



IKER  
GAZTE  
NAZIOARTEKO  
IKERKETA EUSKARAZ

## IV. IKERGAZTE NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2021eko ekainaren 9, 10 eta 11a  
Gasteiz, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:  
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

### ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Manganeso dioxidozko  
superkondentsadore hibridoen  
karakterizazio elektrokimikoa**

*Jon Rodriguez-Romero,  
Eider Goikolea Nuñez eta  
Idoia Ruiz de Larramendi Villanueva*

281-288 or.  
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.iv.05.37>



## Manganeso dioxidozko superkondentsadore hibridoen karakterizazio elektrokimikoa

Rodriguez-Romero, J., Goikolea Nuñez, E. eta Ruiz de Larramendi Villanueva, I.  
*Kimika Organiko eta Ez-Organikoko saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU*  
[jon.rodriguez@ehu.eus](mailto:jon.rodriguez@ehu.eus)

### Laburpena

Ikerketa lan honetan superkondentsadore hibrido bat prestatu da, elektrodo positibo gisa manganeso dioxidoa erabiliz eta elektrodo negatibo moduan ikatz aktibatu komertzial bat. Horretarako hainbat egituratako manganeso dioxido lagin bi prestatu dira eta beraien karakterizazio fisiko-kimikoa eta elektrokimikoa burutu da hiru elektrolito akuoso desberdinetan: 1 M KOH, 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eta 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 mM MnSO<sub>4</sub>. Ondoren, emaitza elektrokimiko onenak eman dituen laginarekin sistema hibrido finala eraiki da ikatz:MnO<sub>2</sub> masa-balantze aproposa erabiliz 1 M KOH, eta 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 mM MnSO<sub>4</sub> elektrolitoetan. Azken honetan lortu dira emaitzarik onenak, 15,6 Wh kg<sup>-1</sup>-eko energia dentsitatea lortuz 1 kW kg<sup>-1</sup>-eko potentzian.

Hitz gakoak: Superkondentsadore hibridoa, energia metaketa, elektrokimika, elektrodo pseudokapazitiboa, manganeso dioxidoa.

### Abstract

*In this research work, a hybrid supercapacitor has been prepared, using manganese dioxide as positive electrode and commercial activated carbon as negative electrode. Two manganese dioxide samples of different structure have been prepared and their physical-chemical and electrochemical characterization has been carried out in three different aqueous electrolytes: Then, the final hybrid system has been built with the sample that gave the best electrochemical results, using the most appropriate mass balance of AC:MnO<sub>2</sub> and using the electrolytes 1 M KOH and 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 mM MnSO<sub>4</sub>. The best results were obtained in the latter, with an energy density of 15.6 Wh kg<sup>-1</sup> at a power of 1 kW kg<sup>-1</sup>.*

*Keywords: Hybrid supercapacitor, energy storage systems, electrochemistry, pseudocapacitive electrode, manganese dioxide.*

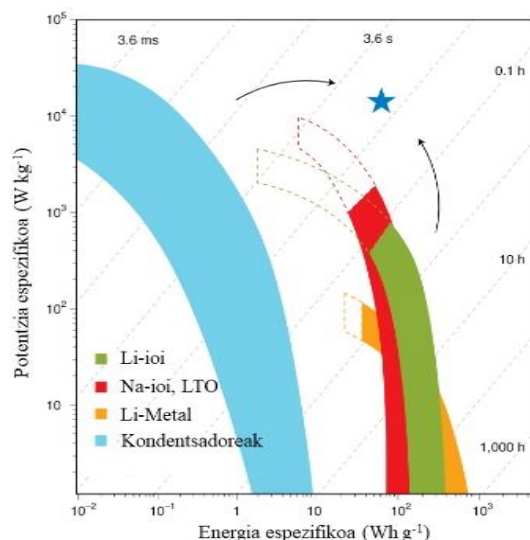
### 1. Sarrera eta motibazioa (Formatu orokorra eta bibliografia)

Klima aldaketak, egungo eredu energetikoak, erregai fosilen eskasiak eta gainpopulazioak gizartea energia iturri berriztagarri eta iraunkorren bilaketara bultzatzen dute. Honen ondorioz, azken hamarkadetan bulkada handia eman zaie energia eoliko, hidrauliko, eguzki-energia eta beste energia ekoizpen modu alternatiboei. Baina energia iturri hauetako asko aldizkakoak eta ausazkoak dira, hau da, klima, eguraldi edota egun/gauaren menpe daudenez eta gehienetan energia-eskaera handiena duten orduak eta produkzio-orduk bat ez datozenez, energia biltegitratzeko sistemak beharrezkoak dira. Helburu hau betetzeko diseinatutako sistemen artean, bateriak eta superkondentsadoreak (ingelesez *supercapacitor*, SC) azpimarra daitezke. Baterien aldetik, Li-ioizkoak dira erabilienak, 1990. urtean Sonyk aurkeztu zituenetik, izan ere eraginkorrenak dira, 180 Wh.kg<sup>-1</sup>-ko energia dentsitateak lortu baitzateke. (Tarascon eta Armand, 2001). Superkondentsadoreek, bestalde, ezin dute bateriek beste energia biltegitratu, baina potentzia askoz handiagoarekin deskargatu eta kargatu daitezke, beraz, segundo gutxi batzuetan bateria batek baino energia dentsitate handiagoa askatzeko gai dira. Beraz haien energia espezifikoa 10 aldiz txikiagoa da baina potentzia espezifikoa 100 aldiz handiagoa izan daitezke (Conway, 1999). Energia biltegitratzeko zenbait sistemen energia eta potentziaren arteko erlazioa 1. Irudian erakusten den *Ragone plot*-ean ikus daiteke (Simon eta Gogotsi, 2020)

Hala ere, energia eta potentziaz gain, beste hainbat ezaugarri erabakigarriak izango dira aplikazio jakin baterako sistema bat ala bestea aukeratzeko orduan. Aldagai horiek prezioa, tenperatura tarte eraginkorra, ziklabilitatea, segurtasuna eta ingurugiroarekiko adeitasuna dira besteak beste. SCek, nahiz eta hasiera batean garestiagoak diruditen, beren ziklabilitate

handiagatik, kostu oso baxua dute karga/deskarga zikloko bateriekin alderatuz. Izan ere bateria gehienek milaka ziklo batzuetako bitzta erabilgarria aurkezten dute SCek milioika eskaintzen duten bitartean. Azpimarratzekoa da ere, ikerkuntza eta merkatu mailan SCek duten karga metatzeko ahalmena kapazitantziaren bitartez (faradetan, F, neurtua) neurtzen dela, baterietan kapazitateaz (miliampere orduko, mA h) hitz egiten den bitartean.

**1. Irudia: Energia biltegitzeko gailuen errendimendua azaltzen duen grafikoa: Ragone Plot. (Simon eta Gogotsi, 2020)**



Hala eta guztiz ere, bateriak eta SCak ez dira sistema lehiakideak bezala ikusi behar, izan ere, bi teknologia hauek osagarriak izaten dira sarritan. Are gehiago, hainbat erabilerarako, potentzia eta energia dentsitate handien pean lan egin dezaketzen sistemak garatzeko premia sortu da azken urteotan, “superkondensadore hibridoak” hain zuzen ere. Hau da, sistema berri hauek 1. Irudian izar baten bidez adierazitako energia-potentzia eremua betetzea dute helburu.

**2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak**

Aipatutako bi sistemak –SCak eta bateriak– funtsezko 3 ataletan banatu daitezke, elektrodo negatiboa, elektrodo positiboa eta elektrolittoa, baina bi sistemen elektrokimika mekanismo desberdinetan oinarritzen da. SC motako elektrodoak kargak biltegitzen ditu haren gainazaleko poroetan elektrolitoko ioiak adsorbatu eta desorbatuz (mekanismo kapazitiboa), horregatik, erabilienetarikoa elektrodoaren materialen artean, ikatz mikroporotsuz osatutako elektrodoak aurkitu daitezke; beraien prezio baxu, eskuragarritasun eta azalera espezifiko balio altuengatik ( $> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (ingelesez *specific surface area*, SSA) (Shi, 1996).

SC hibridoak garatzeko, normalean elektrodo kapazitibo bat eta beste mota bateko elektrodo bat sistema berdinean konbinatzen dira, haien propietateen sinergia bilatzeko asmoz. Orokorrean, bigarren elektrodo horiek bateria motako elektrodoak izaten dira, haren elektrokimika elektrodoaren osotasunean gertatzen diren erredox erreakzioetan oinarritzen dutenak (prozesu faradaikoetan). Hala ere, badaude beste mota bateko SC elektrodoak, mekanismo kapazitiboen bitartez funtzionatzen ez dutenak, eta sistema hibridoak prestatzeko SC elektrodo arruntekin batera erabiltzen direnak. Elektrodo mota hauek “pseudokapazitibo” bezala ezagutzen dira, eta soilik gainazalean gertatzen diren erredox erreakzio azkar eta itzulgarriak erabiltzen dituzte energia biltegitzeko (Lu *et al.*, 2013). Elektrodo hauek ez dute bateria motakoek duten zinetika motelaren arazoa, elektrodo faradaikoen sistema hibrido osoa mugatu ohi baitute elektrodo kapazitiboaren adsortzio/desortzio prozesuen zinetika askoz azkarragoa delako. Gainera, elektrodo pseudokapazitiboen elektrolito urtsuak erabiltzeko aukera ematen dute, elektrolito organikoak baino potentzial leiu estuagoa ( $\sim 3 \text{ V}$  vs  $\sim 1 \text{ V}$ ) dutenak, baina askoz ere seguruagoak, eta merkeagoak direnak, eta ingurumenerako askoz ere jasangarriagoak direnak (Yang *et al.*, 2007). Elektrolito urtsuen lan potentzial murriztuak, 1. Ekuazioan adierazten den bezala, sistemak

biltegitatu dezakeen energia dentsitatea murrizten du, bi parametroak proportzionalak baitira. Baina elektrodo pseudokapazitiboaren erabileraren gakoak euren mekanismoak bi kapazitantzia ( $C$ ) magnitude orden gehiagoko balioetan lan egitea ahalbidetzen duela da, potentzial leiho ( $V$ ) murriztuaren eragin negatiboaren kontra eginez (Béguin eta Frackowiak, 2013).

$$E_{SC} = \frac{1}{2} C V^2 \quad (1)$$

Elektrodo pseudokapazitiboak ekoizteko material erabilienak trantsizio metal oxidoak (adibidez  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etab.) edo polimero eroaleak (polipirrola, polianilina edo poli(3,4-etilenedioxitiofenoa) besteak beste) izan ohi dira. Lan honetan, elektrodo positiborako material pseudokapazitibo bezala,  $\text{RuO}_2$  proposatu izan da, oso kapazitantzia balio altuak lortu izan dituelako (Wang *et al.*, 2012), baina bere kutsagarritasun eta prezio altuak direla eta; askoz eskuragarriagoa, merkeagoa eta fidagarriagoa den manganeso oxidoarekin saiateraz bultzatu gaitu.  $\text{MnO}_2$ -arekin  $1100\text{-}1300 \text{ F g}^{-1}$ -ko kapazitantzia balio teorikoak lor daitezke  $10\text{-}100 \text{ nm}$ -ko elektrodoekin, nahiz eta lodiera arrunteko ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) elektrodoekin  $125\text{-}250 \text{ F g}^{-1}$ -ko balioak lortzen diren (Toupin *et al.*, 2002) Gainera erraz sintetiza daitezke hainbat egitura kristalino eta morfologiatan, SSA altuko nanoegiturekin ( $20\text{-}150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (Bélanguer *et al.*, 2008).

### 3. Ikerketaren muina

Ikerketa honen helburua SC hibrido bat prestatzea da, elektrodo negatibotzat ikatz aktibatu komertzial bat (ingelesez *activated carbons*, AC) eta elektrodo positibotzat taldean sintetizatutako manganeso dioxidozko elektrodo bat erabiliz. Sistema hau eraikitzearen helburu nagusiak SC motako AC//AC superkondentsadore arrunt batek elektrolito berdinean izango lukeen kapazitantzia espezifiko baina balio altuagoa lortzea eta bibliografian aurki daitezkeen beste  $\text{MnO}_2$  lagin batzuekin konparagarriak diren kapazitantzia espezifikoak lortzea dira. Gainera, lan honetan elektrolito urtsuak erabiliko dira, organikoek baino tentsio baxuagoetan lan egitera behartzen dutenak, baina fidagarriagoak direnak erabiltzailearentzat eta ingurumenarekin inpaktu askoz lehunagoa dutenak. Horrela, hiru elektrolito erabili dira ( $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ,  $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ mM MnSO}_4$  eta  $1 \text{ M KOH}$ ), euren potentzial leihoa aztertuz, egokiena aukeratzeko.

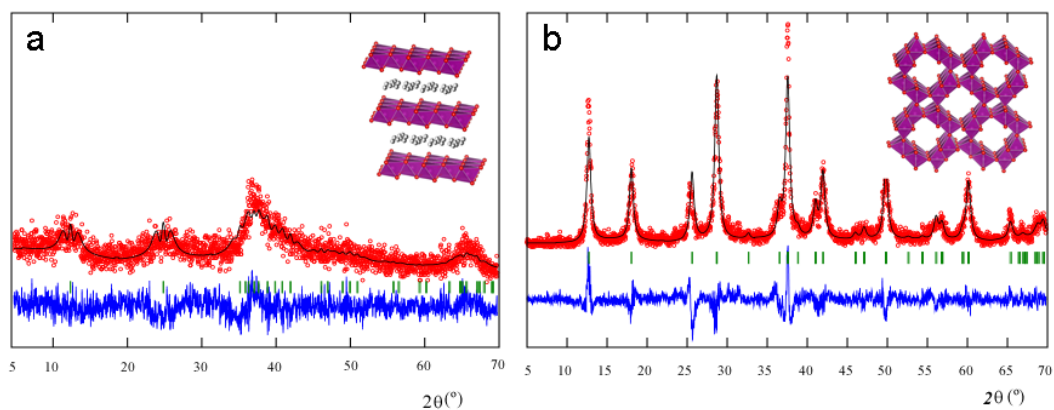
#### 3.1. $\text{MnO}_2$ -ren sintesia eta karakterizazio fisiko-kimikoa

Ikerkuntzan lan honetan manganeso dioxido,  $\text{MnO}_2$ , nanoegituratua prestatzeko jarraitutako bidea Ragupathy *et al.*-ek proposatutakoa izan da (Ragupathy *et al.*, 2009). Honetan, oxidatzaile sendoa den potasio permanganatoa,  $\text{KMnO}_4$  ( $0,022 \text{ mol}$ , PROBUS), erreduzitzailea den etilenglikolarekin ( $0,009 \text{ mol}$ , Panreac) erreakzionarazten da ingurune urtsuan, nano- $\text{MnO}_2$  eta etilenglikolaren produktu oxidatuak, ziurrenik aldehidoak, lortzeko. X-izpien difrakzioa (ingelesez x-ray diffraction, XRD) egin zaio laginari Panalytical X'Pert PRO ekipoa erabiliz  $5\text{-}70^\circ (2\theta)$  tartean.

Lortutako difraktograma FullProf Suite programarekin  $\delta\text{-MnO}_2$ -rekin (JCPDS 43-1456) doitu da, talde espaziala  $C2/m$  izanik, eta gelaxka unitateak  $a=5,174 \text{ \AA}$ ,  $b=2,850 \text{ \AA}$ ,  $c=7,336 \text{ \AA}$ , eta  $\beta=103,18^\circ$  (Wang *et al.*, 2012).

Hala ere, 2. Irudian ikusten diren difrakzio maximoen zabalera handiek laginaren kristalinitate maila baxuegia (ia amorfoa) edota partikula tamaina txikiegia dela adierazten dute. Horregatik, kristalinitate maila handitu nahian, laginari hainbat tratamendu termiko egin zaizkio, tenperaturaren igoeraren bitartez difusio atomikoa erraztuz. Zehazki  $300, 400, 500$  eta  $600^\circ\text{C}$ -ra tratatu da lagina. Laginik kristalinoena  $600^\circ\text{C}$ -tara lortutakoa izan da. 2. Irudian ikus daitezke nolakoa izan den laginaren difraktogramaren aldaketa tratamenduaren ondoren. Izan ere, tratamendu termikoaren ondoren, manganeso dioxidoak hutsune tetragonalez osatutako  $2 \times 2$  tunel itxura duen egitura hartzen du,  $\alpha\text{-MnO}_2$  fasea hain zuzen ere (JCPDS 44-0141). Azken fase honen talde espaziala  $I4/m$  da, non  $a, b = 9,7845 \text{ \AA}$  eta  $c = 2,8630 \text{ \AA}$  diren (Wang *et al.*, 2012). Irakurketa errazte aldera, lan honetan tratamendu termikorik egin zaion laginari  $\text{MnO}_2$  deituko zaio, eta bestetik,  $600^\circ\text{C}$ -ra tratatutakoari  $\text{MnO}_2\text{-}600$ .

**2. Irudia: a) tratamendu aurretiko difraktograma, doikuntza, eta 3D irudia. b), 600 °C-ra tratatu ondorengokoa.**



Karakterizazio fisiko-kimikoarekin jarraituz, bi laginen SSA balioak  $N_2$  adsortzio/desortzio neurketen bitartez lortutako datuetatik kalkulatu dira BET (Brunauer–Emmett–Teller) teoria erabiliz. Horretarako, Quantachrome AutosorbIQ ekipoa erabili da, inguru tenperaturan eta 273 K-etan, lortutako SSA balioak  $197 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  eta  $24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  izanik  $\text{MnO}_2$  eta  $\text{MnO}_2\text{-600}$  laginetarako hurrenez hurren. Laginen konposizioa zehazteko analisi termograbitriko diferentziala egin da Ar atmosferan Netzsch STA 449 C ekipo batean, eta lortutako masa galerek, ICP-AES teknikatik eratorriko emaitzekin batera, bi laginen formula zehatzak lortzea ahalbidetu dute. Azken teknika hau Agilent Technologies 5100 instrumentuaren bitartez egin da eta laginak lortzeko sintesia potasio permanganatotik abiatzen denez, bi laginen egitura dagoen potasioaren kantitatea zehazteko oso baliogarria izan da. Kalkulatutako K:Mn erlazio atomikoak 0,27:1 ( $\text{MnO}_2$ ) eta 0,26:1 ( $\text{MnO}_2\text{-600}$ ) izan dira. Beraz, bi laginetan potasioa dagoela eta tratamendu termikoak potasio atomoen presentzian eraginik ez duela frogatu izan da, hurrengo formulak lortuz:  $\text{K}_{0,27}\text{MnO}_2 \cdot 0,27\text{H}_2\text{O}$ , tratatu gabeko laginean, eta  $\text{K}_{0,26}\text{MnO}_2$ , 600 °C-ra tratatutakoan. Qu *et al.*-ek beren ikerketetan azaltzen duten moduan K:Mn erlazio hau duten  $\delta\text{-MnO}_2$  laginetan,  $\text{K}^+$  ioiak eta ur molekula xafren arteko pilareak izango lirarteke egitura kristalinoa egonkortzen laguntzeko. Gainera, ikerketa horietan 10000 karga/deskarga ziklo baino lehen eta ondoren egindako XRD difraktogramen parekotasunetik, ziklatzean egitura kristalinoan ia aldaketarik gertatzen ez dela ondorioztatzen da (Qu *et al.*, 2010).

### 3.2. Elektrodo eta elektrolitoen ekoizpena

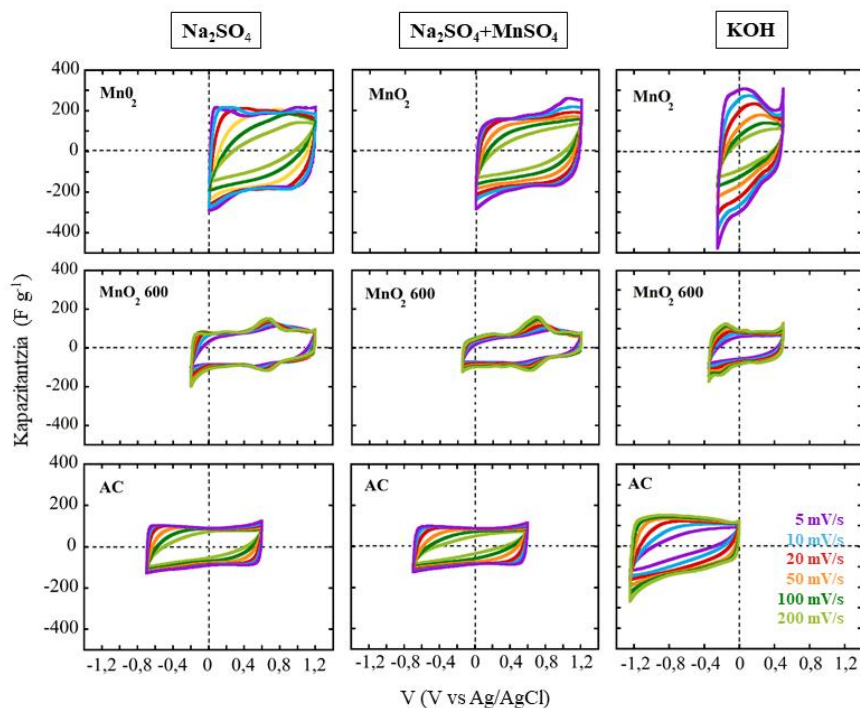
Ikerkuntza honetan erabilitako elektrodo positiboan material aktiboak  $\text{MnO}_2$  edo  $\text{MnO}_2\text{-600}$  izan dira, eta negatiboan, aldiz, NORIT DLC Super 30 AC komertziala ( $\text{SSA } 1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Elektrodo positiboetan erabili den konposizio zehatza hau izan da: % 70 material aktiboa, % 20 SUPER C65 (Timcal) ikatz eroalea – eroankortasuna handitzeko-, eta % 10 politetrafluoroetileno (PTFE) aglomeratzailea (Sigma Aldrich, pisuan % 60 disoluzio urtsua). Elektrodo negatiboetan, aldiz, konposizioa % 95 AC eta % 5 PTFE izan da. Bi elektrodoak ekoizteko prozedura berdina izan da, osagai guztiak homogeneousatu dira etanola erabiliz eta nahasteak lamina forma hartzeko plastikotasuna izan arte ( $\sim 150 \mu\text{m}$ -ko lodiera). Ondoren lortutako geruza (laminatua) 80 °C-tan lehortu da 12 orduz eta 11 mm-ko diametroko elektrodo zirkularretan moztu da.

Sistema finalerako elektrolito egokiena zein den aztertzeko hiru elektrolito urtsu prestatu dira: 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (lan honetan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  deituko zaio), 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ mM MnSO}_4$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$ ) eta 1 M KOH (KOH). Erabilitako hiru errektiboak Sigma Aldrich etxe komertzialekoak izan dira. Aipatutako bigarren elektrolitoa,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  kontzentrazio baxuak  $\text{MnO}_2$  motako elektrodoen portaera elektrokimikoan izan dezakeen onura frogatzeko helburuz prestatu da. Izan ere, elektrolitoko  $\text{Mn}^{2+}$  ioien oxidazio elektrokimikoa dela eta elektrodoaren gainean nanogeruza porotsuak jalki eta, ondorioz, ziklabilitatea eta ahalmen kapazitiboa hobe daitekela argitaratu izan da (Liu *et al.*, 2019).

### 3.3. MnO<sub>2</sub>-ren eta ACren karakterizazio elektrokimikoa

Bi elektrodo motak sistema final batean konbinatu baino lehen, beharrezkoa da banakako karakterizazio elektrokimikoa egitea, bakoitzen izaera eta kapazitantzia balioak ezagutzeko eta elektrodoen arteko masa balantze egoki bat proposatu ahal izateko. Beraz, elektrodo bakoitzaren elektrokimika aztertzeko, hiru elektrodotako Swagelok® gelaxkak eraiki dira. Horietan, lan-elektrodo gisa MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>-600 edota AC erabili dira, kontra-elektrodo moduan beste AC elektrodo bat, erreferentzia gisa Ag/AgCl (Metrohm, 3 M KCl) elektrodo bat eta elektrolito moduan aurretik aipatutako disoluzioak. Análisi elektrokimikorako voltamperometria ziklikoak burutu dira (ingelesez *cyclic voltammetry*, CV), BioLogic VMP3 potentziostato/galvanostatoan. CVak 5, 10, 20, 50, 100 eta 200 mV/s-ko ekorketa abiaduretan egin dira, elektrolitoa eta materialaren arabera potentzial leiho ezberdin batean.

#### 3. Irudia: Lagin bakoitzak elektrolito bakoitzean eman duen emaitza CVetan.



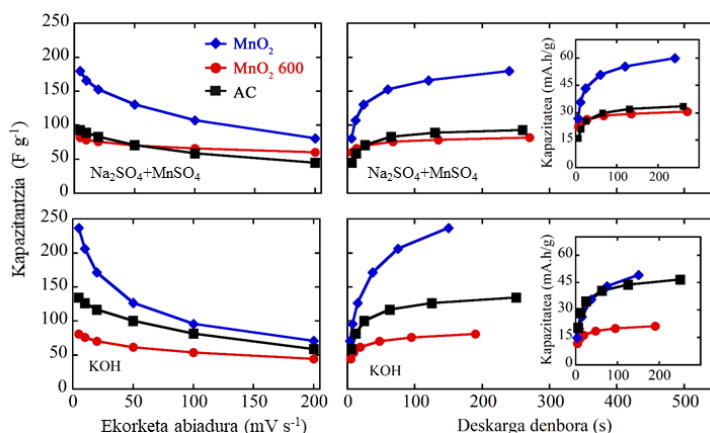
SCen energia dentsitatea, kapazitantziaren eta potentzial leihoaren menpekoea denez, CVetan bi parametro horiek aztertu dira. Orokorrean, ekorketa abiadura igo ahala, korrante intentsitate handiagoak neurtu diren arren erresistentziak gora egiten duenez kapazitantzia txikituz doa. Aipagarria da ere ACarekin lortzen diren CVak ia erabat karratuak direla, perturbazio handirik gabekoak eta portaera kapazitibo puruaren seinale direnak. Oxidoek, aldiz, gorabehera gehiagoko CV irregularragoak ematen dituzte, erredox erreakzioek sortuak (portaera pseudokapazitiboa) (Goikolea eta Mysyk, 2017). Gainera, MnO<sub>2</sub>-dun laginetan lortutako potentzial leihoak potentzial balio positiboagoetarantz desplazatuak daude ACarekin konparatuz, espero zen bezala, lagin oxidoak elektrodo positibo gisa erabiltzeko egokiagoak direla baieztatuz.

Bi mangesodun laginak alderatuz, begi bistakoa da MnO<sub>2</sub> laginak bere ahaideak baino kapazitantzia balio askoz altuagoak lortu dituela, nahiz eta MnO<sub>2</sub>-600 laginak potentzial leiho apur bat zabalagoa erregistratu duen. Horrek sistema finalerako MnO<sub>2</sub> lagina hobea dela pentsatzera garamatza. Elektrodoek bi sulfatodun elektrolitoetan aurkeztu dituzten kapazitantziak antzekoak dira, hala ere, konparazioa 4. Irudian errazago atzematen da, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub> elektrolitoan kapazitateak apur bat handiagoak izanik. Hortaz, baliteke Mn<sup>2+</sup> espezien presentzia erantzun elektrokimikoan eragin positiboa izatea. Beraz, sistema finalerako Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitoa baztertzea pentsatu da. Sulfatodun elektrolitoez gain, KOH elektrolitoan lortutako emaitzek desberdintasun handiagoak erakutsi dituzte. Oro har, leiho guztiak balio negatiboagoetan agertu dira, eta manganeso dioxidoen kasuan, leiho estuagoak lortu dira (0,8 V vs 1,2 V). Hala ere, ikusi



daitekeenez, kapazitantzia balio altuagoak aurkeztu ditu MnO<sub>2</sub>-ak sulfatodun elektrolitoekin alderatuz (237 F g<sup>-1</sup> vs 180 F g<sup>-1</sup>), beraz, ezin daiteke ondorioztatu zein elektrolitok izango duen erantzun elektrokimiko hobea sistema finalean, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub>-ak edo KOH-ak.

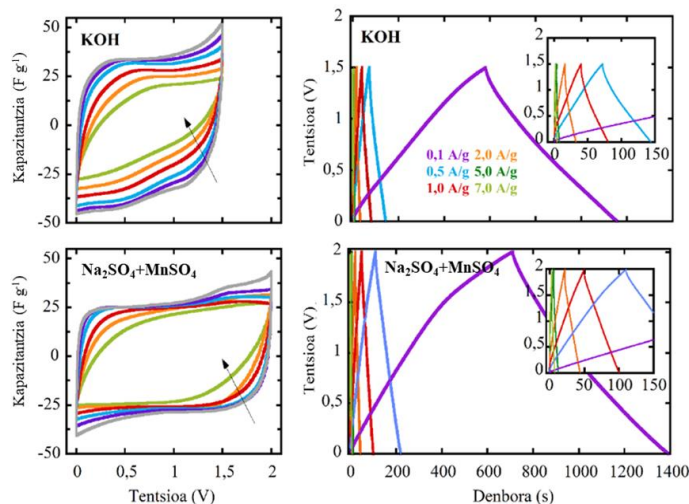
**4. Irudia: Irudia: Ezkerraldean, elektrolito bakoitzean 3 laginen kapazitantzia espezifikoak ekorketa abiadurarekiko. Eskuinaldean, kapazitantzia eta kapazitate espezifikoak deskarga denboraren arabera.**



**3.4. Sistema finalaren karakterizazio elektrokimikoa**

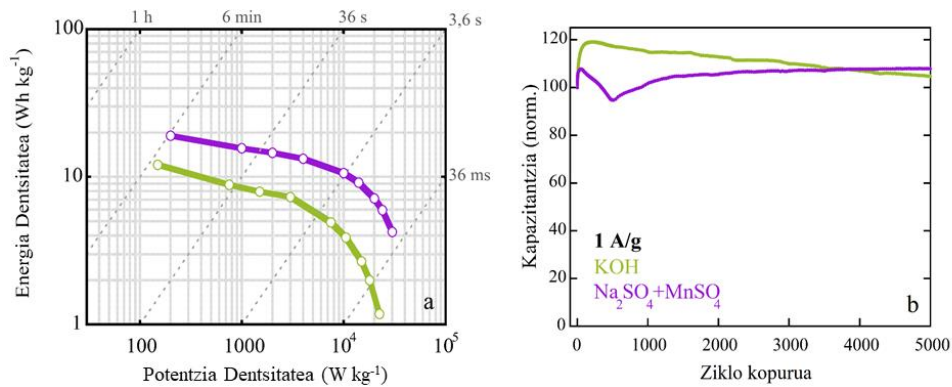
Sistema finalean, aurretik aipatu den moduan, MnO<sub>2</sub> elektrodoa erabiliko da elektrodo positibo modura, eta AC, aldiz, elektrodo negatibo gisa. Bi elektrolito ezberdinetan aztertuko da sistema, KOH eta Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub>-an. Sistema hibrido hau, bi elektrodoko Swagelok® gelaxka batean eraiki da, erreferentzia elektrodorik gabe, beraz analisi elektrokimikoetan gelaxka osoaren tentsioa (V) neurtuko da. Sistema optimizatzeke banakako elektrodoen kapazitantzia ezagutzea beharrezkoa da, masa balantze baten bidez karga negatibo eta positiboak orekatzeko. Kapazitateak elektrodo masa unitate bakoitzeko, metatu edo askatutako karga adierazten duenez, 4. Irudian ere parametro hau deskarga denborarekiko irudikatu da. Bertan ikus daiteke Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub> elektrolitoan, MnO<sub>2</sub> elektrodoak, deskarga denbora oso txikietan izan ezik, orokorrean ACaren kapazitatearen bikoitza aurkezten duela; ondorioz, sistema finalerako onena ACko elektrodoak masa bikoitza izatea litzake, hots, AC:MnO<sub>2</sub> 2:1 masa balantzea egitea. KOH elektrolitoan, aldiz, bi elektrodoek pareko kapazitate balioak erakusten dituzte aztertutako deskarga denbora tarte guztian, beraz, 1:1 masa balantzea erabiliko da kasu horretan. Hasteko, elektrolito bakoitzerako sistemaren tentsio eraginkorra zein den aztertu da CVen bitartez. Gainera, 5. Irudian ikusten denez, CVen profil karratua SC batentzako espero genukeena da, ekorketa abiadura handitzearekin apur bat distortsionatzen dena.

**5. Irudia: Ezkerrean, KOH eta Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub> elektrolitoen neurtutako CVak, 5, 10, 20, 50, 100 eta 200 mV s<sup>-1</sup>-tan. Eskuinean, GA karga/deskargen profilak aipatutako elektrolitoetan.**



Behin gelaxken tentsioa ezaguna denean, karga/deskarga galvanostatikoak, (ingelesez *galvanostatic charge/discharge*, *GA charge/discharge*) burutu dira gelaxka tentsio horietan, kapazitantzia espezifiko kalkulatzeko. GA karga/deskargetan erabilitako korrante dentsitateak 0,1, 0,5, 0,7, 1, 2, 5, 7, 10, 12, eta 15 A g<sup>-1</sup> izan dira. Ikusten denez, karga/deskarga profilak linealak dira erabilitako korrante dentsitate guztietan. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub> elektrolitoan lan egin duten gelaxkek tentsio handiagoak lortu dituzte, 2 V-koak hain zuzen ere. Gelaxken tentsioaz gain, sistemek biltegitatu dezaketen energia dentsitatea jakiteko, kapazitantzia balioak ere aztertu behar dira. GA karga eta deskargen sistema batek karga kantitate zehatz bat biltegitatzeko edota askatzeko zenbat denbora behar duen jakitea ahalbidetzen dute. Beraz, aplikatutako korrantea ezaguna denez, sistemaren kapazitantzia kalkulatzeko posiblea da. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub> elektrolitoan lan egin duen gelaxkaren kasuan, lan-tentsioa handiagoa izateaz gain, kapazitantzia espezifiko balio altuagoak ere lortu dira ia aztertutako korrante dentsitate tarte osoan. Elektrolito horretan, energia dentsitatearen erantzule diren bi faktore horiek handiagoak direnez (ikusi 1. Ekuazioa), 6a. Irudian irudikatu den Ragone Plot-ean antzeman daiteke nola balio altuagoak lortu egiten dituen neurtutako potentzia guztietan. Beraz, δ-MnO<sub>2</sub> elektrodo positiboa duen superkondensadore hibrido baterako, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub>, beste bi elektrolitoak baino egokiagoa dela esan daiteke.

**6. Irudia: a) Ragone grafikoa. b) Kapazitantzia balioak 1 A g<sup>-1</sup>-tan, 5.000 zikloz.**



Bukatzeko ziklabiltasuna aztertu da, ezaugarri honek sistema baten kapazitantziaren aldaketa neurtzen du baldintza berdinetan neurtutako hainbat GA karga/deskarga zikloren ostean. Kasu honetan, 1 A g<sup>-1</sup>-ko korrante dentsitatea aplikatuz, 5.000 zikloren ostean sistemek bi elektrolitoetan duten kapazitantzia galera aurkezten da 6.b Irudian. Hasierako zikloetan, bi sistemen kapazitantzia handitu egin da, aurre-egokitze zikloak bezala ezagutzen direnak. KOH-an lan egin duen sistemak, balio maximotik hasita, % 13-ko kapazitantzia galera izan du ia linealki. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub> erabiltzen duen sistemaren kasuan aldiz, gorakada eta beherakada bat ikus daiteke hasierako ~ 1.000 zikloetan, baina horren ostean sistemaren kapazitantzia nahiko egonkor mantentzen da. Beraz, 5.000 ziklo eta gero bi sistemek izan duten kapazitantziaren erretentzioa altua izan da, % 80tik gorakoa, eta ziurrenik elektrolito hauek erabiliz AC/MnO<sub>2</sub> elektrodo bikotearekin aise lortuko lirarteke 10.000 karga/deskarga ziklo kapazitantzia galera aipagarririk gabe (Sharma *et al.*, 2007)

**4. Ondorioak**

Ikerketa honetan, arrakastaz eraiki dira laborategi mailako superkondensadore hibridoak, δ-MnO<sub>2</sub> erabiliz elektrodo positibo moduan eta ikatz aktibatu komertzial bat elektrodo negatibo gisa. K<sub>0,27</sub>MnO<sub>2</sub>·0,27 H<sub>2</sub>O formula duen δ-MnO<sub>2</sub> nanoegituratua KMnO<sub>4</sub> etilenglikoarekin erreduzituz prestatu da. 600 °C-ra arteko tratamendu termikoaren ondorioz hasierako K<sub>0,27</sub>MnO<sub>2</sub>·0,27 H<sub>2</sub>O konposatuaren egitura kristalinoa aldatu egin da, δ-MnO<sub>2</sub> fase laminarretik α-MnO<sub>2</sub> 2x2 tuneldun fasera. Lagin hauek KOH elektrolitoan kapazitantzia baliorik handienak aurkezten dituzten bitartean 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 mM MnSO<sub>4</sub> elektrolitoan potentzial leiu zabalago batean lan egin dezakete. Horrela, AC/MnO<sub>2</sub> sistema final bi eraiki dira, batean 0,1 M KOH erabiliz elektrolito moduan eta bestean 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 mM MnSO<sub>4</sub>. Azkeneko kasuan, lortu den lan tentsio zabalagoarengatik (2 V vs 1,5 V) eta



orohar lortutako kapazitantzia balio altuagoengatik, sistema honentzat 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 mM MnSO<sub>4</sub> elektrolitoa egokiagoa dela ondorioztatu da. 5.000 karga/deskarga zikloren ostean, 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 mM MnSO<sub>4</sub> elektrolitoan lan egiten duen sistemak ez du kapazitantzia galerarik aurkeztu eta 15,6 Wh kg<sup>-1</sup>-eko energia dentsitatea lortu da 1 kW kg<sup>-1</sup>-eko potentzian.

## 5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Manganeso dioxidoak daukan ahalmen pseudokapazitiboa, iturri jasangarri batetik datorren biomasatik eratorritako ikatz aktibatu batekin konbinatzeak, garapen iraunkorreko superkondentsadore hibrido baten ikerketa ahalbideetako luke. Bestalde, beste elektrolito urtsuen eraginkortasuna aztertzea interesgarria izan daiteke, energia biltegitratzeko sistemen noranzkoa beti baliabide jasangarriari begira baitago.

## 6. Erreferentziak

- Béguin, F., Frackowiak, E. (2013). *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*; Wiley-VCH, Weinheim, Germany
- Bélanguer, D., Brousse, T., Long, J. W. (2008). Manganese Oxides: Battery Materials Make the Leap to Electrochemical Capacitors. *Interface*, 17 (1), 49-52.
- Conway, B. E. (1990). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Plenum Press, New York
- Goikolea, E., Mysyk, R. (2017): Chapter Four - Nanotechnology in Electrochemical Capacitors in L. Rodriguez-Martinez, *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems*, Elsevier, 131-169.
- Liu, C., Chen, Y., Dong, Z., Wu, X., Situ, Y., Huang, H. (2019). Tuning Mn<sup>2+</sup> additive in the aqueous electrolyte for enhanced cycling stability of birnessite electrodes. *Electrochim. Acta*, 298, 678–684.
- Qu, Q., Li, L., Tian, S., Guo, W., Wu, Y., Holze, R. (2010). A cheap asymmetric supercapacitor with high energy at high power: activated carbon/K<sub>0.27</sub>MnO<sub>2</sub>·0.6H<sub>2</sub>O. *J. Power Sources*, 195 (9), 2789–2794.
- Ragupathy, P., Park, D. H., Campet, G., Vasani, H. N., Hwang, S.-J., Choy, J.-H., Munichandraiah, N. (2009). Remarkable Capacity Retention of Nanostructured Manganese Oxide upon Cycling as an Electrode Material for Supercapacitor. *J. Phys. Chem. C*, 113 (15), 6303–6309.
- Sharma, R. K., Oh, H.-S., Shul, Y.-G., Kim, H. (2007). Carbon-supported, nano-structured, manganese oxide composite electrode for electrochemical supercapacitor. *J. Power Sources*, 173 (2), 1024–1028.
- Shi, H. (1996). Activated Carbons and Double-Layer Capacitance. *Electrochim. Acta*, 41 (10), 1633–1639.
- Simon, P., Gogotsi Y. (2020). Perspectives for electrochemical capacitors and related devices. *Nat. Mater.*, 19(11): 1151-1163.
- Tarascon, J. M., Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414 (6861), 359–367.
- Toupin, M., Brousse, T., Bélanger, D. (2002). Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide. *Chem. Mater.*, 14 (9), 3946–3952.
- Wang, G., Zhang, L., Zhang, J. (2012). A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2), 797–828.
- Yang, C.-M., Kim, Y.-J., Endo, M., Kanoh, H., Yudasaka, M., Iijima, S., Kaneko, K. (2007). Nanowindow-Regulated Specific Capacitance of Supercapacitor Electrodes of Single-Wall Carbon Nanohorns. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 1, 20–21

## 7. Eskerrak eta oharrak

Eskerrak eman nahi dizkiogu Eusko Jaurlaritzari IT1226-19 erreferentziadun Ikerketa Taldearen laguntzagatik eta Ekonomia eta Lehiakortasun Espainiako Ministerioari PID2019-107468RB-C21 proiektuagatik. Era berean, eskertu beharrekoak ditugu Euskal Herriko Unibertsitateko SGIKER zerbitzu orokorrak, neurketa guztiak han burutu baitira. Azkenik, Jon Rodriguezek Euskal Herriko Unibertsitateari eskerrak ematen dizkio doktorego aurreko kontratuagatik (PIFG20/09).