

Carbón derivado de MOF-5 para supercapacitores

José J. Arroyo Gómez ^(1,2), Dimar Villarroel Rocha ⁽²⁾, Gonzalo Montiel ⁽¹⁾, Karim Sapag ⁽²⁾, Graciela Abuin ⁽¹⁾

jarroyo@inti.gob.ar

⁽¹⁾ Departamento de Almacenamiento de la Energía - Subgerencia de Energía y Movilidad (GODTEI) - INTI,

⁽²⁾ Laboratorio de Sólidos Porosos (LabSoP), Instituto de Física Aplicada (INFAP-CONICET) - UNSL

Palabras Clave: Carbón derivado de MOF; Carbón poroso; Supercapacitores; Almacenamiento de energía.

INTRODUCCIÓN

Un capacitor es un componente pasivo que almacena energía en un campo electrostático en vez de en forma química. Consiste en dos electrodos paralelos separados por un material dieléctrico. El principio de trabajo de un supercapacitor está basado en el almacenamiento y distribución de iones desde un electrolito hacia los electrodos [1]. Durante el proceso de carga, el electrodo negativo atrae los iones positivos (cationes), mientras que los iones negativos (aniones) son acumulados sobre la superficie del electrodo positivo [2]. En estos sistemas hay una adsorción de carga en vez de una reacción redox sobre la superficie de los electrodos. Los supercapacitores pueden clasificarse en tres categorías diferentes: los *capacitores de doble capa electroquímica* (EDLC), los cuales están contruidos por electrodos a base de carbón, electrolito y un separador, pueden almacenar carga electrostáticamente, lo que no implica transferencia de carga entre electrodos y electrolitos [3,4]. El principio de funcionamiento de este tipo de capacitor es la formación de una doble capa electroquímica, en la cual la carga se acumula en la interface electrodo/electrolito con la aplicación de un potencial eléctrico [1]; este mecanismo permite una rápida carga y descarga, alta eficiencia y buen desempeño en el tiempo. Los *pseudocapacitores* almacenan carga vía procesos farádicos en los que hay una transferencia de carga del electrodo hacia el electrolito y viceversa [5]. Cuando se aplica un potencial eléctrico a un pseudocapacitor, ocurren reacciones redox en la superficie del electrodo, y estas reacciones involucran el pasaje de carga a través de la doble capa. Finalmente, los *capacitores híbridos* son sistemas combinados donde se explotan las ventajas de los dos anteriores. Esto se hace a través de una combinación de un electrodo de tipo batería y de tipo capacitor en la misma

celda [6], y la elección adecuada de los electrodos permite incrementar el voltaje de la celda, resultando en una mejora de las densidades de energía y de potencia [1].

Los materiales de carbón han sido ampliamente utilizados en supercapacitores debido a su alta, y fácilmente modificable, superficie específica y textura, factores que contribuyen al incremento de energía. Particularmente, el carbón activado es el material más usado debido a su alta área superficial, propiedades eléctricas y costo moderado [1, 2]. Existen abundantes reportes sobre el uso de diferentes tipos de materiales de carbón (tanto prístinos como modificados) en aplicaciones de supercapacitores [2, 7-9], mostrando así la importancia de este tipo de materiales en el almacenamiento de energía. En este sentido, los Metal Organic Frameworks (MOFs) o polímeros de coordinación han atraído la atención de los investigadores porque pueden ser usados como plantillas o precursores para preparar carbones de alta área superficial [10-13].

OBJETIVOS

Preparar un carbón poroso a partir de MOF-5 y evaluar su desempeño como EDLC. El MOF usado se fabricó usando ácido tereftálico procedente de botellas plásticas recicladas. El MOF-5 aquí presentado es el de mayor resistencia a la humedad ambiental reportado hasta el momento, la cual es crucial para obtener una estructura porosa ordenada.

DESARROLLO

Síntesis del MOF-5

El MOF-5 se sintetizó siguiendo el procedimiento reportado por Villarroel-Rocha y col. [14], en el que el ácido benceno 1-4 dicarboxílico (BDC) se sintetizó a partir de botellas de PET y luego se usó para sintetizar el MOF-5 de acuerdo a la metodología reportada por Kaye y col. [15] modificada. La

síntesis consiste en disolver $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (5.45 g, 1 mmol) y BDC (1 g, 0.33 mmol) en 150 mL de N,N-dimetilformamida (DMF). La solución resultante se calentó a 120 °C por 4 h en una bomba de digestión y luego fue enfriada a temperatura ambiente. Finalmente, el producto crudo se lavó con DMF y metanol varias veces y fue secado a temperatura ambiente. El MOF-5 sintetizado se carbonizó inmediatamente en un horno tubular en atmósfera de N_2 a 950 °C por 2 h. La muestra resultante se llamó CMOF-5

Caracterización

Se realizaron isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K en un equipo manométrico ASAP 2000 (Micromeritics), e isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K hasta 10 bar de presión en un equipo ASAP 2050 (Micromeritics). Previo al análisis, las muestras fueron desgasadas en vacío a 473 K por 12 h. Las propiedades texturales se obtuvieron a partir de los datos de adsorción de N_2 y CO_2 , usando la ecuación de BET, los métodos de α_S -plot, Dubinin-Radushkevich y los métodos de Horvath-Kawazoe y QSDFT.

Medidas electroquímicas

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un potenciostato/galvanostato PGSTAT302 N (Metrohm Autolab), con una celda a tres electrodos para las medidas de voltametría cíclica, carga-descarga galvanostática e impedancia. Un alambre de Pt sirvió de contra electrodo, el electrodo de $Ag/AgCl_{sat}$ como referencia y el electrodo de trabajo fue el CMOF-5 depositado en un electrodo de carbón vítreo. Las medidas se llevaron a cabo en una solución 0.5 M de H_2SO_4 .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1a muestra las isothermas de adsorción-desorción del CMOF-5, donde puede verse una isoterma del tipo I(b) con histéresis H4, según la clasificación de la IUPAC [16], característica de materiales microporosos que presentan, principalmente, microporos estrechos. Además, la histéresis sugiere la presencia de mesoporos, producto de los óxidos de zinc resultantes de la calcinación del MOF-5. La distribución de tamaño de poros presenta un tamaño de mesoporos de 2.5 nm debido a mesoporosidad secundaria (Figura 1b), y también se observan microporos de 0.75 nm (recuadro Figura 1b). Las propiedades texturales se muestran en la Tabla 1.

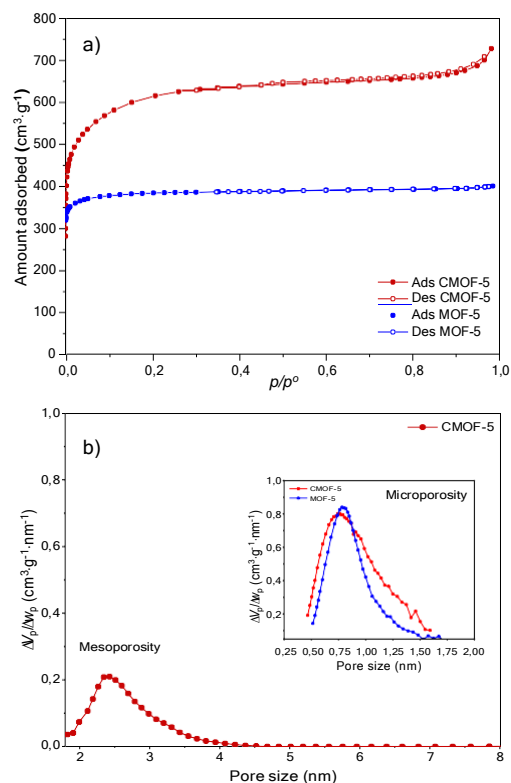


Figura 1: a) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de CMOF-5 y MOF-5 y b) distribución de tamaño de poros.

Tabla 1: Propiedades texturales del CMOF-5 y MOF-5

Sample	N_2 at 77 K				CO_2 at 273 K
	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$V_{\mu P-N_2}^1$ ($cm^3 g^{-1}$)	V_{MP}^2 ($cm^3 g^{-1}$)	V_{TP}^3 ($cm^3 g^{-1}$)	$V_{\mu P-CO_2}^4$ ($cm^3 g^{-1}$)
MOF-5	1600	0.58	0.04	0.62	0.59
CMOF-5	2305	0.89	0.24	1.13	0.63

¹ Calculado con Dubinin-Radushkevich y α_S -plot

² $V_{MP} = V_{TP} - V_{\mu P-N_2}$

³ Calculado con la regla de Gurvich

⁴ Calculado con Dubinin-Radushkevich

Estos resultados muestran que la carbonización directa del MOF-5 es suficiente para producir un carbón nanoporoso con alta superficie específica y estructura micro y mesoporosa.

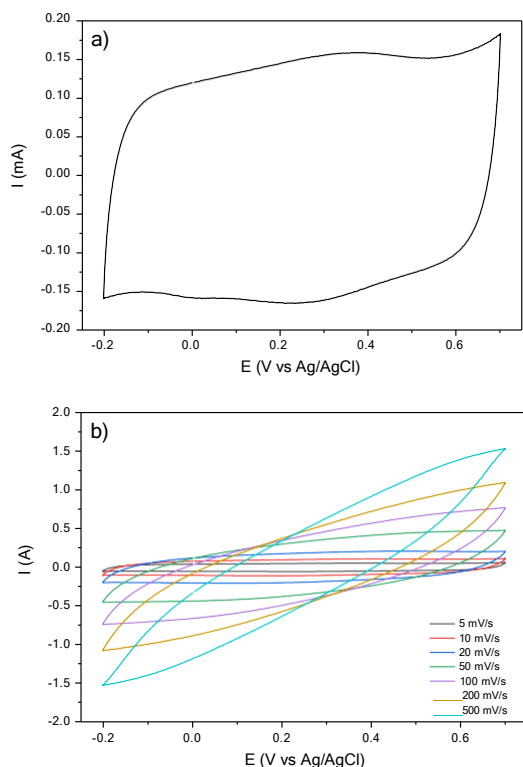


Figura 2: a) Voltagrama cíclico del CMOF-5 a 5 mV/s y b) a velocidades de barrido desde 5 hasta 500 mV/s.

La Figura 2 muestra la voltametría cíclica del CMOF-5, donde puede observarse a baja velocidad de barrido la forma rectangular típica de los EDLC (Figura 2a) [2]. Además, el ZnO remanente parece no contribuir a la respuesta electroquímica del CMOF-5. A altas velocidades de barrido, a partir de los 100 mV/s, los voltagramas aparecen inclinados debido a un incremento en la resistencia en la transferencia de iones desde la solución a la superficie del electrodo. Aparte de eso, la forma del voltagrama permanece igual.

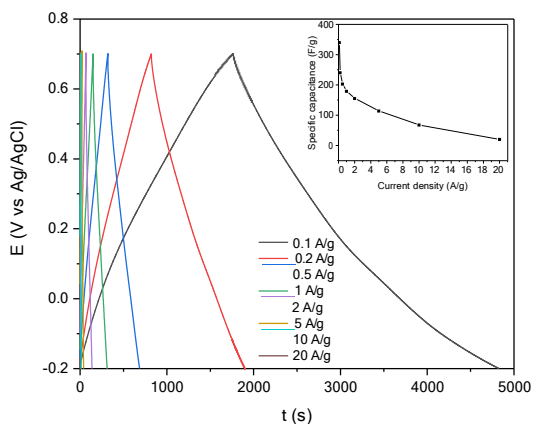


Figura 3: Perfiles de carga-descarga galvanostática a diferentes densidades de corriente. Recuadro: variación de la capacitancia específica con la densidad de corriente.

Los perfiles de carga-descarga a diferentes densidades de corriente se presentan en la Figura 3, donde se observa claramente la forma triangular de los perfiles, típica de los supercapacitores; y la misma se mantiene a altas densidades de corriente, donde el único cambio es el tiempo para completar la carga y descarga del material. Adicionalmente, los valores de capacitancia específica decrecen desde 339.72 F/g a 0.1 A/g hasta 20 F/g a 20 A/g (recuadro Figura 3). Cuando se comparan estos valores con materiales similares, se puede ver que los aquí reportados son más altos, por ejemplo Liu y col. [17] reportan valores de 203 F/g a 0.1 A/g para un carbón de MOF-5 impregnado con alcohol furfurílico como fuente adicional de carbón. Para otros carbones derivados de MOF-5, los valores son similares a lo reportado en la literatura [18].

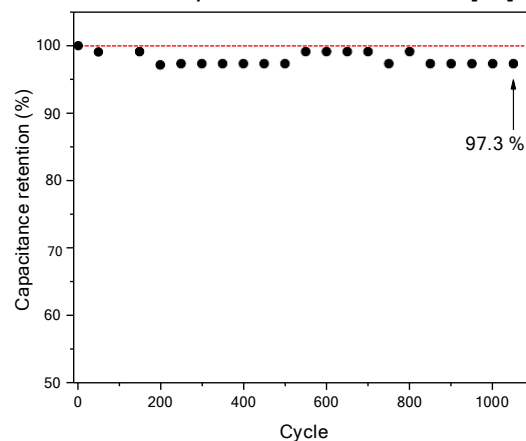


Figura 4: Desempeño de ciclado a una densidad de corriente aplicada de 2 A/g.

Finalmente, la estabilidad de ciclado se probó mediante carga-descarga galvanostática (Figura 4) y los resultados muestran una buena estabilidad luego de 1050 ciclos, con una pérdida de capacidad del 2.7 %.

CONCLUSIONES

Se obtuvo un carbón nanoporoso por carbonización directa de MOF-5, el cual exhibió alta área superficial, micro y mesoporosidad. Adicionalmente, el CMOF-5 presentó un buen desempeño electroquímico con valores de capacitancia específica de 339.72 F/g a 0.1 A/g y una retención de la capacitancia del 97.3 % luego de 1050 ciclos. La presencia de ZnO no interfiere con la respuesta electroquímica del CMOF-5.

Actualmente, el comportamiento del CMOF-5 está siendo estudiado también en solución alcalina en celda de tres electrodos y como supercapacitor simétrico en una celda a dos electrodos.

Índice TRL: 4

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a INTI, CONICET y UNSL por el apoyo financiero de este proyecto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Z.S. Iro, C. Subramani, S.S. Dash, A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor, *International Journal of Electrochemical Science*, 11 (2016) 10628.
- [2] E. Frackowiak. Carbon materials for supercapacitor application, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 1774.
- [3] M.V. Kiamahalleh, S.H.S. Zein, G. Najafpour, S.A. Sata, S. Buniran, Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: a review of electrode materials, *Nano*, 7 (2012) 1.
- [4] M. Jayalakshmi, K. Balasubramanian, Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview, *International Journal of Electrochemical Science*, 3 (2008) 1196.
- [5] S. Mohapatra, A. Acharya, G.S. Roy GS; The role of nanomaterial for the design of supercapacitor, *Latin-American Journal of Physics Education*, 6 (2012) 380.
- [6] A. Burke, R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors , *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1083
- [7] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors, *Advanced Materials*, 26 (2014) 2219.
- [8] Dhilip Kumar, R., Nagarani, S., Sethuraman, V. et al. Investigations of conducting polymers, carbon materials, oxide and sulfide materials for supercapacitor applications: a review, *Chemical Papers* 76, 3371-3385 (2022).
- [9] R. Kumar, E. Joanni, S. Sahoo, J.-J. Shim, W.K. Tan, A. Matsuda, R.J. Singh, An overview of recent progress in nanostructured carbon-based supercapacitor electrodes: From zero to bi-dimensional materials, *Carbon*, 193 (2022) 298.
- [10] B. Liu, H. Shioyama, H. Jiang, X. Zhang, Q. Xu, Metal-organic frameworks (MOF) as a template for syntheses of nanoporous carbons as lectrode materials for supercapacitor, *Carbon*, 48 (2010) 456.
- [11] R.R. Salunkhe, Y. Kamachi, N.L. Torad, S.M. Hwang, Z. Sun, S.X. Dou, J.H. Kim, Y. Yamauchi, Fabrication of symmetric supercapacitors based on MOF-derived nanoporous carbons, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 19848.
- [12] H.-C. Kim, S. Huh, Porous carbon-based supercapacitors directly derived from metal-organic frameworks, *Materials*, 13 (2020) 4215.
- [13] J. Ren, Y. Huang, H. Zhu, B. Zhang, H. Zhu, S. Shen, G. Tan, F. Wu, H. He, S. Lan, X. Xia, Q. Liu, Recent progress on MOF-derived carbon materials for energy storage, *Carbon Energy*, 2 (2020) 176.
- [14] D. Villarroel-Rocha, M.C. Bernini, J.J. Arroyo-Gómez, K. Sapag, Synthesis of MOF-5 using terephthalic acid as a ligand obtained from polyethylene terephthalate (PET) waste and its test in CO₂ adsorption, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, (2022) 1.
- [15] S.S. Kaye, A. Dailly, O.M. Yaghi, J.R. Long, Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of Zn₄O (1, 4-benzenedicarboxylate) 3 (MOF-5), *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 14176.
- [16] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051.
- [17] B. Liu, H. Shioyama, H. Jiang, X. Zhang, Q. Xu, Metal-Organic framework (MOF) as a template for syntheses of nanoporous carbons as electrode materials for supercapacitor, *Carbon*, 48 (2010) 456.
- [18] H.-C. Kim, S. Huh, Porous carbon-based supercapacitors directly derived from Metal-Organic Frameworks, *Materials*, 13 (2020) 4215.