

Síntesis y Caracterización de Nanocompuestos de Óxidos de Níquel-Negro de Carbono para Supercapacitores

Marcela A. Bavio^{1,a}, Jesica E. Lafón¹, Teresita Kessler^{1,b}

¹ Facultad de Ingeniería, INTELYMEC-CIFICEN, UNCPBA. Av. del Valle 5737, Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

^a CONICET. Argentina

^b CICPBA. Argentina.

mbavio@fio.unicen.edu.ar

Resumen. Se estudiaron nuevos compuestos basados en óxido de níquel (NiO) para su posible aplicación como materiales en supercapacitores. Mediante el método Sol-Gel, se sintetizaron diferentes nanocompuestos de NiO, a partir de acetato de níquel y ácido oxálico. Posteriormente, se prepararon distintas muestras agregando partículas de negro de carbono, sin funcionalizar (CB) y funcionalizado (CBf). Los compuestos desarrollados fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). A fin de evaluar sus propiedades electroquímicas en relación a la capacitancia específica y la velocidad de carga/descarga, se utilizaron técnicas electroquímicas convencionales. Se determinó que el agregado de negro de carbono durante la síntesis de los óxidos mejora notablemente las propiedades capacitivas de los mismos, obteniéndose los valores más altos de capacitancia, energía y potencia específicas para los nanocompuestos que contienen CBf.

Palabras Clave: Nanocompuestos – Óxidos de Níquel – Negro de carbono- Método Sol-Gel – Supercapacitores.

1 Introducción

Recientemente, la gran demanda de energía limpia y sostenible ha impulsado un esfuerzo considerable hacia el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía. Los supercondensadores o supercapacitores son considerados los dispositivos de almacenamiento de energía más destacados debido a sus interesantes características, tales como la alta densidad de potencia, el rápido proceso de carga/descarga, el largo ciclo de vida y el pequeño impacto ambiental que producen [1]. De acuerdo a su mecanismo de almacenamiento de energía, los condensadores se clasifican en supercapacitores de doble capa eléctrica (EDL) y pseudocapacitores [2-4]. La capacitancia de los condensadores EDL se debe a la carga acumulada en la interfase electrodo/electrolito, mientras que la capacitancia de los pseudocapacitores es resultante de las rápidas reacciones redox en el propio material de electrodo. Para ambos tipos de

capacitores, el material del electrodo es determinante del rendimiento capacitivo, por lo que existe un esfuerzo considerable para explorar nuevos materiales o mejorar otros aplicando tratamientos apropiados.

Actualmente, los materiales que se encuentran en auge en el campo de los capacitores electroquímicos son los materiales nanoestructurados. Esto se debe a las interesantes propiedades que poseen, tales como: alta superficie específica, rápidas reacciones redox, y la corta trayectoria de difusión en fase sólida.

El carbón activado es un material adecuado para los capacitores electroquímicos, debido a su buena conductividad, alta superficie específica, excelente estabilidad térmica y bajo costo relativo [5-6]. Otros materiales a base de óxidos de metales nobles, tales como RuO_2 , exhiben propiedades de pseudo-capacitancia, con una mayor capacidad de almacenar carga en comparación con el carbono [5]. Algunos óxidos de metales de transición tales como óxidos de rutenio [7-8], óxidos de manganeso [9-10], óxidos de cobalto [11] y óxidos de níquel [12-13] han sido investigados en un intento de obtener altas capacitancias específicas y velocidades de carga/descarga. El elevado costo de algunos de estos óxidos ha estimulado la investigación para identificar otros materiales menos caros que exhiben un comportamiento similar. Sin embargo, su rendimiento no debe estar comprometido debido a limitaciones de la conductividad y la superficie disponible.

Varios métodos alternativos se han desarrollado y utilizado para la síntesis de polvos de óxidos cristalinos de dimensiones nanométricas. El principal objetivo es producir materiales con propiedades fisicoquímicas adecuadas para aplicaciones tecnológicas reduciendo el costo de las síntesis químicas. Así, para la obtención de nanopartículas de óxidos metálicos, muchos investigadores han empleado diversas técnicas, tales como sol-gel [11], la síntesis asistida por surfactante [12], descomposición térmica [13], solvólisis [14] y síntesis mediada con una matriz polimérica [15].

En este trabajo, se describe la preparación y caracterización de diferentes nanocompuestos de óxido de níquel con el agregado de negro de carbono durante el proceso de síntesis, a partir del método Sol-Gel, utilizando como reactivos acetato de níquel y ácido oxálico, y como solvente etanol. Se prepararon distintas muestras, a alguna de las cuales se les agregó negro de carbono sin funcionalizar (CB) y negro de carbono funcionalizado (CBf). Los compuestos sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se utilizaron técnicas electroquímicas a efectos de evaluar las propiedades de estos materiales compuestos en su posible aplicación como materiales de supercapacitores.

2 Experimental

2.1 Síntesis

Se sintetizaron nanopartículas de óxido de níquel (NiO) mediante el método Sol-Gel. Se disolvió acetato tetrahidratado de níquel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en etanol (2 % P/V) bajo constante agitación a 60°C durante 2 horas. Luego, se añadió lentamente una solución caliente de ácido oxálico (7% P/V en etanol) a la solución anterior, obte-

niéndose un gel espeso de color verdoso. El producto obtenido fue posteriormente secado en una estufa a 110°C por 24 horas y, seguidamente calcinado en un horno a 500°C por 2 horas. Este proceso produjo un polvo negro que finalmente fue triturado en un mortero hasta obtener un fino polvo.

Para la síntesis de nanoestructuras de óxido de níquel y negro de carbono (NiO-CB) se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente, con el agregado de partículas de negro de carbono, funcionalizadas (CBf) y sin funcionalizar (CB) a la disolución inicial, en una concentración de 0.1 mg/ml totales.

Se utilizó negro de carbono comercial (Vulcan XC-72R). El pretratamiento de funcionalización se realizó con ácido nítrico. Para ello, se suspendió 0.85 mg/ml de negro de carbono en HNO₃ 2.2 M, y se mantuvo la suspensión a temperatura ambiente durante una hora. Luego, el preparado se agitó con ultrasonido durante 30 minutos. Posteriormente la dispersión obtenida fue guardada a temperatura ambiente durante 20 horas. Se filtró y se lavó con abundante agua destilada hasta obtener pH neutro en el filtrado. Finalmente, las partículas de negro de carbono tratadas se secaron en estufa a 37 °C durante 2 horas.

2.2 Métodos de Caracterización

La observación de las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss SMT Ltd. Modelo MA10. Las micrografías por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se obtuvieron con un modelo JEOL 100CX operado a 100 kV. Las imágenes TEM se procesaron con el software ImageJ para determinar el tamaño de partícula.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los compuestos sintetizados fueron obtenidos utilizando un difractómetro de rayos X Philips PW 3710, y Línea de Cu K α (1 $\frac{1}{4}$ 1.5451 nm) con ánodo de cobre.

2.3 Preparación de electrodos y mediciones electroquímicas

Los electrodos de trabajo se prepararon colocando los compuestos sintetizados (NiO, NiO-CBs, NiO-CBf) sobre un disco de carbono vítreo pulido a espejo. En primer lugar, una determinada cantidad del compuesto se pesó directamente sobre el carbono vítreo. Luego, 18 μ l de una solución de Nafion fue colocada cuidadosamente sobre el material con una micropipeta.

Para estudiar el comportamiento capacitivo de los materiales sintetizados se aplicaron técnicas electroquímicas típicas tales como voltamperometría cíclica y mediciones galvanostáticas de carga/descarga. Las experiencias se llevaron a cabo en el intervalo de voltaje 0.0 y 0.7 V (vs RHE). Los perfiles de I/V fueron registrados variando las velocidades de barrido de 10 a 100 mV/s. Las curvas de carga/descarga se registraron en diferentes densidades de corriente, con valores 3 a 37 A/g.

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda de tres electrodos, en KOH 1 M, termostata a 25 °C, utilizando un electrodo de Platino (Pt) y un electrodo de Hidrógeno, como contraelectrodo y referencia respectivamente. Para las mediciones electroquímicas se utilizó un Potenciostato/Galvanostato EG & G PAR

Modelo 362, acoplado a un osciloscopio Nicolet con una plaqueta adquisidora de datos conectada a una PC.

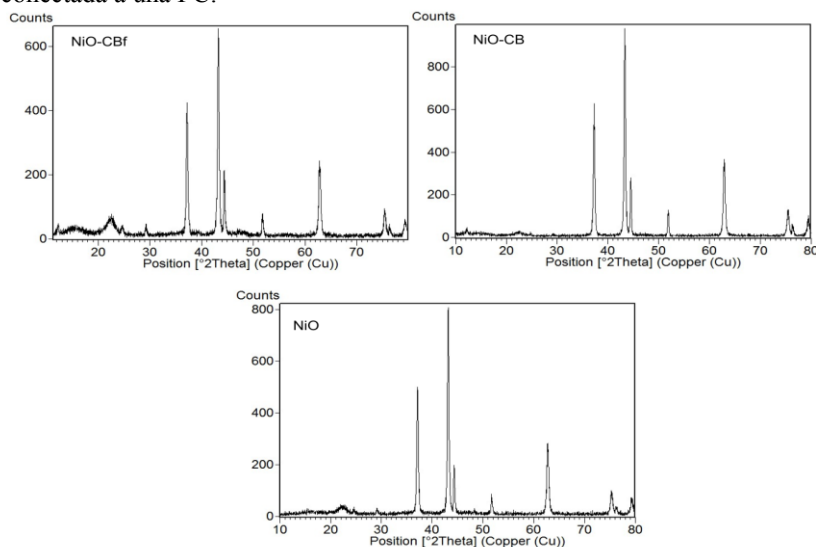


Fig. 1. Difracción de Rayos X de nanoestructuras de NiO, NiO-CB y NiO-CBf.

3 Resultados y Discusión

3.1 Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas sintetizadas se muestran en la Fig. 1. La existencia de fuertes picos de difracción agudos situados en $2\theta = 37.3^\circ$, 43.3° , 62.9° , 75.4° y 79.4° corresponden a los planos de cristal (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente, indicando la formación de una fase pura, de óxido níquel cúbico (estructura de NaCl) [16]. Además fueron observados pequeños picos de la fase de Ni situados en $2\theta = 44.5^\circ$, 51.8° y 76.3° que corresponden a la estructura FCC del níquel metálico [16]. La presencia de Ni metálico es atribuida a la formación del nanocompuesto NiO/Ni a temperaturas por encima de los 400°C debido a la deficiencia de oxígeno durante la descomposición térmica de los restos orgánicos, probablemente causada por la disminución de la presión parcial de oxígeno a temperaturas cercanas a la correspondiente de descomposición [17]. Además, un aumento en la amorficidad en las muestras se evidencia en la zona de 2θ menores que 30° debido a la incorporación del negro de carbono en las nanoestructuras.

3.2 Microscopía electrónica de barrido y transmisión

En la Fig. 2 se muestran las micrografías MEB y TEM de las diferentes nanoestructuras de NiO, NiO-CB y NiO-CBf, evidenciándose la presencia de nanopartículas de varios tamaños correspondientes al óxido de níquel y a los materiales compuestos de

óxido de níquel con negro de carbono incorporado. De las imágenes MEB, se establece que la morfología corresponde a un agregado de partículas uniforme en el caso de las muestras correspondientes a nanopartículas de NiO y NiO-CB. Cuando se agrega CBf, pueden distinguirse partículas bien interconectadas, dando lugar a la formación de una estructura porosa que favorece su uso en dispositivos electroquímicos como los supercapacitores.

Del análisis realizado de las micrografías TEM con el procesador ImageJ, se determinó que existe una diversidad de tamaños en todas las muestras. No obstante, se estableció un diámetro medio de 13 nm, 17 nm y 15 nm para NiO-CBf, NiO-CB y NiO, respectivamente.

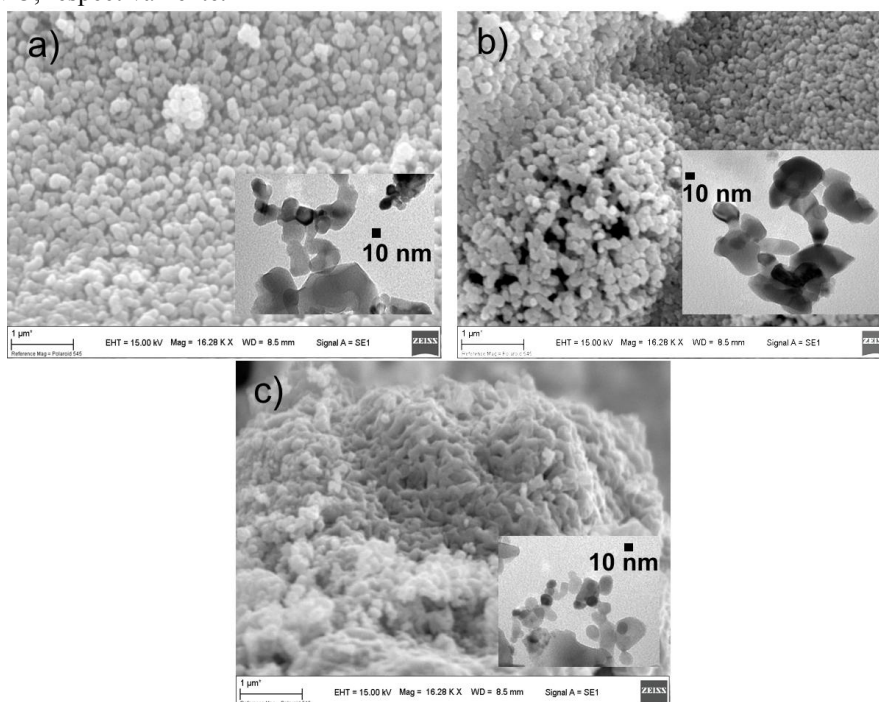


Fig. 2. Imágenes MEB y TEM de nanoestructuras de a) NiO, b) NiO-CB y c) NiO-CBf.

3.3 Estudios electroquímicos

Con el fin de evaluar las características electroquímicas de las nanopartículas sintetizadas se utilizó voltamperometría cíclica, entre 0.0 y 0.7 V como límites de potencial, a varias velocidades de barrido. Los voltamperogramas típicos de los nanocompuestos se muestran en la Fig. 3a. El nanocompuesto NiO-CBf presenta el mejor comportamiento capacitivo evidenciado en una mayor densidad de corriente de doble capa.

Para estudiar el comportamiento de las nanoestructuras de NiO, NiO-CB y Ni-CBf para su aplicación en supercapacitores, se realizaron mediciones galvanostáticas de carga/descarga a diferentes densidades de corriente. Los parámetros eléctricos de interés en los condensadores son la capacitancia específica (C_m), la energía específica

(Es) y la potencia específica (Ps). Estas propiedades fueron calculadas utilizando las ecuaciones (1) a (3).

$$C_m = C/m = I \Delta t / (m \Delta V) \quad (1)$$

$$E_s = I \Delta t \Delta V / m \quad (2)$$

$$P_s = I \Delta V / m \quad (3)$$

donde C_m es la capacitancia específica, I es la corriente de carga/descarga, Δt es el tiempo de descarga, ΔV es el potencial y m es la masa de material activo [18]. Los perfiles de potencial versus tiempo para una densidad constante de 3 A/g se muestran en la Fig. 3b. La respuesta presenta una desviación de la idealidad, siendo asimétrica no lineal.

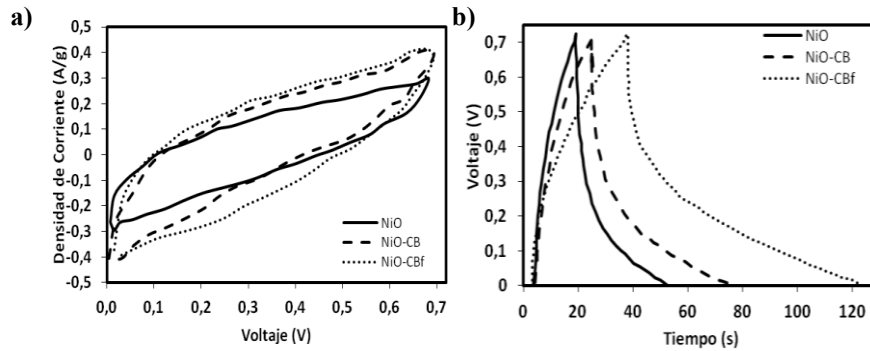


Fig. 3. a) Voltamperometría cíclica a 10 mV/s. b) Curvas galvanostáticas de carga/descarga a 3 A/g, de los nanocompuestos en KOH 1M.

Los valores de capacitancia específica, medidos a diferentes densidades de corriente se presentan en la Tabla 1. Es de destacar los altos valores de capacitancia que fueron obtenidos a bajas densidades de corriente, 339.47 F/g, 262.56 F/g y 182.75 F/g para, NiO-CBf, NiO-CB y NiO, respectivamente. Los nanocompuestos que poseen negro de carbono funcionalizado agregado durante el proceso de síntesis son los que poseen los valores más elevados de capacitancia en todas las experiencias realizadas.

Tabla 1. Capacitancias específicas calculadas a partir de las mediciones galvanostáticas de carga/descarga para los nanocompuestos sintetizados.

| i/m (A/g) | NiO | NiO-CB C (F/g) | NiO-CBf |
|-------------|--------|-------------------|---------|
| 7 | 26.54 | 15.39 | 20.87 |
| 17 | 39.96 | 22.58 | 38.36 |
| 8 | 51.94 | 56.28 | 86.21 |
| 3 | 182.75 | 262.56 | 339.47 |

Varios factores son considerados como responsables del mejor rendimiento de los nanocompuestos NiO-CBf. La incorporación de negro de carbono, sea funcionalizado

o sin funcionalizar, aporta una capacidad de doble capa propia de los materiales carbonosos. En particular, el CBf contribuye con una pseudocapacitancia faradaica adicional, proporcionada por los grupos oxigenados superficiales que se generan durante el proceso de funcionalización. Es importante señalar la presencia de una estructura porosa en los nanocompuestos de NiO-CBf, determinada por MEB, que facilita el acceso del electrolito [18].

3.4 Diagrama de Ragone

En la Fig. 4 se presenta el diagrama de Ragone correspondiente a la relación entre la potencia específica y la energía específica, calculadas a varias densidades de corriente para las nanoestructuras sintetizadas de NiO, NiO-CB y NiO-CBf. A altas densidades de corriente, los nanocompuestos sintetizados presentan comportamientos similares, esto es, elevados valores de potencias específicas de aproximadamente 25000 W/kg y energías específicas de 3 W h/kg. Sin embargo, es de destacar que a bajas densidades de corriente el valor de la energía específica de los nanocompuestos NiO-CBf es prácticamente el doble del correspondiente a NiO.

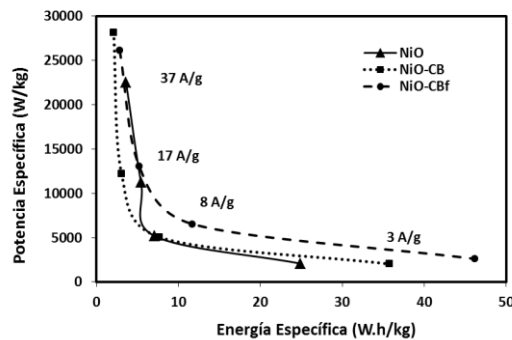


Fig 4. Relación entre la potencia específica y la energía específica para los nanocompuestos en KOH 1M.

4 Conclusiones

Mediante el método de Sol - Gel se sintetizaron nanopartículas de NiO y nanocompuestos con el agregado in-situ de negro de carbono. Diversas técnicas fisicoquímicas permitieron la caracterización de las nanopartículas. A partir de DRX se determinó que, a la temperatura de trabajo, se obtienen partículas de NiO y Ni metálico. Mediante las micrografías se estableció el tamaño de las mismas siendo el diámetro medio no mayor de 20 nm.

A partir de los resultados electroquímicos, se evaluó la posible aplicación de estos nanocompuestos en supercapacitores. Las tres muestras de nanopartículas ensayadas ofrecen elevados valores de capacitancia específica a bajas densidades de corriente. El nanocompuesto de NiO-CBf es el que presenta, además, energía específica superior.

Agradecimientos. Las autoras de este trabajo agradecen el apoyo de SECyT- Facultad de Ingeniería - UNCPBA y CICPBA. JEL agradece Beca EVC-CIN.

Referencias

1. Wang G, L. Zhang, J. Zhang, A: Review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev.* 41 (2012) 797–828.
2. Shakir I, Shahid M, Yang H.W., Kang D.J: Structural and electrochemical characterization of α - MoO_3 nanorod-based electrochemical energy storage devices. *Electrochim Acta* 56 (2010) 376–80.
3. Shahid M, Liu J.L, Ali Z, Shakir I, Warsi M.F.: Structural and electrochemical properties of single crystalline MoV_2O_8 nanowires for energy storage devices. *J. Power Sources* 230 (2013) 277–81.
4. Shakir I, Shahid M, Nadeem M, Kang D.J.: Tin oxide coating on molybdenum oxide nanowires for high performance supercapacitor devices. *Electrochim. Acta* 72 (2012) 134–7.
5. Huang Q., Wang X., Li J., Dai C., Gamboa S., Sebastian P.J: Enhanced electrochemical properties of nanocomposite polymer electrolyte based on copolymer with exfoliated clays *J. Power Sources* 164 (2007) 425-32.
6. Babel K., Jurewicz K.: KOH activated carbon fabrics as supercapacitor material. *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 275-80.
7. Zheng J.P., Cygan P.J., Jow T.R.: Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699-703.
8. Jow J. J., Lee H.J., Chen H.R., Wu M.S., Wei T.Y.: Anodic, cathodic and cyclic voltammetric deposition of ruthenium oxides from aqueous RuCl_3 solutions. *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2625-33.
9. Wei J., Nagarajan N., Zhitomirsky I.: Manganese oxide films for electrochemical supercapacitors. *J. Mater. Process. Technol.* 186 (2007) 356-61.
10. C. Hu, C. Wang, J.: Nanostructures and Capacitive Characteristics of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Electrochemical Deposition. *Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1079-84.
11. Lin C., Ritter J.A., Popov B.N.: Characterization of Sol-Gel Derived Cobalt Oxide Xerogels as Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 4097-103.
12. Liu K.C., Anderson M.A.: Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 124-30.
13. Srinivasan V., Weidner J.W.: An Electrochemical Route for Making Porous Nickel Oxide Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L210-3.
14. Srinivasan V., Weidner J.W.: Studies on the Capacitance of Nickel Oxide Films: Effect of Heating Temperature and Electrolyte Concentration. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 880-5.
15. Kalu E.E., Nwoga T.T., Srinivasan V., Weidner J.W.: Cyclic voltammetric studies of the effects of time and temperature on the capacitance of electrochemically deposited nickel hydroxide. *J. Power Sources* 92 (2001) 163-7.
16. Anandan K., Rajendran V.: Morphological and size effects of NiO nanoparticles via solvothermal process and their optical properties. *Mat. Sci. Semicond Proc.* 14 (2011) 43-47.
17. Wang Y.D., Ma CL, Sun X.D., Li H.D.: Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method. *Inorg Chem Commun* 5 (2002) 751–5.
18. Bavio, M.A., Acosta, G.G., Kessler T.: Polyaniline and polyaniline-carbon black nanostructures as electrochemical capacitor electrode materials. *Int J Hydrogen Energy* 39 (2014) 8582-9.