



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

D. M. López Calzonci, C. L. Gaona Soto, W. Y. Barrientos Leal, J. A. Lara Gámez, J. E. Ruíz
Rocha, S. Gutiérrez Granados ^a

^a División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Universidad de Guanajuato.
Guanajuato, 36000, México. gutigs@ugto.mx

Resumen

Recientemente, las perovskitas han sido ampliamente estudiadas como materiales electroactivos. Gracias a los valores de capacitancia, alta estabilidad y gran área superficial con respecto a otros óxidos metálicos complejos, los sistemas de tipo perovskita resultan atractivos para ser desarrollados como material pseudocapacitor. En este trabajo se prepararon y caracterizaron electrodos, por medio de voltamperometría cíclica, con las perovskitas LSMO, LCMO y LMO como un material electroactivo y el PEDOT como material binder-conductor eléctrico para su posible aplicación en almacenamiento de energía. Obteniendo una capacitancia de 112 F/g la estructura de tipo $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$ / PEDOT en relación 20% perovskita/PEDOT. Además, por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) se pudo observar la morfología tipo esponja de los electrodos LSMO-PEDOT Por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) se observaron las señales de la perovskita (Lantano y estroncio). Esto confirmo que la LSMO efectivamente se incorporó al seno del polímero. Con base de lo anterior, se puede pensar que la perovskita LSMO (Manganita de Estroncio y Lantano) puede ser un buen material para el almacenamiento de energía.

Palabras clave: perovskita; supercapacitor; PEDOT.



PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MODIFIED ELECTRODES BASED ON CONDUCTIVE POLYMERS (PEDOT) AND PEROVSKITES FOR ENERGY STORAGE APPLICATIONS

Abstract

Recently, perovskites have been extensively studied as electroactive materials. Due to the capacitance values, high stability and large surface area with respect to other complex metal oxides, perovskite-type systems are attractive to be developed as pseudocapacitor material. In this work, electrodes were prepared and characterized, by means of cyclic voltammetry, with the perovskites LSMO, LCMO and LMO as an electroactive material and PEDOT as an electrical binder-conductor material for its possible application in energy storage. Obtaining a capacitance of 112 F/g the $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$ /PEDOT type structure in ratio 20% perovskite/PEDOT. In addition, by scanning electron microscopy (SEM) it was possible to observe the sponge-like morphology of the LSMO-PEDOT electrodes. By Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) the signals of the perovskite (Lanthanum and strontium) were observed. This confirmed that the LSMO was indeed incorporated within the polymer. Based on the above, it can be thought that LSMO (lanthanum strontium manganite) perovskite can be a good material for energy storage.

Keywords: perovskite; supercapacitor; PEDOT.

1. Introducción

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

Los supercapacitores (Figura 1), conocidos también como condensadores electroquímicos, son uno de los dispositivos de almacenamiento de energía

electroquímica más atractivos debido a sus densidades de potencia y energía relativamente altas, ciclo de vida prolongado y respeto al medio ambiente, que también llenan la brecha entre las baterías y los dispositivos convencionales (Zhou et al., 2018). Por lo que, los supercapacitores se están empleando ampliamente en una variedad de aplicaciones, incluida la electrónica de consumo, electrónica médica, aplicaciones

militares, sistemas de respaldo de memoria y vehículos eléctricos híbridos (Obeidat & Rastogi, 2018).

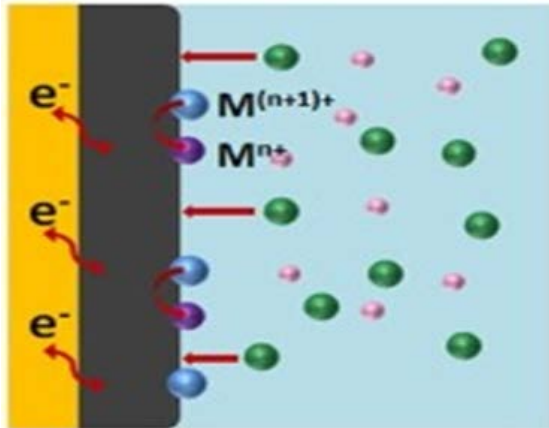


Figura 1. Principio de un supercapacitor a base de reacciones redox en la superficie del electrodo. Jiang, Y., Liu, J. *Energy Environ Mater.* 2019, 2, 30-37.

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). El valor de la capacitancia de

estos materiales indica su capacidad de almacenar energía (Zhou et al., 2018).

Normalmente un electrodo de un pseudocapacitor consta de tres componentes fundamentales, un material conductor eléctrico, comúnmente son negro de carbón o grafito, derivados de grafeno; un material electroactivo. Existen varios materiales que se han utilizado para este tipo de dispositivos que almacenan energía tales como polímeros redox (polianilina, politiofeno, polipirrol), iones redox solubles ($\text{Fe(CN)}_6^- / \text{Fe(CN)}_6^{2-}$, $\text{V}_2^+ / \text{V}_3^+ / \text{VO}_2^+$) y óxidos metálicos, tales como RuO_2 , IrO_2 , Co_3O_4 , MnO_2 , V_2O_5 , FeO_x y las perovskitas (Xu et al., 2018).

Para unir estos dos componentes se usa un material aglutinante (binder), como por ejemplo PVDF, PVDF-HFP, PTFE. Los dos primeros participan activamente en las reacciones electroquímicas, mientras que el binder solo proporciona estabilidad mecánica al electrodo, llegando a entorpecer la eficiencia de la reacción debido a su falta de conductividad eléctrica. Como se ha mencionado, se han utilizado polímeros conductores como pseudocapacitores, por lo que una propuesta es eliminar el sistema que usa binder tradicional, por uno de tipo binder-



conductor, aprovechando las propiedades estructurales y eléctricas de los polímeros conductores; por un sistema de solo dos componentes, binder-conductor/material electroactivo.

Algunos materiales similares a las perovskitas, como PEDOT:PSS, muestra una capacitancia específica de 21.7 F g^{-1} (Cheng et al., 2016), el Grafeno/ MnO_2 da un valor de 175.2 F g^{-1} (Z. Zhang et al., 2015) y el sistema $\text{MoS}_2/\text{CNTs-MnO}_2$ tiene un valor de capacitancia específica de 50.5 F g^{-1} (J. Zhang et al., 2019). Gracias a los valores de capacitancia, alta estabilidad y gran área superficial con respecto a otros óxidos metálicos complejos, los sistemas de tipo perovskita resultan los más atractivos para ser desarrollados como material pseudocapacitor.

Las perovskitas (Figura 2) son óxidos con estructuras cristalinas cúbicas con fórmula ABO_3 , donde los sitios A son ocupados por tierras raras o metales alcalinotérreos, mientras que los sitios B son ocupados por metales de transición. Este tipo de estructuras podrían mejorar las propiedades electroquímicas de un pseudocapacitor (Nan et al., 2019).

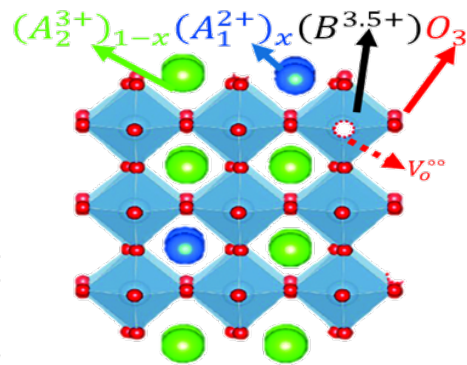


Figura 2. Estructura de las perovskitas.

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

Hay una gran cantidad de CP y sus clasificaciones se basan en sus tipos de carga eléctrica, como electrones π deslocalizados, nanomateriales conductores e iones, siendo los más comunes son el polipirrol, la polianilina y el politiofeno y sus derivados (Figura 3) (Nezakati et al., 2018).

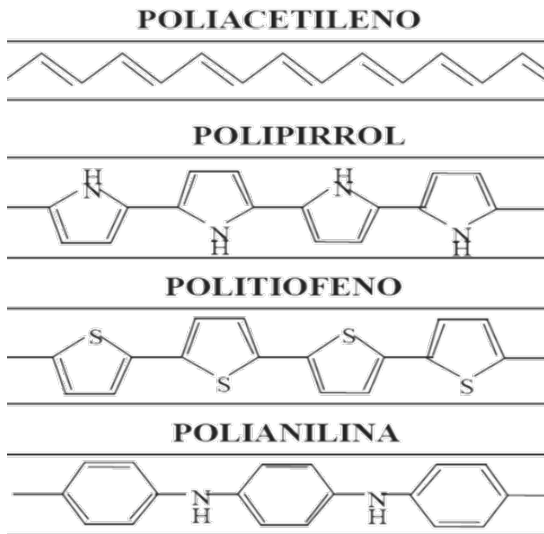


Figura 3. Estructura de los polímeros conductores más comunes. Ovando-Medina, V., Tlatemoani. 2010.

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

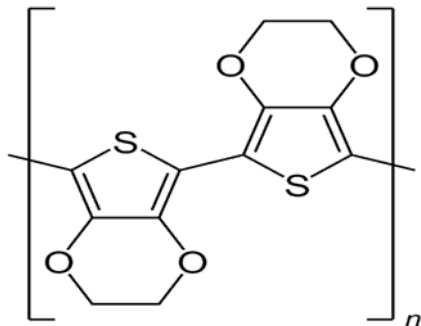


Figura 4. Estructura del poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).

Dicho polímero tiene excelentes propiedades electrónicas y mecánicas, alta

tasa de dopaje-desdopaje durante la carga-descarga y una buena estabilidad ambiental (Du et al., 2018). También, gracias a su conductividad, es reportado como material pseudocapacitor por sí solo, no obstante, debido a su naturaleza polimérica, se convierte en una opción como sustituyente a los materiales “binder” tradicionales, (no conductores), pudiendo mejorar la conductividad del material (Ta et al., n.d.).

Sin embargo, como es bien sabido, debido al hinchamiento y contracción de los electrodos basados en PEDOT en los procesos continuos de carga-descarga (dopaje-desdopaje), la disminución del rendimiento de la capacidad y la mala estabilidad son los principales problemas que limitan su uso y aplicaciones en supercapacitores [7].

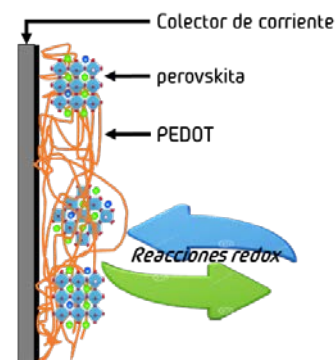


Figura 5. Esquema de electrodo de supercapacitor Perovskita-PEDOT.



El objetivo de este trabajo es utilizar las perovskitas como un material electroactivo y el PEDOT como material binder-conductor eléctrico (aprovechando su proceso de dopado) (Figura 5).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

El PEDOT se prepara por la técnica de voltamperometría cíclica en presencia de la perovskita que se encuentra en suspensión, para que de esta manera se incorpore la perovskita en el seno del polímero y calcular el valor de la capacitancia del material formado. Las perovskitas que se estudian en este trabajo son: LMO (Manganita de Lantano), LSMO (Manganita de Estroncio y Lantano) (figura 5) y LCMO (Manganita de Calcio y Lantano).

2.1 Sistema electroquímico

El sistema utilizado fue de tres electrodos (Figura 6), en donde el electrodo de trabajo fue una capa de aluminio con una capa de negro de carbono, una barra de grafito como contraelectrodo y un alambre de

plata como electrodo de pseudoreferencia. Se prepararon soluciones de acetonitrilo (ACN), como disolvente y tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF), como electrolito soporte con concentración 0.1 M y ácido metanosulfónico (MSA) para aumentar la conductividad del electrolito. Las soluciones que se prepararon fueron en 5%, 10%, 15%, 20% y 30% de perovskita en peso con respecto al EDOT. Cada solución de perovskita fue sonicada durante 7 minutos. La electropolimerización del EDOT se realizó por la técnica de voltamperometría cíclica en un intervalo de potencial de 0 a 1.4 V a una velocidad de barrido de potencial de 10 mV/s y 10 ciclos.

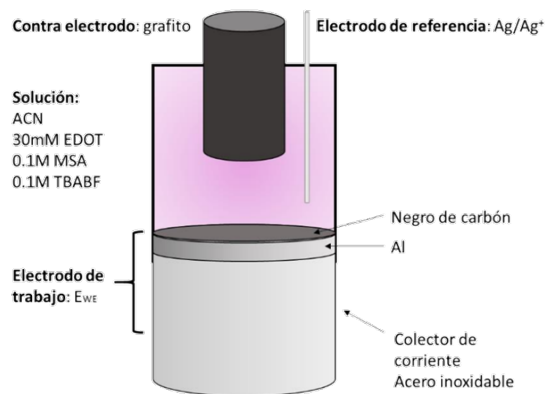


Figura 6. Esquema de celda electroquímica.

2.2 Caracterización electroquímica



Los electrodos PEDOT-Perovskita se caracterizaron por voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 10, 25, 50, 100 mV/s y tres ciclos. Los estudios se realizaron en el potenciostato BioLogic modelo VSP.

2.3 Caracterización de los electrodos

El material obtenido que arrojó mejores valores de capacitancia también se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X (DRX) con el objetivo de conocer la morfología y composición del material y confirmar que la perovskita se incorporó al seno del PEDOT.

2.4 Cálculo de capacitancia

Se realizaron gráficas de corriente (I /mA) contra tiempo (s) en el Software EC-Lab. Para calcular la capacitancia, con ayuda del software, se obtuvo el valor del área bajo la curva de la primer descarga de cada velocidad de barrido a la que se hizo la caracterización. Posteriormente estos datos se procesaron en un excel para obtener el valor en F/g.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 7 muestra la electropolimerización de EDOT con 20% de perovskita LSMO por medio de voltamperometría cíclica en la capa de aluminio con negro de carbono. Durante el primer ciclo, se observa el pico anódico correspondiente a la electropolimerización del EDOT a 1.3 V. Durante ciclos sucesivos, se observa claramente el crecimiento constante de un pico anódico amplio de 0.1 a 0.4 V y se atribuye a la formación del estado oxidado del PEDOT depositado en el electrodo después de cada ciclo. La oxidación del polímero se produce a un potencial catódico de 1.4 V y su altura aumenta después de cada ciclo.

El voltamperograma de electropolimerización de la perovskita LCMO arrojó una corriente máxima de 1.7 mA y la perovskita LMO dió el valor de 2.9 mA, ambas en el último ciclo. Por otro lado, la perovskita LSMO dió 3.3 mA en el último ciclo, siendo mayor el valor de corriente a las otras dos perovskitas con el



porcentaje de 20% en peso respecto al EDOT.

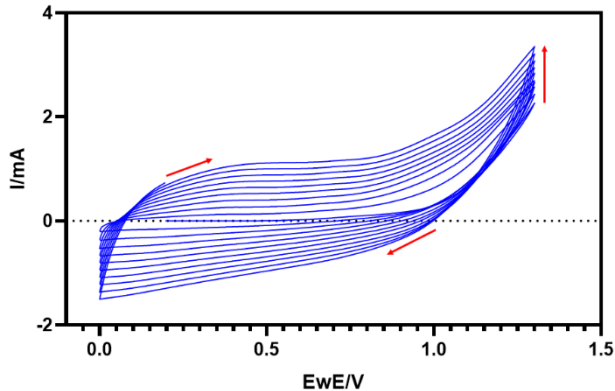


Figura 7. Voltamperograma de electropolimerización del electrodo PEDOT con 20 % de perovskita LSMO, ACN en 0.1M TBABF a 100 mV/s

La figura 8 presenta la caracterización del electrodo PEDOT-LSMO al 20 % a diferentes velocidades de barrido de potencial, en donde se puede confirmar que el electrodo está modificado con el polímero. Igualmente se puede apreciar que la forma de estas curvas se aproxima a sistemas capacitivos ideales.

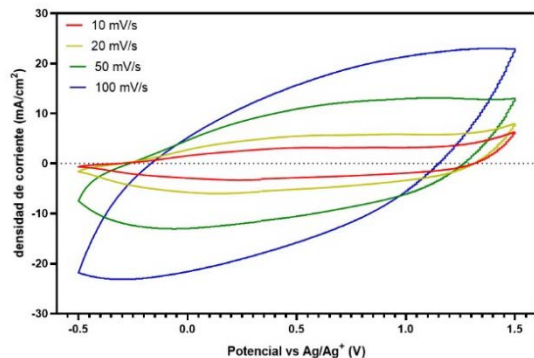


Figura 8. Voltamperograma de caracterización PEDOT-LSMO al 20% a

diferentes velocidades de barrido de potencial.

Por otra parte, la caracterización de las perovskitas LCMO y LMO mostró una densidad de corriente menor a la LSMO y la forma de las curvas no eran las esperadas para un sistema capacitivo ideal. La figura 9 presenta la caracterización del electrodo PEDOT-LSMO al 20 % por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer la morfología del material. Se observa una morfología tipo esponja en SEM y en el análisis SEM-EDS (Figura 10) observa la presencia de lantano (puntos verdes) correspondiente a la perovskita, donde se puede observar que la perovskita está distribuida de manera homogénea.

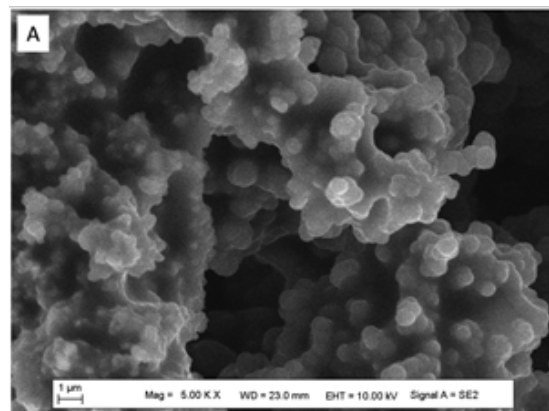


Figura 9. (A) Imágen SEM de PEDOT-LSMO al 20 % en C/Al ciclado.

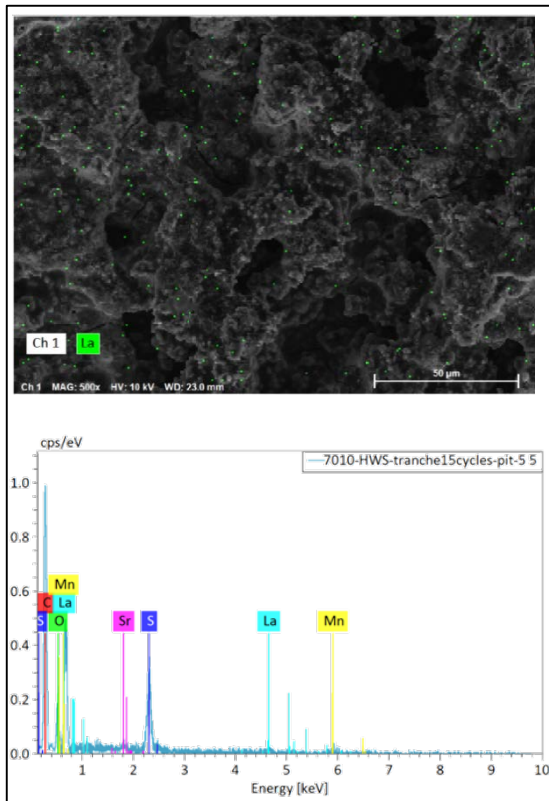


Figura 10. Análisis SEM-EDS de PEDOT-LSMO al 20%

El espectro EDS del material PEDOT-LSMO al 20 % (Figura 10) presenta varias señales que corresponden a diferentes elementos, sin embargo, las señales importantes para nuestro estudio son las de lantano y estroncio, los cuales están presentes.

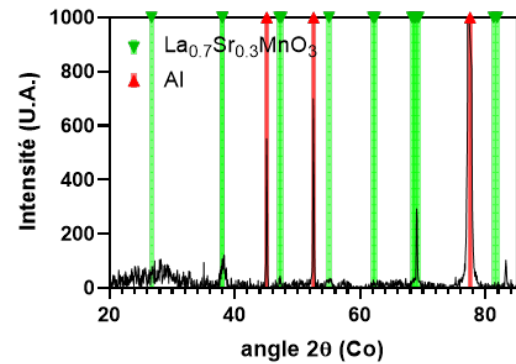


Figura 11. Espectro de difracción de rayos X del PEDOT-LSMO al 15 %

La figura 11 presenta el espectro de difracción de rayos X, donde se observan igualmente las señales correspondientes a la perovskita en verde y en rojo las señales debidas al sustrato de aluminio, confirmando una vez más la incorporación de este óxido en el seno del PEDOT.

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

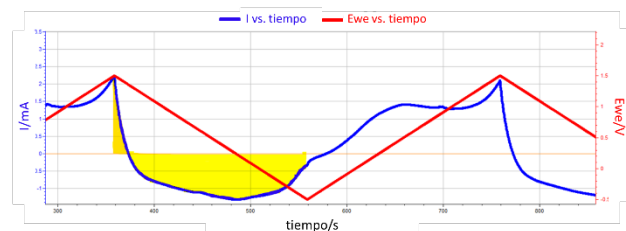


Figura 12. Curva de carga y descarga del PEDOT-LSMO al 20%, área para calcular la capacitancia.



Se calculó la capacitancia de los electrodos preparados con diferentes cantidades de perovskitas LSMO, LCMO y LMO. La perovskita LCMO mostró una capacitancia máxima de 110 F/g a una concentración de 15%; la LMO su capacitancia máxima fue de 69.1 F/g a 15%. Sin embargo, la perovskita LSMO superó estos valores, obteniéndose una capacitancia de 112 F/g a una concentración de 20%. Partiendo de esto, se analizó la variación de capacitancia con el porcentaje de LSMO y LCMO, como se observa en la figura 13.

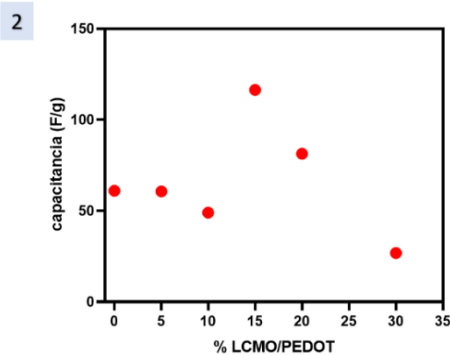
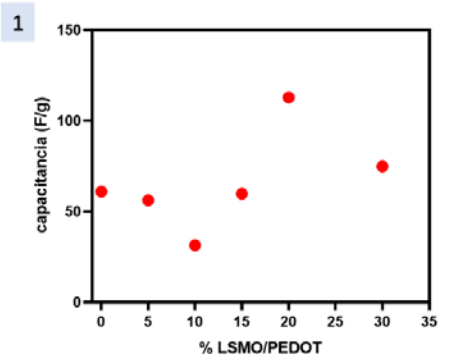


Figura 13. Variación de la capacitancia con el % de perovskita (1) LSMO y (2) LCMO.

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

Tabla 1. Valores de capacitancia para diferentes materiales reportados.

Electrodo	Capacitancia (F/g)	Referencia
PEDOT	96.84	Lim, I et al., <i>Materials Letters</i> . 2018, 211, 1-4.
LaNiO ₃	106.6	Arjun, N et al., <i>Results in Physics</i> . 2017, 7, 920-926.
PEDOT-LSMO	112	Presente trabajo

4. CONCLUSIONES

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



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

Se encontró una relación creciente entre la cantidad de perovskita y la capacitancia, donde el mejor electrodo fue el de 20% en peso de perovskita con respecto al PEDOT, con una capacitancia de 112 F/g. Con base en lo anterior, se puede pensar que la perovskita LSMO (Manganita de Estroncio y Lantano) puede ser un buen material para el almacenamiento de energía

Referencias bibliográficas

Cheng, X., Zhang, J., Ren, J., Liu, N., Chen, P., Zhang, Y., Deng, J., Wang, Y., & Peng, H. (2016). Design of a Hierarchical Ternary Hybrid for a Fiber-Shaped Asymmetric Supercapacitor with High Volumetric Energy Density. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(18), 9685–9691.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02794>

Du, H. Y., Liu, X. X., Ren, Z., & Liu, P. P. (2018). Capacitance characteristic of PEDOT electrodeposited on different substrates. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(12), 3947–3954. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4104-y>

Nan, H. shan, Hu, X. ying, & Tian, H. wei. (2019). Recent advances in perovskite oxides for anion-intercalation supercapacitor: A review. In *Materials Science in Semiconductor Processing* (Vol. 94, pp. 35–50). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.01.033>

Nezakati, T., Seifalian, A., Tan, A., & Seifalian, A. M. (2018). Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications. In *Chemical Reviews* (Vol. 118, Issue 14, pp. 6766–6843). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00275>



Obeidat, A. M., & Rastogi, A. C. (2018). Electrochemical energy storage performance of asymmetric PEDOT and graphene electrode-based supercapacitors using ionic liquid gel electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, 48(7), 747–764.

<https://doi.org/10.1007/s10800-018-1182-6>

Ta, C., Zonghuap, J, Liu, Q., Asiri, A. M., Sun, X., Luo, Y., & He, Y. (n.d.). *In Situ Growth of NiSe Nanowire Film on Nickel Foam as an Electrode for High-Performance Supercapacitors*.

www.chemelectrochem.org

Xu, Z., Liu, Y., Zhou, W., Tade, M. O., & Shao, Z. (2018). B-Site Cation-Ordered Double-Perovskite Oxide as an Outstanding Electrode Material for Supercapacitive Energy Storage Based on the Anion Intercalation Mechanism. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(11), 9415–9423. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b19391>

Zhang, J., Sun, J., Hu, Y., Wang, D., & Cui, Y. (2019). Electrochemical

capacitive properties of all-solid-state supercapacitors based on ternary MoS₂/CNTs-MnO₂ hybrids and ionic mixture electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 780, 276–283.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.332>

Zhang, Z., Chi, K., Xiao, F., & Wang, S. (2015). Advanced solid-state asymmetric supercapacitors based on 3D graphene/MnO₂ and graphene/polypyrrole hybrid architectures. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(24), 12828–12835. <https://doi.org/10.1039/c5ta02685g>

Zhou, H., Zhi, X., & Zhai, H. J. (2018). Promoted supercapacitive performances of electrochemically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) incorporated with manganese dioxide. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(5), 3935–3942. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8333-0>