synthetic Metals*. 101, 13-14, 1999.
44. Q. Xiao; X. Zhou, The study of multiwalled carbon nanotube deposited with conducting polymer for supercapacitor, *Electrochimica Acta*. 48, 575-580, 2003.
45. D. Pacheco-Catalán; M. Smit; E. Morales, Characterization of Composite Mesoporous Carbon/Conducting Polymer Electrodes Prepared by Chemical Oxidation of Gas-Phase Absorbed Monomer for Electrochemical Capacitors, *Electrochemical Science*. 6, 78-90, 2011.

46. D. Skoog; F. James; T. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill: España, 2001; Vol. 5, p 1-997.
47. E. Frackowiak; F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*. 39, 937-950, 2001.
48. D. Lozano-Castelló; D. Cazorla-Amorós; A. Linares-Solano; S. Shiraishi; H. Kurihara; A. Oya, Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte, *Carbon*. 41, 1765-1775, 2003.
49. V. Ganesh; S. Pitchumani; L. Lakshminarayanan, New symmetric and asymmetric supercapacitors based on high surface area porous nickel and activated carbon, *Journal of Power Sources*. 158, 1523-1532, 2006.
50. R. Liu; S. Cho; S. B. Lee, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanotubes as electrode materials for a high-powered supercapacitor, *NANOTECHNOLOGY*. 19, 1-8, 2008.
51. *Circuit Modeling. In Electrochemical Impedance Software Operating Manual* Capítulo 8. Scribner Associates INC.: 1990; p 24.
52. J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, *Annals of Biomedical Engineering*. 20, 289-305, 1992.
53. *Ec-Lab, Software User's Manual*. BioLogic Science Instruments: 2011; p 104.
54. L. Heller-Kallai, Crystal structures of clay-minerals and their X-ray identification edited by G. W. Brindley and G. Brown, *Acta Crystallographica Section B*. 37, 1481-1482, 1981.
55. O. Zhou; R. M. Fleming; D. W. Murphy; C. H. Chen; R. C. Haddon; Ramirez A. P.; G. S. H., Defects in Carbon Nanostructures, *Science, New Series*. 263, 1744-1747, 1994.
56. J. Larminie; A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*. Jhon Wiley & Sons ed.; Jhon Wiley & Sons: England, 2003; Vol. 2, p 1-401.
57. D. Pacheco-Catalán.; E. Morales; M. Smit; J. Acosta, Electrocatalytic Activity towards Oxygen Reduction of Mesoporous Carbon/Conducting Polymer Composites Application to PEM Fuel Cells, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 12, 115-118, 2009.

58. S.A. Hashmi; H.M. Upadhyaya, Polypyrrole and poly(3-methyl thiophene)-based solid state redox supercapacitors using ion conducting polymer electrolyte, *Solid State Ionics*. 152-153, 883-889, 2002.
59. B.C. Kim; J.M Ko; G.G. Wallace, A novel capacitor material based on Nafion-doped polypyrrole, *Journal of Power Sources*. 177, 665-668, 2008.
60. L. Eliad; G. Salitra; A. Soffer; D. Aurbach, Ion Sieving Effects in the Electrical Double Layer of Porous Carbon Electrodes: Estimating Effective Ion Size in Electrolytic Solutions, *Physical Chemistry B*. 105, 6880-6887, 2001.
61. L. Eliad; E. Pollak; N. Levy; G. Salitra; A. Soffer; D. Aurbach, Assessing optimal pore-to-ion size relations in the design of porous poly(vinylidene chloride) carbons for EDL capacitors, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 82, 607-613, 2006.