

PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DE MATERIALES HÍBRIDOS RuO₂/TELA DE CARBÓN ACTIVADO PARA APLICACIÓN EN SUPERCONDENSADORES

J.M. Sieben^{1,3,4}, E. Morallón¹, D. Cazorla-Amorós², M. M.E. Duarte^{3,5}

¹Depto. de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Alicante, España. ²Depto. de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99 Alicante, España. ³Instituto de Ing. Electroquímica y Corrosión, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina. ⁴CONICET, ⁵CIC Pcia. Bs. As. E-mail del autor: jmsieben@uns.edu.ar

1. INTRODUCCIÓN.

Uno de los mayores retos tecnológicos actuales consiste en disponer de sistemas eficientes que permitan almacenar la energía producida por fuentes renovables y tenerla disponible en ocasiones de necesidad. Los supercondensadores han atraído una gran atención debido a que pueden utilizarse en un extenso rango de aplicaciones que van desde pequeños dispositivos electrónicos como teléfonos y equipos médicos de emergencia hasta vehículos eléctricos y células fotovoltaicas [1].

Los óxidos metálicos como RuO₂ se han estudiado extensamente para la fabricación de electrodos de supercondensadores puesto que su capacidad teórica es de 1358 F g⁻¹ y presentan una elevada conductividad eléctrica [2]. Sin embargo, su capacidad disminuye rápidamente a elevadas velocidades de barrido debido a la saturación y la disminución de protones en el electrolito durante el ciclado, de ahí que se haya probado combinar este óxido con materiales carbonosos mejorando el comportamiento. Sin embargo, cuando el contenido de RuO₂ aumenta, la capacidad disminuye por agregación de las partículas de óxido. La incorporación de óxidos metálicos nanoparticulados o la formación de capas delgadas porosas en materiales carbonosos parece muy prometedora para evitar estos problemas y mejorar tanto la capacidad como la ciclabilidad del material.

En este trabajo se estudia la preparación de materiales compuestos de telas de carbón activado y óxido de rutenio depositado por medio del uso de diferentes métodos electroquímicos. Se evalúa el efecto del método de depósito en las propiedades electroquímicas de los depósitos y se optimizan los parámetros electroquímicos para obtener mayor eficiencia en las condiciones de preparación. Los materiales compuestos obtenidos fueron caracterizados fisicoquímicamente y evaluados electroquímicamente mediante voltametría cíclica

2. EXPERIMENTAL.

El depósito electroquímico de Ru se llevó a cabo utilizando una solución 20 mM RuCl₃ + 0.1 M KCl + 0.01 M HCl de pH = 2 empleando voltametría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría. Posteriormente, los electrodos preparados fueron lavados para eliminar restos de la disolución precursora y luego de secados al aire fueron sometidos a un tratamiento térmico en aire a 150 °C durante 2 h. Las condiciones experimentales se encuentran resumidas en la Tabla 1.

La capacidad específica (C_s) de cada uno de los electrodos fue determinada por voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido y una ventana de 1 V (0-1V), utilizando soluciones acuosas 0,5 M H₂SO₄. El electrolito fue desaireado haciendo burbujear N₂ durante 30 min antes de cada ensayo electroquímico.

Las características fisicoquímicas de los materiales fueron analizadas usando microscopía SEM, EDX y XPS, mientras que la naturaleza porosa del material carbonoso fue estudiada por adsorción de N₂ y CO₂.

Tabla 1. Condiciones utilizadas para el depósito electroquímico de Ru sobre la tela de carbón activado.

Método de preparación	$t_{\text{impreg}} / \text{min}$	
$E = -0.5 \text{ V}$, $t = 15 \text{ min}$	15	1
$E = -0.5 \text{ V}$, $t = 30 \text{ min}$	15	2
$E = -0.3$; -0.4 ; -0.5 y -0.6 V , $t = 60 \text{ min}$	15	3
$E = -0.5 \text{ V}$, $t = 120 \text{ min}$	15	4
$E_i = -0.5 \text{ V}$ $E_f = 1.2 \text{ V}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ $N^\circ \text{ciclos} = 50$	15	5
$E_i = -0.5 \text{ V}$ $E_f = 1.2 \text{ V}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ $N^\circ \text{ciclos} = 100$	15	6
$E = -15 \text{ mA}$, $t = 30 \text{ min}$	15	7
$E = -15 \text{ mA}$, $t = 60 \text{ min}$	15	8
$E = -15 \text{ mA}$, $t = 120 \text{ min}$	15	9

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La Figura 1 muestra la curvas voltamperométricas a diferente velocidad de barrido para la tela TEX27 y para un material compuesto preparado potencioestáticamente.

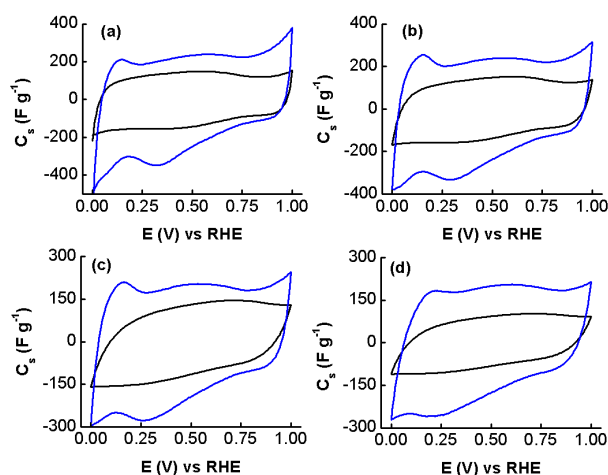


Figura 1. Respuesta voltamperométrica en $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ para un electrodo TEX27 (línea negra) y para un electrodo compuesto TEX27-Ru preparado por electrodeposición a $E = -0.5 \text{ V}$ $t = 120 \text{ min}$ (líneas azul). $v = 1$ (a), 2 (b), 5 (c) y 10 mV s^{-1} (d).

La mejora en la capacidad específica del material como consecuencia de la presencia del óxido de rutenio es claramente evidente del análisis de los perfiles voltamperométricos. Los picos observados en los CVs están asociados con la presencia de óxidos de Ru que pueden existir como hidratos de RuO , $\text{Ru}(\text{OH})_2$ y $\text{RuO}_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$. De acuerdo con Huković et al. [3], el aumento de la capacitancia por la presencia de RuO_2 es consecuencia de un proceso superficial que involucra la incorporación de un átomo de hidrógeno dentro del óxido o del hidróxido del metal por la inyección de un electrón a un protón del electrolito, haciendo que el estado de oxidación del Ru disminuya en una unidad. El proceso inverso involucra la doble eyección de un electrón y un protón desde una especie $\text{RuO}_x(\text{H}_2\text{O})_y$.

La influencia del método de preparación en la capacidad específica de los materiales compuestos fue analizada por medio de ensayos potenciodinámicos a 10 mV s^{-1} (ver Tabla 3). Del análisis de los experimentos se concluye que el método potencioestático es el que permite obtener un mayor porcentaje de mejora en la capacidad específica del material compuesto en relación con la tela TEX27. Este comportamiento puede ser consecuencia de la formación de un depósito más poroso (Fig. 3) cuando se prepara el electrodo en condiciones potencioestáticas [4].

Tabla 2. Efecto del método de deposición en Cs para una ventana de potenciales de 1 V. $v = 10$ mV s⁻¹.

Material	Cs / F g ⁻¹	% mejor a
TEX27	89,75	-
1	113,79	27
2	136,09	52
3	163,68	82
4	179,13	100
5	127,21	42
6	128,87	44
7	129,04	46
8	129,95	45
9	131,12	44

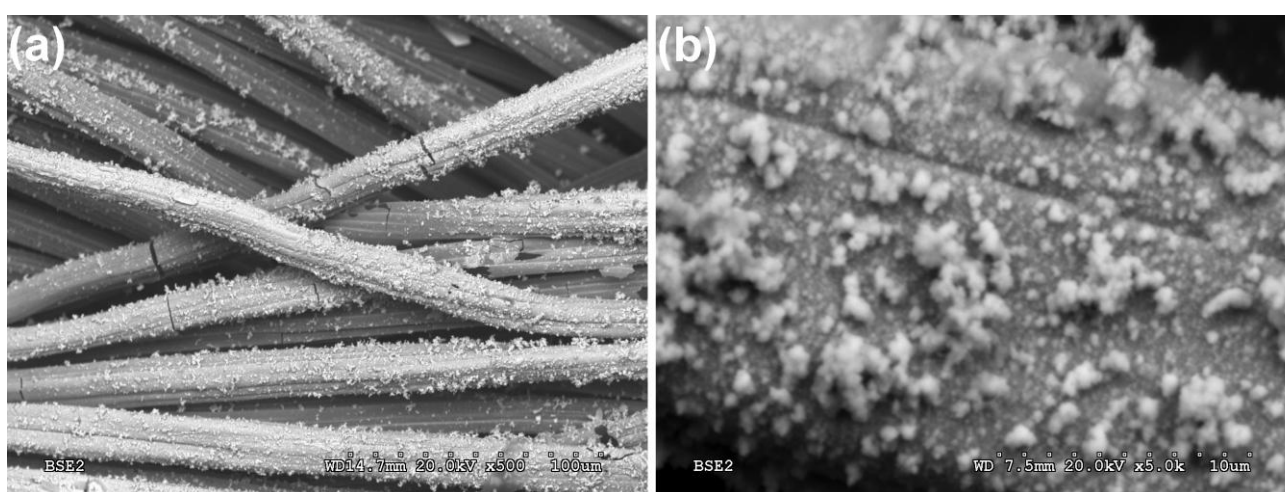


Figura 2. Imágenes SEM de un electrodo TEX27/RuO₂ a diferente magnificación.

El presente estudio ha mostrado que pueden prepararse materiales compuestos de telas de carbón activado/óxido de rutenio por medio de técnicas electroquímicas. Se evaluaron diferentes métodos observándose que los mejores resultados se obtienen con el uso de técnicas potenciostáticas, por medio de las cuales se logra un porcentaje de mejora en la capacidad específica del 100 % con respecto al material de carbón activado.

Agradecimientos. Los autores agradecen el apoyo económico recibido del Ministerio de Ciencia e Innovación de España, así como a la Generalitat Valenciana. J.M.S. agradece al Ministerio de Educación de España y al CONICET.

REFERENCIAS.

- [1] BE Conway, "Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications", Kluwer Academic, 1999.
- [2] F Pico, J Ibañez, MA Lillo-Rodenas, A Linares-Solano, RM Rojas, JM Amarilla, JM Rojo, J. Power Sources 176 (2008) 417.
- [3] M Huković, R Babić, F Jović, Z Grubač, Electrochim. Acta 51 (2006) 1157.
- [4] JJ Jow, HJ Lee, HR Chen, MS Wu, TY Wei, Electrochim. Acta 52 (2007) 2625.