



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
(ENERGÍA)

COMPARACIÓN DE NANOESTRUCTURAS GRAFENO/ÓXIDO EN
PSEUDOCAPACITORES

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JOSÉ RAMÓN HERRERA GARZA

TUTOR PRINCIPAL DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN
GONZÁLEZ
IER UNAM

TEMIXCO MORELOS FEBRERO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice general

1. Introducción	4
2. Motivación e hipótesis	6
3. Sistema electroquímico: principios y características	9
3.1. Fundamentos teóricos	10
3.2. Estructura de la doble capa en el sistema electroquímico . . .	11
3.2.1. Clasificación de capacitores electroquímicos	12
3.2.2. Pseudocapacitancia	13
4. Estructuras de carbono en electrodos de supercapacitores	15
5. Óxidos metálicos en supercapacitores	17
6. Síntesis y caracterización de los materiales de estudio	19
6.1. Nanotubos de carbono multipared (MWCNTs)	19
6.2. Síntesis de nanotubos de carbono a partir de benceno	19
6.3. Síntesis de nanotiras de óxido de grafeno a partir de MWCNTs	20
6.4. Óxido de estaño en estructuras de carbono	23
6.4.1. Preparación de los electrodos	24
7. Espectroscopía electroquímica de pasos de potencial (Crono- amperometría)	25
8. Implementación de la técnica SPECS	27
9. Caso de estudio: Modificación del área superficial de electro- do soporte.	32
9.1. Integración definida de pulsos de corriente	34
9.2. Separación matemática, almacenamiento de energía en un sis- tema electroquímico.	37

10. Conclusiones y sugerencias para trabajos futuros

38

Capítulo 1

Introducción

El grafito es el alótropo más común del carbono. Su nombre se deriva del griego “ $\gamma\rho\alpha\phi\omega$ ”, que significa escribir, lo cuál se relaciona directamente con el compuesto bien conocido actualmente como grafeno, que consiste en una lámina bidimensional de tan solo un átomo de espesor, formada únicamente por átomos de carbono que se enlazan formando una estructura hexagonal. En comparación, un milímetro de grafito está formado por tres millones de capas de grafeno, una encima de otra.

Los trabajos teóricos de Landau y otros habían sugerido que las estructuras bidimensionales no podían ser aisladas, sin embargo el grafeno fue obtenido por primera vez mediante un proceso conceptualmente sencillo de “reducción micromecánica” (micromechanical cleavage), que consiste en la sustracción sucesiva de láminas en un bloque de grafito de alta pureza. En el año 2010, el premio Nobel de física fue entregado a los científicos rusos Andre Geim y Konstantin Novoselov por la obtención de un nuevo material con propiedades físicas sorprendentes y un amplio campo de aplicaciones tecnológicas.

Actualmente se ha incrementado a nivel mundial el desarrollo de energías alternas con mayor eficiencia y sustentabilidad, debido al rápido agotamiento de combustibles fósiles que por su utilización generalizada han provocado problemas de contaminación atmosférica y calentamiento global [1]. Sin embargo, la producción de energía mediante fuentes renovables, incluyendo la energía solar, eólica y geotérmica, no siempre coincide con la demanda de energía. Por ejemplo, la implementación de granjas solares o eólicas interconectadas a la red tienden a provocar problemas de estabilidad, ya que presentan grandes fluctuaciones en la generación de electricidad, principalmente porque están totalmente desacopladas de la demanda de energía de

los usuarios.

Una de las múltiples aplicaciones del grafeno, es el almacenamiento de energía, ya que se ha demostrado [3] que “esponjas de grafeno” dopadas o tratadas con óxidos metálicos presentan una muy alta área superficial electroactiva. El interés en el grafeno como material para almacenamiento de energía continúa debido a su alta conductividad, microestructura porosa tridimensional, estabilidad electroquímica y la promesa de elasticidad y estabilidad mecánica.

En el caso de los supercapacitores, ya sea pseudo-capacitores o capacitores de doble capa, el grafeno se utiliza como material en los electrodos, tanto del ánodo como del cátodo.

Existen múltiples reportes de materiales de grafeno dopado [4] [5], con capacitancias de entre 100 y 200 F/g , mejores que cualesquiera de los carbones activados utilizados actualmente en la industria, y esos valores distan mucho del teórico (550 F/g) que se alcanzaría al aprovechar en su totalidad el área superficial máxima del grafeno ($2600m^2/g$).

Capítulo 2

Motivación e hipótesis

Durante mi estancia en el laboratorio de óxidos metálicos y nanocarbón del instituto de energías renovables me he encontrado con la complejidad del estudio de materiales para almacenamiento de energía, no solo en cuanto a la síntesis y caracterización de éstos, sino a su posterior análisis electroquímico. Los sistemas electroquímicos involucran una serie de procesos tanto electrostáticos como faradáicos y es muy difícil predecir la manera en que se comportará un nuevo material al encontrarse en contacto con un electrolito. Dado que antes de realizar un análisis electroquímico no se tiene la certeza de qué procesos tendrán una mayor relevancia en el almacenamiento de energía, se requiere de un análisis detallado para determinar qué propiedades del material modificado en su arquitectura y composición se traducen en un mejor desempeño en el almacenamiento de energía. Generalmente se busca aumentar la capacitancia debida a la interacción de doble capa electroquímica, sin embargo, como veremos en este trabajo, la capacitancia debida a procesos limitados por difusión (faradaicos) tienen una contribución considerable en los sistemas analizados.

Cada dispositivo de almacenamiento de energía requiere de características especiales en su diseño para realizar una función específica. Actualmente los capacitores electroquímicos han llamado la atención del sector industrial y energético ya que es posible almacenar-liberar una cantidad de energía considerablemente mayor que los capacitores dieléctricos convencionales, y podrían tener múltiples aplicaciones en sistemas que se encuentran actualmente en desarrollo como los vehículos eléctricos, sistemas eólicos, elevadores, sistemas de frenado etc.

En el laboratorio de óxidos metálicos y nanocarbono se ha trabajado ampliamente con nanotubos de carbono y óxidos metálicos en el área de cel-

das solares fotovoltaicas, y recientemente se ha evaluado también su desempeño como ánodos para baterías de ión-litio. En este trabajo estudiaremos el desempeño de los nanotubos de carbono y óxidos metálicos como electrodos en pseudocapacitores. Y además realizaremos una escisión y exfoliación de los nanotubos con la finalidad de obtener láminas de grafeno que tendrán una mayor área superficial y en principio deberíamos obtener un incremento en la capacitancia de doble capa.

Al analizar electroquímicamente un material de manera convencional (voltamperometría cíclica y galvanometría) siempre es posible distinguir qué material es el que almacena la mayor cantidad de carga eléctrica, sin embargo, es necesario un estudio detallado para distinguir si el almacenamiento de energía se debe a la formación de iones en la interfaz electrodo-electrolito (procesos faradáicos) o si se trata de un incremento debido a una mayor interacción electrostática de la superficie del material en cuestión. Dicho análisis es necesario puesto que el diseño de un material para un propósito específico requiere de una modificación precisa de los materiales para obtener un dispositivo completo que cumpla la función requerida por un sistema determinado. En general se busca aumentar la capacitancia de doble capa, sin embargo, si se lograra diseñar un dispositivo que aproveche correctamente y de manera precisa la carga debida a procesos limitados por difusión se podría obtener una carga-descarga mayor que la de un capacitor dieléctrico convencional pero con tiempos de carga-descarga mayor, lo cuál tendría múltiples aplicaciones.

Durante dos de los cursos que tuve la fortuna de tomar como parte de mi maestría en ingeniería en energía, la materia de ciencia de materiales aplicada a dispositivos de almacenamiento de energía que impartió la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos y posteriormente en la materia de temas selectos de fuentes renovables (fotoelectroquímica de celdas solares emergentes) que impartió la Dra. Marina Elizabeth Rincón González y el Dr. Próspero Acevedo Peña, analizamos el artículo [2] del año 2015, en el cuál se compara el mecanismo de almacenamiento de energía utilizando el mismo electrodo de carbón activado sumergido en dos electrolitos diferentes, KOH y H_2SO_4 . En este interesante artículo se demuestra mediante un análisis minucioso que a pesar de utilizar carbono como material activo, en ambos casos existe una contribución considerable de corriente debida a procesos de difusión, y puede distinguirse una diferencia en el mecanismo de almacenamiento a pesar de trabajar con un material convencional, al que siempre se le atribuye únicamente almacenamiento de doble capa electroquímica.

A raíz de esta experiencia de análisis surgió la idea de utilizar el método descrito en [2], modificando la variante del sistema, siendo ahora no el electrolito, sino la estructura del electrodo. Considerando que el análisis descrito en el artículo puede mostrar una diferencia clara en el mecanismo de almacenamiento de energía al cambiar la estructura y por lo tanto el área superficial electroactiva de los electrodos estudiados.

En este trabajo compararemos mediante el método de SPECS (Step potential electrochemical spectroscopy) o espectroscopía electroquímica a pasos de potencial constante, el almacenamiento de carga eléctrica en dos estructuras de carbono diferentes, nanotubos de carbono multipared, y nanotubos de carbono exfoliados mediante ataque químico. Ambos materiales estarán decorados con la misma concentración en peso de óxido de estaño.

Capítulo 3

Sistema electroquímico: principios y características

Los sistemas electroquímicos, también llamados supercapacitores, han atraído mucha atención debido a su alta densidad de potencia energética en comparación con las baterías y los capacitores electrolíticos convencionales. La Fig. 3.1 muestra la gráfica de Ragone para varios dispositivos de almacenamiento de carga eléctrica.

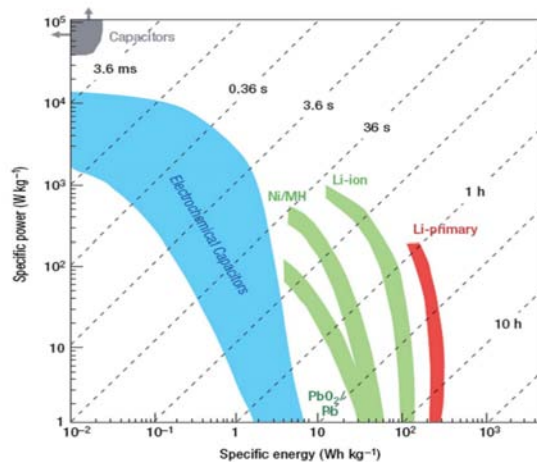


Figura 3.1: Gráfica de Ragone para varios dispositivos de almacenamiento de carga eléctrica. Los tiempos que se muestran son las constantes de tiempo de los dispositivos, obtenidos al dividir la densidad energética entre la potencia.

3.1. Fundamentos teóricos

En un capacitor convencional, por ejemplo el capacitor de placas paralelas, la energía se almacena por acumulación de carga eléctrica en una de las placas. La interacción entre las placas del capacitor es puramente electrostática y la energía almacenada depende únicamente de la superficie de los electrodos, (tanto del área geométrica como el área superficial), la distancia entre placas, y la diferencia de potencial entre las placas del capacitor.

El almacenamiento de energía en un capacitor electroquímico es un proceso complejo que involucra solvatación de iones en un electrolito, procesos de difusión superficial, formación de capas de iones adsorbidos etc. Sin embargo hay algunas semejanzas con el comportamiento de un capacitor de placas paralelas que utilizaremos para analizar este proceso.

La interfaz electrodo/electrolito puede verse como la de un capacitor dieléctrico convencional, y la capacitancia está definida por la ecuación

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (3.1)$$

En donde ϵ_0 es la permitividad del vacío ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} Fm^{-1}$), ϵ_r es la permitividad relativa del electrolito dieléctrico, d es el espesor efectivo de la doble capa. Un capacitor de dos electrodos puede ser considerado como dos capacitores conectados en serie y la capacitancia total puede calcularse como

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_P} + \frac{1}{C_N} \quad (3.2)$$

En la Ec. 3.2 C_P y C_N representan capacitancia positiva y negativa respectivamente.

La densidad energética E se expresa mediante la Ec. 3.3, en la que V es el potencial de carga

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (3.3)$$

Cuando la energía almacenada en el capacitor se libera, a través de una descarga, la potencia máxima se expresa por la ecuación

$$P = \frac{V^2}{4E_{SR}M} \quad (3.4)$$

En la que E_{SR} y M representan la resistencia en serie equivalente y la masa total de ambos electrodos.

3.2. Estructura de la doble capa en el sistema electroquímico

Cuando un material conductor o semiconductor entra en contacto con un electrolito se genera un potencial eléctrico (potencial de circuito abierto) que depende directamente de los materiales y sustancias involucrados. Si se aplica un potencial eléctrico a la interfaz electrodo-electrolito se genera inicialmente una corriente eléctrica que no está relacionada a procesos de oxidación o reducción sino únicamente a la carga de dicho capacitor.

Mientras que en otros estudios electroquímicos la corriente capacitiva debe ser despreciada o filtrada para analizar a detalle otros procesos, en el estudio de almacenamiento de energía analizaremos justamente los pulsos de corriente que se generan al aplicar un potencial eléctrico constante.

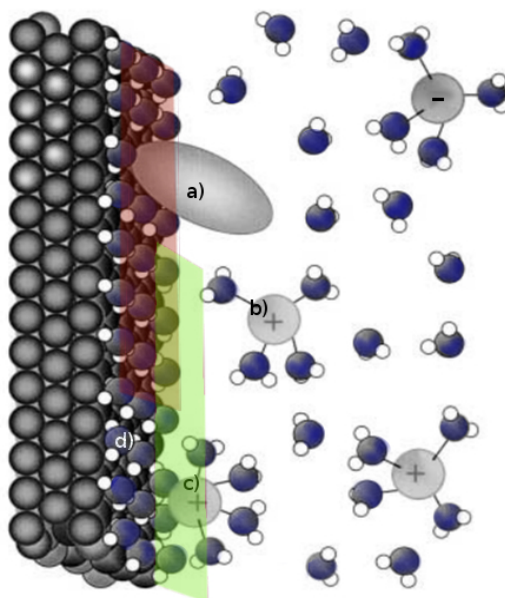


Figura 3.2: Modelo de la doble capa formada entre un electrodo metálico, un electrolito acuoso y una especie iónica en solución. a) es ión adsorbido, b) ión solvatado cercano a la superficie del electrodo metálico, c) ión solvatado adsorbido por la superficie del electrodo metálico, d) moléculas de agua adsorbidas por la superficie del metal. Se destacan los planos de Helmholtz.

La Fig. 3.2 muestra un esquema simple de la doble capa que se forma al entrar en contacto un electrodo metálico en un electrolito acuoso con una especie iónica en solución. Se destacan los planos de Helmholtz, el plano interno de Helmholtz está justo sobre la capa superior de iones de agua adsorbidos en la superficie del metal. El segundo plano pasa por el centro de los iones hidratados adsorbidos por la superficie del electrodo.

El almacenamiento de energía de un capacitor electroquímico de doble capa (EDLC) se origina en la superficie de los electrodos y es una reacción reversible. Este almacenamiento incluye la separación de carga (interacción electrostática) y la reacción faradáica (transferencia de carga) en la interfaz semiconductor-electrolito. Dado que el almacenamiento de carga “de superficie” no requiere difusión de iones en la estructura cristalina de los electrodos, los supercapacitores ofrecen tiempos de carga y descarga muy rápidos (alta potencia), pero una menor capacitancia específica (baja densidad energética) en comparación con las baterías.

3.2.1. Clasificación de capacitores electroquímicos

Los capacitores electroquímicos se clasifican en dos categorías con base en el mecanismo de almacenamiento de energía. Uno es el capacitor electroquímico de doble capa (EDLC), en el que no se presentan reacciones electroquímicas entre el electrodo y el electrolito durante los procesos de carga y descarga, y la acumulación de carga ocurre únicamente en la interfaz electrodo/electrolito, a través de fenómenos puramente físicos. El otro tipo es el capacitor faradáico (FC), en el que el material en el electrodo almacena y libera cargas por reacciones redox electroquímicas durante los procesos de carga y descarga.

La capacitancia en un supercapacitor de doble capa proviene de la acumulación reversible de carga electrostática en la interfaz electrodo-electrolito, en donde el exceso o déficit de carga en la superficie del electrodo provoca la generación de iones con carga opuesta que contrarresta el exceso de carga y mantiene la electroneutralidad. La generación de carga incluye disociación en la superficie así como también adsorción del electrolito en la estructura cristalina del electrodo, los cuales involucran únicamente acumulación electrostática superficial.

Durante el proceso de carga, los cationes se mueven hacia el electrodo negativo, mientras los aniones se acumulan cerca de la superficie del elec-

trodo positivo. Cuando las cargas se liberan, ocurre el proceso opuesto. El mecanismo de carga y descarga de un capacitor de doble capa no involucra transferencia de carga o de iones a través de la interfaz electrodo/electrolito.

3.2.2. Pseudocapacitancia

El término pseudocapacitancia se refiere a la semejanza que existe entre un capacitor electroquímico de doble capa (EDLC) y un capacitor que almacena energía a través de procesos faradaicos. A pesar de la diferencia entre los mecanismos de almacenamiento de carga eléctrica, en ciertos sistemas y bajo ciertas condiciones, la voltamperometría cíclica de un capacitor electroquímico resulta ser muy semejante a la forma rectangular característica de un capacitor electroquímico de doble capa, en el cual la capacitancia se mantiene constante en la ventana de potencial analizada.

El estudio y desarrollo de los sistemas electroquímicos ha ido en aumento en los últimos años, y cada vez surgen más sistemas que muestran una mayor capacitancia por gramo. Sin embargo en muchos casos los materiales no se han caracterizado de manera correcta debido a que los valores de capacitancia calculados se obtienen directamente de curvas galvanostáticas no lineales o de estimación de capacitancia de doble capa a partir de una serie de voltamperometrías cíclicas, llevando esto a confundir la capacitancia de un sistema de doble capa con la capacidad de almacenamiento de energía de un sistema faradáico (como la de una batería).

La capacitancia específica se mide en faradios por gramo (F/g) y es la unidad definida para los capacitores dieléctricos convencionales y los capacitores electroquímicos de doble capa, en los que la capacitancia se mantiene constante en una determinada ventana de potencial. Cuando esta unidad de medida se emplea para un sistema cuya capacidad de almacenamiento de carga eléctrica cambia con el potencial aplicado, surgen sobreestimaciones de la energía almacenada por el sistema. La variación en el almacenamiento de energía con el potencial aplicado se presentará siempre que exista un almacenamiento de energía debida a la formación de pares redox, ya que las reacciones de oxidación-reducción ocurren a un potencial determinado, y la presencia de estos pares redox en el sistema electroquímico modificará siempre la linealidad de los sistemas de doble capa, por lo que se requiere de un análisis matemático más completo para determinar la capacitancia y capacidad de almacenamiento de carga eléctrica de los sistemas electroquímicos.

Tal como se describe en [11], la sobreestimación de la capacitancia de

un sistema electroquímico puede eliminarse cuando los métodos de caracterización involucran el procesamiento matemático apropiado de las curvas galvanostáticas no lineales. Siempre que se tienen reacciones de oxidación-reducción en un sistema electroquímico, la caracterización del sistema debe realizarse considerando las unidades de capacidad de almacenamiento de carga eléctrica (mAh/g).

Como veremos más adelante, al implementar la técnica SPECS, el análisis del sistema electroquímico permitirá separar las contribuciones al almacenamiento de energía en dos componentes principales, una de las cuales es totalmente capacitiva, y puede medirse con toda certeza en faradios por gramo (F/g), y una segunda componente redox-difusiva, la cuál debe medirse utilizando las unidades que corresponden al almacenamiento de energía en una batería (mAh/g)

Pseudocapacitancia debida a pares redox

Las reacciones redox pueden ocurrir por la presencia de especies electroactivas en el seno del electrolito y generar una contribución a la corriente experimental. Sin embargo nos interesan principalmente las reacciones redox superficiales, ya que hemos agregado una capa de óxido de estaño a la superficie del electrodo de carbono y serán justamente estas reacciones redox superficiales las que tendrían una mayor contribución al almacenamiento de energía.

Suponiendo que el óxido metálico está distribuido uniformemente en la superficie del electrodo, la reacción puede escribirse como



Dado que los óxidos metálicos se encuentran distribuidos uniformemente en la superficie del electrodo, y el electrolito se encuentra en contacto directo con las moléculas electroactivas del electrodo, podemos suponer que existirán procesos redox superficiales suficientemente rápidos, que incrementarán la corriente capacitiva. Es decir, la corriente debida a la carga del capacitor de Helmholtz. En este sentido, podemos decir que se trata de una pseudocapacitancia, ya que la corriente no proviene de la carga del capacitor de Helmholtz sino de procesos redox superficiales que tienen la misma dependencia exponencial en el tiempo. De ser así tendremos un material que puede ser utilizado como electrodo de un supercapacitor.

Capítulo 4

Estructuras de carbono en electrodos de supercapacitores

Uno de los factores clave que determina el desempeño de cualquier tipo de dispositivo de almacenamiento de energía, ya sea capacitor de doble capa, supercapacitor o batería, es el material del cual están hechos los electrodos. Actualmente en capacitores electroquímicos comerciales se utiliza ampliamente el carbón activado, debido a su enorme área superficial ($> 2500m^2/g$), estabilidad cíclica ($> 10^6$ ciclos) y baja reactividad. Los capacitores a base de carbón activado se conocen como capacitores de doble capa, debido a que toda la energía se almacena en la doble capa de Helmholtz, por lo que la carga y descarga de estos capacitores es muy rápida. Los capacitores de doble capa son capaces de entregar toda la energía almacenada en muy poco tiempo, son dispositivos de alta potencia en comparación con supercapacitores o las baterías.

Dado que en un capacitor de doble capa, la energía eléctrica se almacena prácticamente en la doble capa de Helmholtz, es natural suponer que de aumentar el área superficial del capacitor debe también aumentar la capacitancia, y esta suposición es correcta en buena medida, sin embargo existe un límite ($\sim 1500m^2/g$), por encima del cual a pesar de un aumento considerable en el área superficial la capacitancia no se incrementa significativamente.

Se han utilizado una gran variedad de heteroestructuras de carbono como materiales para electrodos en supercapacitores de doble capa, por ejemplo, aerogeles, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono y grafeno. La capacitancia depende en buena medida de los materiales que constituyen los electrodos del capacitor, específicamente, la capacitancia depende del área superficial, la distribución de los poros o intersticios, la conductividad eléctrica

y la capacidad del material de “adsorber” el electrolito*.

Entre la gran variedad de heteroestructuras del carbono, se destaca el grafeno, por su muy particular estructura y excelentes propiedades, específicamente atractivas para el almacenamiento de energía. El área superficial teórica del grafeno es de $2623m^2g^{-1}$, la cual es el doble del área superficial de los nanotubos de carbono unipared, y mucho mayor que los carbonos activados. Por lo tanto, el grafeno es un prometedor candidato, capaz de proporcionar una alta capacitancia en capacitores de doble capa.

Los primeros intentos de utilizar el grafeno como electrodo en capacitores de doble capa fueron realizados por Ruoff-Park [8], quienes obtuvieron una capacitancia específica de $99F/g$ en electrolitos orgánicos. Actualmente, las capacitancias específicas de dispositivos a base de grafeno en electrolito acuoso se encuentran alrededor de los $200F/g$ [9] [10]. Se han obtenido capacitancias específicas mayores al adicionar nano-partículas de óxidos metálicos en electrodos a base de grafeno, sin embargo, los tiempos de carga y descarga aumentan debido a la naturaleza de los procesos de almacenamiento de carga (pseudocapacitancia).

Capítulo 5

Óxidos metálicos en supercapacitores

En la búsqueda del máximo almacenamiento de energía en capacitores electroquímicos se ha estudiado ampliamente el incremento del área superficial de los electrodos, en particular de los electrodos a base de carbono. Sin embargo, aun con el uso de electrodos de alta porosidad, la capacitancia de doble capa está limitada por el acceso de los iones a los diferentes poros e intersticios en la superficie del electrodo.

Una de las alternativas para incrementar la pseudocapacitancia de materiales de carbono es la adición de óxidos metálicos, los cuales al estar presentes en la superficie del electrodo agregan moléculas electroactivas que presentan procesos de oxidación-reducción y contribuyen al almacenamiento de energía. Estas reacciones deben ocurrir dentro de la ventana de potencial de estabilidad del electrolito en cuestión, y deben ser reacciones reversibles. Además deben estar en la proporción correcta para asegurar la estabilidad del electrodo de carbono-óxido metálico.

El primer dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica que combinaba un electrodo capacitivo con un electrodo faradáico (supercapacitor híbrido), fue la patente de Varakin et al. en 1995, con la cual la capacitancia específica aumentaba de 8 a 10 veces. Desde entonces, los capacitores híbridos han sido estudiados bajo la promesa de maximizar la energía, capacitancia y densidad de potencia, además de lograrse a bajo costo y utilizando materiales que no dañan el medio ambiente.

Los capacitores híbridos-asimétricos son capaces de aprovechar los diferentes voltajes de operación de los electrodos en la celda, llevando así a un

mayor voltaje operacional del electrolito en la celda.

Un supercapacitor puede construirse haciendo uso de un electrodo de carbono (carbono activado o nano-estructuras de carbono), siendo este electrodo el ánodo del supercapacitor; y un cátodo compuesto de carbono y un óxido metálico de transición. Algunos de los óxidos metálicos más estudiados son ZnO , MnO_2 , NiO [3].

En este trabajo analizaremos el almacenamiento de carga que ocurre en la superficie de electrodos formados por óxido de estaño en nanoestructuras de carbono, sumergidos en un electrolito acuoso. Si bien la voltamperometría cíclica convencional puede proporcionar información valiosa del proceso utilizaremos una técnica diferente para analizar las corrientes generadas entre el electrodo de trabajo y un contraelectrodo.

Capítulo 6

Síntesis y caracterización de los materiales de estudio

6.1. Nanotubos de carbono multipared (MWCNTs)

En el laboratorio de óxidos metálicos se ha trabajado ampliamente con los nanotubos de carbono multipared. La síntesis de los nanotubos de carbono se realiza mediante rocío pirolítico y pueden utilizarse dos precursores diferentes, benceno y aguarrás. En este caso averiguamos que los nanotubos de carbono obtenidos a partir de benceno favorecen la posterior escisión y exfoliación de éstos. La Fig. 6.2 muestra una imagen SEM en la misma escala de los nanotubos de carbono multipared obtenidos a partir de dos precursores diferentes, benceno y aguarrás.

6.2. Síntesis de nanotubos de carbono a partir de benceno

La técnica utilizada para la síntesis de nanotubos de carbono multipared es el rocío pirolítico. Inicialmente se prepara una solución 0,2 M de ferroceno (Aldrich) en benceno (Fermont), la cuál se introduce en un nebulizador médico y se inyecta mediante flujo de nitrógeno de ultra alta pureza a un tubo de cuarzo, el cual es previamente calentado mediante una resistencia eléctrica, a una temperatura de 900 °C. El flujo de nitrógeno se mantiene constante hasta que se consume la solución. Después de esto el tubo se enfría y los nanotubos de carbono quedan adheridos a la superficie interior del tubo de cuarzo. Los nanotubos de carbono se someten a reflujo en ácido nítrico

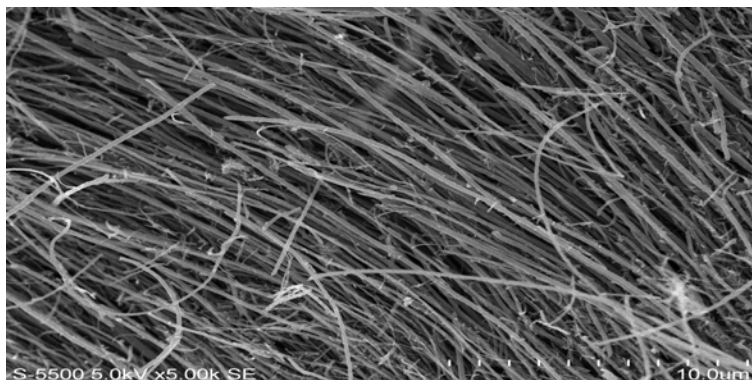


Figura 6.1: MWCNTs a partir de benceno.

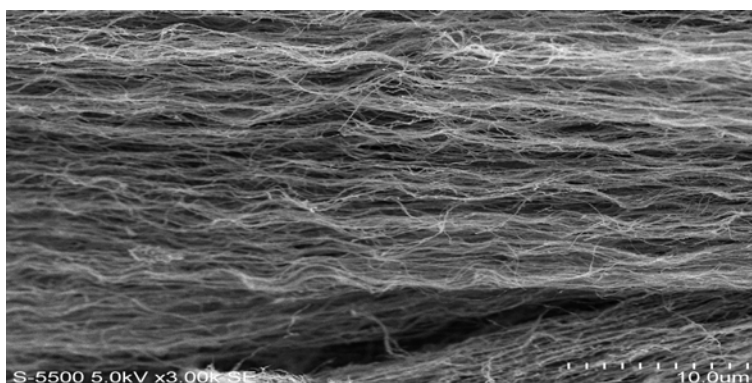


Figura 6.2: Imagen SEM de los nanotubos de carbono multipared con aguarrás como precursor.

(Sigma-Aldrich 70 %) durante 12 horas para retirar remanentes de hierro y partículas de carbón amorfo.

6.3. Síntesis de nanotiras de óxido de grafeno a partir de MWCNTs

Se colocan 100 mg de nanotubos de carbono multipared en 20 ml ácido sulfúrico concentrado a temperatura ambiente y en agitación por una hora. A continuación se agregan 2 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85 %) y la solución se mantiene en agitación por 20 minutos. 600 mg de permanganato de potasio divididos en cuatro porciones son añadidos a la solución durante los siguientes 45 minutos, y la solución se mantiene en agitación a temperatura



Figura 6.3: Sistema para síntesis de nanotubos de carbono multipared.

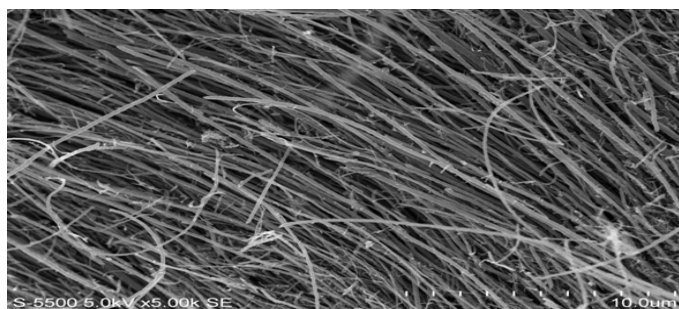


Figura 6.4: MWCNTs a partir de benceno.

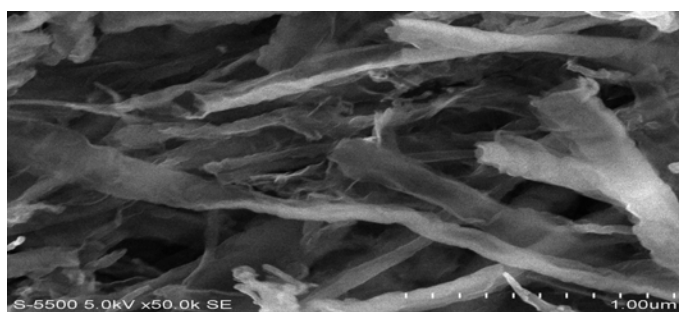


Figura 6.5: MWCNTs después del ataque químico (escisión y exfoliación).

ambiente du-
rante una hora para luego continuar la reacción aumentando la temperatura a 80 °C por aproximadamente una hora o hasta que la so-

lución toma un color violeta característico.

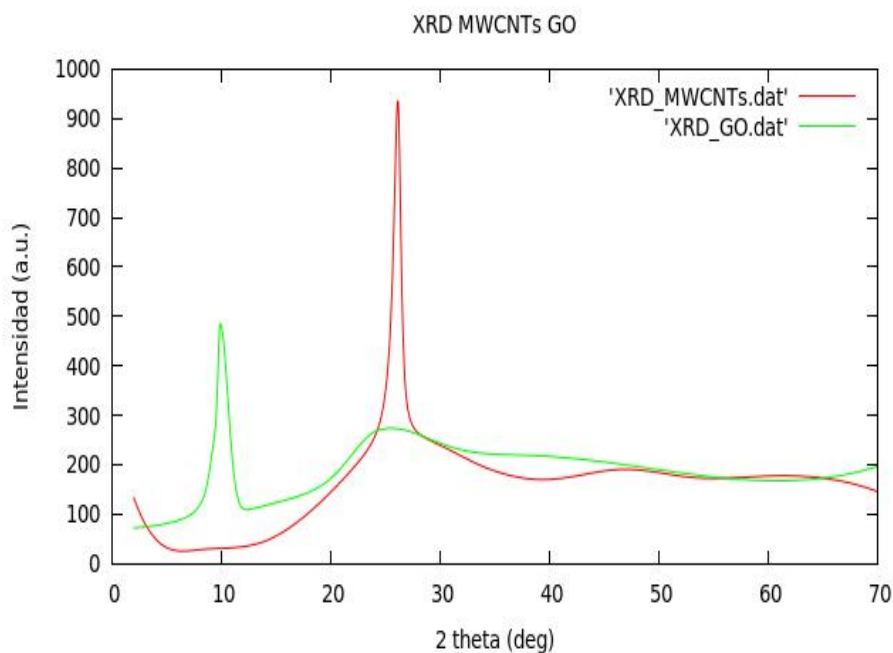


Figura 6.6: Difracción de rayos X, nanotubos de carbono multipared (MWCNTs) y nanotubos de carbono exfoliados (GO).

Luego de enfriarse, la mezcla se agrega a 100 ml de agua destilada que contiene 1 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

La Fig. 6.6 muestra el análisis XRD de los nanotubos de carbono multipared obtenidos a partir de benceno y los nanotubos de carbono multipared después del tratamiento químico de escisión y exfoliación. Se puede apreciar como el pico característico de los nanotubos de carbono no está presente en el material que ha sido tratado químicamente y además aparece un pico cerca de $2\theta = 10$, característico del óxido de grafeno.



Figura 6.7: Mezcla de nanotubos de carbono multipared, ácido fosfórico, ácido sulfúrico y permanganato de potasio después de una hora en agitación a 80 °C.

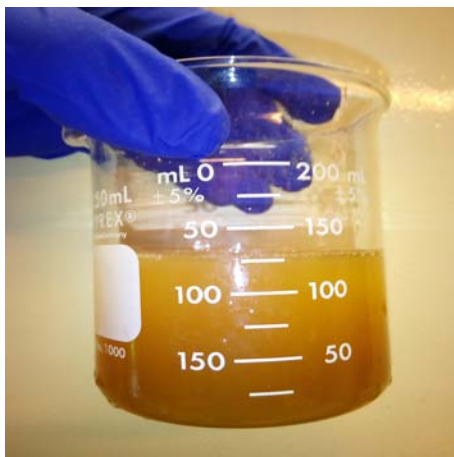


Figura 6.8: La mezcla violeta se añade a 100 ml de agua destilada que contiene 1 ml de peróxido de hidrógeno. El color amarillo resultante es una señal clara de que la reacción de oxidación se ha completado.

6.4. Óxido de estaño en estructuras de carbono

Dado que el ataque químico a los nanotubos de carbono deja una gran cantidad de grupos funcionales en la superficie del óxido de grafeno, la adición de un óxido metálico es un método directo y la funcionalización de la

superficie de carbono puede utilizarse como una plataforma para la formación de enlaces entre las moléculas de carbono y el precursor del óxido de estaño.

La adición de óxido de estaño a las estructuras de carbono se obtiene por método hidrotérmico. A partir de una cantidad de material de carbono, se calcula la cantidad de precursor para mantener una proporción 6 : 1 en peso (6 óxido metálico 1 carbono). Luego, el precursor de óxido de estaño (tetracloruro de estaño), se añade a los nanotubos de carbono o los nanotubos exfoliados dispersos en agua desionizada. La mezcla se coloca en autoclave a 240 °C durante diez horas. El precipitado resultante se lava con agua hasta obtener pH neutro. Finalmente el sólido se separa por centrifugado y se seca a 70 °C.

6.4.1. Preparación de los electrodos

Ambos materiales se mezclaron con negro carbono, fluoruro de polivinilideno (PVDF) en proporción 80 : 10 : 10 en peso, la mezcla se pulveriza en un mortero y se agrega N-metil-pirrolidona (NMP) por goteo hasta obtener una consistencia de tinta. La tinta se incorpora a una lámina de acero inoxidable previamente pulida y pesada, y se deja secar a temperatura ambiente para luego hornear a una temperatura de 250 °C por una hora.

Capítulo 7

Espectroscopía electroquímica de pasos de potencial (Cronoamperometría)

Una técnica común en electroquímica es la cronoamperometría, en la cual se aplica al sistema un potencial eléctrico constante y se analiza la corriente generada como función del tiempo. Normalmente esta técnica es utilizada para obtener información respecto a especies adsorbidas en la interfaz electrodo-electrolito, y la parte relevante para este análisis es justamente la parte difusiva, en la que intervienen las moléculas de electrolito que experimentan un retraso en su llegada a la superficie electroactiva del electrodo en cuestión debido a procesos de difusión. Sin embargo, para el estudio del almacenamiento de energía consideraremos ambas componentes de la corriente generada como función del tiempo, y para el estudio de el almacenamiento de energía en supercapacitores enfocaremos nuestra atención a la corriente que depende exponencialmente del tiempo.

El almacenamiento de carga en electrodos a base de carbono en una celda electroquímica se atribuye principalmente a la doble capa de Helmholtz. Cuando se aplica un incremento de potencial al electrodo es posible registrar una corriente que decae exponencialmente con el tiempo.

$$i_c = \frac{E}{R_s} \exp\left(-\frac{t}{R_s C_{DL}}\right) \quad (7.1)$$

R_s (Ω) es la resistencia en serie debida al electrodo y el electrolito en la celda electroquímica. C_{DL} (F) es la capacitancia de la doble capa, t (s) es el tiempo una vez que ocurre el paso de potencial.

La Ec. 7.1 por sí sola no describe la corriente generada durante el proceso de carga o descarga de un capacitor, ya que por lo general se observa que la corriente no decae de manera exponencial, lo cual puede atribuirse a procesos faradáicos limitados por difusión en los que el flujo de corriente eléctrica es limitado por el transporte de iones a través de los poros del material en el electrodo, o por el transporte de masa de especies electroactivas hacia la superficie del electrodo.

La ecuación generalmente utilizada para describir la corriente eléctrica en procesos de difusión es la ecuación de Cottrell para difusión planar semi-infinita.

$$i_D = nFAC\left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \quad (7.2)$$

n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (96496,7 C/mol), A es el área del electrodo (m^2), D es el coeficiente de difusión (m^2/s), C es la concentración de especies electroactivas (mol/m^3).

Utilizando las ecuaciones anteriores obtenemos una ecuación para la corriente generada durante el proceso de carga de un capacitor electroquímico a cada paso de potencial eléctrico aplicado

$$i_{total} = i_c + i_D = \frac{E}{R_s} \exp\left(-\frac{t}{R_s C_{DL}}\right) + nFAC\left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \quad (7.3)$$

La capacitancia correspondiente se obtiene de las Ecs. 7.1, 7.2 al integrar numéricamente cada contribución a la corriente con respecto al tiempo, y dividir entre el intervalo correspondiente a cada paso de potencial, también es posible obtener una función para la corriente total y obtener el valor de la integral que corresponde a la ventana de potencial.

$$\begin{aligned} C_{DL} &= \frac{1}{E - E_0} \int_{t_0}^t i_c dt = \frac{1}{E - E_0} \int_{t_0}^t \frac{E}{R_s} \exp\left(-\frac{t}{R_s C_{DL}}\right) dt \\ C_D &= \frac{1}{E - E_0} \int_{t_0}^t i_D dt = \frac{1}{E - E_0} \int_{t_0}^t nFAC\left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} dt \end{aligned} \quad (7.4)$$

La resistencia en serie R_s es por lo regular constante, a menos que se presente un cambio químico significativo en el electrodo o el electrolito.

Capítulo 8

Implementación de la técnica SPECS

En una celda de tres electrodos es posible analizar la carga almacenada en el electrodo de trabajo. Cuando se aplica un potencial al electrodo de trabajo sumergido en un electrolito se registra una corriente eléctrica entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, esta corriente eléctrica se debe a interacciones entre el electrodo de trabajo y el electrolito. Por lo general y en la mayoría de los materiales de carbono esta corriente se atribuye a la formación de una doble capa de iones, los iones adsorbidos en el material y los iones hidratados cercanos a la superficie del electrodo.

Tal como se describe en [6], es posible distinguir la capacitancia que proviene de la doble capa y de reacciones redox limitadas por difusión, lo cual, a través de un estudio sistemático permitiría identificar con precisión los parámetros que deben modificarse en un material con el fin de obtener una mayor o menor contribución a la capacitancia de doble capa o a procesos de difusión, cambiando por ejemplo la estructura de los electrodos, ya sea porosidad o arquitectura, o la concentración de óxidos metálicos.

En este trabajo analizaremos el cambio que se produce en el almacenamiento de carga en dos materiales de diferente arquitectura, nanotubos de carbono y nanotiras de grafeno, ambos decorados con la misma concentración en peso de óxido de estaño. Mediante el método de espectroscopía a pasos de potencial constante obtendremos la contribución al almacenamiento de carga debido a la formación de doble capa electroquímica y la debida a procesos faradáicos limitados por difusión, de manera que podremos distinguir de qué manera el cambio en la arquitectura de los materiales de los electrodos afectará el desempeño de los materiales de estudio.

Analizaremos los pulsos de corriente generados al aplicar una serie de pasos de potencial que se mantiene constante durante un tiempo de 300 segundos, con el fin de proporcionar un tiempo suficiente para que se lleven a cabo todos los procesos posibles de ionización y difusión relevantes en el almacenamiento de energía en pseudocapacitores, y obtener así la máxima carga almacenada en el sistema. Mediante este análisis es posible obtener la carga almacenada para cada paso de potencial, además de identificar cuantitativamente la contribución debida a la doble capa electroquímica y la capacitancia debida a procesos redox con difusión planar superficial. El modelo matemático utilizado considera dos contribuciones al almacenamiento de energía, las cuáles son: almacenamiento debido a la formación de doble capa superficial, y la contribución debida a la formación de iones en la superficie del electrodo de trabajo, los cuales en su trayectoria a través de moléculas de fluido experimentan una resistencia a su movimiento, que se traduce en un retardo en su llegada a la superficie del electrodo.

A cada pulso de corriente generado por el paso de potencial constante de 25 mV se le ajusta una función que depende del tiempo y tiene tres componentes

$$i_{total}(t) = i_{capacitiva} + i_{difusiva} + i_{residual} \quad (8.1)$$

Tal como se describe en 7.3, ajustaremos una función a cada pulso de corriente mediante 5 parámetros, (E_{pn} , R_{s-pn} , C_{dl-pn} , D_{pn} , R_{r-pn}).

$$i(t) = \frac{E_{pn}}{R_{s-pn}} e^{(-t/(R_{s-pn}C_{dl-pn}))} + \left(\frac{D_{pn}}{\sqrt{t}}\right) + R_{r-pn} \quad (8.2)$$

Realizamos el ajuste para cada serie de pasos mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt implementado en el programa gnuplot de software libre linux. Este algoritmo se utiliza en ajustes por mínimos cuadrados para funciones no lineales. El programa minimiza la suma de los errores entre los puntos experimentales y la función ajustada, modificando los cinco parámetros asignados.

Dado que analizaremos únicamente la carga almacenada por doble capa y procesos redox controlados por difusión (no procesos de intercalación de iones o degradación de los materiales debido a ciclos de carga y descarga) consideraremos los primeros quince segundos del pulso de corriente para este análisis. Esto hace que logremos una mayor precisión en el ajuste de la función.

Cabe destacar que existe más de una aproximación matemática a la solución del problema. Para obtener la aproximación correcta es necesario verificar que las magnitudes tengan un sentido físico y para resolver este problema se recomienda definir primero una función más sencilla, como en este caso, únicamente la parte exponencial de la función, la cuál contiene tres de los parámetros a ajustar, y permitir que el algoritmo obtenga una serie de valores iniciales cercanos a los que se tendrán al ajustar la función completa con los cinco parámetros involucrados.

La Fig. 8.1 muestra el tipo de pulsos de corriente que se obtienen al aplicar un potencial constante al electrodo de trabajo en una celda de tres electrodos. En este caso corresponde al electrodo de nanotubos de carbono multipared con óxido de estaño.

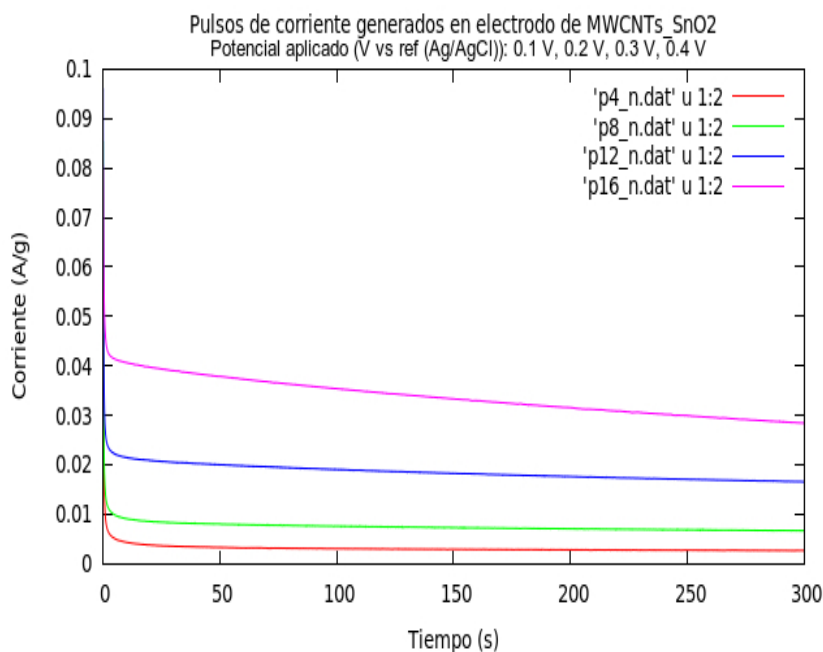


Figura 8.1: Muestra de los pulsos de corriente como función del tiempo para el electrodo de $MWCNTs-SnO_2$ en una solución 1,5M de KOH en agua. La corriente está normalizada en peso.

La Fig. 8.2 muestra las curvas que se obtienen al realizar el ajuste de las funciones descritas anteriormente. Se muestra la manera en que la función

obtenida se ajusta a los puntos experimentales y las tres componentes del ajuste SPECS. Se ha limitado la ventana de tiempo a los primeros quince segundos ya que es la región de interés para los procesos de almacenamiento de energía.

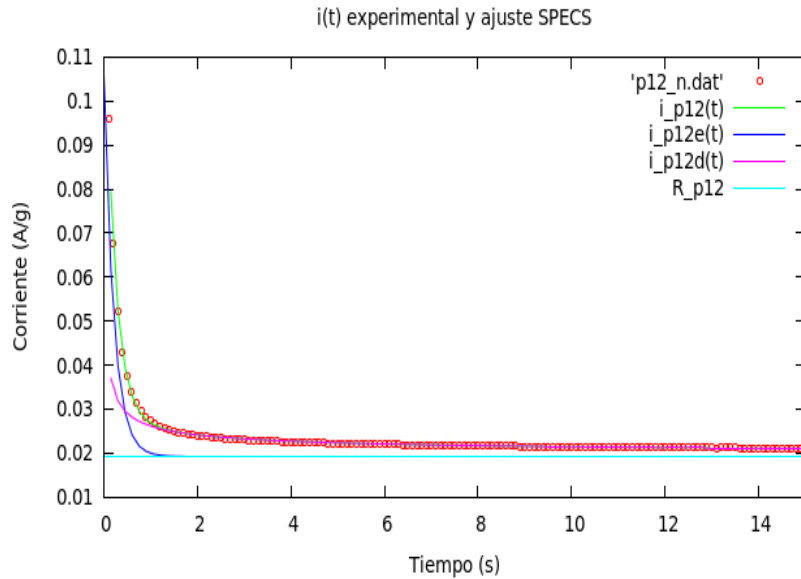


Figura 8.2: Corriente obtenida de manera experimental y ajuste SPECS, se muestra la componente exponencial ($i_{p12e}(t)$), difusiva ($i_{p12d}(t)$) y corriente residual constante asociada a una resistencia intrínseca del electrolito (R_{p12}) que corresponden al potencial de $300mV$ (paso 12) en el electrodo de nanotubos exfoliados con óxido de estaño.

Una vez que hemos obtenido las funciones correspondientes a cada paso de potencial es posible analizar a detalle y con precisión los mecanismos de almacenamiento de energía para cada sistema. Además de separar la contribución de la doble capa electroquímica y la de procesos redox limitados por difusión podemos calcular el total de carga eléctrica almacenada en cada caso.

En el siguiente capítulo mostraremos la comparación entre el almacenamiento de energía en dos materiales analizados mediante una celda de tres electrodos en electrolito acuoso. Compararemos un material compuesto de nanotubos de carbono decorados con óxido de estaño con otro material compuesto por nanotubos de carbono abiertos y exfoliados, decorados con la

misma concentración en peso de óxido de estaño.

Capítulo 9

Caso de estudio: Modificación del área superficial de electrodo soporte.

Al obtener el ajuste SPECS, podemos integrar en el tiempo las funciones ajustadas, obteniendo así la carga almacenada para cada paso de potencial. Como primer paso compararemos la capacitancia específica para cada paso de potencial considerando los 300s del pulso de potencial aplicado. La Fig.9.1 muestra la carga total almacenada para el electrodo de nanotubos de carbono con óxido de estaño y nanotubos de carbono exfoliados con óxido de estaño.

Utilizando las funciones para la corriente podemos calcular el total de carga almacenada para ambos materiales estudiados

Compuesto	Doble capa (F/g)	Redox-difusión (F/g)	Total (F/g)
<i>MWCNTs</i> – <i>SnO</i> ₂	1.84	282.47	284.31
<i>GNR</i> – <i>SnO</i> ₂	36.02	276.38	312.40

Podemos observar como los valores obtenidos para la carga almacenada por procesos redox controlados por difusión son muy superiores a los de doble capa electroquímica. Estamos considerando una ventana de tiempo de 300s. Estos valores se obtendrían al cargar al máximo los materiales en un sistema ideal muy diferente a las condiciones reales de operación de los capacitores convencionales.

Consideraremos ahora el caso de un electrodo funcionando en un dispositivo en el cuál el tiempo de carga es de 15s. En este intervalo de tiempo las

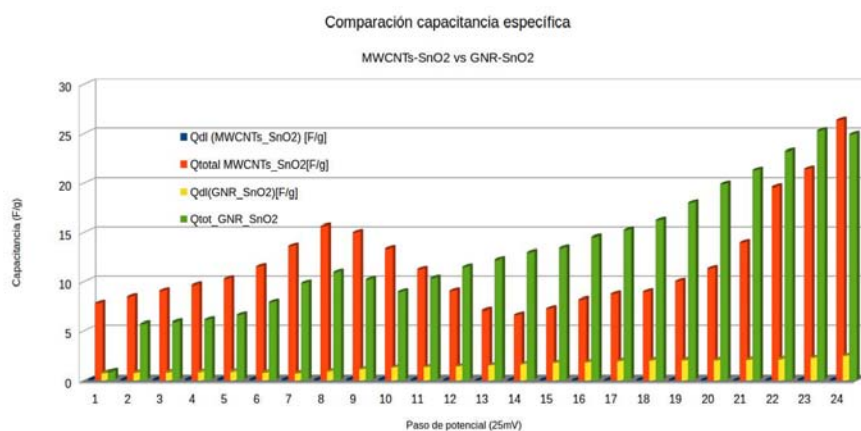


Figura 9.1: Capacitancia específica para cada paso de potencial de 25mV en ambos materiales estudiados, en rojo la capacitancia específica de los nanotubos de carbono con óxido de estaño, verde, capacitancia específica de los nanotubos de carbono exfoliados. En azul y amarillo las capacitancias específicas de doble capa obtenidas mediante el ajuste SPECS. La ventana de potencial es $[0, -0.6V]$ vs ref $Ag/AgCl$.

funciones ajustadas tienen mayor precisión y representan el tiempo de carga aproximado de un capacitor electrolítico en funcionamiento real.

Compuesto	Doble capa (F/g)	Redox-difusión (F/g)	Total (F/g)
$MWCNTs - SnO_2$	1.84	63.16	65.17
$GNR - SnO_2$	36.02	62.92	98.92

Al modificar la ventana de tiempo podemos apreciar como la contribución a la carga almacenada de la doble capa electroquímica se mantiene constante, sin embargo hay una diferencia considerable en el almacenamiento de carga por reacciones químicas controladas por difusión. Mediante el análisis SPECS es posible determinar cuál sería el almacenamiento de un dispositivo utilizando diferentes tiempos de carga, y distinguir si ese almacenamiento proviene de la doble capa electroquímica o de procesos redox limitados por difusión.

Con la finalidad de comparar los resultados obtenidos mediante el análisis de los pulsos de corriente a pasos de potencial constante con la voltamperometría cíclica convencional, haremos una integración definida de las funciones de corriente.

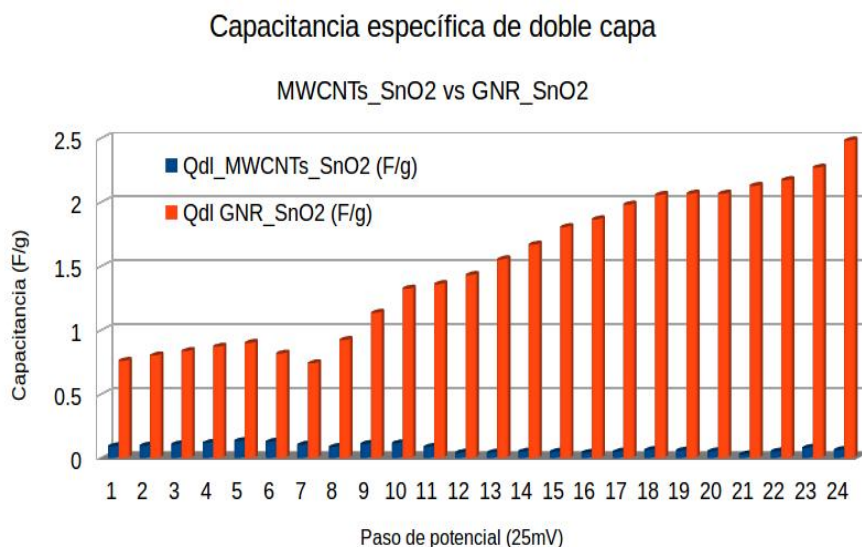


Figura 9.2: Capacitancia específica para cada paso de potencial de 25mV en el electrodo de nanotubos exfoliados y óxido de estaño. La ventana de potencial es [0, -0.6V] vs ref. *Ag/AgCl*.

9.1. Integración definida de pulsos de corriente

En el análisis SPECS, hemos obtenido los picos de corriente al aplicar una serie de pasos de potencial constante de $25mV$ durante $300s$. Al completar el ciclo de pasos de potencial este análisis es equivalente a una voltamperometría cíclica con una velocidad de barrido de $25mV/300s$ ($0,083mV/s$).

Para analizar la carga almacenada en una voltamperometría cíclica con una velocidad de barrido de $100mV/s$ realizaremos una integración definida de las funciones obtenidas anteriormente, considerando únicamente los primeros $0,25s$ del pulso. De esta manera obtenemos una estimación de la carga almacenada a una velocidad de barrido de $100mV/s$. Dicha estimación permite comparar los resultados obtenidos mediante el ajuste SPECS con la voltamperometría cíclica convencional y apreciar las contribuciones de corriente de doble capa electroquímica y de procesos limitados por difusión en voltamperogramas.

La Fig. 9.3 muestra una comparación entre la energía almacenada por

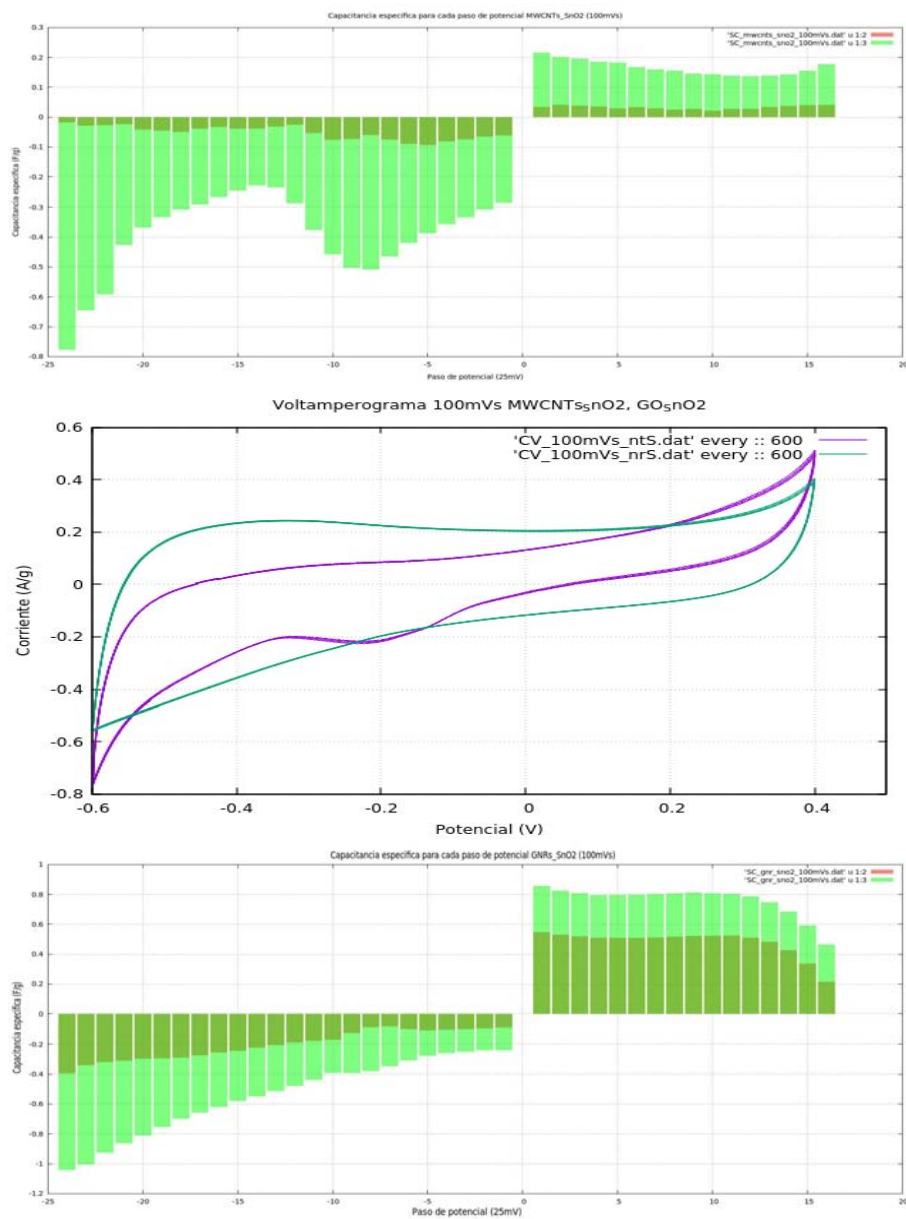


Figura 9.3: Capacitancia específica para cada paso de potencial de 25mV en el electrodo de nanotubos exfoliados y óxido de estaño. La ventana de potencial es [-0.6V, 0.4V].

doble capa y por procesos redox limitados por difusión en los dos materiales estudiados. La parte de arriba muestra la capacitancia específica total y la capacitancia específica de doble capa para cada paso de potencial en el caso

de los nanotubos de carbono con óxido de estaño y la parte de abajo muestra la capacitancia específica total para cada paso de potencial y la capacitancia específica de doble capa para cada paso de potencial en el caso de los nanotubos exfoliados con óxido de estaño. Al centro se muestra la voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Mientras que en el intervalo de tiempo de 300 s del pulso de corriente completo, la energía almacenada en la doble capa es mínima en comparación con la energía total, al tomar una integral definida de los pulsos de corriente correspondiente al voltamperograma con velocidad de barrido de 100 mV/s podemos observar como la parte de la corriente debida a procesos de doble capa es aproximadamente la mitad de la corriente total. Al hacer integraciones definidas con tiempos menores veremos como la parte capacitiva se vuelve más y más importante, al igual que ocurre al aumentar la velocidad de barrido en la voltamperometría cíclica convencional.

Los resultados anteriores estan basados en la consideración de un sistema capacitivo normal, y un sistema pseudocapacitivo redox-difusivo. En ambos casos hemos considerado F/g como la unidad de almacenamiento de energía, a pesar de que la definición de sistema capacitivo involucra una ventana de potencial en la que la capacitancia se mantiene constante. La consideración de un sistema pseudocapacitivo en el cuál las unidades para el almacenamiento de energía son los F/g es una aproximación bastante imprecisa. Estrictamente hablando, debemos considerar que el sistema en el cuál los pulsos de corriente decaen de manera exponencial con el tiempo son los únicos que podemos medir en Faradios por gramo. Una vez que tenemos un comportamiento matemático diferente, ya sea difusivo o cualquier otra función del tiempo, dicho sistema no puede medirse en Faradios, y debe medirse en unidades de mAh/g . En el artículo [11] “Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behaviour of different types of supercapacitors” se describe a detalle como en los últimos años se han sobreestimado las capacitancias de sistemas electroquímicos, debido a que se asume que estos sistemas se comportan de la misma manera que los capacitores electroquímicos de doble capa. Dicha sobreestimación de la energía almacenada es especialmente mayor cuando los sistemas electroquímicos involucran almacenamiento de energía eléctrica debida a procesos faradaicos, ya que su comportamiento es muy diferente al de los capacitores de doble capa electroquímica.

9.2. Separación matemática, almacenamiento de energía en un sistema electroquímico.

Mediante el análisis SPECS hemos logrado distinguir la corriente de carga que decae exponencialmente con el tiempo, de la corriente de carga debida a procesos limitados por difusión, debemos ahora medir ambas contribuciones con las unidades apropiadas.

Tomando en cuenta la integral del pulso completo de corriente (300 s) en la ventana de potencial $[0 : -0,6]V$ tenemos

Compuesto	Doble capa (F/g)	Redox-difusión (mAh/g)
<i>MWCNTs</i> – <i>SnO</i> ₂	1.84	1.961
<i>GNR</i> – <i>SnO</i> ₂	36.02	1.954

Mientras que la energía que proviene de procesos redox-difusivos se mantiene casi constante en ambos materiales, la energía capacitiva aumenta de manera considerable en los nanotubos exfoliados confirmando la hipótesis de trabajo (aumentar el área superficial mejoraría el almacenamiento de doble capa). Dado que ambos materiales cuentan con la misma proporción en peso de óxido de estaño, suponemos que la diferencia principal radica en la presencia considerablemente mayor de grupos funcionales *OH* en los nanotubos exfoliados, que durante la síntesis hidrotermal han sido en su mayoría sustituidos por enlaces con óxido de estaño, lo cuál llevó a una mejor distribución de las moléculas de *SnO*₂ en los nanotubos exfoliados. La formación de una matriz tridimensional del compuesto *SnO*₂-grafeno se describe en el artículo [12]. Esta hipótesis podría confirmarse estudiando ambas estructuras de carbono con diferentes concentraciones de óxido de estaño, ya que la proporción 6:1 es la que consideramos ideal para estructuras núcleo-coraza en compuestos de nanotubos de carbono multipared y óxido de estaño, esta proporción ha demostrado ser muy eficiente en el almacenamiento de energía para ánodos de baterías de ión de litio.

Capítulo 10

Conclusiones y sugerencias para trabajos futuros

Cualquier sistema de almacenamiento de energía puede describirse en términos de capacidad de almacenamiento de energía eléctrica, medida en unidades estándar tales como mAh/g . Las unidades de F o F/g deben utilizarse únicamente cuando el sistema se comporta matemáticamente como un capacitor. La voltamperometría cíclica convencional no es un sistema de referencia suficiente para determinar la naturaleza de un sistema de almacenamiento de energía. Siempre debe considerarse un método que involucre la cantidad carga almacenada por unidad de tiempo.

La espectroscopía electroquímica a pasos de potencial constante permite identificar con precisión la contribución al almacenamiento de doble capa electroquímica, además de identificar contribuciones por reacciones redox limitadas por difusión en procesos que aparentemente (en la voltamperometría cíclica convencional) provienen únicamente de doble capa electroquímica. La precisión en el análisis depende de la cantidad de pasos de potencial para una determinada ventana.

El análisis de picos de corriente debidos a potenciales constantes debe adaptarse al caso de estudio. En el caso de análisis del almacenamiento de energía de doble capa electroquímica no es necesario que cada paso de potencial se mantenga durante 300s, ya que la carga del capacitor de Helmholtz es un proceso muy rápido, que generalmente concluye en pocos segundos. En este caso se recomienda aumentar el número de pasos de potencial en la ventana con la finalidad de obtener una comparación precisa entre la voltamperometría cíclica y las curvas de carga obtenidas mediante el análisis SPECS.

En el caso de análisis de reacciones en la interfaz electrodo-electrolito y ciclado de los materiales, la parte relevante es justamente la parte difusiva y resistiva de la especie electroactiva, lejos de la corriente de carga de la doble capa. En este caso es necesario que los pasos de potencial tengan una duración de 300s o más. El modelado de la función debe incluir un parámetro en la parte resistiva de la función ajustada para la corriente, dicho parámetro dependerá de la naturaleza de la reacción, la cuál puede incluir únicamente al electrodo en cuestión, o al sistema electrodo-electrolito.

La técnica SPECS aplicada a sistemas de estructuras de carbono 1D, 2D y óxidos metálicos, permitirá identificar qué características de los materiales serán propicias para favorecer una mayor capacitancia, o una mayor capacidad de almacenamiento. Características que son ambas importantes y deseables para diferentes tipos de dispositivos de almacenamiento de energía. Además de diseñar materiales diferentes que favorezcan una máxima densidad energética, esta técnica puede ser adaptada al estudio de la ciclabilidad de los sistemas electroquímicos, y mediante la integración determinada de las funciones SPECS, los resultados pueden compararse directamente con la voltamperometría cíclica convencional y complementar la información que puede obtenerse del sistema electroquímico en cuestión.

Dado que la técnica SPECS permite separar precisamente la componente capacitiva de la corriente generada al cargar o descargar un sistema electroquímico, un enfoque interesante sería modificar la proporción de óxidos metálicos en la estructura de carbón y observar a detalle como se modifica la capacitancia específica de doble capa, ya que debe existir una proporción ideal en la cuál se tenga un máximo en la capacitancia de doble capa y un mínimo en el almacenamiento de energía limitado por procesos de difusión, lo cuál resultaría en un material ideal para aplicaciones en supercapacitores.

De igual manera, la implementación de la técnica SPECS con un modelo matemático añadido que incluya dos tipos de procesos difusivos, (planar y de intercalación ó aleación-intercalación) permitiría modelar y optimizar la estructura de electrodos de óxidos metálicos y nanocarbono para electrodos de baterías de ión de litio.

Es necesario también aprovechar la precisión del método SPECS para medir la capacitancia de sistemas electroquímicos que se encuentran ya en la literatura pero que se han sobreestimado debido al modelado erróneo de las ecuaciones involucradas y al uso de unidades de almacenamiento de energía en capacitores para sistemas difusivos.

Bibliografía

- [1] RSC Adv., 2014, 4, 45862-45884
- [2] Madeleine F. Dupont and Scott W. Donne, Journal of The Electrochemical Society, 162 (7) A1246-A1254 (2015)
- [3] Energy Environ. Sci., 2014, 7, 1564
- [4] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen and Y. Chen, J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 13103–13107
- [5] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu and B. Z. Jang, Nano Lett., 2010, 10, 4863–4868.
- [6] Thierry Brousse, Daniel Bélanger, Jeffrey W. Long. To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, Journal of The Electrochemical Society. 162 (5) A5185-A5189 (2015)
- [7] Kosynkin DV, Higginbotham AL, Sinitskii A, Lomeda JR, Dimiev A, Price BK, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. Nature 2009;458(7240):872–6.
- [8] Stoller MD, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff RS. Graphene-based ultracapacitors. Nano Lett 2008;8:3498–502.
- [9] Brownson DAC, Kampouris DK, Banks CE. An overview of graphene in energy production and storage applications. J. Power Sources 2011;196:4873–85.
- [10] Zeng F, Kuang Y, Liu G, Liu R, Huang Z, Fu C, et al. Supercapacitors based on high-quality graphene scrolls. Nanoscale 2012;4:3997–4001.
- [11] A. Laheäär P. Przygocki, Q. Abbas, F. Béguin. Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors / Electrochemistry Communications 60 (2015) 21–25

- [12] S.P. Lim, N.M. Huang, H.N. Lim. Solvothermal synthesis of SnO_2 /graphene nanocomposites for supercapacitor application. *Ceramics International* 39 (2013) 6647–6655.