

Capacitor electroquímico basado en PPy-(SO₄)²⁻: efecto del dióxido de manganeso como template reactivo en las propiedades electroquímicas

Carlos Díaz-Arriaga^{a*}, Daniella Esperanza Pacheco-Catalán^b, José Martín Baas-López^b, Jorge Uribe-Calderón^a

^aUnidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., México. Calle 43 No. 130 x 32 y 34, Colonia Chuburná de Hidalgo, C.P. 97205, Mérida, Yucatán, México.

^bUnidad de Energía Renovable, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Carretera Sierra Papacal-Chuburná Puerto Km 5, Sierra Papacal, 97302 Mérida, Yucatán, Mexico.

Fecha de recepción: 29 de octubre de 2020 - Fecha de aceptación: 12 de marzo de 2021

Resumen: En este trabajo se reporta la síntesis de Polipirrol-sulfato con morfología elongada (PPy-(SO₄)²⁻/MnO₂) utilizando MnO₂ como template reactivo, y su potencial aplicación como material de electrodo en capacitores electroquímicos. De esta manera, la caracterización fisicoquímica mediante SEM-EDS, FTIR y XPS confirmaron que el MnO₂ sirvió como template reactivo durante la síntesis del PPy-(SO₄)²⁻. Los materiales obtenidos se caracterizaron en primera instancia mediante voltamperometría cíclica en una celda de tres electrodos con el objetivo de evaluar su desempeño como electrodo para capacitores electroquímicos. Los resultados muestran que el electrodo de PPy-(SO₄)²⁻/MnO₂ exhibió un valor de capacitancia específica máxima de 125 F g⁻¹ a 5 mV s⁻¹ y una mejor retención de la capacitancia con el aumento de la velocidad de barrido comparado con el electrodo de PPy de morfología globular. Además, la celda simétrica ensamblado con dos electrodos de PPy-(SO₄)²⁻/MnO₂ exhibió valores de energía y potencia específica de 1.4 W h kg⁻¹ y 34 W kg⁻¹, respectivamente, junto con una buena estabilidad cíclica (62 % después de 1000 ciclos de carga-descarga). El análisis de impedancia sugiere un buen ensamble entre los componentes de la celda, es decir, entre el electrodo de PPy, el colector de corriente, el separador y el electrolito empleado.

Palabras clave: PPy, MnO₂, template reactivo, capacitores electroquímicos

Electrochemical capacitor based on PPy-(SO₄)²⁻: effect of manganese dioxide as a reactive template on electrochemical properties

Abstract

In this work, the synthesis of Polypyrrole-sulfate with elongated morphology (PPy-(SO₄)²⁻ / MnO₂) using MnO₂ as a reactive template, and its potential application as an electrode material in

*ballaner_09@hotmail.com

Nota: Este artículo de investigación es parte de Ingeniería–Revista Académica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán, Vol. 25, No. 1, 2021, ISSN: 2448-8364

electrochemical capacitors are reported. In this way, the physicochemical characterization (SEM-EDS, FTIR and XPS) confirmed that MnO_2 served as a reactive template during the synthesis of $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$. The materials obtained were characterized using cyclic voltammetry in a three-electrode cell in order to evaluate their performance as an electrode for electrochemical capacitors. The results show that the $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ electrode exhibited a maximum specific capacitance value of 125 F g^{-1} to 5 mV s^{-1} and a better retention of capacitance with increasing of scan rate compared to the globular morphology PPy electrode. Furthermore, the symmetric cell assembled with two $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ electrodes exhibited specific power and energy values of 1.4 W h kg^{-1} and 34 W kg^{-1} , respectively, along with good cyclic stability (62% after 1000 charge-discharge cycles). The impedance analysis suggests a good assembly between the components of the cell, that is, between the PPy electrode, the current collector, the separator and the electrolyte used.

Palabras clave: PPy, MnO_2 , reactive template, electrochemical capacitors

1. Introducción

Los capacitores electroquímicos (CE) son dispositivos que almacenan energía eléctrica a través de la doble capa eléctrica, procesos farádicos, o de una combinación de ambos mecanismos (Peng et al. 2008). El polipirrol (PPy) es un polímero intrínsecamente conductor que se ha investigado como material de electrodo en CE debido a su característico proceso redox de dopado-dedopado y alta conductividad eléctrica (Huang et al. 2016). En este sentido, se ha reportado que sus propiedades electroquímicas, como la capacitancia específica dependen principalmente del tipo de dopante empleado y de la morfología obtenida (Wang et al. 2014; Wang et al. 2017). De esta manera, se ha reportado que PPy con una morfología de una dimensión exhibe valores más altos de capacitancia específica en comparación con sus contrapartes globulares, esto como resultado de una difusión más rápida para los iones y electrones en su superficie. La mayoría de los estudios previamente reportados, se enfocan en la síntesis de PPy con morfología en una dimensión dopado con aniones cloruro ($\text{PPy}-\text{Cl}^-$) mediante el empleo del dióxido de manganeso como template reactivo (Li et al. 2010; Yao et al. 2013; Wang et al. 2014).

La estrategia anterior podría emplearse en la síntesis de PPy con dopantes diferentes al Cl^- . Por ejemplo, el PPy dopado con aniones sulfato ($\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$) ha mostrado interesantes propiedades electroquímicas para aplicaciones como electrodos de capacitores electroquímicos (Al-Betar y Pickup 2020). Por consiguiente, cambiando la morfología globular a una forma alargada, se podría mejorar aún más las propiedades electroquímicas de los electrodos basados en $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$, esto como resultado de una difusión más rápida para los iones y electrones en la morfología alargada.

En este sentido, el objetivo del presente trabajo es investigar el uso de dióxido de manganeso como template reactivo en la síntesis in situ de $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ con morfología elongada, y la evaluación de su desempeño electroquímico en una configuración de celda electroquímica de tres y dos electrodos. La idea de dopar el PPy con iones sulfato, en lugar de iones cloruro, tiene como objetivo elaborar una celda electroquímica que presente una buena compatibilidad entre los iones de sulfato de sodio que se encuentran como dopantes en el PPy y los iones sulfatos pertenecientes al electrolito de Na_2SO_4 (Paul et al. 2012). En este sentido, el Na_2SO_4 es un electrolito con pH neutro que evita la corrosión del colector de

corriente; la corrosión del colector ocasiona el desprendimiento del PPy del electrodo durante las pruebas electroquímicas. De esta manera se podría fabricar una celda electroquímica utilizando como colector de corriente acero inoxidable en lugar del empleo de materiales más costos como la espuma de níquel. Por lo tanto se propone la fabricación de una celda electroquímica compuesta de materiales económicos y amigables con el medio ambiente.

2. Sección experimental

2.1. Materiales

Para la síntesis del MnO_2 se empleó permanganato de potasio (KMnO_4 , $\geq 99.0\%$) y ácido nítrico (HNO_3 , 64%) de Sigma Aldrich y Fermont, respectivamente. El Polipirrol se sintetizó empleando pirrol ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, 98%), persulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\geq 98.0\%$) como agente oxidante y P-tolueno sulfonato de sodio (sts) como surfactante, los cuales fueron adquiridos en Sigma Aldrich. En la elaboración de los electrodos de trabajo y de la celda electroquímica se usó Politetrafluoroetileno ($(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$, 60% p/p, Sigma Aldrich) como aglutinante, sulfato de sodio (Na_2SO_4 , Sigma Aldrich) como electrolito, malla de acero inoxidable 316 adquirida en sistemas de ingeniería integral Dogu SA de CV y carbón conductor SPI (SPI#01400,) de Alfa Aesar.

2.2 Síntesis de los materiales de MnO_2 , $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ y $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$

La síntesis de las barras de $\alpha\text{-MnO}_2$ se realizó de acuerdo a la metodología propuesta en (Yin et al. 2015). El procedimiento consiste en adicionar 12.5 mmol de KMnO_4 a una solución de 75 mL de ácido nítrico 0.2 M manteniendo la solución bajo agitación constante. La solución anterior se colocó en una autoclave de teflón con capacidad de 100 mL y se hizo reaccionar hidrotérmicamente a 160 °C por 24 h. El autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto obtenido se lavó (agua

desionizada y etanol), y se secó a 50 °C por 12 h.

Por otra parte, PPy con morfología elongada ($\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$) se obtuvo mediante polimerización *in situ*, siguiendo una metodología previamente reportada (Díaz-Arriaga et al. 2020). La metodología consistió en dispersar 4.16 g de p-tolueno sulfonato de sodio (STS) en 100 mL de agua deionizada y después se adicionó el MnO_2 . La mezcla se dispersó mediante ultrasonido durante media hora para después agregar 1 mL de pirrol manteniendo la solución en agitación constante. Posteriormente, se adicionó 20 mL de una solución acuosa de persulfato de amonio (0.9 g) a la mezcla anterior para iniciar el proceso de polimerización. La síntesis del PPy con morfología globular ($\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$) se realizó bajo las mismas condiciones descritas anteriormente, pero sin la adición de MnO_2 .

2.3 Elaboración de los electrodos y la celda simétrica para las pruebas electroquímicas

Los electrodos de trabajo se prepararon con una pasta obtenida mezclando el material activo (MnO_2 , $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ o $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$) en etanol con carbón conductor (agente conductor) y politetrafluoroetileno (aglutinante) en las siguientes relaciones en porcentaje en peso: 70/20/10. Las 3 pastas obtenidas se secaron en una estufa de convección a 60 °C por 6 h. Posteriormente, los electrodos de MnO_2 , $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ o $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ fueron elaborados depositando las pastas previamente elaboradas (13.5 mg) sobre 1 cm^2 de superficie de una malla de acero inoxidable 316 (dimensiones de 6×1 cm) mediante compresión en una prensa Carver (3 ton por 1 min). De esta manera, la celda electroquímica se elaboró ensamblando dos electrodos de $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ (elaborados con el procedimiento previamente descrito en esta sección) separados por una membrana permeable a los iones (papel filtro Whatman). El ensamble anterior se colocó en un contenedor de plástico de forma rectangular

(Polietileno de alta densidad), donde se contiene el electrolito de sulfato de sodio que conecta iónicamente ambos electrodos.

3. Caracterización fisicoquímica y electroquímica

3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)

La morfología de las muestras fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB usando un microscopio electrónico de barrido de presión variable marca Jeol, modelo JSM-6360 LV. Las muestras fueron recubiertas con una fina capa de oro.

3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se mezcló en un mortero de ágata 100 mg de KBr con una pequeña cantidad del material en estudio. Posteriormente, la mezcla homogénea se colocó en un pastillador marca Perkin Elmer y se aplicó una fuerza de 5 ton (prensa Carver) durante 3 min con el objetivo de formar una pastilla para el análisis FTIR. El análisis FTIR se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Thermo Scientific, modelo Nicolet 8700, en un rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , promediando 100 barridos.

3.2 Espectroscopia foto electrónica de rayos x (XPS)

Los análisis XPS se obtuvieron utilizando un equipo ESCA/SAM modelo 5600 de Perkin-Elmer, equipado con un analizador de espejo cilíndrico de doble paso. Las muestras se analizaron con una fuente monocromática de rayos X usando un ánodo de Al con energía de 1486.6 eV.

3.5 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de los materiales obtenidos se realizó en un potenciostato/galvanostato marca BioLogic Science Instruments provisto de un módulo de impedancia, utilizando una solución acuosa 1M de Na_2SO_4 como electrolito. La caracterización de las muestras se llevó a cabo empleando una configuración de 3 electrodos y de 2 electrodos. Para la configuración de 3 electrodos, el electrodo de trabajo (WE) consistió de las muestras depositadas en la malla de acero inoxidable, un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia (RE) y una barra de grafito como contra electrodo (CEL). Para la configuración de dos electrodos, se ensambló un dispositivo utilizando dos electrodos de trabajo elaborados con $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ separados por papel filtro. La capacitancia específica se calculó a partir de las curvas de voltamperometría cíclica y de las curvas de carga-descarga de acuerdo a la ecuación (2) y (3), respectivamente (Zhang et al. 2014).

$$C_s \left(\frac{F}{g} \right) = \frac{\int I dv}{2 \left(\frac{dv}{dt} \right) * \Delta V * m} \quad 2$$

$$C_s \left(\frac{F}{g} \right) = \frac{It}{\Delta U * m} \quad 3$$

En donde $\int I dv$ representa la integral de la curva del voltamperograma cíclico, $\frac{dv}{dt}$ es la velocidad de barrido empleada en voltamperometría cíclica, ΔV es la ventana de

potencial aplicada en las curvas de voltamperometría, m es la masa del electrodo, ΔU es la ventana de potencial en el proceso de descarga omitiendo la caída óhmica, I es la

corriente aplicada y Δt es el tiempo de descarga del dispositivo. La energía (E) y potencia específica (P) se obtuvieron de la capacitancia

$$E \left(\frac{\text{Wh}}{\text{kg}} \right) = \frac{C_{\text{esp}} \Delta V^2}{7.2} \quad 4$$

$$P \left(\frac{\text{W}}{\text{kg}} \right) = \frac{E \times 3600}{t} \quad 5$$

En donde $C_{\text{esp}} \left(\frac{\text{F}}{\text{g}} \right)$ es la capacitancia específica calculada de los ciclos de carga descarga, $\Delta V(\text{V})$ es la ventana de potencial y $t(\text{s})$ es el tiempo de descarga del dispositivo.

4. Resultados y discusiones

4.1 Análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)

La Fig. 1 muestra las imágenes mediante microscopía electrónica de barrido de las muestras de MnO_2 , $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ y $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$.

La Fig. 1a muestra que el MnO_2 se obtiene en forma de aglomerados con morfología en una dimensión en forma de barra y diámetros aparentes de 112 nm y longitudes desde decenas de nanómetros hasta varias micras. La Fig. 1b muestra una micrografía ampliada en donde se observa a mayor detalle la morfología de una barra de MnO_2 con diámetro aparente de ~ 115 nm. Por otra parte, la Fig. 1c muestra que el $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ presenta una morfología globular similar a lo reportado en la literatura (Khan et al. 2018)

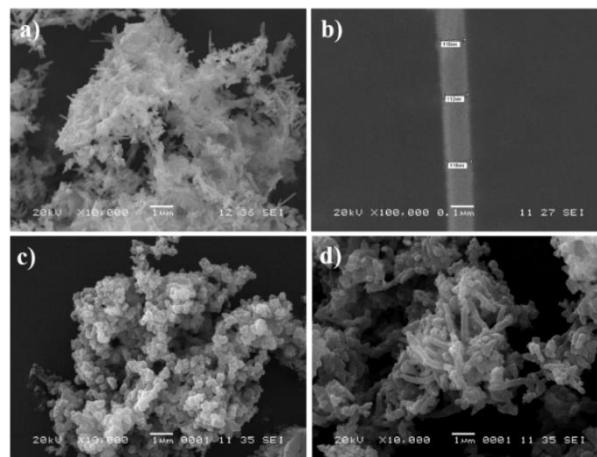


Fig. 1. Imágenes MEB de a) aglomerado de barras de MnO_2 , b) una barra de MnO_2 a alta magnificación, c) $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ y d) $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$

Para el $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ se observa que el material en general presenta una morfología de forma elongada a diferencia del $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ que presentó una morfología en forma esférica. Este cambio en la morfología se debe

a la incorporación del MnO_2 en forma de barras. En este sentido, se ha reportado que la morfología del $\text{PPy}-\text{Cl}^-$ en una dimensión presenta valores más altos de capacitancia específica respecto a la morfología globular

(Yussuf et al. 2018). Este comportamiento podría atribuirse a la mejor transferencia de electrones dentro de la cadena del polímero para la estructura en una dimensión en comparación con la morfología de forma esférica (Yussuf et al. 2018). Por otra parte, el análisis EDS acoplado al MEB para el MnO_2 (Fig. 2a) revela la presencia de Mn y O pertenecientes a la estructura del óxido metálico, además también se observa una baja cantidad de potasio que se adhirió en la estructura cristalina del MnO_2 durante el proceso de síntesis (Yin et al. 2015). Por otro parte, en la Fig. 2b se observa que el $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ con morfología globular exhibió una cantidad significativa de C, N y O, elementos

relacionados con la estructura del anillo de pirrol, mientras que la presencia de azufre se atribuye al ion SO_4^{2-} que se encuentra como dopante en las cadenas del polímero. Finalmente, la Fig. 2c muestra que el $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ exhibe los elementos relaciones a la estructura del anillo de pirrol y solamente exhibe un ligero contenido de manganeso de alrededor del 0.5%, lo que podría sugerir que el óxido de manganeso sirvió parcialmente como un templete reactivo durante el proceso de polimerización del Pirrol. Adicionalmente, la composición química en porcentaje en peso de los materiales MnO_2 , $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ y $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ se presentan en la Fig. 2d.

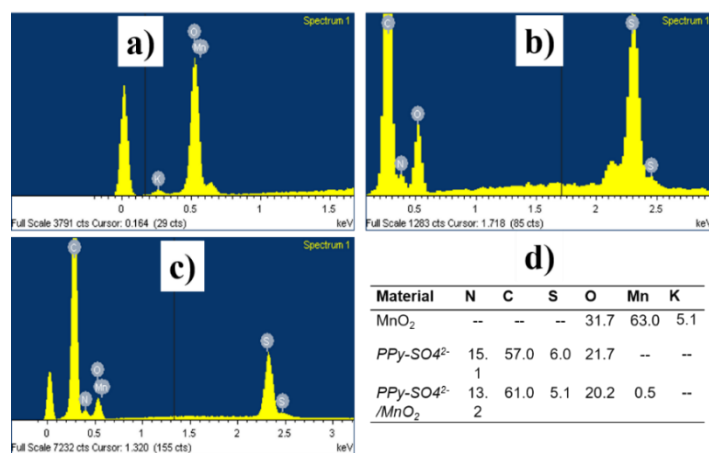


Fig. 2. Resultados de EDS para a) MnO_2 , b) $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$, c) $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ y d) composición química en % (p/p).

4.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La Fig. 3 presenta los espectros del MnO_2 , $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ y el $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$. El MnO_2 presenta bandas a 3440, 1640 y 1387 cm^{-1} atribuidas a la vibración de estiramiento $-\text{OH}$ correspondiente a agua superficial absorbida, mientras que las bandas a 715, 534, y 478 cm^{-1} pueden atribuirse a las vibraciones de Mn-O en las unidades octaédricas (MnO_6) en el $\alpha\text{-MnO}_2$ (Wang et al. 2007; Kumar et al. 2015). Por otra parte, se observa que el $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ muestra una banda de estiramiento a 1542 cm^{-1} atribuida a vibraciones del enlace C=C del anillo de

pirrol y una banda de estiramiento a 1456 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de estiramiento del C-N del anillo de pirrol (Omastova et al. 2003). El pico observado en 1299 cm^{-1} indica el acoplamiento de S-O con la vibración de estiramiento del anillo de pirrol (Omastova et al. 2003). La banda observada a 1091 cm^{-1} se asocia a la vibración de deformación en el plano de $-\text{N}^+\text{H}_2$, que se formó en las cadenas del PPy por la protonación (Wang et al. 2011). Las bandas correspondientes a las vibraciones de deformación en el plano de los enlaces C-H y N-H se ubican en 1034 y 1171 cm^{-1} , respectivamente; mientras que las bandas de la

vibración C-C de deformación fuera del plano del anillo se observa en 961 cm^{-1} . Las bandas en 912 y 776 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de deformación del enlace C-H fuera del plano. La banda situada a 671 cm^{-1} corresponde a la deformación fuera del plano del enlace C-C del anillo de pirrol o balanceo del enlace C-H. La banda a 610 cm^{-1} pertenece a la vibración fuera del plano del enlace N-H y está sobrepuesta con la banda del anión sulfato (Omasova et al. 2003). Los resultados de la espectroscopia IR confirmaron que el contraíon

$(\text{SO}_4)^{2-}$ se incorporó a la matriz de PPy actuando como dopante en la polimerización química del pirrol. Finalmente, el material de $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ muestra vibraciones características idénticas a las del $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ sin observarse la presencia de alguna señal correspondiente al MnO_2 . De esta manera, se sugiere que la polimerización del pirrol se llevó a cabo en presencia del MnO_2 y que este último actuó como template reactivo generando la morfología alargada durante la síntesis *in-situ* del $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$.

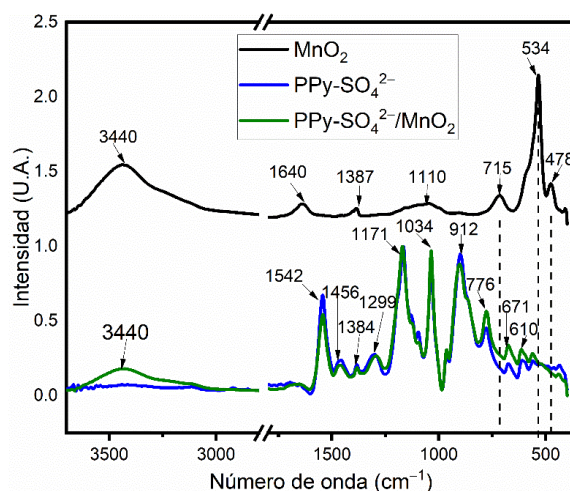


Fig. 3. Espectros de FTIR para las muestras de MnO_2 , $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ y $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$.

4.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS)

El espectro XPS general del MnO_2 presenta cuatro señales (641.7 , 530.0 , 285.0 y 50.0 eV) que corresponden a los niveles de $\text{Mn}2p$, $\text{O}1s$, $\text{C}1s$ y $\text{Mn}3s$, respectivamente (Fig. 4). Por otra parte, los espectros XPS de las muestras de $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ y $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ mostraron la presencia de cuatro señales ubicadas a 530 , 400 ,

285 y 168 eV correspondientes a los niveles de $\text{O}1$, $\text{N}1$, $\text{C}1$ y $\text{S}2p$, respectivamente. La presencia del pico característico de $\text{N}1s$ confirma la síntesis de PPy, mientras que el de $\text{S}2p$ indica que el PPy fue dopado por el anión $(\text{SO}_4)^{2-}$. No se encontró la señal para el elemento Mn en la muestra de $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$, lo que indica que el MnO_2 fue solubilizado durante la polimerización del

pirrol en concordancia con las observaciones de MEB-EDS y a los resultados de FTIR.

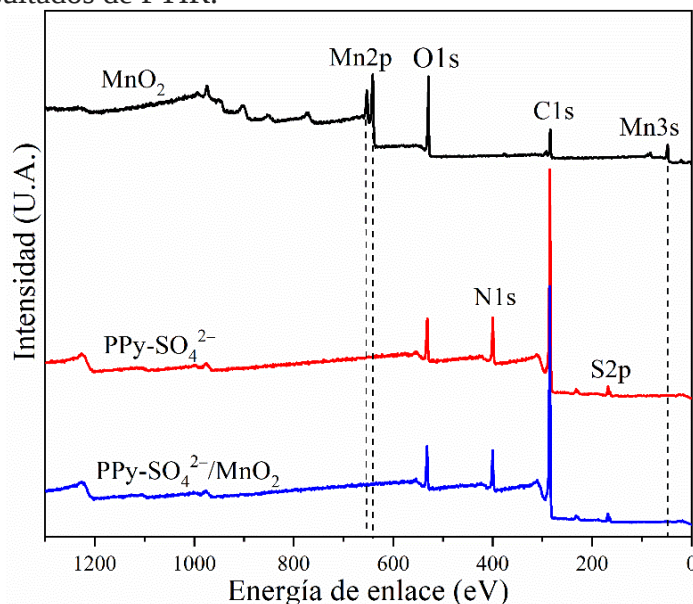


Fig. 4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X para las muestras de MnO_2 , $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ y $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$.

Con los resultados de la caracterización fisicoquímica previa, se podría sugerir la formación del $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ con morfología elongada de la siguiente manera. Se ha reportado que el potencial de oxidación química del MnO_2 ($\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$) es de 1,23 V (Wang et al. 2014), que es lo suficientemente fuerte como para permitir que el pirrol polimerice en la superficie del MnO_2 . Por lo tanto, a medida que la reacción redox avanza, las barras de MnO_2 se oxidan mientras que los monómeros de pirrol se polimerizan en su superficie, lo que conduce a la formación de PPy con morfología elongada. Sin embargo, para que el MnO_2 reaccione con los monómeros de pirrol y funcione como un template reactivo necesita de la adición de un ácido que disminuya el pH de la solución. De esta manera la semirreacción en ambientes ácidos puede escribirse como (Wang et al.

2014): $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$. La ventaja de la metodología propuesta en el presente trabajo es que no se necesita de la adición de ningún ácido debido a que se genera H_2SO_4 durante la polimerización del pirrol usando persulfato de amonio como oxidante, como se ha reportado previamente en (Blinova et al. 2007): $4n \text{Py} + 5n (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{PPy}_n-(\text{SO}_4)^{2-} + 4n \text{H}_2\text{SO}_4 + 5n (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. De esta manera, a medida que se agregan los iones H^+ en la solución, algunos de ellos se adsorben en la superficie del MnO_2 debido a la atracción electrostática. Posteriormente, la reacción redox entre el MnO_2 y el pirrol tiene lugar en la interfaz con la ayuda de los iones de hidrógeno, lo que da como resultado la formación de $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ con morfología elongada y al mismo tiempo la disolución parcial del MnO_2 , como se muestra esquemáticamente en la Fig. 5.

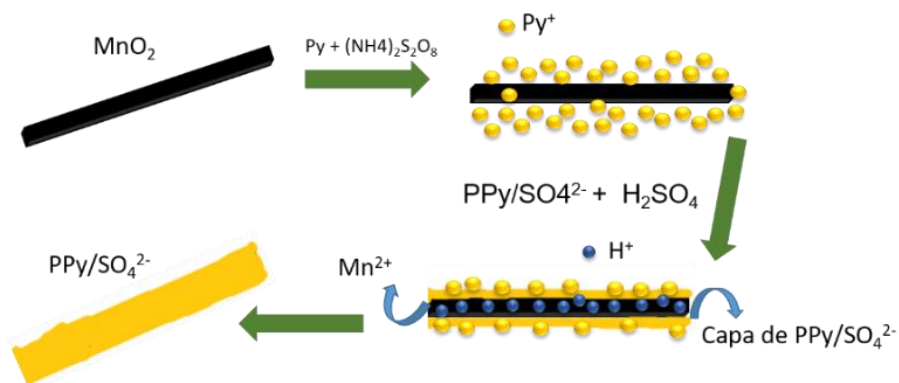


Fig. 5 Ilustración esquemática de la formación de $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ con morfología elongada.

4.5 Análisis electroquímico

La Fig. 6 presenta los voltamperogramas cíclicos normalizados a capacitancia específica (C_s) y el cálculo de la C_s promedio de los electrodos de MnO_2 , $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$, y $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$. De esta manera, en la Fig. 6a se presenta el voltamperograma del MnO_2 a diferentes velocidades de barrido ($5\text{--}100\text{ mV s}^{-1}$), se puede observar que el voltamperograma presenta dos pares de picos redox entre 0.2 y 0.8 V , como resultado de reacciones redox entre los estados de oxidación (III y IV) del Mn [11], lo que indica la naturaleza pseudocapacitiva del MnO_2 . Por otra parte, los voltamperogramas para el $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ y el $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ presentan una forma cuasi-rectangular (Fig. 6b y c, respectivamente) indicando un comportamiento capacitivo y reacciones redox reversibles relacionadas con el dopado/dedopado de los iones sulfato en las cadenas del polímero (Wang et al. 2014). Sin embargo, se puede observar que el perfil cuasi-rectangular es mejor observado para el $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ en comparación al $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$, lo que indica que la morfología elongada promueve una adecuada difusión iónica en la superficie del PPy. La Fig. 6d presenta los

valores promedios de C_s obtenidos a diferentes velocidades de barrido de los distintos materiales donde se observa que la C_s del MnO_2 es de 20 F g^{-1} a 5 mV s^{-1} y disminuye progresivamente hasta 5 F g^{-1} a 100 mV s^{-1} . Mientras que el $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ presenta valores de C_s de 93 F g^{-1} a 5 mV s^{-1} y disminuye drásticamente a 24 F g^{-1} a 100 mV s^{-1} , mientras que el $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ exhibió el valor de C_s más alto de 125 F g^{-1} a 5 mV s^{-1} el cual disminuyó a 50 F g^{-1} a 100 mV s^{-1} . La disminución de la C_s con el aumento de la velocidad de barrido es un fenómeno causado por el tiempo insuficiente para la difusión iónica en toda la superficie de los materiales a medida que la velocidad de barrido aumenta (Toupin et al. 2004). Sin embargo, se puede observar que la retención de la capacitancia vs. velocidad de barrido en el $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$ (40%) es mayor comparado con el $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}$ (25%), lo que podría ser atribuido al cambio en la morfología de globular compacta a elongada. La morfología alargada mejora la difusión iónica en la superficie del material permitiendo almacenar una mayor cantidad de carga eléctrica inclusive a altas velocidades de barrido.

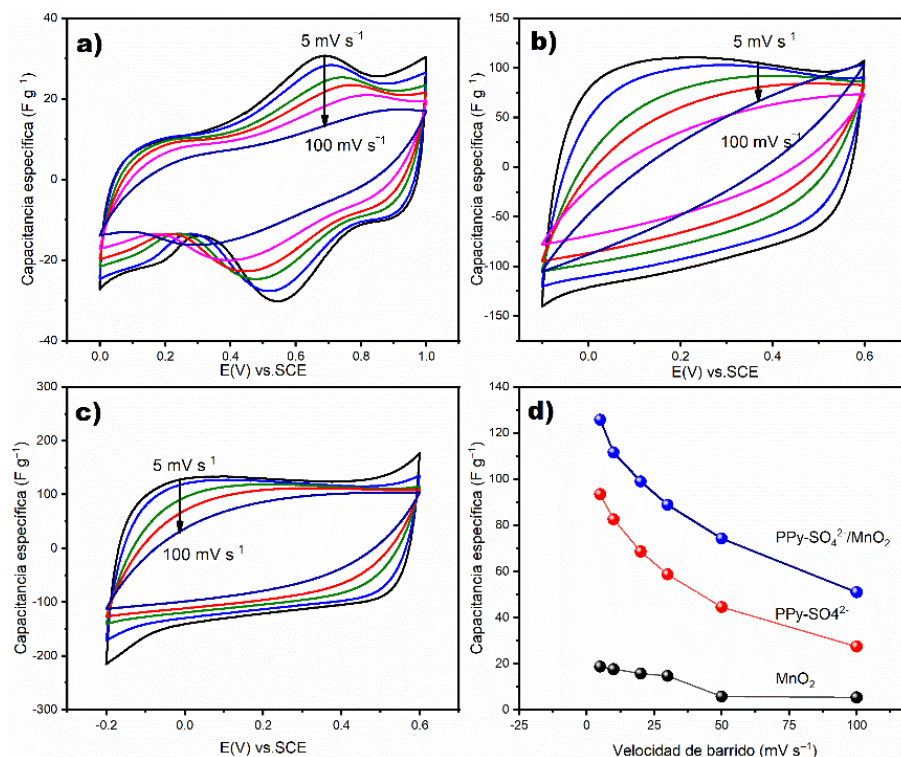


Fig. 6. Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (5-100 mV s⁻¹ para: a) MnO₂, b) PPy-(SO₄)²⁻, c) PPy-(SO₄)²⁻/MnO₂ y d) Grafico de C_s vs velocidad de barrido.

Finalmente, con el objetivo de evaluar el material de PPy-(SO₄)²⁻/MnO₂ en un dispositivo capacitor electroquímico, se fabricó un dispositivo de dos electrodos compuestos de PPy-(SO₄)²⁻/MnO₂. Las propiedades de almacenamiento de carga del dispositivo se investigaron utilizando ciclos galvanostáticos de carga-descarga. Las curvas de potencial vs tiempo (Fig. 7a) exhiben una forma bastante simétrica y lineal validando un buen comportamiento electroquímico. La variación de la C_s frente a la corriente aplicada se muestra en la Fig. 7b, en donde se observa que la C_s de la celda disminuye al aumentar la densidad de corriente. De esta manera el dispositivo exhibió una C_s inicial de 26 F g⁻¹ a

2 mA cm⁻² y una C_s final de 14 F g⁻¹ a 10 mA cm⁻², conservando 58% de su valor inicial.

La densidad de energía (E) y la densidad de potencia (P) son dos parámetros importantes en lo que respecta a los dispositivos de almacenamiento de energía; por lo que se calcularon la E y P a varias densidades de corriente (2, 3, 5, 8 y 10 mA cm⁻²). La Figura 8 a) muestra los diagramas de Ragone de la celda ensamblada donde se observa que la densidad de energía máxima es de 1.4 Wh kg⁻¹ con una densidad de potencia de 34 W kg⁻¹, la densidad de energía obtenida en este trabajo se encuentra dentro del rango obtenido para otros capacitores electroquímicos (Peddigari et al. 2019; Dubal et al. 2015).

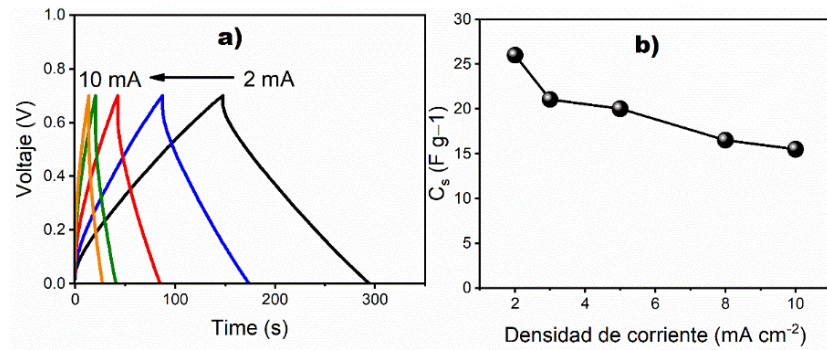


Fig. 7. Caracterización electroquímica de la celda simétrica de PPy-(SO₄)²⁻/MnO₂; a) ciclos galvanostáticos de carga-descarga y b) C_s vs velocidad de barrido obtenidos de los ciclos de carga-descarga.

Otro parámetro importante en la fabricación de capacitores electroquímicos es la estabilidad cíclica de los electrodos. La estabilidad electroquímica del electroquímico se evaluó mediante ciclos galvanostáticos de carga-descarga a 3 mA cm⁻² durante 1000 ciclos. La figura 8 b) muestra la retención de la capacitancia gravimétrica con respecto al número de ciclos mostrando que la celda exhibió una retención de la capacitancia del 62% después de 1000 ciclos de carga-descarga, indicando una buena estabilidad cíclica a largo plazo. En este sentido Wang et al. 2013 reportaron una retención de la

capacitancia de un electrodo de PPy de 27% después de 500 ciclos. La razón principal de la baja estabilidad cíclica en el PPy se debe a los defectos estructurales causados por el hinchamiento/contracción repetitiva de las cadenas del polímero durante los ciclos de carga-descarga. La buena estabilidad cíclica para la celda de PPy-(SO₄)²⁻/MnO₂ obtenida en el presente trabajo podría deberse a la compatibilidad del ensamble constituido por el material activo (PPy-(SO₄)²⁻) y el colector de corriente (acero inoxidable 316) con el electrolito neutro de Na₂SO₄.

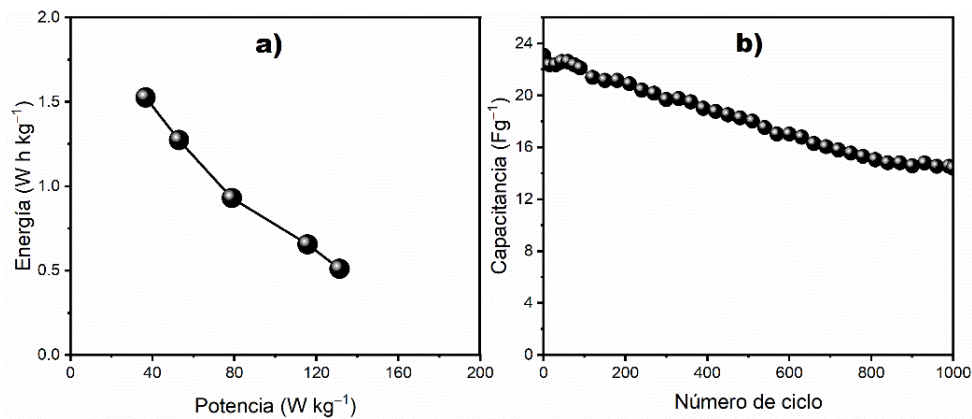


Fig. 8. a) Diagrama de Ragone a diferentes corrientes de descarga (2-10 mAcm⁻²), y b) cambio de la C_s vs número de ciclos de carga-descarga de los dispositivos ensamblados a 3 mA cm⁻².

Se realizó un análisis mediante impedancia electroquímica para determinar la resistencia interna y el transporte de carga en la celda simétrica. La figura 9a muestra el gráfico de Nyquist en un intervalo de frecuencia de 200 kHz a 0.01 Hz a potencial de circuito abierto (ocv). En el gráfico se puede distinguir fácilmente un semicírculo distorsionado en la región de alta frecuencia y una línea con una pendiente hacia la región de baja frecuencia. El espectro de impedancia se ajustó con un circuito equivalente insertado en la Fig. 9a. El circuito equivalente está conformado por la resistencia en serie equivalente (R1) lo que constituye (1) la resistencia del electrolito, la resistencia en la interfaz electrodo-electrolito, la resistencia interna del material del electrodo y la resistencia de contacto entre el electrodo y el colector de corriente, (2) la resistencia de transferencia de carga (R2), (3) la impedancia de Warburg relacionada con la difusión de iones a través de la interfaz del electrodo-electrolito (W2), y (4) la pseudocapacitancia (Q2 y Q3). Los valores de R1 y R2 estimados

a partir del circuito equivalente son de 2.4Ω y 5Ω , respectivamente. Los bajos valores de resistencia R1 y R2 sugieren un buen ensamble entre los componentes de la celda, es decir, entre el material activo, el colector de corriente, el separador y el electrolito empleado. Adicionalmente, los valores de los elementos del circuito equivalente se muestran en la Tabla 1. Por otra parte, el gráfico de bode-fase es presentado en la figura 9b. En un gráfico de bode-fase, la región con el ángulo de fase entre 90° y 45° está dominada por el comportamiento capacitivo del electrodo, mientras que entre 45° y 0° representa principalmente la difusión y el comportamiento resistivo del electrodo (Pan et al. 2014). Los bajos valores de los ángulos de fase para la celda simétrica se deben principalmente a la naturaleza pseudocapacitiva del material del electrodo (PPy) e indica que el proceso de difusión Warburg se produce en la interface electrodo-electrolito.

Tabla 1. Valores para los elementos del circuito equivalente propuesto para la celda simétrica de $\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$.

Celda	R1	Q1	n1	R2	W1	Q2	n2	χ^2
	(Ω)	(F s ^($\alpha-1$))		(Ω)	(Ω s ^{-1/2})	(F.s ^($\alpha-1$))		
$\text{PPy}-(\text{SO}_4)^{2-}/\text{MnO}_2$	2.4	1.09e^{-3}	0.59	5.0	3.7	0.56	1	0.02

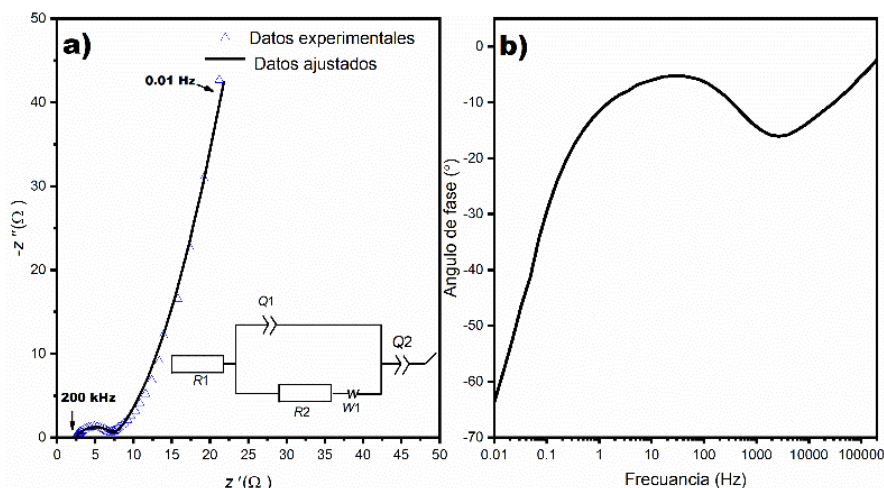


Figura 9. a) Grafica de Nyquist, y b) Diagrama de bode fase para la celda simétrica de PPy-(SO₄)²⁻/MnO₂

5. Conclusiones

Se estudió una nueva ruta de síntesis basada en un template reactivo de MnO₂ para la obtención de compuestos de PPy-(SO₄)²⁻ con morfología elongada. Las imágenes de MEB muestran que el PPy-(SO₄)²⁻/MnO₂ presentó una morfología elongada a diferencia de la morfología globular del PPy-(SO₄)²⁻. Adicionalmente, las caracterizaciones fisicoquímicas confirman que el MnO₂ funcionó como template reactivo durante la síntesis del PPy-(SO₄)²⁻/MnO₂. La caracterización electroquímica en celda de 3 electrodos indicó que el electrodo de PPy-(SO₄)²⁻/MnO₂ presentó los valores más elevados de C_s (125 F g⁻¹ a 5 mV s⁻¹) como resultado de la morfología elongada que permite una adecuada difusión iónica en su superficie. Además, el dispositivo simétrico

presentó una capacitancia específica de 26 F g⁻¹ a 2 mA cm⁻² y una densidad de energía de ~1.5 W h kg⁻¹ con una retención de su capacitancia del 62% después de 1000 ciclos de carga-descarga.

Agradecimientos

El apoyo técnico de Santiago Duarte-Aranda (SEM). Los análisis de XRD y XPS se realizaron en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (Financiado por Fomix-Yucatán y Conacyt-México), Unidad CINVESTAV-IPN Mérida. Los autores agradecen a la Dra. Patricia Quintana por el acceso a LANNBIO y al M. C. Daniel Aguilar por su apoyo técnico en el análisis XRD y a Wilian Cauch por los XPS.

Bibliografía

- Al-Betar A. R. F., Pickup P. G. (2020). Influence of counterion charge on the electrochemistry and impedance of polypyrrole." *JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY*", 24,2741–2749. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04575-5>
- Blinova N. V., Stejskal J., Trchová M., Prokeš J., Omastová M. (2007). Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. "European polymer journal", 43(6), 2331-2341. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.03.045>

- Díaz-Arriaga C. B., Baas-López J. M., Pacheco-Catalán D. E., Uribe-Calderon J. (2020). Symmetric electrochemical capacitor based on PPy obtained via MnO₂ reactive template synthesis. "Synthetic Metals", 269, 116541. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116541>
- Dubal D. P., Ayyad O., Ruiz V., Gomez-Romero P. (2015). Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. "Chemical Society Reviews", 44(7), 1777-1790. <https://doi.org/10.1039/C4CS00266K>
- Huang Y., Li H., Wang Z., Zhu M., Pei Z., Xue Q., Huang Y., Zhi C. (2016). Nanostructured polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor. "Nano Energy", 22, 422-438. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.047>
- Khan H., Malook K., Shah M. (2018) . Polypyrrole/MnO₂ composites: synthesis, structural and electrical properties." Journal of Materials Science: Materials in Electronics", 29(11), 9090-9098. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8936-0>
- Kumar N., Dineshkumar P., Rameshbabu R., Sen A. (2015). Morphological analysis of ultra fine α -MnO₂ nanowires under different reaction conditions. "Materials Letters", 158, 309-312. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.172>
- Li J., Cui L., Zhang X. (2010). Preparation and electrochemistry of one-dimensional nanostructured MnO₂/PPy composite for electrochemical capacitor. "Applied Surface Science" 256(13), 4339-4343. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.028>
- Omastova M., Trchová M., Kovářová J., Stejskal J. (2003). Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. "Synthetic metals", 138(3), 447-455. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00498-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00498-8)
- Pan X., Ren G., Hoque M. N. F., Bayne S., Zhu K., Fan Z. (2014). Fast supercapacitors based on graphene-bridged V₂O₃/VO_x core-shell nanostructure electrodes with a power density of 1 MW kg⁻¹. Advanced "Materials Interfaces", 1(9), 1400398. <https://doi.org/10.1002/admi.201400398>
- Paul S., Choi K. S., Lee D. J., Sudhagar P., Kang Y. S. (2012). Factors affecting the performance of supercapacitors assembled with polypyrrole/multi-walled carbon nanotube composite electrodes. "Electrochimica acta", 78, 649-655. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.088>
- Peddigari M., Palneedi H., Hwang G. T., Ryu J. (2019). Linear and Nonlinear Dielectric Ceramics for High-Power Energy Storage Capacitor Applications. "Journal of the Korean Ceramic Society", 56(1), 1-23. <https://doi.org/10.4191/kcers.2019.56.1.02>
- Peng, C., Zhang S., Jewell D., Chen G. Z. (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. "Progress in Natural science", 18(7), 777-788. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.03.002>
- Toupin M., Brousse, T., Bélanger, D. (2004). Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor. "Chemistry of Materials", 16(16), 3184-3190. <https://doi.org/10.1021/cm049649j>
- Wang H., Lu Z., Qian D., Li Y., Zhang W. (2007). Single-crystal α -MnO₂ nanorods: synthesis and electrochemical properties. "Nanotechnology", 18(11), 115616.

- Wang J. G., Wei B., Kang F. (2014). Facile synthesis of hierarchical conducting polypyrrole nanostructures via a reactive template of MnO₂ and their application in supercapacitors. "Rsc Advances", 4(1), 199-202. <https://doi.org/10.1039/C3RA45824E>
- Wang J. G., Yang Y., Huang Z. H., Kang F. (2014). MnO₂/polypyrrole nanotubular composites: reactive template synthesis, characterization and application as superior electrode materials for high-performance supercapacitors. "Electrochimica Acta", 130, 642-649. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.082>
- Wang J., Wu C., Wu P., Li X., Zhang M., Zhu J. (2017). Polypyrrole capacitance characteristics with different doping ions and thicknesses. "Physical Chemistry Chemical Physics", 19(31), 21165-21173. <https://doi.org/10.1039/C7CP02707A>
- Wang Y., Liu P., Yang C., Mu B., Wang A. (2013). Improving capacitance performance of attapulgite/polypyrrole composites by introducing rhodamine B. "Electrochimica Acta", 89, 422-428. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.065>
- Wang Y., Yang C., Liu P. (2011). Acid blue AS doped polypyrrole (PPy/AS) nanomaterials with different morphologies as electrode materials for supercapacitors. "Chemical Engineering Journal", 172(2-3), 1137-1144. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.061>
- Yao W., Zhou H., Lu Y. (2013). Synthesis and property of novel MnO₂@ polypyrrole coaxial nanotubes as electrode material for supercapacitors. "Journal of power sources", 241, 359-366. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.142>
- Yin B., Zhang S., Jiang H., Qu F., Wu X. (2015). Phase-controlled synthesis of polymorphic MnO₂ structures for electrochemical energy storage. "Journal of Materials Chemistry A", 3(10), 5722-5729. <https://doi.org/10.1039/C4TA06943A>
- Yussuf A., Al-Saleh M., Al-Enezi S., Abraham G. (2018). Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole: The Influence of the Oxidants and Monomer on the Electrical, Thermal, and Morphological Properties. "International Journal of Polymer Science", 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/4191747>
- Zequine C., Ranaweera C. K., Wang Z., Singh S., Tripathi P., Srivastava O .N.,... Gupta R. K., (2016). High Performance and Flexible Supercapacitors based on Carbonized Bamboo Fibers for Wide Temperature Applications. "Scientific reports", 6, 31704. <https://doi.org/10.1038/srep31704>
- Zhang W., Mu B., Wang A., Shao S. (2014). Attapulgite oriented carbon/polyaniline hybrid nanocomposites for electrochemical energy storage. "Synthetic metals", 192, 87-92. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.03.021>