
Propiedades, ventajas e inconvenientes de los materiales utilizados en supercondensadores

E.G. Calvo¹, A. Arenillas^{1*}, J.A. Menéndez¹, M. González², J.C. Viera²

¹Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, España. ²Área de Tecnología Electrónica, Universidad de Oviedo. Campus de Viesques s/n. 33204 Gijón, España

Properties, advantages and disadvantages of materials used in supercapacitors

Propietats, avantatges i inconvenients dels materials emprats en supercondensadors

Recibido: 7 de julio de 2009; aceptado: 8 de octubre de 2009

RESUMEN

Este trabajo recoge una visión general de las propiedades, ventajas e inconvenientes de los principales materiales usados en los electrodos de los condensadores electroquímicos (también denominados supercondensadores). La elección de estos materiales tiene una enorme influencia en las características finales del dispositivo electroquímico. Entre los materiales de electrodo disponibles para su aplicación en supercondensadores se incluyen los materiales porosos basados en carbón, los óxidos de metales de transición y los polímeros conductores. Cada una de estas familias de materiales presenta unas ventajas e inconvenientes, por ello, en numerosas ocasiones no se emplea un único tipo de material para la elaboración de los electrodos, sino que la tendencia va dirigida hacia el uso de electrodos híbridos, es decir, aquellos constituidos por materiales de distinta naturaleza que combinan los aspectos beneficiosos y compensan las limitaciones de cada uno de los materiales por separado.

Palabras clave: Supercondensador. Material de electrodo. Mecanismo de almacenamiento de energía eléctrica. Capacidad.

SUMMARY

The present work gathers a general review of the properties, advantages and disadvantages of the principal electrode materials used in electrochemical capacitors (also called supercapacitors). The choice of these materials has an enormous influence on the final characteristics of the electrochemical device. Among the available electrode materials for their application in supercapacitors, carbon-based porous materials, transition metal oxides and conductive polymers are included. Each of these families of materials presents some advantages and drawbacks, so,

in many occasions, a single material is not used for the preparation of the electrodes. The trend is directed to the use of hybrid electrodes, namely, those made of materials of different nature to combine the beneficial aspects and to offset the limitations of each material separately.

Key words: Supercapacitor. Electrode material. Electrical energy storage mechanism. Capacitance.

RESUM

Aquest treball recull una visió general de les propietats, avantatges i inconvenients dels principals materials emprats en els elèctrodes dels condensadors electroquímics (també anomenats supercondensadors). L'elecció d'aquests materials té una enorme influència en les característiques finals del dispositiu electroquímic. Entre els materials d'elèctrode disponibles per a la seva aplicació en supercondensadors s'inclouen els materials porosos basats en el carbó, els òxids de metalls de transició i els polímers conductors. Cadascuna d'aquestes famílies de materials presenta uns avantatges i inconvenients, i per això en nombroses ocasions no s'utilitza un únic tipus de material per a l'elaboració dels elèctrodes, sinó que la tendència va dirigida cap a l'ús d'elèctrodes híbrids, és a dir, aquells constituïts per materials de diferent naturalesa que combinen els aspectes beneficiosos i compensen les limitacions de cadascun dels materials per separat.

Mots clau: Supercondensadors, material d'elèctrode, mecanisme d'emmagatzematge d'energia elèctrica, capacitat.

*Autor para la correspondencia: aapunte@incar.csic.es

1. INTRODUCCIÓN

Como consecuencia de la búsqueda de nuevas tecnologías energéticas alternativas a las tradicionales, respetuosas con el medio ambiente, eficaces y seguras, el desarrollo de nuevos sistemas de almacenamiento de energía eléctrica ha adquirido una gran relevancia a nivel mundial. En los últimos años, los supercondensadores (también llamados condensadores electroquímicos) han surgido como una alternativa y/o complemento a los condensadores electrolíticos (denominados también, condensadores convencionales) y las baterías [1-3].

Las principales ventajas inherentes a los supercondensadores son: mayor vida útil que las baterías recargables, excelente ciclabilidad ($>10^6$ ciclos), elevada eficiencia en cargas y descargas, escaso mantenimiento, capacidad de proporcionar la energía de manera muy rápida, posibilidad de operar en condiciones extremas de temperatura sin perder su capacidad de carga y, por último, presencia de componentes menos tóxicos que en otros dispositivos de almacenamiento de energía [4, 5].

En un dispositivo de almacenamiento de energía es importante tanto la cantidad de energía eléctrica que es capaz de almacenar, como la potencia máxima que puede suministrar, y estas magnitudes se expresan generalmente en forma de energía (Wh kg^{-1}) y potencia específica (W kg^{-1}). En el diagrama de Ragone representado a continuación (Figura 1), se puede observar cómo los condensadores electroquímicos (supercondensadores) cubren el rango de requerimiento energético que existe entre los condensadores electrolíticos y las baterías. Los supercondensadores son capaces de almacenar más energía que los condensadores convencionales, a costa de proporcionar menos densidad de potencia, y proporcionan mayor densidad de potencia que las baterías, aunque los valores de densidad de energía son ligeramente menores [6, 7], por ese motivo, los supercondensadores se utilizan en aplicaciones que requieren cantidades de energía pequeñas. Además, estos dispositivos de almacenamiento de energía compensan las limitaciones de las pilas de combustible y baterías, ya que pueden generar pulsos de potencia de hasta minutos de duración (aplicación ideal aquella que demande energía eléctrica para una duración de tiempo entre $10^{-2} \text{ s} \leq t \leq 10^2 \text{ s}$) [8].

Los supercondensadores son dispositivos de gran interés para su aplicación en vehículos eléctricos o híbridos. Actúan como fuerza motriz secundaria y permiten almacenar la energía generada durante el proceso de frenado y reutilizarla en la siguiente operación de aceleración. Vehículos como autobuses, furgonetas o automóviles que circulan por vías urbanas realizando numerosas paradas, son los más beneficiados con esta nueva tecnología. Los EDLCs también se utilizan en productos electrónicos modernos, como fuentes de apoyo o refuerzo a una fuente de energía primaria, que es la que proporciona la carga en condiciones normales. Sin embargo, en el caso de que se produzca un problema en la red de distribución de energía eléctrica, la fuente primaria dejaría de funcionar, mientras que el EDLC proporcionaría pulsos de potencia hasta que se restablezca el funcionamiento normal. En ese momento, el condensador electroquímico se recarga y estará disponible frente a otro fallo en el suministro eléctrico. Otra aplicación, es emplear los supercondensadores como fuentes de potencia alternativas a celdas solares. Durante el día, la carga eléctrica es suministrada por las celdas fotovoltaicas que convierten la energía captada del sol en

electricidad a nivel atómico, mientras que a lo largo de la noche, sería el condensador electroquímico el dispositivo encargado de proporcionar la potencia necesaria. Algunos de los dispositivos que se basan en esta tecnología son: relojes solares, linternas solares, señales de tráfico, etc. Al contrario que las aplicaciones detalladas hasta el momento, existen otras en las que los supercondensadores actúan como principal fuente de potencia, aprovechando su principal ventaja de generar pulsos de elevada potencia de hasta minutos de duración [8-10].

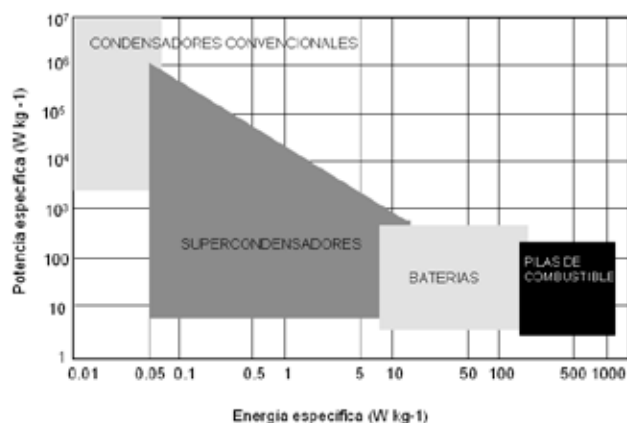


Figura 1. Diagrama de Ragone (Energía específica vs. Potencia específica en escala doble-logarítmica) para varios dispositivos electroquímicos. Adaptado de la referencia [11].

En la Figura 2 aparece representado el esquema básico de un supercondensador. Estos dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica están constituidos por dos electrodos, uno positivo deficiente en electrones y otro electrodo negativo que tiene exceso de electrones. Los electrodos se encuentran impregnados de electrolito, que puede ser una disolución acuosa, orgánica o un polímero conductor, y cada uno de ellos está en contacto con un colector de corriente. Entre los electrodos, se coloca un separador, constituido por un material inerte poroso, cuya función es, por un lado, evitar el paso de electrones a su través para que no se produzca un cortocircuito en el sistema y, por otro lado, permitir el flujo de electrolito.

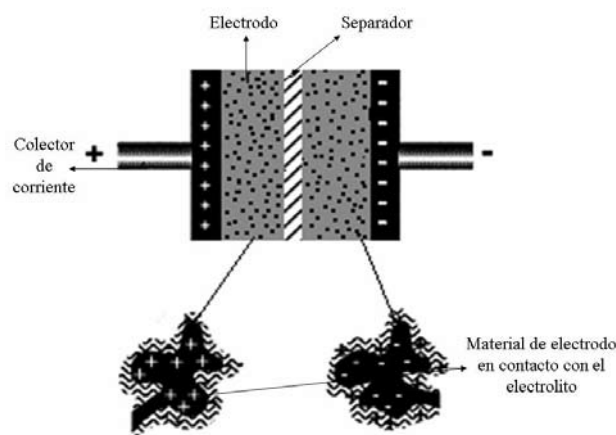


Figura 2. Esquema básico de un condensador electroquímico. Adaptado de la referencia [8].

2. MECANISMOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

2.1. Doble capa eléctrica

Los condensadores electroquímicos basados únicamente en el mecanismo de la doble capa eléctrica, almacenan la energía eléctrica en la doble capa electroquímica formada en la interfase electrodo-electrolito. El almacenamiento de energía se debe a un mecanismo puramente electrostático, no se produce ningún cambio de fase en los electrodos, de manera que estos condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLCs) presentan una elevada reversibilidad, pudiendo alcanzar hasta 500.000 ciclos sin degradarse [12, 13].

El modelo de la doble capa eléctrica describe la variación del potencial eléctrico próximo a una superficie. Cuando el electrodo se pone en contacto con el electrolito, se establece una diferencia de potencial y tiene lugar el movimiento de iones hacia la superficie del electrodo con carga opuesta. Existen varios modelos que describen la estructura de la doble capa eléctrica, pero actualmente se emplea el modelo de Gouy-Chapman-Stern, que utiliza las siguientes aproximaciones:

- Los iones se consideran como cargas puntuales.
- Sólo las interacciones Coulombianas son significativas.
- La permitividad eléctrica es constante en el interior de la doble capa.
- El solvente es uniforme a escala atómica.

El mecanismo que tiene lugar en un dispositivo EDLC precisa electrodos contruidos con materiales que posean una elevada área superficial específica, una distribución de tamaño de poro determinada que permita el acceso de los iones de electrolito, y una conductividad eléctrica elevada [14].

La capacidad de un condensador de doble capa eléctrica, viene expresada por la siguiente ecuación:

$$C = \epsilon A \quad (1)$$

donde ϵ representa la permitividad relativa de la disolución, A el área superficial del electrodo y d , el espesor de la doble capa eléctrica (generalmente entre 5-10 Å), que depende de la concentración de electrolito y del tamaño de los iones. Una buena combinación los dos últimos factores, es decir, el uso de materiales de electrodo con un elevado área superficial, junto con espesores de la doble capa pequeños, hace que se puedan conseguir valores de capacidad elevados. En el caso de supercondensadores contruidos con dos electrodos, la capacidad se expresa de la siguiente forma:

$$1/C = 1/C_a + 1/C_c \quad (2)$$

donde C_a es la capacidad del ánodo y C_c representa la capacidad del cátodo. Si los electrodos no tienen exactamente la misma masa, la capacidad total del supercondensador está influenciada en mayor medida por el electrodo de menor masa.

La máxima energía almacenada en un supercondensador y la máxima potencia suministrada, se determinan a partir de las Ecuaciones 3 y 4 respectivamente.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (3)$$

$$P = V^2/4R \quad (4)$$

donde V representa el potencial de trabajo, que está determinado por la estabilidad electroquímica del electrolito y R corresponde a la resistencia en serie equivalente (ESR), que es suma de la contribución iónica y electrónica.

2.2. Pseudocapacidad

Los condensadores electroquímicos que combinan la formación de la doble capa electroquímica y fenómenos

pseudocapacitivos como mecanismos de almacenamiento de energía, se conocen generalmente como supercondensadores rédox o pseudocondensadores. Los efectos pseudocapacitivos se originan debido a reacciones faradaicas que tienen lugar entre el electrodo y el electrolito (electroadsorción o reacciones rédox de especies electroactivas), y la carga transferida en este tipo de reacciones es dependiente del voltaje ($C = dQ/dV$). La pseudocapacidad provoca que la capacidad global de estos dispositivos sea superior a la generada por un supercondensador de doble capa eléctrica, cuyo mecanismo es de naturaleza puramente electrostática [15, 16].

El estudio de materiales que contribuyen a aumentar la cantidad de energía almacenada en un supercondensador debido a reacciones pseudo-faradaicas, se basa generalmente en óxidos de metales de transición, tales como RuO_2 [17-20], MnO_2 [21-23], CoO_x [24] y NiO_x [25-29] entre otros, y polímeros conductores como polianilina [30-34], polipirrol [35-38] y derivados de politiofeno [39-42].

En la Figura 3 aparece esquematizado el mecanismo de pseudocapacidad. En el ejemplo propuesto, el polímero conductor pierde electrones generando, por tanto, policationes, y esto hace que tenga lugar la intercalación de los aniones presentes en la disolución (Cl^- en este caso) en la estructura del polímero, con el objetivo de mantener la electro-neutralidad del sistema.

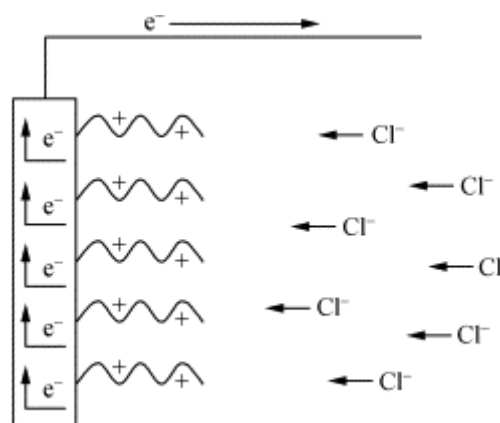


Figura 3. Mecanismo de pseudocapacidad en un polímero conductor [43].

3. ELECTROLITOS

3.1. Electrolito acuoso

Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, el voltaje de la celda está determinado por la estabilidad electroquímica del electrolito empleado. En el caso de electrolitos acuosos, el potencial de trabajo no puede ser superior a 1 V, puesto que por encima de este valor, tendría lugar la descomposición electrolítica del agua (aproximadamente a 1.23 V). Como aspectos positivos de los electrolitos acuosos frente a los orgánicos, cabe destacar, su mayor conductividad iónica (0.8 S cm^{-1} para el H_2SO_4 frente a 0.01 S cm^{-1} para el electrolito orgánico $TEABF_4$ en propilencarbonato), y un menor coste desde el punto de vista económico, ya que los electrolitos no acuosos, además de adquirirse a un precio más elevado, requieren varias etapas de purificación y secado, lo que supone un incremento en el coste total del dispositivo [44].

La conductividad iónica está relacionada con la resistencia en serie equivalente (ESR) de la celda y, por lo tanto, con la máxima potencia que es capaz de suministrar el supercondensador (véase Ecuación 4). Por este motivo, el

empleo de un electrolito acuoso, está íntimamente ligado a aplicaciones que requieren elevada potencia. Además de esta consideración, otros aspectos a tener en cuenta a la hora de seleccionar un electrolito son: los efectos corrosivos que puede provocar la disolución sobre los componentes de la celda y, el tamaño de los iones solvatados, ya que puede ocurrir que toda la superficie del material del electrodo no sea accesible.

La concentración del electrolito debe ser lo suficientemente elevada como para evitar el agotamiento del mismo durante el proceso de carga del condensador electroquímico. En el caso de que la reserva del electrolito fuese demasiado pequeña con respecto a la elevada área superficial de los electrodos, el dispositivo presentaría un peor comportamiento electroquímico. Investigaciones llevadas a cabo, han demostrado que concentraciones de electrolito superiores a 0.2 M son suficientes [45].

3.2. Electrolito orgánico

En contrapunto con los electrolitos acuosos, los electrolitos de naturaleza orgánica permiten trabajar a voltajes de celdas superiores (sobre 2.5 V), y ésta es su principal ventaja. Según la Ecuación 3, el cuadrado del voltaje de la celda determina la energía máxima almacenada, por este motivo, los electrolitos orgánicos se utilizan cuando es necesario obtener valores de energía almacenada elevados, aunque la potencia suministrada sea menor debido a su menor conductividad iónica frente a los electrolitos acuosos [46, 47]. La resistencia de un supercondensador está muy influenciada por la resistividad del electrolito y el tamaño de los iones que difunden desde el electrolito hacia los poros del material del electrodo. Esto no supone un problema en el caso de electrolitos acuosos como KOH o H₂SO₄, pero sí en el caso de electrolitos orgánicos debido al mayor tamaño de sus iones. La resistividad de electrolitos orgánicos es mucho mayor (20-60 Ω cm⁻¹) que en el caso de electrolitos acuosos (1-2 Ω cm⁻¹), y los requerimientos de tamaño de poro del material del electrodo también son más elevados en el caso de electrolitos orgánicos (15-20 Å frente a 5-10 Å para electrolitos acuosos) [1].

4. MATERIALES DE ELECTRODO

4.1. Materiales basados en carbón.

Los materiales de carbono son unos compuestos muy atractivos y de gran potencial para ser utilizados como electrodos en supercondensadores debido a una combinación de propiedades físicas y químicas como son:

- Elevada conductividad.
- Elevado área superficial específica (entre 1500 y 2500 m² g⁻¹).
- Buena resistencia a la corrosión.
- Alta estabilidad térmica.
- Posibilidad de controlar su textura porosa.
- Fácil procesabilidad.
- Coste relativamente bajo.

Entre los diferentes materiales de carbono empleados como electrodos en EDLC, se encuentran los carbones activos [48-52], aerogeles [53, 54], xerogeles [55, 56], nanotubos [57-59] y nanofibras [60-62] de carbono principalmente.

El almacenamiento de carga en los electrodos basados en materiales carbonosos se debe, principalmente, a la formación de la doble capa eléctrica, sin embargo, puede existir también una importante participación de grupos superficiales que aportan pseudocapacidad al sistema.

De acuerdo con el mecanismo de almacenamiento de energía de los EDLCs, el área superficial específica de los materiales carbonosos tiene un papel muy relevante. Teóricamente, cuanto mayor es el área superficial específica, mayor es la capacidad específica, sin embargo en la práctica la situación es más complicada, ya que no todo el área superficial S_{BET} del material del electrodo es electroquímicamente accesible cuando está en contacto con el electrolito [63]. Se han llevado a cabo varios estudios con el objetivo de establecer una relación entre las características texturales de los materiales de carbono y su comportamiento electroquímico, concretamente, dos de estos trabajos han relacionado el área superficial específica S_{BET}, volumen total de poros, y tamaño de poro medio, con las propiedades electroquímicas de una serie de carbones activos [64, 65]. Los microporos participan el proceso de almacenamiento de carga, mientras que los mesoporos, son necesarios para una rápida accesibilidad de los iones. De forma general, se acepta que una porosidad equilibrada entre los micro y mesoporos es preferible para optimizar el comportamiento de un supercondensador, si bien, puesto que los iones se adsorben fundamentalmente en los microporos, su contribución a la capacidad es mayor que la de los mesoporos, los cuales participan mayoritariamente en el transporte de iones [66]. Se ha demostrado para el caso de aerogeles de carbono [67], que los poros con un diámetro entre 3-13 nm, dan lugar a unas mejores características electroquímicas del material (70-150 F g⁻¹). Los grupos superficiales de los materiales carbonosos (principalmente O y N), contribuyen a un aumento de la capacidad debido a la pseudocapacidad originada pero además, al generarse interacciones electrostáticas en la superficie del carbón con los momentos dipolares de las moléculas de agua, se mejora la mojabilidad de las superficies carbonosas en medios acuosos, y esto también favorece el aumento de la capacidad específica.

El comportamiento del condensador electroquímico no sólo se ve determinado por las características físico-químicas del material del electrodo, sino por la composición del mismo y por el ensamblado de la celda. Componentes tales como colector de corriente, separador, naturaleza del electrolito o las condiciones de conformado de los electrodos son factores muy a tener en cuenta. Con respecto a la composición del electrodo, es muy importante el tipo y cantidad de polímero añadido. El polímero ligante es necesario en la fabricación de los electrodos puesto que, por un lado, permite mantener el buen contacto eléctrico entre las partículas carbonosas y, por otro, consigue que el electrodo sea una pieza compacta y manejable. Sin embargo, puesto que la adición del polímero bloquea parte del área superficial del material del electrodo, se ha determinado que la cantidad de polímero añadido debe estar comprendida entre un 5-10% [66, 68-70].

4.2. Óxidos de metales de transición.

La mayoría de los trabajos publicados sobre supercondensadores basados en el mecanismo de pseudocapacidad, emplean óxidos de metales de transición como únicos constituyentes del electrodo, o en combinación con materiales de distinta naturaleza (carbones activos, geles, nanofibras o nanotubos de carbono, polímeros conductores, etc.). La elevada capacidad específica, junto con una baja resistencia, da lugar a una importante potencia específica, y esto hace que los óxidos metálicos sean materiales muy atractivos para diversas aplicaciones comerciales [71-73]. Entre los óxidos de metales de transición, el óxido de rutenio (RuO₂) es el material más idóneo para ser empleado

como electrodo en condensadores electroquímicos debido a la elevada capacidad específica que proporciona, gran ciclabilidad, alta conductividad y buena reversibilidad electroquímica [74]. Sin embargo, como consecuencia de la escasez y el elevado precio del metal noble (Ru), la producción comercial de RuO₂ no es muy rentable desde el punto de vista económico. En los últimos años, se han hecho verdaderos esfuerzos por conseguir las prestaciones ofrecidas por el RuO₂, pero a un precio más reducido. Algunas de estas investigaciones van encaminadas hacia la sustitución parcial del metal noble formando perouskitas, cuya fórmula general es ABO₃, donde el rutenio ocupa la posición B [75], o hacia la formación de otros compuestos metálicos como son los nitruros [76, 77], pero así todo, estos materiales están lejos de ser comercializados para supercondensadores.

En trabajos previos [78, 79], se ha estudiado la posibilidad de emplear el RuO₂·xH₂O como material de electrodo para estos dispositivos de almacenamiento de energía, y se han encontrado valores de capacidad específica en torno a 750 F g⁻¹ empleando H₂SO₄ como electrolito. Estos valores son muy superiores a los obtenidos con el RuO₂ anhidro, y se debe a la interacción que existe entre los H⁺ del H₂O que forma parte de la estructura del óxido metálico y el electrolito. J.P. Zheng y T. R. Jow [80], construyeron electrodos para supercondensadores mediante una mezcla de polvo de RuO₂·H₂O y negro de carbón, para aumentar la porosidad del electrodo, y esta metodología fue también empleada en el US Army Research Lab, Fort Monmouth, para construir dispositivos de almacenamiento de energía de pequeño tamaño (en torno a 2.8 cm²). Las características del dispositivo de almacenamiento de energía de 5 V se encuentran recogidas en la Tabla 1. Según los datos reflejados en dicha tabla, cabe destacar el extraordinario comportamiento del supercondensador en el que se emplea como electrodo una mezcla de RuO₂·H₂O/negro de carbón, ya que se obtiene un valor de densidad de energía de 8.5 Wh kg⁻¹ y una densidad de potencia de 6 kw h⁻¹. Para estos dispositivos de pequeño tamaño, la cantidad de óxido de rutenio necesario es del orden de un gramo (concretamente 0.61 g), por lo tanto el coste asociado a la fabricación del electrodo no sería muy excesivo.

Otros óxidos metálicos alternativos al RuO₂ empleados en supercondensadores son NiO, MnO₂, MnFeO₄, Fe₃O₄, Co₃O₄ y V₂O₅ entre otros [81-85].

Muchas investigaciones han sido enfocadas al empleo de MnO₂·xH₂O como material de electrodo en pseudocondensadores debido al bajo coste del material crudo y al hecho de que el manganeso es menos perjudicial para el medioambiente que otros metales de transición. Se han desarrollado varios métodos para la síntesis de estos óxidos de manganeso como son: oxidación química [86], técnica sol-gel [84, 87, 88] y co-precipitación química [89]. La deposición anódica es una técnica novedosa en la obtención de óxidos de manganeso con excelentes propiedades capacitivas [90-93]. X.-H. Yang y otros investigadores [94], prepararon MnO₂ poroso con un tamaño de poro entre 5-30 nm. El MnO₂ sintetizado bajo condiciones

óptimas, muestra un valor de capacidad específica de 261 F g⁻¹, exhibiendo una buena ciclabilidad, ya que mantiene el 97% de la capacidad inicial durante aproximadamente 1300 ciclos.

Los óxidos binarios de Co-Ni hidratados, cuya fórmula es a-(Co+Ni)(OH)₂·nH₂O, preparados por métodos sol-gel o técnicas electroquímicas, son otros compuestos que han sido propuestos como materiales adecuados para su aplicación en condensadores electroquímicos. Se han conseguido valores de capacidad de 730 F g⁻¹ empleando una disolución 1M de NaOH, aunque la ventana de potencial aplicado para el almacenamiento de energía es relativamente estrecha (aproximadamente 0.5 V) [95].

Sólo unas pocas investigaciones han estudiado la posibilidad de emplear V₂O₅ como material de electrodo para el almacenamiento de energía. El óxido metálico en cuestión, ha sido preparado mediante co-precipitación y calcinación a 300°C [96]. El V₂O₅ preparado en forma pulverulenta, presenta un área superficial específica de 41 m² g⁻¹ y una capacidad específica máxima de 262 F g⁻¹, empleando una disolución 2M de KCl como electrolito, que es mayor que los valores de capacidad específica obtenidos al emplear otros electrolitos como NaCl 2M y LiCl 2M, sin embargo, en el trabajo no hay referencia alguna acerca de la ciclabilidad del dispositivo propuesto.

Como ya se ha mencionado al comienzo de este apartado, los óxidos de metales de transición son los materiales de electrodo más apropiados para su aplicación en supercondensadores rédox, sin embargo, debido a la falta de abundancia de estos materiales y al elevado coste de los mismos, es necesario abrir nuevas vías de investigación encauzadas principalmente hacia: 1) obtención de óxidos de metales nobles mediante distintos métodos, con un elevado área superficial; 2) reducción de la cantidad de metal noble empleado, por ejemplo mediante la combinación con otros metales, formando óxidos binarios, perouskitas, nitruros, etc; 3) sustitución del metal noble (Ru e Ir) por otros metales de transición (Ni, Co, Fe, V, Mo, etc), más interesantes desde el punto de vista económico y medioambiental, y, por último 4) fabricación de electrodos híbridos (combinación de óxidos metálicos con materiales apropiados como polímeros conductores y materiales de carbono porosos).

4.3. Polímeros conductores.

El almacenamiento de energía que tiene lugar en condensadores electroquímicos basados en polímeros electrónicamente conductores, se debe a reacciones Faradaicas que tienen lugar en el material del electrodo y proporcionan pseudocapacidad al sistema. Los polímeros conductores son materiales de electrodo muy prometedores debido a las siguientes características: 1) fácil preparación en medio acuoso, 2) buena estabilidad al aire, 3) simplicidad en el proceso de dopaje, 4) valores de capacidad específica elevados, ya que la carga del polímero tiene lugar a través de todo el volumen del electrodo y no sólo en su superficie, y, 5) alta conductividad en su estado cargado, de manera que es viable obtener estos dispositivos con una baja ESR [97]. Pese a las ventajas mencionadas,

Tabla 1. Características de un supercondensador que emplea una mezcla de RuO₂·H₂O/negro de carbón como electrodo [80].

Dispositivo	Voltaje (V)	Nº de celdas	Área (cm ²)	Capacidad (F)	Resistencia (Ω)	Wh kg ⁻¹	W kg ⁻¹ (95% eficiencia)
ARL-1	5	5	2.8	1.5	200	8.5	5800

el inconveniente de estos materiales radica en su pobre ciclabilidad, ya que durante los procesos de carga-descarga, tienen lugar cambios volumétricos que provocan la degradación de los electrodos. Por este motivo, muchas investigaciones están enfocadas hacia el estudio de materiales de electrodo que combinan altos valores de energía almacenada y posibilidad de emplearlos durante un número de ciclos elevado, y una manera de conseguir este objetivo puede ser, por ejemplo, mediante la incorporación de polímeros conductores en materiales de carbono porosos [98-99]. J. Zhang y otros investigadores [99], han considerado la posibilidad de utilizar composites de nanotubos de carbono-polianilina como material de electrodo para supercondensadores, y los resultados demuestran que los electrodos basados en nanotubos de carbono/polianilina, presentan mejores características electroquímicas que los que contienen únicamente polianilina como material de electrodo. Se obtienen valores de capacidad específica en torno a 500 F g^{-1} , aunque la cantidad de nanotubo de carbono añadida es sólo del 0.8 %. Además se observa una mejora en la ciclabilidad del dispositivo, ya que después de 1000 ciclos de carga-descarga, se produce un descenso del 32 % de la capacidad específica inicial en el caso de utilizar electrodos de composites de nanotubos de carbono/polianilina, mientras esta disminución es del 46 % en el caso de emplear únicamente polianilina como material de electrodo. Los composites de nanotubos de carbono y polímeros conductores, muestran mejores propiedades mecánicas, eléctricas y electroquímicas que los polímeros conductores solos, ya que combinan la elevada pseudocapacidad de los polímeros y las propiedades mecánicas y estructurales de los nanotubos de carbono, lo que les hace materiales de electrodo muy prometedores para supercondensadores de elevada capacidad y potencia específica.

Se distinguen tres tipos de supercondensadores redox que emplean polímeros conductores en la fabricación de sus electrodos. Los supercondensadores de tipo I, son aquellos que contienen dos electrodos idénticos, basados en polímeros conductores p-dopados, que son aquellos que sufren un proceso oxidativo, mientras que los de tipo II, utilizan dos polímeros conductores p-dopados diferentes. Los pseudocondensadores de tipo III, son aquellos que presentan una configuración de polímeros p y n-dopados, siendo los polímeros n-dopados aquellos que experimentan un proceso de reducción [100]. Los polímeros que sufren p-dopaje, son más estables frente a la degradación que los polímeros n-dopados [101].

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se reflejan los distintos tipos de materiales que se emplean como material de electrodo en supercondensadores. Basándonos en trabajos previos [47, 102], los factores que dictan la selección del material de electrodo más idóneo son: 1) elevada área superficial específica, que da lugar a altos valores de capacidad; 2) presencia de especies electroactivas que permiten aumentar la capacidad debido a reacciones redox, y mejoran la mojabilidad; 3) distribución de tamaño de poro adecuada para que se produzca una rápida difusión de los iones de electrolito; 4) baja resistencia en serie equivalente, que da lugar a procesos de carga-descarga rápidos; 5) masa y volumen reducidos; 6) coste moderado y, por último, 7) compatibilidad con el medioambiente.

Los materiales de carbono son los compuestos más extensamente examinados y utilizados como material de electrodo en condensadores electroquímicos debido a su fácil procesabilidad, relativamente bajo coste, menor toxicidad de sus componentes, elevada estabilidad química y posibilidad de utilizarlos en un amplio rango de temperatura. Adicionalmente, estos materiales poseen áreas superficiales específicas elevadas (alrededor de $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y presentan una gran versatilidad en cuanto al diseño de su estructura porosa y forma final del material (monolitos, polvo, esferas, composites, etc.) dando lugar a la posibilidad de eliminar el polímero ligante en la preparación del electrodo, lo que es muy beneficioso desde el punto de vista práctico y económico [9, 66]. La mayoría de los materiales de carbono presentan grupos oxigenados superficiales, como ácidos carboxílicos, lactonas, aldehídos, fenoles y éteres entre otros, lo que supone una ventaja adicional, ya que estos grupos funcionales mejoran la hidrofiliabilidad del material en disoluciones acuosas y, la capacidad global del sistema se ve incrementada debido a la contribución de la pseudocapacidad [43]. Además, esta cantidad de funcionalidades oxigenadas presentes en la superficie del material carbonoso se puede aumentar mediante diversos tratamientos: electroquímicos, térmicos o químicos. Sin embargo, no todo son ventajas en el caso de los materiales de carbono, ya que el principal inconveniente es la elevada resistencia intrínseca del material activo, lo que provoca un empeoramiento en la potencia del supercondensador y además, la baja densidad de estos materiales de carbono resulta en una baja capacidad volumétrica.

RuO_2 es el material de electrodo más prometedor debido a sus extraordinarias propiedades electroquímicas, sin embargo, como ya se ha comentado a lo largo de este trabajo, la escasez y el elevado precio del metal noble (Ru) son grandes inconvenientes para una producción comercial de RuO_2 . Su uso en supercondensadores está limitado, por tanto, para aplicaciones militares y aeroespaciales. Otros óxidos metálicos más baratos, han sido estudiados y testeados para su aplicación en condensadores electroquímicos, pero la capacidad específica de estos óxidos metálicos está entre $20\text{-}200 \text{ F g}^{-1}$, muy lejos del comportamiento del RuO_2 (aproximadamente 1000 F g^{-1}). Así mismo, otras propiedades como el potencial de ventana y la conductividad eléctrica, no son todavía comparables a las que presenta el RuO_2 [43]. Por este motivo, la combinación de RuO_2 y materiales carbonosos, podría ser una buena solución para diseñar nanocomposites de carbón/Ru y potenciar así las ventajas de ambos componentes [103].

Los polímeros conductores constituyen el tercer grupo de materiales para supercondensadores gracias a su buena conductividad eléctrica, elevada pseudocapacidad y relativamente bajo coste. Sin embargo, debido a la degradación de los electrodos durante los procesos de carga-descarga, su ciclabilidad es muy limitada en comparación con la excelente ciclabilidad que presentan, por ejemplo, los materiales de carbono ($>10^6$ ciclos).

La capacidad específica y el rango de potencial de las tres categorías de materiales de electrodos están representados en la Figura 4. Los carbones porosos normalmente presentan valores de capacidad específica por debajo de 200 F g^{-1} , mientras que el RuO_2 exhibe un comportamiento electroquímico extraordinario (valores de capacidad específica en torno a 1000 F g^{-1}), pero como ya se ha mencionado en varias ocasiones, su comercialización para mate-

riales de electrodo en supercondensadores está muy lejos de producirse. Los polímeros conductores muestran una capacidad específica muy superior a la de los materiales carbonosos (entre 600-800 F g⁻¹), sin embargo su pobre ciclabilidad limita en gran medida su salto al mercado. La Figura 4 también ilustra el rango de potencial aplicable para los tres tipos de materiales de electrodo en disoluciones acuosas. Los materiales carbonosos presentan un rango de potencial más amplio que las otras dos categorías de materiales, y son más adecuados para utilizarse como cátodos, mientras que el RuO₂ y los polímeros conductores son más idóneos para ser utilizados como ánodos. Por esa razón, la combinación de polímeros conductores y materiales carbonosos para emplearse como ánodo y cátodo respectivamente, es muy interesante desde el punto de vista científico y comercial debido a las oportunidades que ofrece cada uno de los materiales y a su bajo coste.

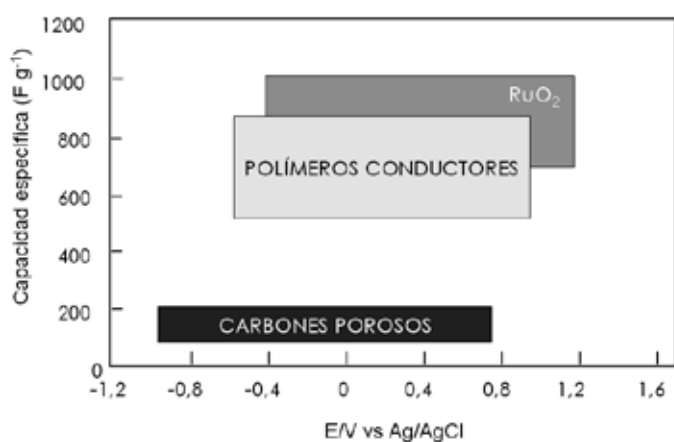


Figura 4. Capacidad específica de carbones porosos, polímeros conductores y RuO₂. Adaptada de la referencia [43].

7. BIBLIOGRAFIA

1. A. Burke. J. Power Sources 91 (2000), 37-50.
2. G.J. Suppes. Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005), 113-121.
3. A.K. Shukla, S. Sampath, K. Vijayamohan. Current Science 79 (2000), 1656-1661.
4. S. Nomoto, H. Nakata, K. Yoshioka, A. Yashida, A. Yoneda. J. Power Sources 97-98 (2001), 807-811.
5. V.V.N. Obreja. Physica E 40 (2008), 2596-2605.
6. B. Fang, Y.-Z. Wei, K. Maruyama, M. Kumagai. J. Appl. Electrochem. 35 (2005), 229-233.
7. L. Zang, H. Liu, M. Wang, L. Chen. Carbon 45 (2007), 1439-1445.
8. R. Kötz, M. Carlen. Electrochim. Acta 45 (2000), 2483-2498.
9. Y.-Z. Wei, B. Fang, S. Iwasa, M. Kumagai. J. Power Sources 141 (2005), 386-391.
10. K. Jurewicz, C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, S. Saadallah, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, F. Béguin. J. Phys. Chem. Solids 65 (2004), 287-293.
11. M. Winter, R.J. Brodd. Chem. Rev. 104 (2003), 4245-4269.
12. X. Andrieu, Energy Storage Syst. Electron: New Trends Electrochem. Technol.1 (2000), 521.
13. D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, S. Shiraishi, H. Kurihara, A. Oya. Carbon 41 (2003), 1765-1775.
14. G. Lota, T.A. Centeno, E. Frackowiak, F. Stoeckli. Electrochim. Acta 53 (2008), 2210-2216.
15. B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz. J. Power Sources 66 (1997), 1-14.
16. F. Cao, J. Prakash. J. Power Sources 92 (2001) 40-44.
17. J.P. Zheng, T.R. Jow. J. Electrochem. Soc. 142 (1995), L6-L8.
18. J.P. Zheng. Electrochem. Solid-State Lett. 2 (1999), 359-361.
19. W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Murakami, Y. Takasu. J. Electrochem. Soc. 151 (2004), 1181-1187.
20. X. Liu, P.G. Pickup. J. Power Sources 176 (2008), 410-416.
21. J.-K. Chang, W.-T. Tsai. J. Electrochem. Soc. 150 (2003), A1333-A1338.
22. M-S Wu, P-C.J. Chiang. Electrochem Solid-State Lett. 7 (2004), A123-A126.
23. P. Staiti, F. Lufrano. J. Power Sources 187 (2009), 284-289.
24. C. Lin, J.A. Ritter, B.N. Popov. J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 4097-4103.
25. K.-C. Liu, M.A. Anderson. J. Electrochem. Soc. 143 (1996), 124-130.
26. V. Srinivasan, J.W. Weidner. J. Electrochem. Soc. 144 (1997), L210-L213.
27. E.E. Kalu, T.T. Nwoga, V. Srinivasan, J.W. Weidner. J. Power Sources 92 (2001), 163-167.
28. K.W. Nam, K.B. Kim. Electrochemistry 69 (2001), 467.
29. K.W. Nam, K.B. Kim. J Electrochem Soc 149 (2002), A346.
30. T. Osaka, S. Ogano, K. Naoi, N. Oyama. J Electrochem Soc 136 (1989), 306-309.
31. Y.-R. Lin, H. Teng. Carbon 41 (2003), 2865-2871.
32. X. Zhang, R. Chan-Yu-king, A. Jose, S.K. Manohar. Synth. Met. 145 (2004), 23-29.
33. V. Gupta, N. Miura. Mater. Lett. 60 (2006), 1466-1469.
34. X.L. Jing, Y.Y.Wang, D.Wu, J.P. Qiang, Ultrason. Sonochem. 14 (2007) 1514.
35. K.A. Noh, D.-W. Kim, C.-S. Jin, K.-H. Shin, J.H. Kim, J.M. Ko. J. Power Sources 124 (2003), 593-595.
36. M.D. Ingram, H. Staesche, K.S. Ryder. J. Power Sources 129 (2004), 107-112.
37. B. Muthulakshmi, D. Kalpana, S. Pitchumani, N.G. Rengenathan. J. Power Sources 158 (2006), 1533-1537.
38. L.Z. Fan, J. Maiter. Electrochem. Commun. 8 (2006), 937-940.
39. A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J.-F. Fauvarque. J. Power Sources 80 (1999) 142-148.
40. M. Kalaji, P.J. Murphy, G.O. Williams. Synth. Met. 102 (1999), 1360-1361.
41. M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi. Solid State Ionics 148 (2002), 493-498.
42. C.P. Fonseca, J.E. Benedetti, S. Neves. J. Power Sources 158 (2006), 789-794.
43. C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, G.Z. Chen. Prog. Mater. Sci. 18 (2008), 777-788.
44. V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin. J. Power Sources 153 (2006), 183-190.

45. J.P. Zheng, T.R. Jow. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), 2417-2420.
46. M.F. Rose, C. Johnson, T. Owens, B. Stephens. *J. Power Sources* 47 (1994), 303-312.
47. A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp. *J. Power Sources* 157 (2006), 11-27.
48. F.-C. Wu, R.-L. Tseng, C.-C. Hu, C.-C. Wang. *J. Power Sources* 138 (2004), 351-359.
49. K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, J. Machnikowski. *Electrochim. Acta* 49 (2004), 515-523.
50. O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz. *Carbon* 43 (2005), 1303-1310.
51. H. Wang, M. Yoshio, A.K. Thapa, H. Nakamura. *J. Power Sources* 169 (2007), 375-380.
52. V. Ruiz, C. Blanco, E. Raymundo-Piñero, V. Khomeenko, F. Béguin, R. Santamaría. *Electrochim. Acta* 52 (2007), 4969-4973.
53. S.-W. Hwang, S.-H. Hyun. *J. Non-Cryst. Solids* 347 (2004), 238-245.
54. B. Fang, L. Binder. *J. Power Sources* 163 (2006), 616-622.
55. C. Lin, J.A. Ritter, B.N. Popov. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), 3155-3160.
56. J. Cheng, G.-P. Cao, Y.-S. Yang. *J. Power Sources* 159 (2006), 734-741.
57. K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, Y.C. Choi, S.M. Lee, D.C. Chung, D.J. Bae, S.C. Lim, Y.H. Lee. *Adv. Mater.* 13 (2001), 497-500.
58. E. Frackowiak, E. Béguin. *Carbon* 40 (2002), 1775-1787.
59. Q.-L. Chen et al. *Electrochim. Acta* 49 (2004), 4157-4161.
60. S.-U. Kim, K.-H. Lee. *Chem. Phys. Lett.* 400 (2004), 253-257.
61. C. Kim. *J. Power Sources* 142 (2005), 382-388.
62. B. Xu, F. Wu, S. Chen, C. Zhang, G. Cao, Y. Yang. *Electrochim. Acta* 52 (2007), 4595-4598.
63. J.H. Chun, N.Y. Kim, J.Y. Chun. *Int J Hydrogen Energy* 33 (2008), 762-774.
64. H. Shi. *Electrochim. Acta* 41 (1996), 1633-1639.
65. D. Qu, H. Shi. *J. Power Sources* 74 (1998), 99-107.
66. E. Frackowiak, F. Béguin. *Carbon* 39 (2001), 937-950.
67. S. Escribano, S. Berthon, J.L. Ginoux, P. Achard. Eurocarbon'98 Strasbourg, (France), 1998, 841-842.
68. V. Ruíz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría. *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007), 717-721.
69. L. Bonnefoi, P. Simon, J.F. Fauvarque, C. Sarrazin, A. Dugast. *J. Power Sources* 79 (1999), 37-42.
70. L. Bonnefoi, P. Simon, J.F. Fauvarque, C. Sarrazin, J.F. Sarrau, A. Dugast. *J. Power Sources* 80 (1999), 149-155.
71. S. Trasatti, P. Kurzweil. *Platinum Met. Rev.* 38 (1994), 46.
72. M.-S. Wu, Y.-A. Huang, C.-H. Yang, J.-J. Jow. *Int J Hydrogen Energy* 32 (2007), 4153-4159.
73. B. Wahdame, D. Candusso, X. François, F. Harel, J.-M. Kauffmann, G. Coquery. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), 967-980.
74. I.-H. Kim, K.-B. Kim. *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006), 383-389.
75. T.J. Guther, R. Oesten, J. Garche, in: F.M. Delnick, D. Ingersoll, X. Andrieu, K. Naoi (Eds.), *Electrochemical Capacitors II*, Proceedings, vols. 96-25, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997, p. 16.
76. T.-C. Liu, W.G. Pell, B.E. Conway, S.L. Roberson. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998), 1882-1888.
77. C. Chen, D. Zhao, D. Xu, X. Wang. *Mater. Chem. Phys.* 95 (2006), 84-88.
78. J.P. Zheng, P.J. Cygan, T.R. Jow. *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), 2699-2703.
79. J. Zhang, D. Jiang, B. Chen, J. Zhu, L. Jiang, H. Fang. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), 1362-1367.
80. J.P. Zheng, T.R. Jow. *J. Power Sources* 62 (1996), 155-159.
81. K.-W. Nam, W.-S. Yoon, K.-B. Kim. *Electrochim. Acta* 47 (2002), 3201-3209.
82. T. Kudo, Y. Ikeda, T. Watanabe, M. Hibino, M. Miyayama, H. Abe, K. Kajita. *Solid State Ion.* 152-153 (2002), 833-841.
83. Y.U. Jeong, A. Manthiram. *J. Electrochemical Soc* 149 (2002), A1419-A1422.
84. R.N. Reddy, R.G. Reddy. *J. Power Sources* 124 (2003), 330-337.
85. Z.-J. Zhang, X.Y. Chen, B.N. Wang, C.W. Shi. *J Cryst Growth* 310 (2008), 5453-5457.
86. R. Patrice, B. Gérard, J.B. Leriche, L. Seguin, E. Wang, R. Moses, K. Brandt, J.M. Tarascon. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), A448-A455.
87. S.-C. Pang, M.A. Anderson, T.W. Chapman. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000), 444-450.
88. X. Wang, X. Wang, W. Huang, P.J. Sebastian, S. Gamboa. *J. Power Sources* 140 (2005), 211-215.
89. H.Y. Lee, S.W. Kim, H.Y. Lee. *Electrochem Solid State Lett.* 4 (2001), 19-22.
90. C.-C. Hu, T.W. Tsou. *Electrochem Commun* 4 (2002), 105-109.
91. C.-C. Hu, C.-C. Wang. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003), A1079-A1084.
92. J.-K. Chang, W.-T. Tsai. *J Electrochem Soc* 150 (2003), A1333-A1338.
93. C.-C. Hu, T.W. Tsou. *J Power Sources* 115 (2003), 179-186.
94. X.-H. Yang, Y.-G. Wang, H.-M. Xiong, Y.-Y. Xia. *Electrochim. Acta* 53 (2007), 752-757.
95. C.-C. Hu, C.-Y. Cheng. *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002), A43-A46.
96. Z.J. Lao, K. Konstantinov, Y. Tournaire, S.H. Ng, G.X. Wang, H.K. Liu. *J. Power Sources* 162 (2006), 1451-1454.
97. Q. Wang, J.-I. Li, F. Gao, W.-S. Li, K.-Z. Wu, X.-D. Wang. *New Carbon Materials* 23 (2008), 275-280.
98. Y.-R. Lin, H. Teng. *Carbon* 41 (2003), 2865-2871.
99. J. Zhang, L.-B. Kong, B. Wang, Y.-C. Luo, L. Kang. *Synth. Met.* 159 (2009), 260-266.
100. A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld. *J. Power Sources* 47 (1994), 89-107.
101. K.S. Ryu, X. Wu, Y.-G. Lee, S.H. Chang. *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003), 1300-1304.
102. Y. Zhang et al. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), 4889-4899.
103. C. Guang-Lei, Z. Xin-Hong, Z. Lin-Jie, A. Thomas, K. Müllen. *New Carbon Materials* 22 (2007), 302-306.