



UNIVERSIDAD DE
GUANAJUATO



PRÁCTICA DOCENTE

¿Cómo preparar un material que almacene energía?

Barrientos Leal, Wendy Yatziry; Gaona Soto, Carmen Lucia; López Calzonci, Dania María, Silvia Gutiérrez Granados

OBJETIVOS

El alumno aprenderá que características son necesarias para que un material pueda almacenar energía y que pudiera aplicarse en un dispositivo supercapacitor. El valor de la capacitancia de un material indica la capacidad de ese material para almacenar energía. Igualmente, el alumno aprenderá a usar la técnica de voltamperometría cíclica y armar una celda electroquímica para la preparación de este material y su debida caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

FUNDAMENTO

En la actualidad existe un creciente interés en desarrollar nuevos sistemas de almacenamiento de energía eléctrica con diferentes fines, como son sistemas que almacenen la energía producida, sobre todo, mediante fuentes de energía renovables. Un ejemplo claro es la energía fotovoltaica, que necesita almacenar parte de la electricidad producida durante el día para su consumo durante la noche. También el desarrollo de baterías adaptadas a las necesidades del vehículo eléctrico, con elevada potencia, recargables en pocos minutos y que permitan al vehículo una autonomía parecida a la de los vehículos de combustibles fósiles; o baterías usadas en dispositivos electrónicos de pequeño tamaño, las cuales deben

tener un alto número de cargas y descargas, que sean de reducido tamaño y un peso mínimo.

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

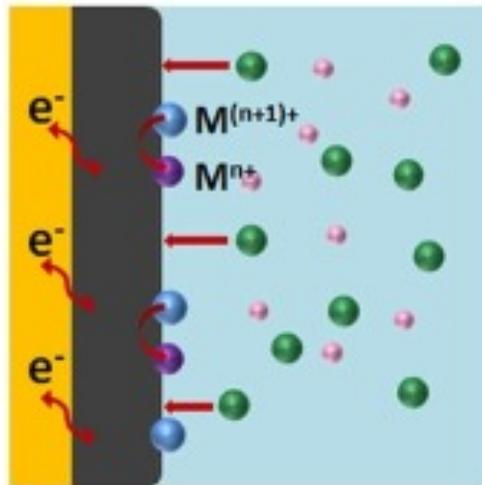


Figura 1.- Principio de un supercapacitor

Se han utilizados varios tipos de materiales para almacenar energía en dispositivos de supercapacitores como polímeros conductores y óxidos metálicos, entre ellos las perovskitas y el PEDOT (Polímero de 3,4-etilendioxitiofeno). La idea es combinar las propiedades de estos dos materiales para formar un material más conductor y que pueda almacenar eficientemente más energía.

Las perovskitas son minerales óxidos con compuestos de Titanio (Ti), Calcio (Ca), Lantano (La), Estroncio (Sr), Manganeso (Mn), por mencionar algunos. En los últimos años, estos compuestos han sido objeto de estudio debido a sus capacidades conductoras. En esta práctica se abordará el estudio de la manganita de estroncio y lantano (LSMO).

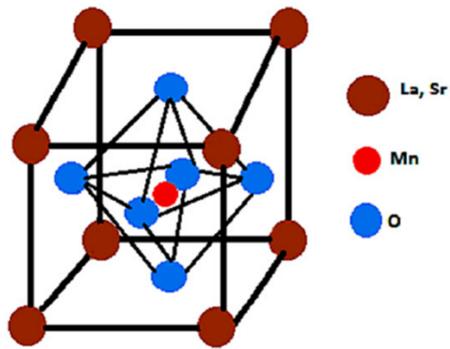


Figura 2.- Estructura de la manganita de estroncio y lantano

El poli (3,4-etilendioxitiofeno) PEDOT (figura 3) es un polímero que puede conducir la electricidad, además de que puede variar su volumen y su color, y sufre un proceso de dopado que se puede aprovechar para incorporar la perovskita al seno del polímero durante su electropolimerización.

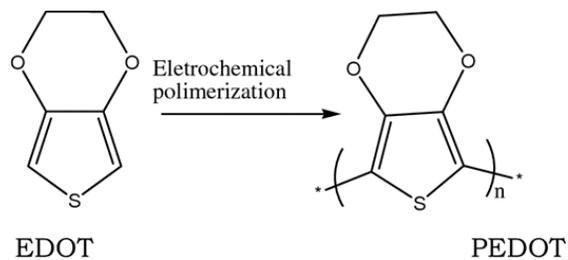
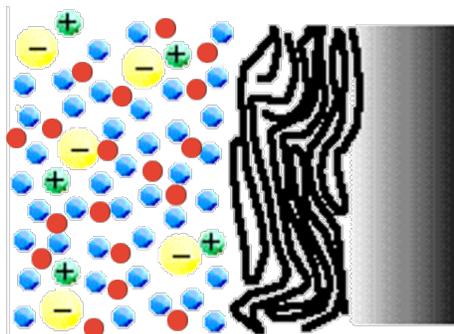


Figura. 3.- Estructura del 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) convirtiéndose al polímero (PEDOT) mediante electropolimerización



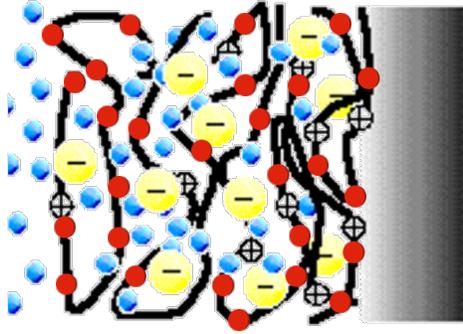


Figura 4.- Esquema de la incorporación de la LSMO en el seno del PEDOT

En esta práctica se calcularán los valores de las capacitancias del material obtenido por voltamperometría cíclica y evaluar su capacidad de almacenar energía.

Técnica de voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas electroanalíticas potenciodinámicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción, debido a que aporta información rápida y precisa de los procesos redox. En la voltamperometría, se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo de trabajo sumergido en una solución que contiene una especie electroactiva y se mide la intensidad de corriente que circula por este electrodo. A partir de esto se obtiene un voltamperograma, que mide la densidad de corriente en función del potencial. Esta técnica se utiliza en la electropolimerización del PEDOT.

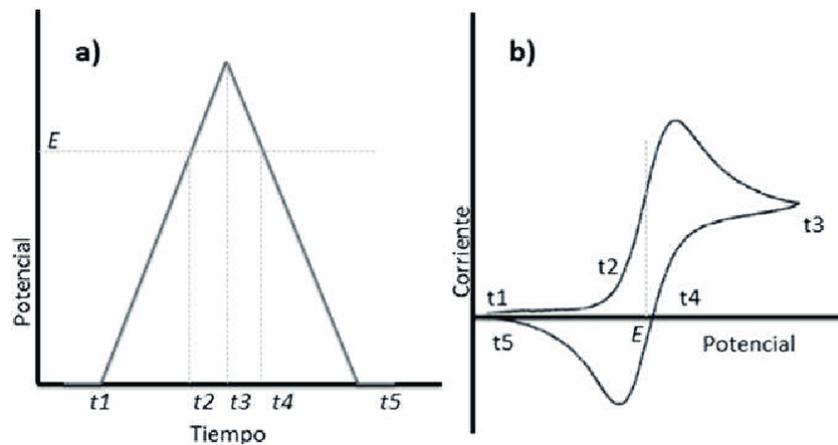


Figura 5.- a) Barrido del potencial en función del tiempo en voltamperometría cíclica.

b) Voltamperograma clásico de la técnica electroanalítica

METODOLOGÍA

MATERIALES Y REACTIVOS

Para la preparación de la solución, se requiere de lo siguiente:

- ✓ 0.329 g de Tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF)
- ✓ 64.8 μL de Ácido metanosulfónico (MSA)
- ✓ 32.1 μL de 3,4-Etilendioxitiofeno (EDOT)
- ✓ 10 mL de Acetonitrilo (ACN)
- ✓ 30% (0.01284 g) de perovskita [LSMOR (A), LSMOO (C), LMO (B), LCMO (D)] respecto al EDOT.
- ✓ 1 matraz aforado con capacidad 10 mL
- ✓ 1 jeringa con capacidad de 10 mL
- ✓ 1 espátula de metal y hojas de papel
- ✓ Micropipeta con capacidad de 100 μL
- ✓ Sonicador

Para el armado de la celda se requiere:

- ✓ 1 electrodo de trabajo (WE): barra de acero inoxidable
- ✓ Lámina de aluminio-carbono
- ✓ 1 electrodo de referencia (RE): alambre de Plata
- ✓ 1 contraelectrodo (CE): barra de grafito
- ✓ 1 pipeta de plástico
- ✓ 3 caimanes
- ✓ 2 pinzas sujetadoras con nuez y 1 soporte
- ✓ Papel Parafilm y tijeras
- ✓ Potenciostato BioLogic y programa EC-LAB instalado en un equipo de cómputo

Preparación de la solución

1. Pesar en la báscula 0.329 g de Tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF) y vaciar en un matraz aforado capacidad 10 mL. Disolver con un poco de acetonitrilo (ACN).

2. Con ayuda de una micropipeta, añadir 64.8 μL de Ácido metanosulfónico (MSA) y 32.1 μL de 3,4-Etilendioxitiofeno (EDOT). Cuando se añada este último, se notará un cambio de color en la solución, que va desde naranja oscuro a morado. Si no se presenta este cambio, repetir los pasos anteriores.
3. Pesar en la báscula la cantidad correspondiente de perovskita. Agregar a la solución.
4. Finalmente, aforar a 10 mL con ACN para completar el volumen, y llevarla al sonicador por 480 segundos.

Preparación de la celda electroanalítica

1. Marcar el borde circular de la barra de acero inoxidable en un trozo de la lámina aluminio-carbono, recortar cuidadosamente de tal forma que quede lo más exacto posible al área circular de la barra. Una vez recortado, fijar con Parafilm dicho círculo a la barra.
2. Cortar la pipeta de plástico de modo que quede separado el tubo de la cabecilla de volumen. Ésta última servirá para ponerse sobre la barra de acero inoxidable, que servirá para mantener la solución que se utilizará. Fijar con Parafilm
3. Con ayuda del soporte y las pinzas sujetadoras con nuez, sostener el electrodo de trabajo armado, conectándolo con un caimán al potencióstato. Después, meter el electrodo de referencia (alambre de Plata) por un costado de la cabecilla de plástico y conectarlo al potencióstato con ayuda de otro caimán. De la misma forma, introducir por la parte superior el contraelectrodo (barra de grafito) y conectarlo con un caimán al potencióstato. Tiene que verse como en la siguiente imagen:

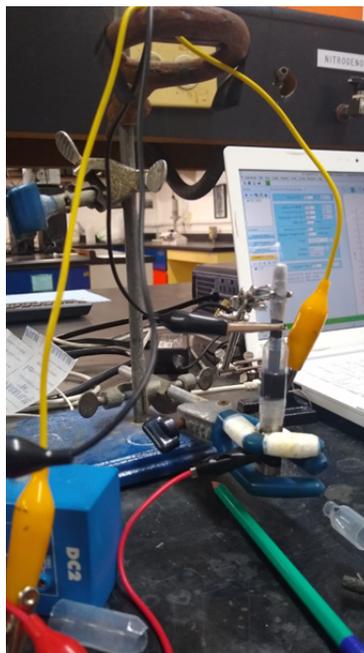
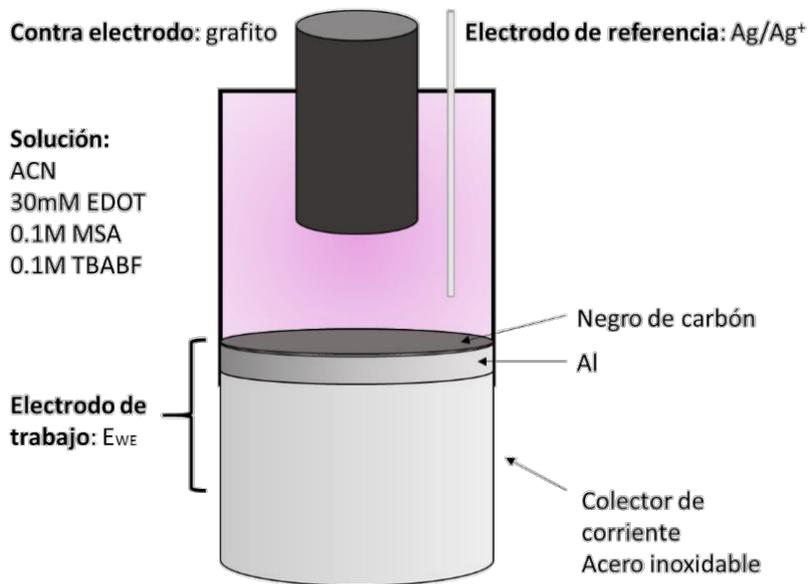


Figura 4-. Celda electroquímica

4. Encender el equipo y abrir el programa EC-Lab en el equipo de cómputo.
5. Con ayuda de la micropipeta, vaciar en el interior de la celda la cantidad de la solución previamente preparada, de tal forma que cubra los tres electrodos y cuidando que éstos no choquen y evitar que haya una fuga de líquido.

6. Finalmente, correr el programa utilizando la técnica electroanalítica de voltamperometría cíclica para iniciar el proceso de electropolimerización. Ajustar a 10 ciclos con una velocidad de 10 mV/s.

El potenciostato es un dispositivo electrónico de laboratorio que cumple con las condiciones de ser una fuente de potencia de corriente continua de potencial conocido, y suministrar corrientes eléctricas que pueden variar desde nano a miliamperios, sin que el potencial altere su valor. Los potenciostatos se emplean en diferentes contextos, incluyendo técnicas electroanalíticas, tales como Culombimetría y Voltamperometría, y en procesos de electrodeposición química enfocada hacia la síntesis de materiales. Existen diferentes tipos de potenciostatos comerciales, cada uno con características específicas y ventajas comparativas. Dado a la disponibilidad en el laboratorio y sus efectivos resultados, se utiliza el potenciostato BioLogic, que es capaz de proporcionarnos los datos necesarios para el cálculo de las capacitancias de todas las pruebas posibles.



Figura 5.- Potenciostato BioLogic utilizado en el

RESULTADOS

La Figura 6 muestra la electropolimerización de EDOT con 30% de perovskita LSMO por medio de voltamperometría cíclica en la capa de aluminio con negro de carbono.

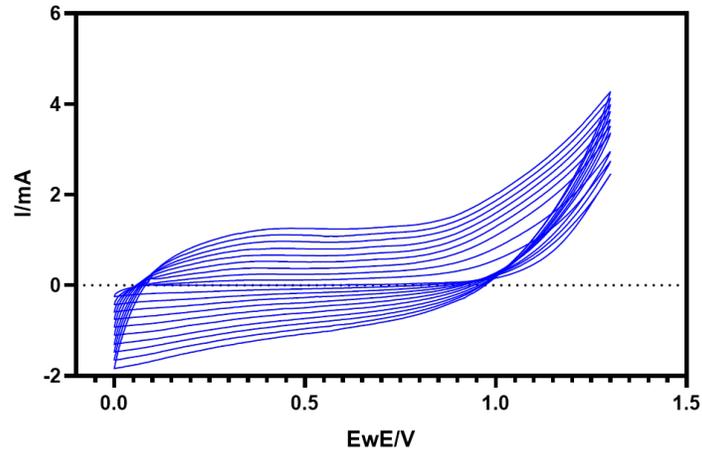


Figura 6.- Voltamperograma de electropolimerización del EDOT (30 mM) con 30 % de LSMO sobre un electrodo de aluminio en ANC en 0.1 de TBABF, v 10 mV/s

Durante el primer ciclo, se observa el pico anódico correspondiente a la electropolimerización del EDOT a 1.3 V. Durante ciclos sucesivos, se observa claramente el crecimiento constante de un pico anódico amplio de 0.1 a 0.4 V y se atribuye a la formación del estado oxidado del PEDOT depositado en el electrodo después de cada ciclo. La oxidación del polímero se produce a un potencial catódico de 1.4 V y la corriente aumenta después de cada ciclo, lo que indica la formación del polímero.

La figura 7 muestra el voltamperograma de la caracterización del material obtenido, que se lleva a cabo en ausencia del monómero. Con esto se confirma la presencia del polímero inmoilizado en la superficie del electrodo.

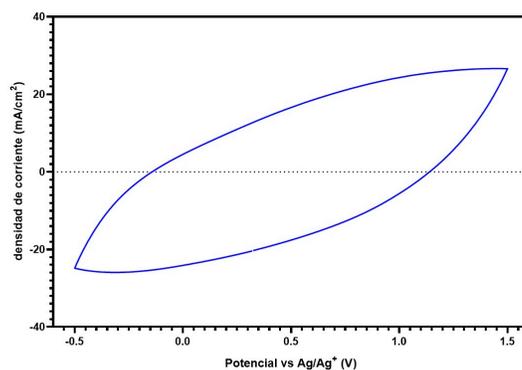


Figura 7. Caracterización voltamperométrica del electrodo PEDOT con 30 % de perovskita LSMO, ACN en 01.M TBABF a v 100 mV/s.

Con la finalidad de comprobar que la perosvkita esta realmente incorporada en el seno del polímero se realizó estudios de caracterización del material por mircsocopía electrónica de barrido (SEM) y por la técnica de Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para conocer la morfología y la composición del material. Se observa una morfología grumosa y la presencia de lantano correspondiente a la peroskita. Esto confirma que el LSMO efectivamente se incorporó al seno del polímero.

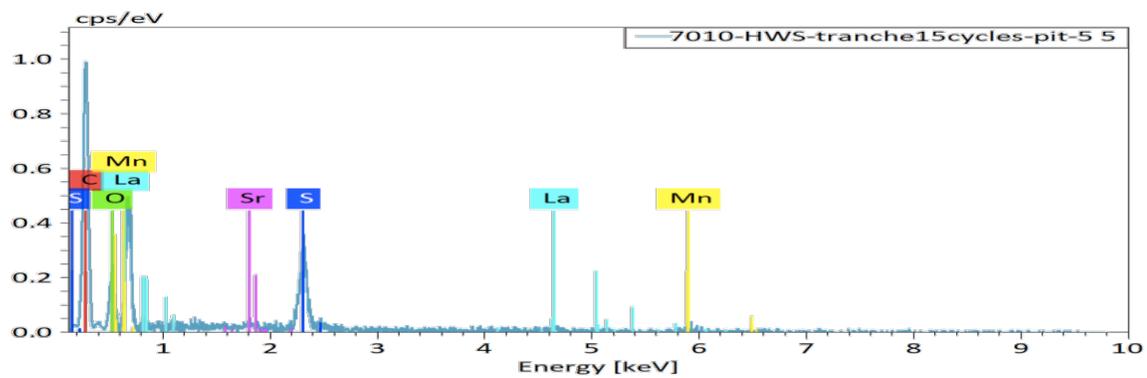
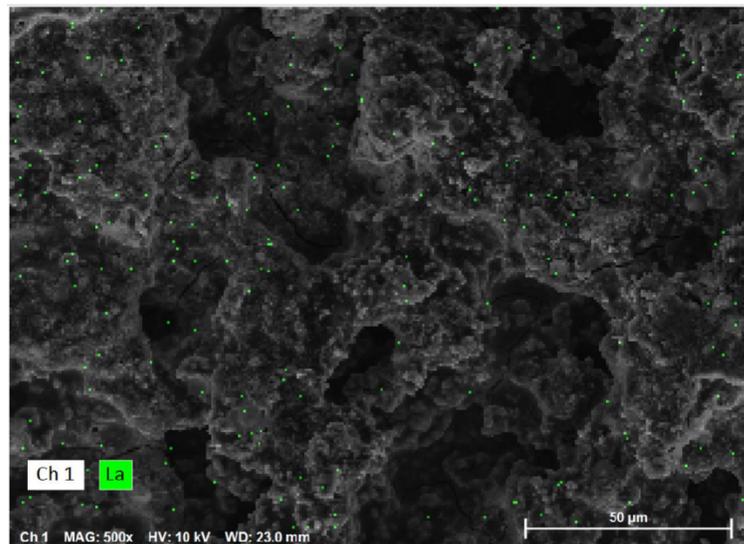


Figura 8.- Imagen de SEM de PEDOT-LSMO en C/Al (A) y análisis EDS (B)

La capacitancia, que es la capacidad del componente para almacenar energía en forma de carga eléctrica, y se calcula en base de la relación siguiente

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

i = intensidad
t = tiempo
 ΔV = potencial $V_{max} \rightarrow V_{min}$
m = masa electroactiva

Y se calcula en base del área bajo la curva de las curvas de carga y descarga.

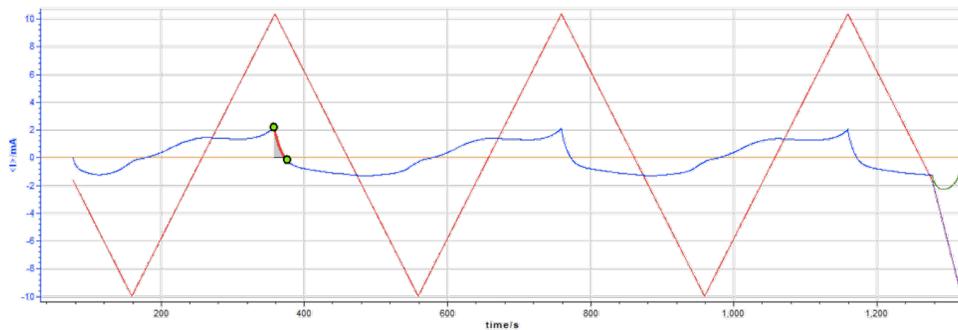


Figura 8.- Curvas de carga y descarga del material obtenido.

Este valor de capacitancia varía en función del porcentaje de la cantidad de LSMO con respecto al PEDOT

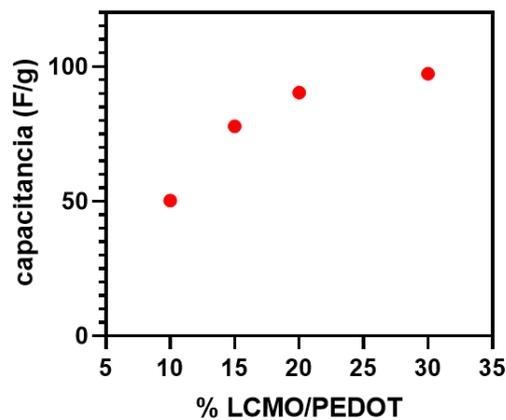


Figura 8.- Capacitancias en función del porcentaje de perovskita en PEDOT

El valor máximo de la capacitancia de 97.36 F/g que se obtuvo con el 30 % de LSMO

CONCLUSIONES

Se logró electropolimerizar mediante la técnica de voltamperometría cíclica el EDOT en presencia de LSMO. Igualmente se comprobó que la peroskita se incorporó al seno del polímero. Se calculó la capacitancia del material que fue de 97.36 F/g.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ZhenyeXu et al.2018, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 11.
- [2] Hao-shanNan et al.2019, *Mater. Sci. Semicond. Proces*, 94.
- [3] P.Tang et al.2015, *Chem Electro Chem*, 2, 7.