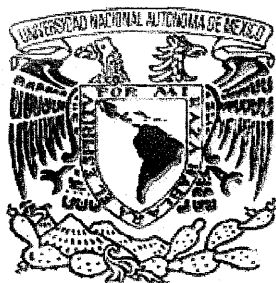


01178



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA**  
División de Estudios de Posgrado

ALM. MARGARITA MIRANDA  
HERNANDEZ

**EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS DE PASTA  
DE CARBÓN COMO ALMACENADORES DE ENERGÍA.  
(CAPACITORES Y SEUDOCAPACITORES ELECTROQUÍMICOS)**

**T E S I S**  
PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRO EN INGENIERÍA (ENERGÍA)**  
P R E S E N T A:  
**I.Q. OMAR MARTÍNEZ ALVAREZ**

**DIRECTOR DE TESIS:**

Dra. Margarita Miranda Hernández.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

---

*Dedicado a*

*Mí esposa Cony*

*mi hijo Christian Yael*

*y*

*al que viene en camino*

*Quienes son la fuente de energía y cariño que me permitió iniciar,  
desarrollar y finalizar este trabajo.*

---

# *DEDICATORIAS*

## **A mi esposa**

Ma. Concepción Arenas Arrocena

El Amor, comprensión y cariño, que me brindas en todo momento, es el que me permite seguir superándome tanto personal como profesionalmente.

## **A mi hijo**

Christian Yael Martínez Arenas

Por que tus sonrisas y alegrías son las que me permiten seguir adelante en los momentos más difíciles.

## **A mi hijo o hija (no lo se)**

Aun y cuando todavía no te conozco, se que tu presencia me alienta a seguir esforzándome para lograr mis metas

## **A mis padres**

Yolando Martínez González y María Alvarez Miranda

Quienes siempre me han apoyado e impulsado a lograr todas mis metas

## **A mis suegros**

J. Isabel Arenas Mendoza y Herminia Arrocena Galván

Por todo el apoyo y cariño que siempre me han demostrado

---

**A mi hermano**

Noe Martínez Alvarez

Por todos los momentos que hemos vivido a lo largo de nuestras vidas.

**A mis cuñados**

Karla, Rosy, Polo, Juan, Galdy, Victor.

Por su amistad y cariño que siempre me demuestran.

---

# *AGRADECIMIENTOS*

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones, las cuales hicieron posible la culminación de este trabajo.

Un agradecimiento muy especial a la *Dra. Margarita Miranda Hernández* por hacerme partícipe de sus conocimientos, por brindarme su amistad y apoyo en todo momento. Espero que en este trabajo vea culminados tantos esfuerzos y discusiones en conjunto.

Al jurado revisor de tesis:

**Dr. Ignacio González Martínez (UAM-I)**

**Dra. Marina E. Rincón González (CIE-UNAM)**

**Dra. Margarita Miranda Hernández (CIE-UNAM)**

**Dra. Laura Galicia Luis (UAM-I)**

**Dr. Arturo Fernández Madrigal (CIE-UNAM)**

Por aceptar formar parte del jurado, por el tiempo invertido en la revisión de esta tesis. Así mismo por sus valiosos comentarios y sugerencias, las cuales permitieron mejorar la calidad de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca-crédito otorgada para realizar mis estudios de maestría.

A la dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) por la beca complementaria otorgada durante mis estudios de maestría.

---

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPPIIT) , por el apoyo económico brindado para la redacción de esta tesis, mediante el proyecto IN113502.

A la Universidad Autónoma de México (UNAM) y al Posgrado en Ingeniería por brindarme la posibilidad de seguir preparándome y avanzando en mi formación profesional.

Al Centro de Investigación en Energía, por permitirme utilizar sus instalaciones e infraestructura.

A todos mis compañeros y amigos del centro de investigación en energía, en especial a todos los integrantes de la generación 2003-1, (muy pero muy especial a) Daniella Pacheco, Sergio Cuevas, Michelle González, Marcos Cuellar y Alejandro Carrasco por brindarme su amistad incondicional.

# Índice



	Página
<b>SIMBOLOGIA</b>	i
<b>RESUMEN</b>	iv
CAPÍTULO 1	
<b>1. Introducción.</b>	1
CAPÍTULO 2	
<b>2. Fundamentos teóricos.</b>	
2.1 Dispositivos de almacenamiento de energía	5
2.2 Principios del almacenamiento de energía en los capacitores	8
2.2.1 Modelo de Helmholtz	10
2.2.2 Modelo de Gouy–Chapman	11
2.2.3 Modelo de Stern	12
2.3 Capacitores electroquímicos	17
2.3.1 Clasificación de capacitores electroquímicos	19
2.3.1.1 Electrolito	19
2.3.1.2 Material de electrodo	20
2.3.1.2.1 Capacitores con óxidos metálicos	20
2.3.1.2.2 Polímeros	20
2.3.1.2.3 Carbón	21
2.4 Materiales de carbón y su aplicación en capacitores electroquímicos	21
2.4.1 Propiedades superficiales y funcionalidades de los materiales de carbón	22
2.4.2 Tratamientos térmicos y químicos en los materiales de carbón para capacitores electroquímicos	25
2.4.3 Requisitos de los materiales de carbón para su uso en capacitores electroquímicos	28

## CAPÍTULO 3

**3. Condiciones experimentales.**

3.1 Características de los materiales utilizados	29
3.2 Elaboración de los electrodos de pasta de carbón (CPE)	30
3.3 Celda electroquímica	31
3.4 Evaluación de la reproducibilidad en la respuesta eléctrica y determinación del área electroactiva en los CPE elaborados	32
3.5 Caracterización de la respuesta capacitiva de los CPE en los diferentes medios electrolíticos	33

## CAPÍTULO 4

**4. Caracterización de la respuesta electroquímica de los CPE en los diferentes medios electrolíticos.**

4.1 Evaluación y reproducibilidad de la respuesta eléctrica de los CPE	35
4.2 Caracterización electroquímica de los electrodos de pasta de carbón con aceite silicón (CB:S) en medio de 1M HClO <sub>4</sub>	38
4.2.1 Determinación de los límites de potencial de trabajo	38
4.2.2 Modificación de los electrodos de pasta	46
4.2.3 Evaluación de la capacitancia de carga-descarga en los CPE elaborados con aceite silicón	53
4.3 Caracterización electroquímica de los diferentes electrodos de pasta de carbón con Nujol y Aceite Silicón en medio de 1M HClO <sub>4</sub> y 1M LiClO <sub>4</sub>	57

## CAPÍTULO 5

**5. Discusión de resultados.**

5.1 Comparación de la respuesta electroquímica de los electrodos de pasta de carbón, elaborados con aceite silicón, en los sistemas 1M HClO <sub>4</sub> y 1M LiClO <sub>4</sub>	66
--	----

---

5.2 Respuesta electroquímica de los electrodos de pasta de carbón, elaborados con diferente aglomerante aceite silicón y Nujol, en el sistema de 1M HClO <sub>4</sub>	71
CAPÍTULO 6	
<b>6. Conclusiones.</b>	80
<b>Trabajo futuro</b>	82
ANEXOS	
<b>Anexo 1</b>	
Determinación del área activa en los electrodos de pasta de carbón	84
<b>Anexo 2</b>	
Determinación de la capacitancia de la doble capa en los electrodos de pasta de carbón	92
<b>Referencias</b>	98
<b>Publicaciones</b>	a

# SIMBOLOGIA

A	Área del electrodo ( $\text{cm}^2$ )
Å	Amstrong
$A_{mT}$	Área asociada a la masa total ( $\text{cm}^2$ )
BET	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
C	Capacitancia específica ( $\text{F}/\text{cm}^2$ ó $\text{F}/\text{g}$ )
CB	Negro de carbón
$C_{dl}$	Capacitancia de la doble capa ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )
$C_G$	Capacitancia de Gouy–Chapman ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )
$C_H$	Capacitancia de Helmholtz ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )
$C_i(d)$	Concentración iónica a una distancia $d$
$C_{\text{material}}$	Capacitancia del material ( $\text{F}/\text{cm}^2$ ó $\text{F}/\text{g}$ )
CB:N	Electrodos de pasta de carbón, 73% en peso de CB y 27% Nujol
CB:S	Electrodos de pasta de carbón 72% en peso de CB y 28% Aceite Silicón
C-SMT	Negro de Carbón Standard
$C_0$	Concentración en el seno de la solución ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ , Molaridad)
$C_\phi$	Capacitancia predominante de la doble capa ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )
$D$	Coefficiente de difusión de la especie electroactiva ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
$d$	Espesor de la doble capa (cm)
DBPA	Adsorción DibutilFtalato
E	Potencial (Volts)
EC	Capacitor electroquímico
ec	Mecanismo de reacción electroquímico-químico
EDLC	Capacitores electroquímicos de doble capa
$E_p$	Potencial de pico (Volts)
$E_{pa}$	Potenciales de pico anódico (Volts)
$E_{pc}$	Potenciales de pico catódico (Volts)
EPC	Electrodos de pasta de carbón
$E_{i=0}$	Potencial de corriente nula (Volts)
$\epsilon_r$	Constante dieléctrica
$E_\lambda$	Potencial de inversión (Volts)

$\epsilon_0^*$	Permitividad en el vacío (F/m)
F	Constante de Faraday (96485 coulomb/mol)
FEM	Fuerza electromotriz
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
I <sub>a</sub>	Corriente anódica (Amper/cm <sup>2</sup> )
I <sub>c</sub>	Corriente catódica (Amper/cm <sup>2</sup> )
I <sub>p</sub>	Corriente de pico (Amper/cm <sup>2</sup> )
I <sub>pa</sub>	Corriente de pico anódico (Amper/cm <sup>2</sup> )
I <sub>pc</sub>	Corriente de pico catódico (Amper/cm <sup>2</sup> )
m <sub>T</sub>	Masa total del electrodo de pasta (g)
m <sub>S</sub>	Masa correspondiente al área electroactiva (g)
N	Nujol
NHE	Electrodo Hidrógeno
<i>n</i>	Número de electrones transferidos
<i>n<sub>i</sub></i>	Carga del ión
<i>n<sub>i</sub>Fφ<sub>d</sub></i>	Energía electrostática
Q, q	Carga (coulombs)
<i>q<sub>G</sub></i>	Carga de Gouy-Chapman (Coulombs)
<i>q<sub>H</sub></i>	Carga de Helmholtz (Coulombs)
<i>q<sub>M</sub></i>	Densidad de carga en el metal
<i>q<sub>S</sub></i>	Densidad de carga en el lado de la solución
R	Constante de los gases (J/mol °K)
S	Aceite silicón
SCE	Electrodo saturado de Calomel (E <sub>i=0</sub> = 0. 2412 V)
T	Temperatura absoluta (°K)
t	Tiempo (segundos)
<i>v</i>	Velocidad de barrido (V/s o mV/s)
ΔE <sub>p</sub>	Diferencia de los potenciales de pico (Volts)
ΔG	Energía libre
Δi	Diferencia entre intensidad de corriente anódica y catódica (Amper/cm <sup>2</sup> )
ΔE	Diferencia de potencial (Volts)
ρ	Densidad específica (g/ml)

---

$\phi_d$	Potencial a una distancia $d$ (Volts)
$\phi_0$	Potencial en la superficie (Volts)
$\phi_B$	Potencial en el seno de la disolución (Volts)
$\phi_M$	Potencial interno en el metal (Volts)
$\phi_H$	Potencial interno en plano de Helmholtz (Volts)
$\mu$	Potencial químico

---

---

# RESUMEN

En años recientes se ha dedicado una gran atención a la investigación y desarrollo de capacitores electroquímicos, para enfrentar las necesidades de almacenamiento de energía. A pesar de los avances hasta ahora logrados, aún persisten muchas problemáticas tales como la estabilidad química del material, el medio electrolítico adecuado, composición óptima del material de electrodo, la viabilidad económica de los materiales de electrodo y los dispositivos. En general no existen estudios sistemáticos que permitan asociar las propiedades fisicoquímicas de los materiales de electrodo con la capacidad de almacenamiento.

Con la finalidad de contribuir al estudio y desarrollo de materiales para uso en capacitores electroquímicos, en este trabajo se presenta un estudio sistemático de caracterización y evaluación de la capacidad de almacenamiento de carga en Electroodos de Pasta elaborados con Negro de Carbón (CB). Se propone el negro de carbón en polvo como una alternativa más económica con respecto a otros materiales utilizados para estos fines. Por otra parte los electrodos de pasta son económicos y de fácil elaboración (simple mezcla del material de carbón en polvo con un agente aglomerante), además la pasta es moldeable y se puede adaptar a cualquier tipo de colector de corriente. Se pretende establecer una metodología que permita evaluar y describir los diferentes eventos asociados a la acumulación de carga. Se evalúa el área electroactiva de los electrodos de pasta, la capacitancia de la doble capa y la capacitancia total de los diferentes electrodos estudiados, utilizando las técnicas de voltamperometría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría. El estudio está enfocado a la caracterización electroquímica del material de electrodo (modificado electroquímicamente y sin modificar), mediante una celda típica de tres electrodos se estudia la influencia tanto del agente aglomerante (Aceite silicón o Nujol) como del medio electrolítico (1M HClO<sub>4</sub>, 1M LiClO<sub>4</sub>).

Los resultados muestran que el área electroactiva, la capacitancia de la doble capa y el almacenamiento de carga, se favorecen con la modificación de la superficie del electrodo. El proceso de acumulación de carga se lleva a cabo a través de dos

contribuciones: Capacitiva (acumulación de carga electrostática) y pseudocapacitiva (etapa de transferencia de carga), en la cual participan especies electroactivas producto del tratamiento electroquímico. Se muestra una fuerte interacción del aceite silicón y una dependencia del medio electrolítico en la respuesta capacitiva. Comparando los resultados de capacidad de carga con los reportados en la literatura, para materiales de carbón, los electrodos de pasta de carbón (CPE por sus siglas en inglés) se pueden considerar como un material viable para su aplicación en dispositivos de almacenamiento de carga.

A continuación se describe el desarrollo del presente trabajo escrito, el cual se divide en seis capítulos:

### **1. Introducción:**

Muestra un panorama general sobre la problemática, propuesta y estrategia experimental, finalmente se presentan los objetivos y metas del trabajo.

### **2. Fundamentos teóricos:**

Se describen brevemente, los conceptos básicos de los fenómenos de doble capa en los que se apoyan los principios fundamentales del proceso de acumulación de carga en los dispositivos de almacenamiento de energía, de tal modo se dedica un apartado especial donde se describen brevemente los diferentes modelos de la doble capa. Se definen y describen los capacitores, su clasificación, electrolitos y materiales más utilizados. Finalmente debido a que los materiales de carbón son una buena alternativa económica para su aplicación en estos dispositivos, también se presenta una descripción de los materiales de carbón más utilizados en capacitores electroquímicos (propiedades y características fisicoquímicas).

### **3. Condiciones experimentales:**

Se describen las características y propiedades de los materiales utilizados (CB y agentes aglomerantes), también se presenta la metodología empleada en la elaboración



de los electrodos de pasta de carbón (CPE), así como el arreglo de la celda electroquímica en donde se llevo a cabo la evaluación y caracterización de los diferentes CPE elaborados, mencionando las técnicas electroquímicas utilizadas en cada determinación.

#### **4. Caracterización de la respuesta electroquímica de los CPE en diferentes medios electrolíticos:**

Este capítulo está dedicado a describir el comportamiento de los electrodos de pasta. Se presentan las respuestas obtenidas de los diferentes CPE evaluados en el sistema de referencia  $10^{-2}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ , 1 M KCl, para caracterizar su respuesta eléctrica y la reproducibilidad en la elaboración de la pasta. Se describen las diferentes respuestas obtenidas al evaluar los CPE, modificados y sin modificar en los diferentes medios (1M  $\text{HClO}_4$  y 1M  $\text{LiClO}_4$ ).

#### **5. Discusión de Resultados:**

La discusión se enfoca principalmente en realizar una comparación de las diferentes respuestas electroquímicas obtenidas en cada uno de los sistemas electrolíticos, para cada tipo de electrodo estudiado. También se comparan los resultados obtenidos con los reportados en la literatura, para materiales de carbón, con la finalidad de calificar y demostrar si los CPE pueden ser considerados como material de electrodo en dispositivos de almacenamiento de energía.

#### **6. Conclusiones:**

##### **Anexo 1:**

Se describe la metodología utilizada en la evaluación sistemática y detallada del área electroactiva, evaluada en los diferentes CPE modificados y sin modificar en el sistema de referencia  $10^{-2}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ , 1 M KCl.

**Anexo 2:**

Se describe la metodología utilizada en la evaluación de la capacitancia de la doble capa, de los CPE modificados y sin modificar, en los diferentes medios electrolíticos.

# CAPÍTULO 1

# 1. Introducción.

El acelerado desarrollo tecnológico de la electrónica, la computación, las telecomunicaciones, la automotriz entre otras, han provocado nuevas necesidades y nuevos retos asociados con el almacenamiento de energía. La creación de dispositivos que hacen más cómoda la vida moderna, sistemas cada vez más miniaturizados que realizan funciones específicas, requieren disponibilidad de energía en lapsos cada vez más cortos de tiempo, tanto en el encendido como en el tiempo de operación. De tal manera que los dispositivos de almacenamiento de energía, no solo muestran una necesidad sino que además representan un verdadero reto tecnológico para suplir demandas como: potencia específica  $> 10 \text{ kW/kg}$ , durabilidad (ciclos de carga-descarga mayores de  $10^6$ ), estabilidad química, diseños simples y económicos. Esta problemática ha provocado que en años recientes se haya dedicado una gran atención a la investigación y desarrollo de Capacitores y pseudocapacitores Electroquímicos [1,2].

En los estudios sobre capacitores y pseudocapacitores electroquímicos se considera de manera importante y fundamental la proporcionalidad de la capacitancia con el área superficial, de tal modo que los reportes están dirigidos principalmente al diseño de nuevos materiales con propiedades físicas y químicas excepcionales tales como grandes áreas superficiales, tamaños de partícula micro y nanoestructurada, alta micro y mesoporosidad y poca reactividad química del material. Algunos materiales que cumplen con algunos de estos requerimientos son los polímeros conductores, hidruros y óxidos metálicos [3-5]. Estos materiales se han evaluado en sistemas electrolíticos tanto acuosos como orgánicos, donde se destaca la problemática de alta resistividad que ofrecen los electrolíticos orgánicos. En el caso de los medios acuosos, el proceso de electrólisis del agua limita la ventana de potencial de trabajo y la estabilidad del material se compromete frente a los cambios interfaciales de pH principalmente [6,7].

Con respecto a la estabilidad del material de electrodo en medios acuosos, en los últimos cinco años se ha reportado el uso de diversos materiales de carbón para fines de almacenamiento de energía, aprovechando su alta área superficial y mesoporosidad. Estudios teóricos han sugerido principalmente a los materiales de fibras y Fullerenos ( $C_{60}$  y nanotubos) como fuertes candidatos [8,9], sin embargo su elevado costo de

fabricación los vuelven poco recomendables para su empleo como material de electrodo. Los trabajos reportados relacionados con materiales de carbón utilizados como almacenadores de carga, destacan la problemática aún existente de lograr asociar la cantidad de carga almacenada con las áreas superficiales, así como una escasa o nula descripción de los efectos que tienen los procesos y etapas de transferencia de carga y reacciones, que se presentan de manera simultánea a la acumulación de carga. También poco se dice del costo y el trabajo tedioso que representa la elaboración de los materiales de electrodo.

En lo que respecta a la forma del dispositivo del electrodo de carbón mismo, se reporta principalmente la utilización de pastillas y películas delgadas, donde en ningún caso se asocia el beneficio que se tiene con este tipo de configuración del electrodo, no se discute la influencia del grado de dispersión que presenta el material con la capacitancia ( $\text{Faradios/m}^2$ ) tan elevada que se reporta en estos dispositivos, donde la capacitancia se evalúa considerando el valor del área BET, parámetro obtenido en condiciones muy diferentes a las utilizadas para la evaluación de la carga-descarga de estos materiales. En general, en la literatura no se reportan estudios sistemáticos que permitan asociar y evaluar de manera precisa la capacitancia con las propiedades fisicoquímicas de los materiales de carbón.

Considerando lo descrito anteriormente, en este trabajo se pretende desarrollar Compositos de Pasta de Negro de Carbón como material de electrodo, para su uso en dispositivos acumuladores de carga: Capacitores o pseudocapacitores electroquímicos. Se proponen polvos de Negro de Carbón por dos razones principales: a) como una alternativa económica en la preparación de capacitores electroquímicos, materia prima barata, b) debido a la variedad de métodos de síntesis, este material se puede adquirir comercialmente con diferentes características fisicoquímicas (grandes áreas superficiales, tamaños de partícula micro y nanoestructurada). Por otra parte la importancia de proponer Electroodos de Pasta de Carbón (CPE) se debe a la fácil renovación de su superficie, estos materiales de electrodo son de fabricación sencilla, mezclando íntimamente, a temperatura ambiente, material de carbón en polvo con un agente aglomerante hidrofóbico. Otra de las ventajas que ofrecen los CPE es su manejabilidad lo que permite que la pasta se aplique sobre cualquier diseño del colector de corriente (placas, mallas, alambres). A pesar de las ventajas que ofrecen los

electrodos de pasta no han sido utilizados para el almacenamiento de carga, hecho que vuelve novedosa esta propuesta.

Se contempla el uso de diferentes agentes aglomerantes para elaborar los electrodos de pasta (Aceite silicón, Nujol) y evaluar diferentes condiciones de superficie, específicamente la dispersión del material de carbón en función del agente aglomerante

Dado que el negro de carbón no es muy utilizado como material de electrodo, es importante evaluar su estabilidad y la respuesta eléctrica para asegurar y garantizar una adecuada respuesta electroquímica como electrodo de trabajo, esto se realiza mediante un sistema de referencia, de respuesta electroquímica conocida  $10^{-2}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , 1 M KCl.

El estudio de caracterización de acumulación de carga se realizará en diferentes medios electrolíticos (1M  $\text{HClO}_4$ , 1M  $\text{LiClO}_4$ ), con un dispositivo de tres electrodos donde se caracterizarán y evaluarán los CPE como electrodos de trabajo, con la finalidad de a) determinar el intervalo de potencial y su comportamiento de corriente capacitiva, b) Para incrementar los valores de capacitancia en estos materiales, se promueve la modificación de la superficie mediante drásticos tratamientos térmicos, químicos o electroquímicos, esto es aprovechar los efectos pseudocapacitivos, los cuales dependen de la funcionalidad superficial del carbón [10], en este aspecto poco se ha reportado acerca de la estabilidad de esta modificación en la respuesta capacitiva. En este trabajo se realiza una leve modificación electroquímica, a fin de evaluar la influencia de la modificación de la superficie en la capacidad de carga, además del posible comportamiento, así como la evaluación de la estabilidad de la respuesta mediante ciclos de carga-descarga, d) Evaluar el área electroactiva real del electrodo.

**Los objetivos que se pretenden en este trabajo son:**

1. Proponer una metodología electroquímica, que permita evaluar de manera sistemática el comportamiento capacitivo de electrodos de pasta, elaborados con matriz base de negro de carbón, considerando la composición y tipo de agente aglomerante, así como la composición de medio electrolítico.
2. Asociar las propiedades fisicoquímicas de estos materiales con la respuesta eléctrica y electroquímica, para obtener criterios que ayuden a diseñar nuevos materiales de electrodo, así como dispositivos adecuados para un eficiente almacenamiento de carga.
3. Obtener conocimiento científico y tecnológico acerca del comportamiento capacitivo de los electrodos de pasta de carbón (CPE) utilizados para el almacenamiento de carga.

**Las metas que se pretenden alcanzar en esta tesis son:**

1. Desarrollar una metodología electroquímica, que nos ayude a optimizar la preparación de electrodos en función de la relación material de carbón y agente aglomerante.
2. Caracterizar la respuesta electroquímica de los electrodos elaborados, en diferentes medios (ácidos y neutros), mediante diferentes técnicas electroquímicas, con la finalidad de evaluar su respuesta capacitiva de acumulación de carga.
3. Describir y cuantificar la cantidad de carga y capacitancia almacenada en estos electrodos, mediante ciclos de carga-descarga en condiciones galvanostáticas.

## CAPÍTULO 2

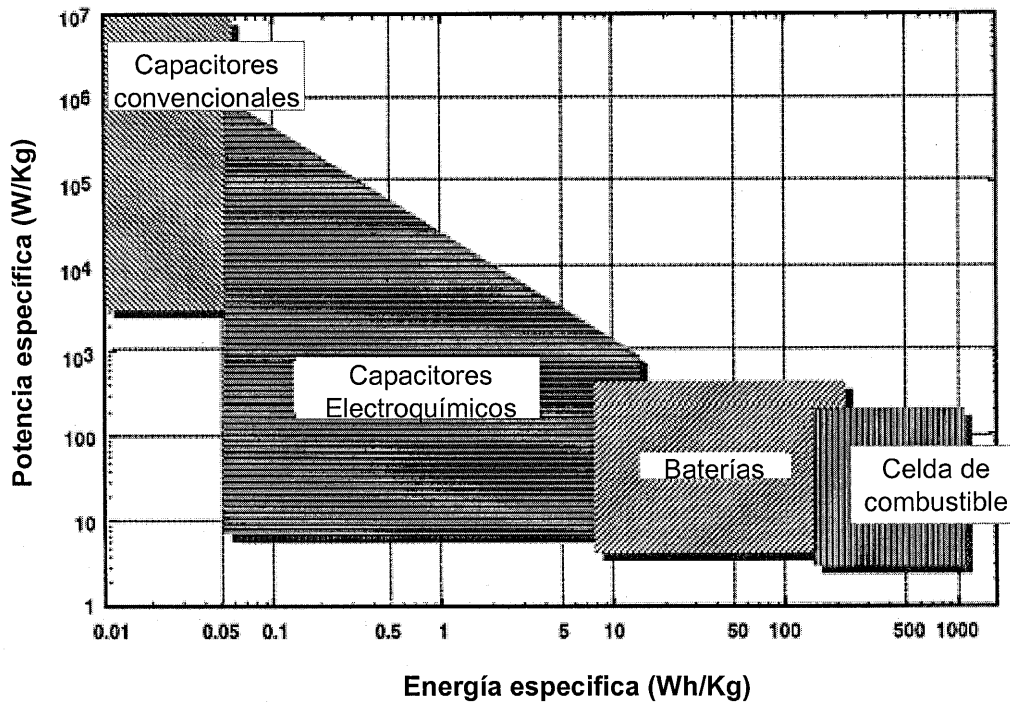


## 2. Fundamentos teóricos.

Gran parte del inmenso avance tecnológico que se ha producido en este siglo encuentra su base en el desarrollo de nuevos materiales capaces de realizar determinadas funciones de un modo más eficaz. El proceso de investigación y desarrollo de estos materiales condiciona la posibilidad de hacer reales las expectativas creadas por los progresos del conocimiento científico teórico. Un ejemplo bastante evidente, es la investigación llevada a cabo sobre materiales almacenadores de energía, dicho almacenamiento se lleva a cabo en diferentes dispositivos (baterías, capacitores y pseudocapacitores electroquímicos) por lo que este capítulo tiene la finalidad de mostrar los principios básicos de los capacitores y principales materiales utilizados.

### 2.1 Dispositivos de almacenamiento de energía.

Los capacitores electroquímicos han sido conocidos desde hace muchos años, la primera patente fue en el año de 1957 donde un capacitor basado en una gran superficie de carbón fue descrito por Becker [11]. Más tarde, en 1969 el primer intento por comercializar tales dispositivos fue emprendido por SOHIO [12]. Sin embargo solo en los 90's los capacitores electroquímicos se hicieron famosos en el contexto de vehículos eléctricos híbridos, sus aplicaciones están principalmente enfocadas a reemplazar las baterías primarias en los vehículos eléctricos. En la figura 2.1 se muestra la acumulación de energía y dispositivos de conversión presentados en términos de energía y potencia específica. También se observa que los capacitores electroquímicos EC (por sus siglas en inglés) ocupan el vacío de energía y potencia generado entre las baterías y los capacitores convencionales el cual representa varios órdenes de magnitud.



*Figura 2.1 Dispositivos de conversión y almacenamiento de energía a temperatura ambiente*

Debido a que existen diferencias entre las características de las baterías y los capacitores electroquímicos a continuación se describe una breve comparación entre sus propiedades de almacenamiento de energía.

El almacenamiento de energía en una celda galvánica o una batería, es la energía libre ( $-\Delta G$ ) que corresponde a la carga  $Q$  asociada con los cambios químicos redox que pueden ocurrir en la descarga de la batería, multiplicado por la diferencia de potencial,  $\Delta E$ , entre los electrodos de la celda,  $\Delta G = -Q\Delta E$ . Los procesos de carga-descarga involucran reacciones químicas en la celda asociadas con el paso de cierto número de electrones o faradios por mol de reactivo. Por otra parte, los capacitores electroquímicos almacenan la energía eléctrica en la doble capa electroquímica (Capa de Helmholtz) formada por la interfase sólido-electrolito. Cargas iónicas positivas y negativas son acumuladas en el electrolito y compensadas por la carga electrónica en la superficie del electrodo.

De manera general el comportamiento y las propiedades de capacitores electroquímicos y baterías son presentados en la tabla 2.1, se muestran las ventajas y desventajas de los capacitores electroquímicos en el almacenamiento de energía eléctrica. La tabla 2.2 muestra una comparación de las propiedades de los dos sistemas.

**Tabla 2.1 Ventajas y desventajas del almacenamiento de energía en capacitores electroquímicos**

### **Ventajas**

- Grandes ciclos de vida > 100,000 ciclos; algunos sistemas arriba de  $10^6$
- Buena densidad de poder (bajo ciertas condiciones, limitado por IR)
- Principios y modos simples de construcción
- Materiales baratos
- Pueden ser combinados con baterías recargables para aplicaciones híbridas (vehículos eléctricos)

### **Desventajas**

- Limitada densidad de energía
- Bajo volumen de densidad de energía
- Bajos potenciales de trabajo (comparados con capacitores convencionales)
- Intervalo de potencial: Acuoso 0 -1.4 V; no acuoso 4.5 V, en la práctica 3.5 V
- Requiere de varios EC para operar a alta potencia (vehículos eléctricos)

**Tabla 2.2 Comparación de características eléctricas de baterías y capacitores electroquímicos**

<b>Batería</b>	<b>Capacitor electroquímico</b>
1. Tiene un simple valor de energía libre en sus componentes	Tiene variación de energía libre con el grado de conversión de materiales
2. Su FEM es constante en la carga y descarga	El potencial es termodinámicamente relacionado con el estado de carga por el factor "log [X/1-X]"
3. Comportamiento no capacitivo	Comportamiento capacitivo
4. comportamiento irreversible	Alto grado de reversibilidad
5. La descarga a corriente constante surge en un potencial más o menos constante	la descarga en la corriente constante da una disminución lineal de potencial con el tiempo

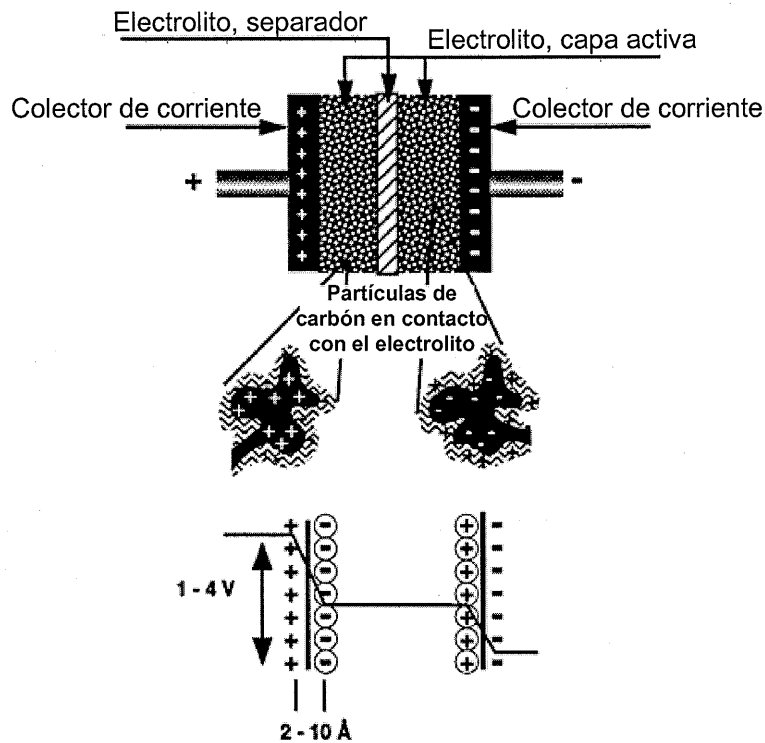
## 2.2 Principios del almacenamiento de energía en los capacitores

Uno de los parámetros importantes en el almacenamiento de energía es el espesor de la doble capa, el cual depende de la concentración del electrolito y del tamaño de los iones, la doble capa es del orden de 5–10 Å para electrolitos concentrados. La capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ ) es de 10–20  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  para un electrodo en una solución concentrada y puede ser estimada de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0^* \epsilon_r}{d} \quad (2.1)$$

Donde  $C$  es la capacitancia,  $A$  representa el área del electrodo,  $\epsilon_0^*$  es la permitividad en el vacío,  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica,  $d$  es el espesor de la doble capa

Para obtener una gran capacitancia, la superficie del electrodo es adicionalmente incrementada usando electrodos porosos con una gran superficie internamente efectiva. La figura 2.2 muestra un diagrama esquemático de un capacitor electroquímico de doble capa, el cual consiste de una simple celda con un material de electrodo de gran área superficial el cual está cargado con electrolito. Los electrodos son separados por un material poroso que contiene el mismo electrolito como material activo. La caída de potencial a través de la celda también es mostrada en la figura 2.2.



*Figura 2.2 Principio de un capacitor de doble capa y la caída de potencial en la interfase electrodo/electrolito*

La capacitancia de un solo electrodo puede ser estimada asumiendo una gran área superficial del carbón  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  y una capacitancia de la doble capa de  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , lo cual permite tener una capacitancia específica de  $100 \text{ F}/\text{g}$  para un electrodo.

En los párrafos anteriores se mencionó que en un capacitor el almacenamiento de carga se lleva a cabo en la interfase formada por el material de electrodo y electrolito. Para comprender, de manera más clara, los principios de operación de los capacitores de doble capa y los valores de capacitancia atribuidos por  $\text{cm}^2$  o por  $\text{cm}^3$  por material, es necesario un mayor entendimiento de sus propiedades y estructuras, mediante su representación matemática y la relación con la naturaleza del electrolito. A continuación se presenta una descripción de los modelos de doble capa, conforme fueron propuestos en la literatura, así como el orden de su progresivo acercamiento hacia una correcta descripción de la estructura de la interfase.

### 2.2.1 Modelo de Helmholtz

El primero en intentar explicar la naturaleza capacitiva de la interfase fue Von Helmholtz [13], a mediados del siglo XIX. En su modelo, la interfase es vista como un capacitor de placas paralelas, con una capa de iones del lado de la solución y un exceso de carga correspondiente a la superficie del metal. Se debe hacer notar que la electro neutralidad debe ser mantenida en todas las fases, por ejemplo en la interfase. Aquí puede haber un exceso de densidad de carga en el metal, el cual es denotado como  $q_M$ , y un exceso de densidad de carga en el lado de la solución, denotado como  $q_S$ . Por lo que la interfase en si debe ser eléctricamente neutra.

$$q_M + q_S = 0 \quad (2.2)$$

La capacitancia de un capacitor de placas paralelas en el modelo de Helmholtz, por unidad de área, está dado por:

$$C_H = \left( \frac{\epsilon_r}{4\pi d} \right) \quad (2.3)$$

Donde  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica,  $d$  es la distancia entre las placas, la cual debe ser igual al radio de los cationes del electrolito, según este modelo. El valor numérico obtenido de la ecuación (2.3), utilizando la constante dieléctrica del agua  $\epsilon_r = 78$  y un valor típico de  $2 \times 10^{-8}$  cm para  $d$ , el valor es  $0.34 \text{ mF/cm}^2$ , más de 20 veces el valor observado experimentalmente de  $16 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$ . Considerando la ecuación (2.3) no se puede explicar su dependencia con el potencial y no tiene implícita la concentración, por lo que ésta es una de las limitantes del modelo.

Debido a esto, surge la necesidad de nuevos modelos que puedan precisar el valor obtenido experimentalmente, uno de ellos es:

### 2.2.2 Modelo de Gouy-Chapman

Una forma diferente de interpretar el comportamiento de la doble capa fue descrito por Gouy-Chapman en 1913 [14]. Lo fundamental del modelo de la doble capa difusa, es que un exceso de carga  $q_M$  en el lado del metal, debe crear un exceso igual de iones cargados de signo contrario  $q_S$  en el lado de la solución. Estos iones son atraídos electrostáticamente a la superficie del metal, pero son también sujetos al movimiento térmico, el cual actúa para igualar la concentración a través de la solución. El equilibrio entre estas dos tendencias opuestas es expresado por la ecuación de Boltzman.

$$C_i(d) = C_i^0 \exp(-n_i F \phi_d / RT) \quad (2.4)$$

Donde  $\phi_d$  representa el potencial a una distancia  $d$  de la superficie del metal,  $n_i$  es la carga del ión, la concentración de cualquier especie iónica a una distancia  $d$  de la superficie es  $C_i(d)$ , la cual se determina por la relación entre la energía electrostática ( $n_i F \phi_d$ ) y la energía térmica  $RT$ , donde  $R$  es la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta.

Esta teoría nos permite calcular el exceso de la densidad de carga en la superficie y la capacitancia de la doble capa con muy buenos principios electrostáticos y termodinámicos mediante la ecuación (2.5).

$$C_{dl} = \left( \frac{\partial q_M}{\partial \phi_0} \right)_\mu = |n| F \left[ \frac{\epsilon}{2\pi RT} C^0 \right]^{1/2} \cosh \left[ \frac{|n| F \phi_0}{2RT} \right] \quad (2.5)$$

$\mu$  representa el potencial químico,  $\phi_0$  es el potencial en la superficie, los otros parámetros ya fueron definidos. A pesar que este modelo si considera la concentración del electrolito, sería más exacto declarar que es válido sólo en soluciones diluidas y en una gama limitada de potencial, cerca del potencial de carga cero. Ya que para potenciales mayores y en disoluciones concentradas, el modelo de Gouy-Chapman no guarda relación alguna con la realidad. No sólo es incorrecta la forma prevista para las curvas de capacidad-potencial, si no que además se presenta la cuestión de la

dependencia con la concentración. La teoría de Gouy–Chapman predice que la capacidad depende de la concentración en una extensión que no es la observada. Para concentraciones elevadas (1N) la capacidad prevista es casi diez veces mayor que el valor observado, como lo muestra la tabla 2.3.

**Tabla 2.3 Capacidad diferencial de una interfase Hg –NaF para el potencial correspondiente a la carga cero [15]**

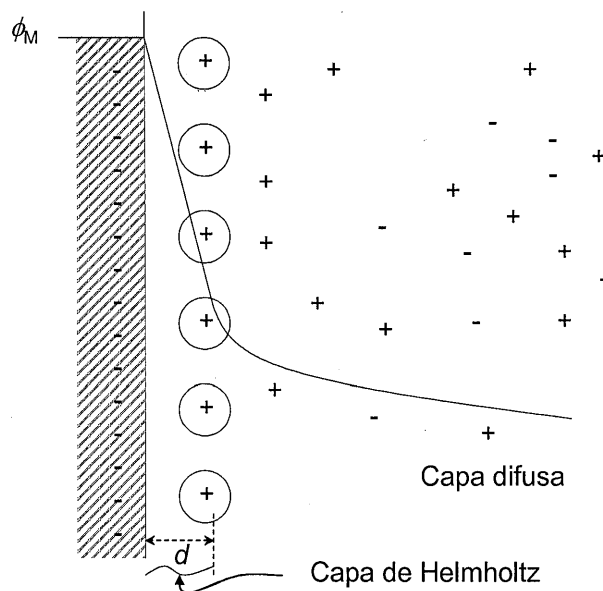
Concentración	Capacidad diferencial, $\mu\text{F} / \text{cm}^2$	
	Experimental	Calculada a partir de la ecuación 2.5
0.001 N	6.0	7.2
0.01 N	13.1	22.8
0.1 N	20.7	72.2
1.0 N	25.7	228.0

El modelo parece estar en franca discordancia con los hechos. Si se le considera como un intento para representar todos los aspectos esenciales de una interfase electrificada, la teoría de Gouy–Chapman podría calificarse, de no muy buena. Sin embargo, como veremos mas adelante, constituye una contribución importante para lograr una descripción más fiel de la doble capa.

### 2.2.3 Modelo de Stern

La versión más sencilla de la teoría de Stern, propuesta en 1924 [16], consiste en proponer que los iones no son cargas puntiformes en la teoría de la doble capa. Esto se considera exactamente de la misma forma que en la teoría de las interacciones ion-ion (Fig. 2.3); los centros de los iones no pueden acercarse a un electrodo a una distancia menor que cierta distancia crítica  $d$  del electrodo. Esto equivale a aplicar la teoría de Gouy–Chapman para iones de tamaño finito, no a cargas puntiformes, en otras palabras, el tratamiento de Gouy–Chapman empieza no con puntos sobre el electrodo, si no con una capa a cierta distancia  $d$  del electrodo.





**Figura 2.3** Modelo de Stern para iones de tamaño finito con distribución térmica, combinando los modelos de Helmholtz y Gouy

La distribución de cargas, desde el punto de vista de Stern, es que en todas las condiciones considera la interfase, en conjunto como eléctricamente neutra; la densidad de carga neta  $q_M$ , sobre el electrodo debe ser de la misma magnitud, pero de signo opuesto a la densidad de carga neta  $q_S$ , en el lado de la disolución, es decir  $-q_M = q_S$ . Pero de acuerdo a la teoría de Stern, la carga  $q_S$  está parcialmente adherida al electrodo (la carga de Helmholtz  $q_H$ ) y el resto  $q_G$ , está extendida de forma difusa en la disolución (del tipo de Gouy-Chapman) o sea:

$$q_S = q_H + q_G \quad (2.6)$$

Existen por tanto, dos regiones de separación de cargas. La primera región abarca desde el electrodo hasta el plano de Helmholtz (que viene definido por el lugar geométrico de los iones adheridos); la segunda región abarca desde el plano de cargas fijas hasta el centro de la disolución, en donde la densidad neta de carga es cero. Sin embargo, cuando se separan las cargas se producen saltos de potencial. En consecuencia, el modelo de Stern implica dos saltos de potencial es decir,

$$\phi_M - \phi_B = (\phi_M - \phi_H) + (\phi_H - \phi_B) \quad (2.7)$$

En donde,  $\phi_M$  y  $\phi_H$  son los potenciales internos en el metal y en el plano de Helmholtz y  $\phi_B$  es el potencial en el seno de la disolución.

La propuesta de Stern, que resume los modelos de Helmholtz y Gouy–Chapman, implica una síntesis de las reacciones potencial-distancia características de estos dos modelos, debe recordarse que el modelo de Helmholtz se comporta como una variación lineal de potencial con la distancia; mientras que el modelo de Gouy conduce a una caída de potencial aproximadamente exponencial. De esta forma la figura 2.3 muestra la representación que el modelo de Stern da de la variación del potencial a través de una interfase; la cual consta de dos partes, de una región lineal, que corresponde a los iones adheridos al electrodo y de una región exponencial, en la cual los iones se encuentran sometidos a la influencia continua de las fuerzas eléctricas ordenadoras y de las fuerzas térmicas que tienden a producir desorden.

Del concepto de la existencia de dos caídas de potencial en una interfase se deduce un interesante resultado:

$$\frac{\partial(\phi_M - \phi_B)}{\partial q_M} = \frac{\partial(\phi_M - \phi_H)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\phi_H - \phi_B)}{\partial q_M} \quad (2.8)$$

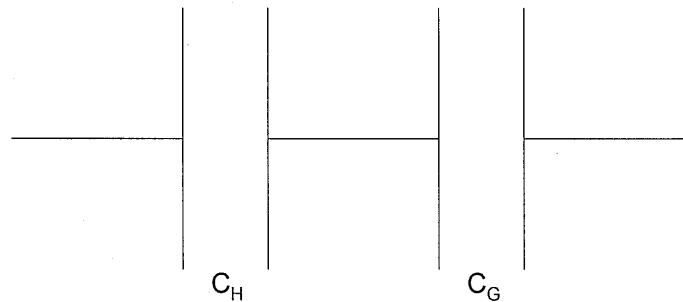
En el denominador del último término es posible reemplazar  $\partial q_M$  por  $\partial q_d$ , ya que la carga total sobre el electrodo es igual a la carga difusa total ( $q_d$ ), es decir,

$$\frac{\partial(\phi_M - \phi_B)}{\partial q_M} = \frac{\partial(\phi_M - \phi_H)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\phi_H - \phi_B)}{\partial q_d} \quad (2.9)$$

Examinando todos los términos de esta ecuación, cada uno de ellos es la inversa de una capacidad diferencial (cambio pequeño de la carga/cambio pequeño de la diferencia de potencial). Por tanto, la ecuación (2.9) se puede escribir también en la forma.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (2.10)$$

Siendo  $C$  la capacidad total de la interfase;  $C_H$  es la capacidad de Helmholtz, o sea, la capacidad para almacenar carga de la región comprendida entre el metal y el plano de Helmholtz y  $C_G$ , la capacidad de Gouy–Chapman, o sea, la capacidad de la carga difusa. Este resultado es formalmente idéntico a la expresión que da la capacidad total de dos capacitores en serie (Fig. 2.4). La conclusión a que se llega es, que una interfase electrizada tiene una capacidad diferencial total, que viene dada por las capacidades de Helmholtz y Gouy en serie.



$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G}$$

**Figura 2.4** Capacidad diferencial total  $C$ , de una interfase electrizada

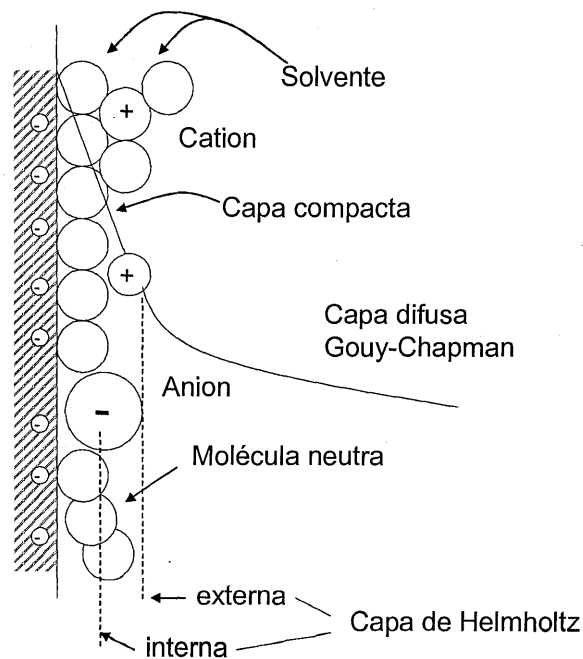
Una consecuencia de la forma recíproca de los términos de la ecuación (2.10), es que la  $C_{dl}$  será determinada por el más pequeño de los dos componentes  $C_H$  y  $C_G$ , que son de gran importancia en la determinación de las propiedades de la doble capa y su capacitancia, como una función del potencial del electrodo y la concentración iónica de la solución.

La teoría de la doble capa del modelo de Stern fue utilizada debido a que tenía buenas bases para la interpretación de los fenómenos en la interfase del electrodo, incluyendo efectos en la doble capa y en la cinética del electrodo [17], hasta que se

realizó el trabajo detallado de Grahame en 1940 sobre la capacitancia de la doble capa de un electrodo de mercurio en un electrolito acuoso [18].

El trabajo de Grahame enfatizó la gran importancia del comportamiento de la capacitancia específica de la doble capa, la naturaleza de los cationes y aniones del electrolito, particularmente el tamaño, y las propiedades del par de electrones donador de los aniones en el electrolito

Esto le permitió a Grahame hacer una importante distinción entre una capa de Helmholtz interna y externa en la interfase, la cual corresponde a las diferentes distancias que existen entre aniones y cationes en la superficie del electrodo. El modelo de Grahame (Fig. 2.5) consiste en tres marcadas regiones: la capa interna de Helmholtz, la capa externa de Helmholtz, y una región difusiva de la distribución del ión. En una polarización extrema (densidad de carga positiva o negativa) una región de la capa de Helmholtz domina, con una población de aniones o cationes, correspondiente a tal polarización.



**Figura 2.5** Representación general de la estructura de doble capa mostrando diferentes regiones de adsorción de cationes hidratados o aniones menos hidratados (modelo de Grahame)

La capacitancia de la doble capa en la interfase del electrodo, ha sido entendida bajo los términos en los cuales la separación de carga se lleva a cabo entre la superficie del metal del electrodo y los iones solvatados en la solución, cerca de la interfase del metal; en particular en relación con el concepto de Grahame de una interfase de metal “idealmente polarizable” [18].

Este concepto de electrodo idealmente polarizable fue introducido por el trabajo de Bowden y Ridcal [19], basado en la observación del cambio de potencial en un electrodo de mercurio en función del tiempo a una corriente de carga constante (carga galvanostática). Esto fue descrito de manera más clara y definitiva en el trabajo de Grahame [18]: un electrodo idealmente polarizable es aquél en donde los cambios de potencial debido al flujo de carga del electrodo causa sólo cambios de densidad de carga en el metal y conjuntamente de densidad de iones sobre el lado de solución en la interfase del electrodo, obteniendo como resultado la carga de la doble capa. El aspecto esencial de un electrodo idealmente polarizable es que con cambios de potencial, el flujo de carga del circuito externo sobre la solución, sólo carga la doble capa ( $\pm$ ), sin cargas que pasen a través de la interfase de la doble capa por alguna reacción faradaica.

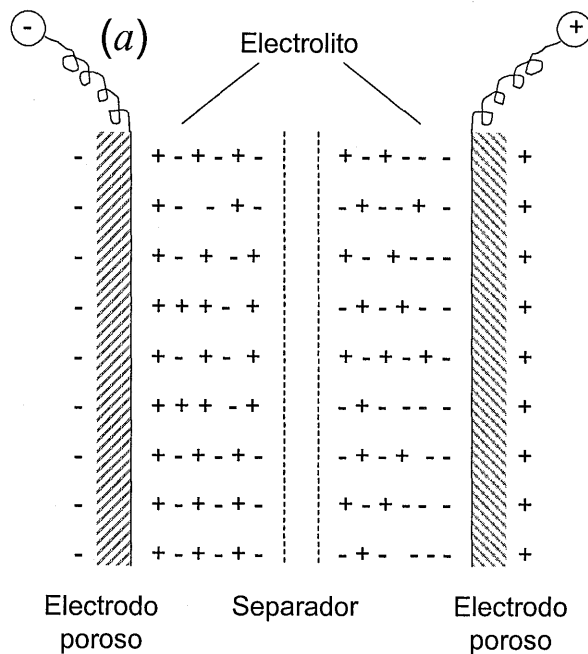
### 2.3 Capacitores electroquímicos

De acuerdo a los mecanismos de almacenamiento de energía, los capacitores electroquímicos están basados principalmente en dos tipos de comportamiento capacitivo: (1) uno asociado con la llamada doble capa en la interfase del electrodo y (2) asociado con la pseudocapacitancia, que es desarrollada en ciertos tipos de procesos en el electrodo; donde la carga ( $q$ ) es función del potencial ( $E$ ), así que de una derivada  $dq/dE$  surge lo que es eléctricamente equivalente a una capacitancia. Esta es comúnmente llamada una “seudocapacitancia” y también es experimentalmente medible como una capacitancia.

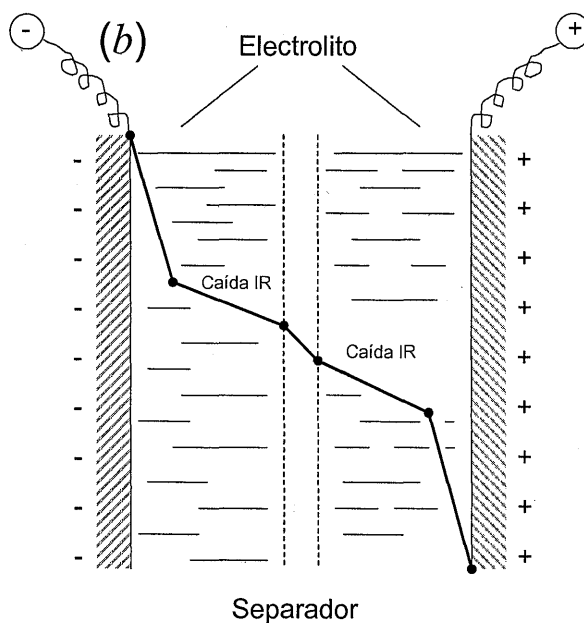
El principio de un capacitor electroquímico de doble capa, es el uso de la capacitancia desarrollada en la gran área específica de los materiales, del orden de 1000 a 2000  $m^2/g$ . Con una capacitancia específica de doble capa de  $25 \mu F/cm^2$ , y una capacitancia total de  $1000 \times 10^4 (cm^2) \times 25 \mu F/cm^2$  ( $250 F/g$ ), la cual es teóricamente

realizable. A un potencial de 1 V, tal capacitancia teóricamente puede almacenar 250 J/g o 250 KJ/Kg.

Es esencial explicar que en principio un capacitor electroquímico, utilizando la capacitancia de la doble capa en una interfase electrodo/solución, debe ser construido con dos interfases, las cuales trabajan cara a cara (una es cargada positivamente y la otra negativamente) con respecto a la solución electrolítica, con un separador (como en una batería) usualmente arreglado entre los dos electrodos. El sistema de dos electrodos, y dos interfases en un simple capacitor es ilustrado en la figura 2.6a, en la condición de carga hay dos caídas de potencial a través del capacitor, una a través de cada doble capa. En la descarga, hay una dependencia de corriente, caída de potencial ohmico IR dentro de la solución y lo contrario en la recarga (Fig. 2.6b).



Configuración de un capacitor electroquímico de dos electrodos y sus dos dobles capas



Potencial a través de un capacitor electroquímico en la descarga

*Figura 2.6 Diagramas de potencial eléctrico en un capacitor electroquímico con una doble capa en cada lado de los dos electrodos: (a) capacitor cargado a circuito abierto, (b) paso de corriente a través del capacitor en la descarga con caída de IR*

### 2.3.1 Clasificación de capacitores electroquímicos

Los capacitores electroquímicos pueden ser clasificados por varios criterios tales como, el material del electrodo utilizado, el electrolito, o el diseño de la celda. Con respecto al medio electrolítico existen dos principales categorías: orgánicos y acuosos.

#### 2.3.1.1 Electrolito

Las ventajas de un electrolito orgánico es el gran potencial alcanzado. Los electrolitos orgánicos permiten un potencial de 2 V por unidad de celda. Típicamente el potencial de la celda esta en 2.3 V con la posibilidad de incrementar el potencial en un corto tiempo a 2.7 V. El potencial de la celda es probablemente limitado por el agua contenida en el electrolito.

Por otro lado los electrolitos acuosos limitan el potencial de la celda en los capacitores electroquímicos típicamente a 1 V, disminuyendo significativamente la energía disponible comparada con los electrolitos orgánicos. Las ventajas de los electrolitos acuosos son la gran conductancia (0.8 S/cm. para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y los procesos de purificación y secado durante la producción son menos estrictos. Además los costos de los electrolitos acuosos son usualmente más bajos que los electrolitos orgánicos.

### **2.3.1.2 Material de electrodo**

#### **2.3.1.2.1 Capacitores con óxidos metálicos**

Los primeros materiales de electrodo en capacitores electroquímicos fueron los óxidos de metales conductores tales como RuO<sub>2</sub> o IrO<sub>2</sub> [20]. Sin embargo estos capacitores son demasiado caros, un estudio en el costo de los capacitores muestra que el 90 % del costo reside en el material del electrodo. Estos materiales exhiben un buen comportamiento capacitivo [21], sin embargo dicho comportamiento no es una consecuencia sólo de la carga de la doble capa, si no que también están involucradas las reacciones redox que ocurren en el óxido metálico. En electrolitos acuosos ácidos el proceso de almacenamiento de carga es por la inserción del protón dentro del seno del material. Una gran capacitancia específica 750 F/g fue reportada para RuO<sub>2</sub> preparado relativamente a baja temperatura [22].

#### **2.3.1.2.2 Polímeros**

Los materiales poliméricos, han sido sugeridos por varios autores [23-25] como electrodos para capacitores electroquímicos. Usando materiales poliméricos para capacitores electroquímicos existe un gran debate, si tales dispositivos deben ser llamados capacitores o sería mejor describirlos como baterías. En términos de potencial durante la carga-descarga y con respecto a la voltamperometría cíclica estos son baterías. Sin embargo, comparados con los óxidos metálicos el termino de capacitor es justificado. La diferencia es solo que los óxidos metálicos exhiben una serie de potenciales redox, mientras que el polímero tiene sólo un pico redox. Para tales capacitores ha sido reportada alta densidad de energía y densidad de poder [25]. Sin



embargo la gran estabilidad durante el ciclado, puede ser un problema debido a la degradación de estos materiales.

### **2.3.1.2.3 Carbón**

El carbón en varias modificaciones es el material de electrodo más frecuentemente utilizado en los capacitores electroquímicos. Las razones por las que es utilizado el carbón son (i) bajo costo, (ii) gran área superficial, (iii) disponibilidad, (iv) tecnología de producción de electrodo establecida. Los carbones están disponibles con un área superficial específica de 2500 m<sup>2</sup>/g como polvos o fibras.

Debido a que en este trabajo se propone el negro de carbón como material de electrodo para capacitores electroquímicos, a continuación se presenta una breve descripción de diferentes materiales de carbón comúnmente utilizados para estos fines.

## **2.4 Materiales de carbón y su aplicación en capacitores electroquímicos**

Una fracción sustancial del desarrollo de los capacitores electroquímicos ha dependido, y continua siendo, el entendimiento de las propiedades de carbón, especialmente en sus formas dispersas y conductoras, incluyendo materiales que tienen morfologías fibrosas o parecidas a una espuma. Durante años, se ha conocido que el carbón tiene diferentes formas alotrópicas: diamante, grafito y fullereno. La estructura del grafito es cristalina y moderadamente conductora, presenta anisotropía, y es conductor electrónico. El diamante es altamente ordenado y es un material aislante, además, las formas de carbón amorfo, son bien conocidas y transiciones entre estructuras amorfas y grafito se pueden realizar a temperaturas elevadas; y son posibles para el diamante solo en condiciones extremas. En años más recientes, otras modificaciones de carbón han sido preparadas o conocidas, los fullerenos (los cuales pueden existir en el espacio interestelar), carbón vítreo, y especies exóticas como C<sub>2</sub>, la cual ha sido detectada en el espacio interestelar. Negro de carbón es bien conocido y tiene relativamente una gran área superficial en el intervalo de 30 – 1000 m<sup>2</sup> por gramo.

El carbón tiene una única posición y estructura electrónica (1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>2</sup>) en la tabla periódica, éste tiene electronegatividad intermedia y cuatro posibles enlaces en sus

valencias saturadas, como el diamante y el  $\text{CH}_4$ , en el cual ambas estructuras son construidas con cuatro enlaces covalentes hibridizados entre los dos orbitales 2s y 2p. Como resultado de esta posición especial en la tabla periódica, el carbón tiene algunas propiedades semiconductoras y las varias formas de su estructura de bandas han sido tratadas en numerosas publicaciones [26-28].

Los materiales de carbón para capacitores electroquímicos están lejos de ser electroquímicamente inertes y esta reactividad del carbón ha sido extensamente estudiada [28]. Oxidación o reducción de las funcionalidades Redox que están inicialmente presentes en varias formulaciones de carbón, dan pasó a un cierto tipo de reactividad electroquímica. Mientras más amplio sea el intervalo de potencial se puede causar introducción adicional de grupos funcionales que contengan  $\text{O}_2$  o hidrogenación electroquímica en la dirección catódica.

Para capacitores electroquímicos, el tipo de carbón debe tener (1) gran área específica real, en el orden de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ; (2) buena conductividad ínter partículas en matrices porosas; y (3) buena accesibilidad del electrolito en los poros del área superficial. Además, las condiciones superficiales en los materiales de carbón, para la fabricación de capacitores es de suma importancia para un mejor desempeño, una buena capacitancia específica y conductividad son lo más importante.

#### **2.4.1 Propiedades superficiales y funcionalidades de los materiales de carbón.**

Varios carbones que han sido expuestos al aire contienen oxígeno adsorbido, el cual puede dar varias funcionalidades en la superficie basadas en  $\text{O}_2$  (cetonas, fenoles, hidróxidos, quinonas) [28-30]. Estos tipos de estados en la superficie pueden ser modificados por tratamientos a altas temperaturas.

En el caso del grafito, el material puede ser obtenido con una alta pureza. El comportamiento fundamental de la estructura hexagonal del plano basal, con respecto a sus propiedades capacitivas y electrónicas pueden ser estudiadas y caracterizadas, separadas de la influencia del comportamiento de borde [26-28].

Como es conocido, hay una asimetría substancial entre la conductividad electrónica a lo largo de la estructura hexagonal del plano basal, y la conductividad de los materiales de carbón es usualmente mejor que el de las modificaciones amorfas. La reactividad de la superficie la cual puede permitir la presencia de funcionalidades en la superficie, usualmente involucra especies con oxígeno. Las condiciones y propiedades en la superficie del carbón dependen mucho de la preparación, y las condiciones térmicas en  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ , o vacío que pueda ser substancialmente aplicado. En el caso de superficies con funcionalidades Redox, tales funcionalidades residen en las interfases de las partículas de carbón (principalmente en los bordes de las estructuras 2d en el caso de materiales de grafito), su relativa proporción en el material tiende a escalar con el área específica ( $cm^2$  o  $m^2/g$ ) de el material. Para tal reactividad Redox, una significativa pseudocapacitancia,  $C_\phi$  se presenta tan bien como la capacitancia predominante de la doble capa,  $C_{dl}$ . De hecho, con algunos materiales de carbón, aparentemente  $C_\phi$  puede aumentar de 5 – 10 % del total de la capacitancia realizable, y escalar aproximadamente con el valor de la  $C_{dl}$ . Sin embargo la diferencia entre la contribución de  $C_\phi$  y  $C_{dl}$  (en principio es posible por el análisis de impedancia), llega a ser difícil cuando las interfases son parte de un sistema de matriz porosa. El grado de este escalamiento depende mucho de la naturaleza y condiciones del pretratamiento en alta temperatura de los materiales de carbón utilizados en su fabricación.

Además la actividad electroquímica (Redox) de varios materiales de carbón, exhiben funcionalidades en medios ácidos y/o básicos de las cuales algunas estructuras de la superficie son mostradas en la tabla 2.4 [32], tales estructuras influyen en la permeabilidad de los materiales de carbón. En la preparación de matrices para capacitores electroquímicos, una consideración importante es maximizar el acceso del electrolito en la superficie del carbón. Es importante hacer notar que los requisitos exigidos para los materiales de carbón, utilizados en capacitores, son lo contrario para aquellos electrodos preferidos para la difusión de gas en celdas de combustible, en los cuales se requiere que no exista interacción directa con el material de electrodo, de tal manera que aditivos hidrofóbicos son usualmente incorporados para mantener las tres fases en la interfase gas/liquido/sólido.

Tabla 2.4 Funcionalidades en la superficie de materiales de carbón

$\alpha$ - dicetona	
Cetona	
Fenol <sup>¶</sup>	
Carboxilo	
Carbonilo	
o-hidroquinoides	
Lactona	

Los grupos quinoides que pueden exhibir actividad redox también son tratados como funciones ácidas en su forma reducida ( $=O \xrightarrow[H^+]{e} -OH \rightarrow -O^- + H^+$ ). Los grupos fenoles y carboxílicos probablemente sólo tienen actividad ácido o base. Varias funcionalidades en la superficie en materiales de carbón se han logrado identificar principalmente por infrarrojo y espectroscopia Raman. Estas técnicas proveen información detallada de los grupos funcionales en la superficie de varios tipos de carbón (negro de carbón, fibras de carbón, materiales de grafito, carbones activados).

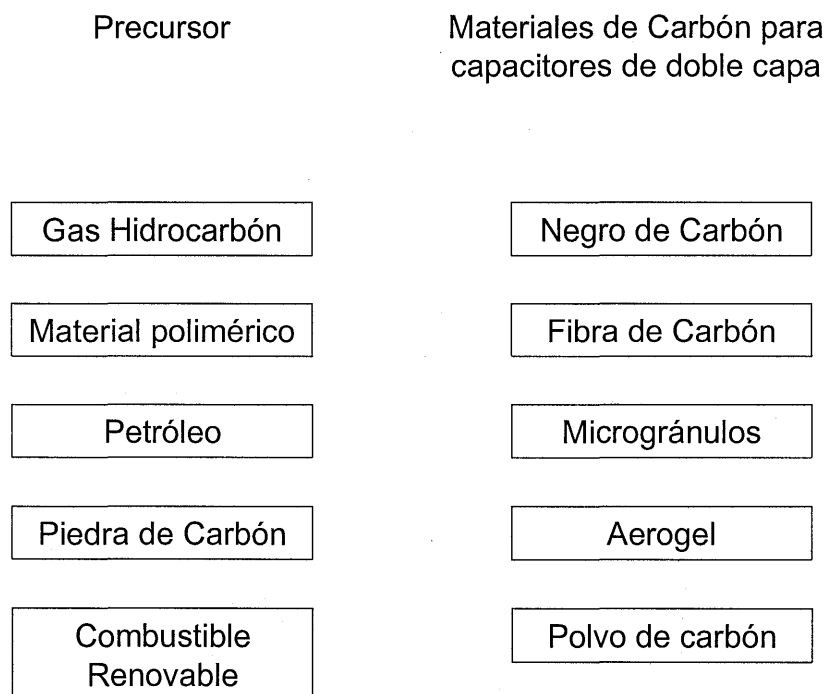
## 2.4.2 Tratamientos térmicos y químicos en los materiales de carbón para capacitores electroquímicos.

Los capacitores electroquímicos de doble capa emplean materiales de carbón con gran área [31] usualmente requieren polvos de carbón, fibras, aerogeles, que han sido tratados con calor, a elevadas temperaturas, en  $N_2$ ,  $O_2$  o en vapor de agua. Esto tiene la finalidad de modificar las funcionalidades en la superficie, abriendo o cambiando estructuras en los poros, quitando impurezas, o incrementando el grado de grafitizado (a muy altas temperaturas,  $> 2300$  °C), usualmente con alguna disminución de la superficie del área específica o cambiando la porosidad. Chu and Kinoshita [32] han resumido los efectos del pretratamiento tabla 2.5.

*Tabla 2.5 Modificación de materiales de carbón*

Método	Resultado
Oxidación en fase-líquida	Incremento en el área superficial y porosidad, baja densidad, incremento en la concentración de grupos funcionales.
Oxidación en fase-gas ( $O_2$ , $H_2O$ )	Incremento en el área superficial y porosidad, baja densidad, incremento en la concentración de grupos funcionales.
Tratamiento en plasma (oxígeno atómico)	Incremento en el área superficial y porosidad, incremento en la concentración de grupos funcionales, decremento en la resistencia eléctrica, incremento en la actividad catalítica por reducción de oxígeno.
Calentamiento en ambiente inerte ( $N_2$ )	Decremento en el área y porosidad, alta densidad, mayor superficie grafitizada, decremento en la concentración de grupos funcionales

El tipo de tratamiento y la naturaleza del precursor del material de carbón, son factores en la optimización de grandes áreas en los carbones para capacitores de doble capa. Por ejemplo, las fibras de carbón activado tienen  $1600$   $m^2/g$ , son preparadas para capacitores, por carbonización de resinas fenólicas, seguido por activación en vapor a  $1000$  °C. La relación de los tipos de materiales de carbón y sus precursores son ilustrados en la figura 2.7 [32]



*Figura 2.7 Relación de los tipos de carbones y sus precursores*

La capacitancia específica de la doble capa, en  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , para varios materiales de carbón en diferentes electrolitos son mostrados en la tabla 2.6. La capacitancia depende absoluta y sustancialmente, de su pretratamiento y sus características morfológicas (tamaño de poro, distribución del tamaño de poro, accesibilidad del electrolito).

**Tabla 2.6 Valores típicos de capacitancia para la doble capa en materiales de carbón**

Material de Carbón	Electrolito	Capacitancia de la doble capa ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Carbón Activado	10% NaCl	19	1200
Negro de Carbón	1M $\text{H}_2\text{SO}_4$	8	80 a 230
	31% KOH	10	
Fibra de Carbón	0.51M $\text{Et}_4\text{NBF}_4$	6.9	1630
Grafito: Plano basal	0.9N NaF	3	Alta orientación de grafito
		50 -70	
Polvo de Grafito	10% NaCl	35	4
Tela de Grafito	0.168N NaCl	10.7	630
Carbón Vítreo	0.9N NaF	13	Solido
Aerogel	4M KOH	23	650

Por otra parte varios trabajos han sido realizados con la oxidación del carbón incluyendo en éstos, los últimos procesos de oxidación, combustión de CO y  $\text{CO}_2$ . Electroquímicamente, la oxidación es mucho mas restringida especialmente a temperatura ambiente. Para capacitores de doble capa basados en carbón, el estado de la oxidación superficial puede determinar el acomodamiento de la carga por gramo y la correspondiente capacitancia. Esto también puede influenciar las características de descarga en los capacitores de carbón y como materiales de carbón pueden ser condicionados por calentamiento a temperaturas elevadas en vacío, nitrógeno o hidrógeno, y algunas veces en vapor de agua.

El papel que juegan las superficies oxidadas en la oxidación del material fue tratado por Strickland-Constable [30], quienes enfatizaron lo significativo de los grupos C=O en la superficie. Él concluyó que los estados de oxidación de las superficies de carbón consisten en enlaces covalentes entre la superficie y los componentes de las especies. Esta conclusión estaba en acuerdo con Schilow [33], quien mostró que cuando el carbón es tratado con  $\text{O}_2$  molecular, los componentes en la superficie tienen

propiedades ácidas o básicas, pero tales especies corresponden sólo a una fracción del enlace de oxígeno.

### **2.4.3 Requisitos de los materiales de carbón para su uso en capacitores electroquímicos**

Un gran número de trabajos sobre la capacitancia de la doble capa en el plano basal [26-28] y en polvos de material, han sido reportados en literatura. Desafortunadamente, los valores de Capacitancia son bastante diversos, varían de 16 a 60  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  para el plano basal (pulido) de grafito en 0.9 M NaF, sin embargo para el plano basal (sin pulir), un valor bajo de 12  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  es reportado en 0.5 M HCl. Los negros de carbón tienen valores de Capacitancia de 4.5 a 10  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [34,35], carbones activados alrededor de 10 a 15  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [36], mientras los polvos de grafito tienen valores de 20 a 35  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . El valor de la capacitancia específica por  $\text{cm}^2$  real, es usualmente medido por gramo. Esta aparente capacitancia por centímetro no puede ser completamente confiable ya que depende de la accesibilidad del poro y el pretratamiento.

En años recientes, el pretratamiento de materiales de carbón para la optimización en la densidad de energía y ciclabilidad de electrodos en capacitores ha sido desarrollado. Sin embargo, la investigación básica es requerida para determinar el comportamiento electroquímico más cuantitativo: en (1) la distribución del tamaño de poro y su relación de carga accesible por área real o por gramo; (2) la fracción de componentes de la capacitancia  $C_\phi$  en relación con la  $C_{dl}$ ; (3) la distribución y naturaleza de las funcionalidades en la superficie; (4) resistencia interna y externa del electrolito; (5) la superficie química del carbón, estabilidad, ciclos de vida, sus características de descarga; y (6) condiciones en los procesos de pretratamiento.



## CAPÍTULO 3

### 3. Condiciones experimentales.

En este capítulo se describe y presenta la metodología utilizada en la preparación de electrodos de pasta, reactivos y materiales, se detallan brevemente las condiciones experimentales.

#### 3.1. Características de los materiales utilizados.

En la tabla 3.1 se muestran las principales características del material en polvo de Negro de Carbón (CB) utilizado en este trabajo.

**Tabla 3.1 Características del material de carbón**

Carbón	Tamaño de partícula (nm)	Área (BET) m <sup>2</sup> /g	DBPA* ml/100g	Azufre (%)	Litio ppm
CB	390	6.6	42	0.35	<1

\* Adsorción Dibutilftalato

Se utilizaron diferentes aglomerantes; Aceite silicón (S) y Nujol (N), las características de estos aglomerantes son mencionadas a continuación:

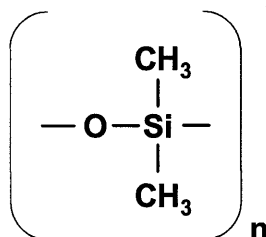
En la tabla 3.2 se muestran las características del aceite silicón utilizado.

**Tabla 3.2 Características del aceite silicón**

Agente aglomerante	Densidad (g/ml)	Viscosidad (cp)	n <sub>D</sub>	Constante dieléctrica
Aceite Silicón (marca Aldrich)	0.963	120	1.4036	3.2

El aceite silicón representado en la figura 3.1, es un polímero líquido cuya estructura consiste en átomos de oxígeno y silicio alternados, con varios radicales

orgánicos unidos a los átomos de silicio. Su peso molecular varía según el grado de polimerización y tipo de radicales sustituidos. Los polímeros pueden ser de cadena larga o entrecruzada y son resistentes al calor y a la oxidación, así mismo son aislantes para la electricidad y repelentes al agua (hidrofóbico).



**Fig. 3.1. Estructura molecular del aceite de silicón**

En la tabla 3.3 se muestran las características del nujol utilizado.

**Tabla 3.3 Características del nujol**

Agente aglomerante	Densidad (g/ml)	Viscosidad (cp)	$n_D$	Constante dieléctrica
Nujol (marca Aldrich)	0.836	30	1.4672	2.03

El nujol mejor conocido como aceite mineral o petrolato líquido, consiste en una mezcla de hidrocarburos líquidos del petróleo de fórmula  $C_nH_{2n+2}$ , (n es regularmente superior a 20); es repelente al agua o alcohol, soluble en benceno, cloroformo, éter, bisulfuro de carbono y aceites. No existe una composición definida de esta mezcla de hidrocarburos, por lo que el grado de composición depende de las condiciones bajo las cuales es elaborado.

### 3.2. Elaboración de los electrodos de pasta de carbón (CPE)

La preparación se llevo a cabo mezclando íntimamente y a temperatura ambiente polvo de negro de carbón (CB), con un agente aglomerante aceite silicón o nujol, para lo cual se siguió la siguiente metodología.

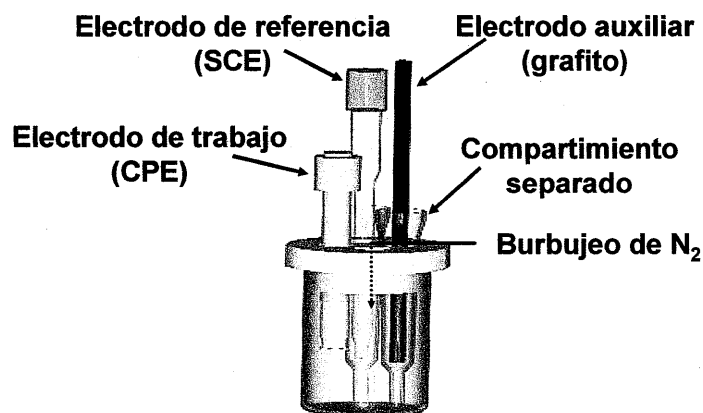
En un mortero de ágata se colocó una determinada cantidad de negro de carbón (1.5 g), posteriormente se utilizó una jeringa para tomar el agente aglomerante (3ml), el cual se fue agregando gota a gota al CB, a cada 20 gotas adicionadas se mezcló con el polvo de carbón, esto se repitió hasta obtener una consistencia moldeable la cual permitiera ser soportada en el dispositivo de trabajo. Una vez que se obtuvo la consistencia de la pasta deseada, se cuantificó el volumen añadido de agente aglomerante para determinar, la relación en peso de negro de carbón y aceite silicón (CB:S) o Nujol (CB:N) utilizada en la elaboración de los CPE, la cual está dada por la siguiente relación en peso, mostrada en la tabla 3.4.

**Tabla 3.4 Relación %peso para los diferentes CPE elaborados**

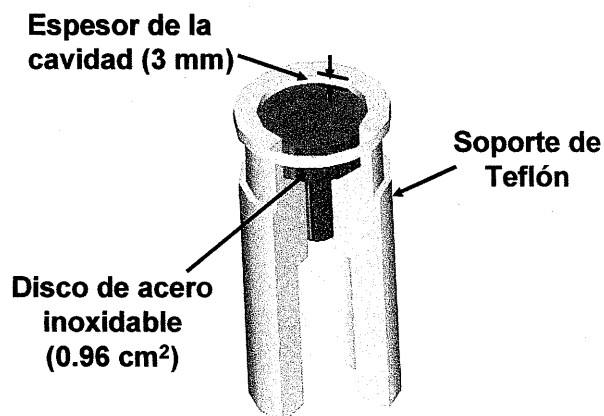
Electrodo de pasta de carbón (CPE)	Polvo de negro de carbón (CB) g	Agente aglomerante (aceite silicón o nujol) g	Relación de negro de carbón y aglomerante % peso
CB:S	1.5	0.58	72 : 28
CB:N	1.5	0.55	73 : 27

### 3.3 Celda electroquímica

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos (Fig. 3.2), como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de Calomel (SCE), los potenciales en este trabajo son reportados con respecto a este electrodo. El electrodo auxiliar fue una barra de grafito de área mayor al electrodo de trabajo. Es importante mencionar que los electrodos auxiliar y de referencia se mantuvieron en compartimentos separados dentro de la celda electroquímica. Como electrodo de trabajo se utilizaron las pastas de negro de carbón elaboradas, las cuales se embebieron y soportaron sobre un disco de acero inoxidable como medio conductor ( $0.96 \text{ cm}^2$ ), el cual se encuentra aislado con un soporte de teflón (Fig. 3.3), la masa utilizada siempre fue constante de 0.06 g. Durante la experimentación se mantuvo una atmósfera inerte de nitrógeno. Es importante mencionar que con la finalidad de asegurar las mismas condiciones interfaciales y buena reproducibilidad en la respuesta electroquímica, en cada ensayo siempre se renovó la superficie utilizando siempre una pasta nueva.



*Figura 3.2 Representación gráfica de la celda de tres electrodos*



*Figura 3.3 Representación gráfica de la cavidad donde son soportados los CPE elaborados*

#### **3.4. Evaluación de la reproducibilidad en la respuesta eléctrica y determinación del área electroactiva en los CPE elaborados.**

Con la finalidad de obtener respuestas eléctricas reproducibles, los electrodos de pasta se caracterizaron mediante estudios de voltamperometría cíclica en el sistema de referencia  $10^{-2}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , 1 M KCl, a una velocidad de barrido de 50 mV/s, en el intervalo de -0.5 a 0.7 V vs SCE, iniciando el barrido en dirección negativa a partir del potencial de corriente nula ( $E_{i=0} = 0.22$  V vs. SCE).

La evaluación del área se llevo a cabo en el sistema de  $10^{-2}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , 1 M KCl, mediante la técnica de Cronoamperometría, pulsos de potencial en función del tiempo (Anexo 1).

### **3.5. Caracterización de la respuesta capacitiva de los CPE en los diferentes medios electrolíticos.**

La caracterización y evaluación de la respuesta capacitiva de los electrodos elaborados se realizó en 1M  $\text{HClO}_4$  y 1M  $\text{LiClO}_4$ , se determinó la carga de la doble capa (Anexo 2), ciclos de carga-descarga y la capacitancia total del material de electrodo. Se utilizaron las técnicas electroquímicas: voltamperometría de potenciales de inversión  $E_\lambda$ , voltamperometría a diferentes velocidades de barrido, cromoamperometría y cronopotenciometría (pulsos de corriente en función de tiempo)

Los medios electrolíticos se prepararon a partir de las sales correspondientes de grado analítico el  $\text{HClO}_4$  este fue al 70%. Se utilizó agua desionizada (ultrapure Milli-Q), burbujeada previamente por 30 min con  $\text{N}_2$ . Las perturbaciones se realizaron mediante un equipo SI 1287 Electrochemical Interface/ Solartron acoplado a una PC mediante CORWERE

## CAPÍTULO 4

## 4. Caracterización de la respuesta electroquímica de los CPE en diferentes medios electrolíticos

Una de las problemáticas en el desarrollo de capacitores electroquímicos, es que no existen estudios detallados de evaluación de los materiales de electrodo que permitan describir las etapas asociadas a la acumulación de carga, para apoyar el desarrollo cada vez más adecuado de materiales para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía. Uno de los problemas más importantes a resolver es la evaluación del área electroactiva real del material de electrodo que está involucrada en el proceso de acumulación. Por otra parte los electrodos de pasta de carbón elaborados con diferentes tipos de aglomerantes (Nujol, parafina, aceite mineral) se han utilizado ampliamente en el área de electroanalítica, a pesar del uso tan variado, son escasos los trabajos donde se reportan electrodos de pasta de carbón para aplicaciones de almacenamiento de carga [37,38]. En este trabajo se proponen electrodos de pasta de carbón para su uso en capacitores electroquímicos, los electrodos se elaboran utilizando diferente agente aglomerante (aceite silicón o nujol), el uso de un aglomerante hidrofóbico permitirá exponer un área definida, lo que permitirá evaluar el área electroquímicamente activa, la cual permitirá obtener la capacitancia específica real ( $F/cm^2$  y  $F/g$ ) de estos materiales de electrodo. La hipótesis de trabajo es que el cambio de aglomerante permitirá evaluar la dispersión del material de carbón.

Por otra parte, la caracterización de materiales de carbón, para su uso en capacitores electroquímicos, se realiza en sistemas acuosos generalmente en ambientes ácidos como son perclórico, sulfúrico, además de medios electrolíticos neutros tales como el perclorato de litio [39]. Con la finalidad de comparar las respuestas de los CPE con los resultados reportados en la literatura, en este trabajo se estudia el efecto del medio electrolítico, utilizando 1M  $HClO_4$  y  $LiClO_4$ . A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los electrodos evaluados en los diferentes medios electrolíticos.

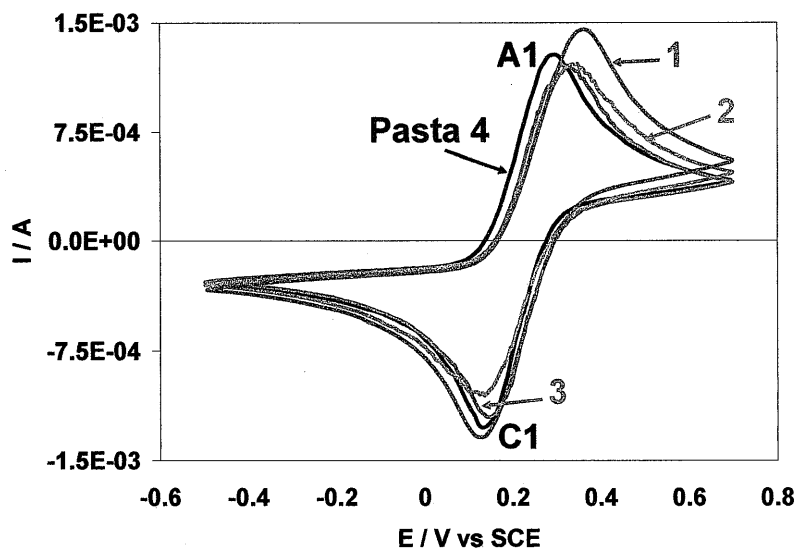


#### 4.1 Evaluación y reproducibilidad de la respuesta eléctrica de los CPE.

Es importante señalar que en la elaboración de la pasta no es solamente importante establecer la cantidad controlada de cada componente, sino que además asegurar un buen mezclado de los componentes para lograr una buena consistencia de la pasta, ya que de este proceso tan artesanal depende la respuesta eléctrica y reproducibilidad de estos electrodos. Por otra parte debido a que el negro de carbón (CB) no se ha utilizado ampliamente como material de electrodo, debido a la presencia de impurezas en su composición, las cuales pueden influir en la respuesta eléctrica, es importante evaluar los CPE elaborados con negro de carbón como material de electrodo.

Una forma de evaluar los CPE es mediante el uso de un sistema de referencia con respuesta electroquímica conocida, para esto se utilizó el sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , 1 M KCl, donde su respuesta voltamperométrica sobre un electrodo conductor (Pt) ha sido ampliamente reportada [40]. Se espera que la respuesta voltamperométrica en los CPE sea similar a la respuesta de Pt, con esto se podría asegurar una buena respuesta eléctrica de las pastas elaboradas, además de mostrar la estabilidad del CB como material de electrodo. Por otra parte este ensayo permitirá validar el método de preparación de los CPE.

En la figura 4.1 se muestra a manera de ejemplo, un ciclo de barrido de la respuesta voltamperométrica obtenida en CPE elaborados con la misma relación en peso de material de carbón y agente aglomerante CB:S (72:28 %), cada una de las respuestas mostradas corresponden a pastas elaboradas con diferentes tiempos de mezclado, aunque estrictamente el tiempo no fue cuantificado, si se tiene la certeza de que son significativamente diferentes. De manera general se observa la típica respuesta del par redox de Ferro/Ferricianuro, donde C1 corresponde a la reducción del ión de Ferricianuro y A1 se asocia a la oxidación del ferrocianuro. Con esto se puede decir que el negro de carbón se comporta como un buen material de electrodo con buena respuesta eléctrica y puede ser utilizado.



**Figura 4.1** Respuesta voltamperométrica obtenida para diferentes pastas CB:S, en el sistema de referencia de  $10^{-2} M Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $1 M KCl$  a una velocidad de barrido de  $50 mV/s$ , iniciando el barrido en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula ( $E_{i=0} = 0.22 V vs. SCE$ ).

De manera cualitativa en la figura 4.1 llama la atención la variación en magnitud de los potenciales de pico y corrientes de pico para las diferentes pastas elaboradas, se observa que a pesar de tener la misma composición sus respuestas difieren, reflejando la influencia del tiempo de mezclado, el cual sigue la siguiente relación pasta  $1 < 2 < 3 < 4$ , este tiempo influye de manera importante en la consistencia de la pasta. En la práctica el proceso de mezclado es bastante difícil de controlar ya que este depende del experimentador y sí se quiere lograr estrictamente una buena reproducibilidad en la elaboración de los electrodos es necesario establecer criterios propios. De esta manera, en este trabajo se decidió establecer como parámetros de reproducibilidad en la elaboración de los electrodos la magnitud de los potenciales de pico, corrientes de pico y  $\Delta E_p$  obtenidos en el sistema  $10^{-2} M Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $1 M KCl$ . En la tabla 4.1 se muestran los valores de los potenciales de pico tanto catódico como anódico ( $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$ ), las corrientes de pico correspondientes ( $I_{pc}$ ,  $I_{pa}$ ) y la diferencia de los potenciales de pico ( $\Delta E_p$ ) establecidos para los diferentes agentes aglomerantes. La magnitud de estos parámetros es relevante, para aplicar los criterios de reproducibilidad en la elaboración

de la pasta, es decir que cada una de las pastas elaboradas debe ser evaluada en el sistema de referencia y cumplir estrictamente con la magnitud establecida de los parámetros mostrados en la tabla 4.1. Por otra parte en la figura 4.2 se presentan las respuestas voltamperométricas obtenidas con CPE elaborados con diferente agente aglomerante correspondientes a los parámetros establecidos en la tabla 4.1, es importante mencionar que dichas respuestas corresponde al mayor tiempo de mezclado reportado en la figura 4.1 (pasta 4).

**Tabla 4.1** Parámetros voltamperométricos, utilizados como criterios de reproducibilidad de los CPE elaborados, obtenidos en el sistema  $10^{-2}M Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $1 M KCl$ , correspondientes a los diferentes tipos de electrodo.

Parámetros Voltamperométricos	Tipo de electrodo	
	CB: S	CB:N
$E_{pc} / V$ vs. SCE	0.128	0.09
$I_{pc} / A$	-1.27E-3	-1.22E-3
$E_{pa} / V$ vs. SCE	0.29	0.43
$I_{pa} / A$	1.28E-3	1.25E-3
$\Delta E_p / V$ vs. SCE	0.162	0.34
$I_{pa}/I_{pc}$	1.0	1.0

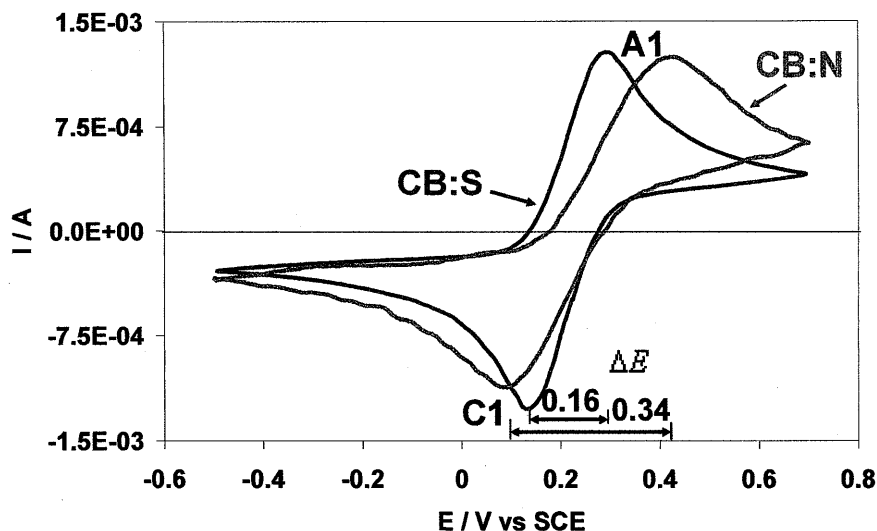


Figura 4.2 Respuesta voltamperométrica obtenida para cada uno de los electrodos de pasta de negro de carbón, en el sistema de referencia de  $10^{-2} M Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $1 M KCl$ , a una velocidad de barrido de  $50 mV/s$ , iniciando el barrido en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula ( $E_{i=0} = 0.22 V vs. SCE$ ).

Una vez que se tuvo la certeza de que los electrodos muestran una respuesta confiable y reproducible en el sistema de prueba, se procedió a caracterizar dichos electrodos en los diferentes medios electrolíticos (Ácidos y Neutros).

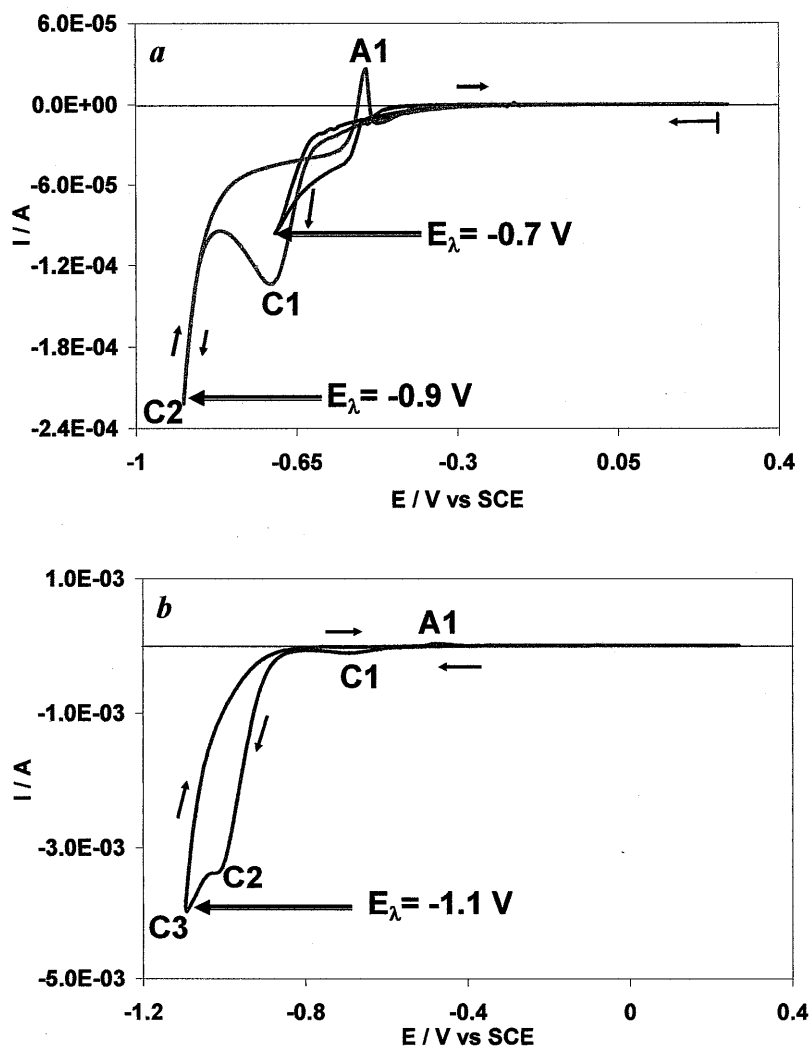
#### 4.2 Caracterización electroquímica de los electrodos de pasta de carbón con aceite silicón (CB:S) en medio de $1M HClO_4$

##### 4.2.1 Determinación de los límites de potencial de trabajo

El estudio y la caracterización se inician estableciendo los límites de potencial de trabajo. Debido a que estos electrodos de pasta se pretenden utilizar como material para capacitores electroquímicos, en este caso particular se busca establecer el intervalo de potencial en el cual se presente una respuesta de corriente capacitiva.

En la figura 4.3 se muestran los resultados correspondientes a los barridos de potencial de inversión ( $E_\lambda$ ), realizados sobre un electrodo de pasta de carbón con silicón

(CB:S), en el sistema 1M HClO<sub>4</sub>. El barrido de potencial se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula ( $E_{i=0} = 0.35$  V vs. SCE), a una velocidad de 10 mV/s, donde el límite de potencial negativo ( $E_\lambda$ ) fue diferente. Cabe señalar que después de cada ensayo la superficie de la pasta de carbón se reemplazo por una nueva.

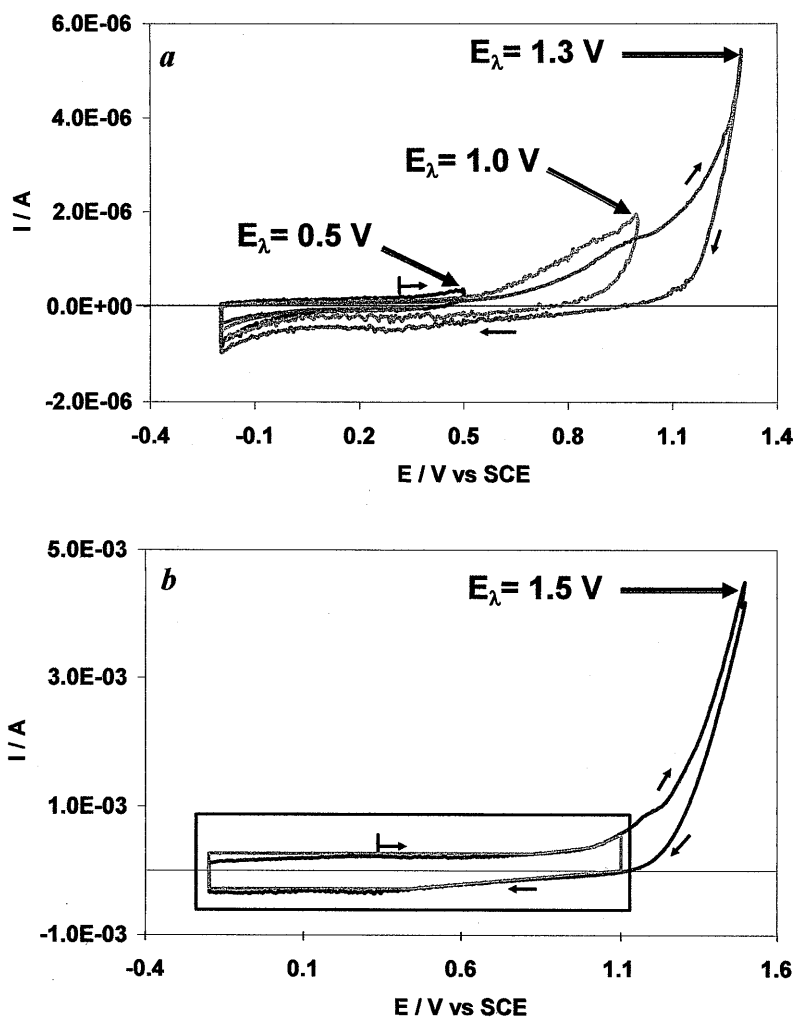


**Figura 4.3** Respuesta voltamperométrica obtenida en el sistema CB:S/1M HClO<sub>4</sub>, El barrido de potencial se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula, a una velocidad de 10 mV/s, a diferentes valores de potencial de inversión ( $E_\lambda$ ) V vs. SCE, indicados en la figura.

En la figura 4.3a se observa que a medida que se abre el intervalo de potencial de barrido  $E_\lambda = -0.7$  V vs. SCE, aparece un proceso de reducción que no se define

completamente y al invertir la dirección del barrido no se manifiesta ningún proceso anódico. Cuando el intervalo de potencial se abre hacia potenciales  $E_\lambda$  más negativos (-0.9 V vs. SCE), se define claramente el proceso de reducción C1, además de presentarse un segundo proceso C2. Al invertir la dirección del barrido, se observa un pequeño proceso de oxidación (A1). Es importante señalar que este proceso se presenta a partir de  $E_\lambda = -0.9$  V vs. SCE. En la figura 4.3b se observa que a potenciales  $E_\lambda$  muy negativos (-1.1 V), la corriente aumenta súbitamente manifestándose además de los procesos ya descritos, un tercer proceso de reducción (C3). Aunque la finalidad de este trabajo no es describir estos procesos, en la literatura se han reportado respuestas similares en materiales de carbón, tanto en medio ácido como básico [41], donde el pico C1 se atribuye a la reducción de un óxido nativo presente en la superficie del material, C2, C3 se asocian a la interacción de la superficie del carbón con la especie precursora de la evolución de Hidrógeno. Por otra parte, el interés de este trabajo se enfoca en obtener un intervalo de potencial donde se manifieste una respuesta capacitiva únicamente y los resultados obtenidos (Fig. 4.3) muestran procesos de reducción y oxidación (faradaicos), por lo que se decide fijar como límite de potencial catódico el valor de -0.2 V vs. SCE, ya que en este potencial no se manifiesta ningún tipo de proceso Redox.

Una vez establecido el potencial de límite catódico, se procedió a fijar el límite de potencial anódico de trabajo. De esta manera en la figura 4.4 se muestran los resultados correspondientes al barrido de potencial sobre un electrodo de pasta de carbón con silicón (CB:S), El barrido de potencial se realizó a una velocidad de 10 mV/s, en dirección positiva a partir del potencial de corriente nula, hacia diferentes valores límite de potencial  $E_\lambda$  positivos, manteniendo fijo el potencial límite negativo a -0.2 V vs. SCE.

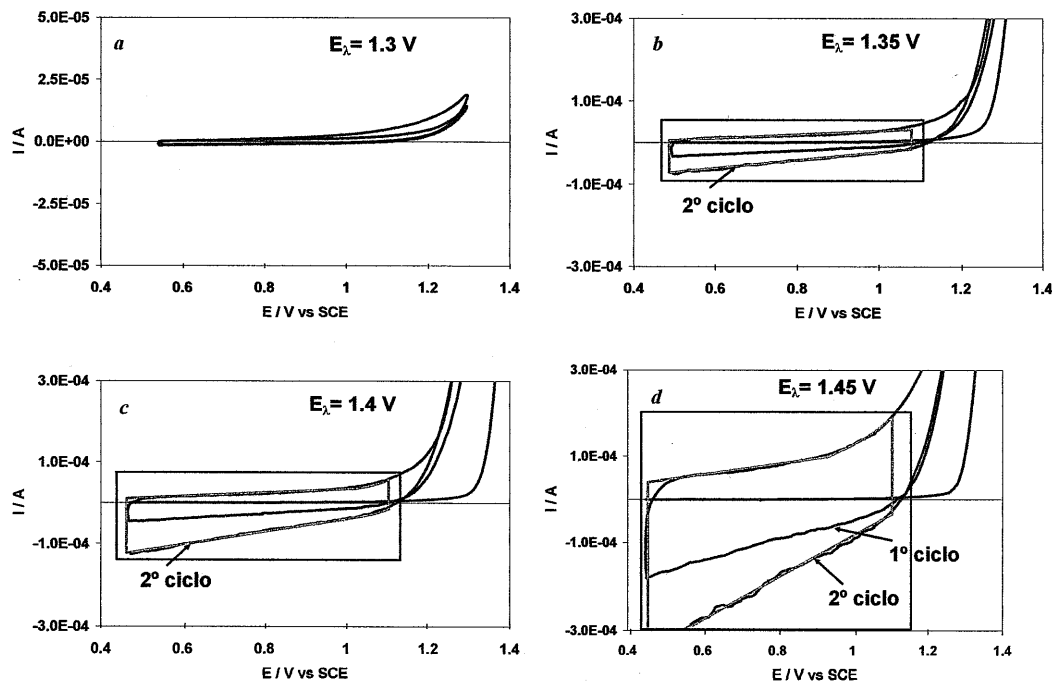


**Figura 4.4** Respuesta voltamperométrica obtenida en el sistema CB:S/IM HClO<sub>4</sub>, El barrido de potencial se inició en dirección positiva con respecto al potencial de corriente nula, a una velocidad de 10 mV/s, a diferentes valores de  $E_\lambda$ , manteniendo fijo el potencial límite negativo a -0.2 V vs. SCE

En la figura 4.4a se observa que a medida que se abre el intervalo de potencial  $E_\lambda$  entre 0.5 y 1 V, no se observan procesos de oxidación/reducción apreciables y la intensidad de corriente es muy pequeña (0.18 y 2  $\mu$ A respectivamente). Cuando se abre el intervalo de potencial a valores más positivos  $E_\lambda = 1.3$  V, la diferencia que se observa es sólo un aumento de corriente de oxidación (5  $\mu$ A), donde puede estar involucrado, ya sea el medio electrolítico o bien la oxidación del electrodo mismo. Es importante observar que cuando  $E_\lambda = 1.5$  V (Fig. 4.4b), la corriente anódica en el límite de potencial aumenta súbitamente (4mA) y como consecuencia en el intervalo de -0.2 a

1.1 V, se observa que la corriente constante, asociada a una respuesta capacitiva del sistema, se volvió más importante (cuadro y marcas rojas en Fig. 4.4b), esto podría indicar que el proceso de oxidación involucrado en 1.5 V influye en dicha corriente.

Con la finalidad de mostrar sí el proceso de oxidación que toma lugar a potenciales  $> 1.3$  V vs. SCE, favorece la corriente capacitiva en el intervalo de -0.2 a 1.1 V, en la figura 4.5 se muestra de manera detallada la respuesta voltamperométrica correspondiente a diferentes barridos de potencial (2 ciclos), en los cuales se aplicaron diferentes potenciales de inversión ( $E_\lambda$ ) desde 1.3 hasta 1.45 V con incrementos de 50 mV en el medio electrolítico de 1M HClO<sub>4</sub>. En este caso particular el barrido de potencial se llevo a cabo a partir del potencial de corriente nula ( $E_{i=0} = 0.45$  V) a una velocidad de barrido de 10 mV/s, para hacer evidente la respuesta de corriente capacitiva, los gráficos se presentan en un aumento de escala y la descripción de estas respuestas se enfocara únicamente al intervalo de -0.45 a 1.1 V (ver cuadro en Fig. 4.5).



**Figura 4.5** Respuestas voltamperométricas obtenidas sobre el sistema CB:S / 1M HClO<sub>4</sub>, el barrido de potencial se inició en dirección positiva con respecto al potencial de corriente nula, a una velocidad de 10 mV/s, a diferentes valores de potencial (a) 1.3, (b) 1.35, (c) 1.4, (d) 1.45 V vs. SCE.



De manera general, se observa que conforme el valor de potencial límite  $E_\lambda$  es más positivo la magnitud de la respuesta de corriente capacitiva se hace más importante así mismo esta respuesta de corriente aumenta con el número de ciclos. Con esto se muestra que efectivamente, el comportamiento capacitivo en un intervalo de potencial se favorece cuando se promueve el proceso anódico involucrado en los límites de potencial  $E_\lambda > 1.3 \text{ V}$ .

Considerando los estudios de  $E_\lambda$  descritos anteriormente, se establecen los límites de potencial de trabajo los cuales quedan establecidos en el intervalo de  $-0.2$  a  $1.35$ . En la figura 4.6 se muestra la respuesta voltamperométrica después de dos ciclos consecutivos de barrido obtenida en los límites de potencial de trabajo definidos anteriormente. Lo interesante de esta figura es que además de presentarse la respuesta capacitiva en el intervalo de  $-0.2$  a  $1.1 \text{ V}$ , también se puede observar una leve formación de dos picos, uno asociado a un proceso de reducción C1 y otro correspondiente a una oxidación en A1. Por otra parte en el límite de potencial ( $1.1$  a  $1.35 \text{ V}$ ) se observa la presencia de una ligera meseta **m** que se discutirá más adelante. Resumiendo lo antes descrito, se ha mostrado que el comportamiento capacitivo se ve influenciado por el proceso de oxidación que ocurre en límite de potencial positivo, debido a esto es necesario tener una idea mínima de las posibles reacciones involucradas en este proceso.

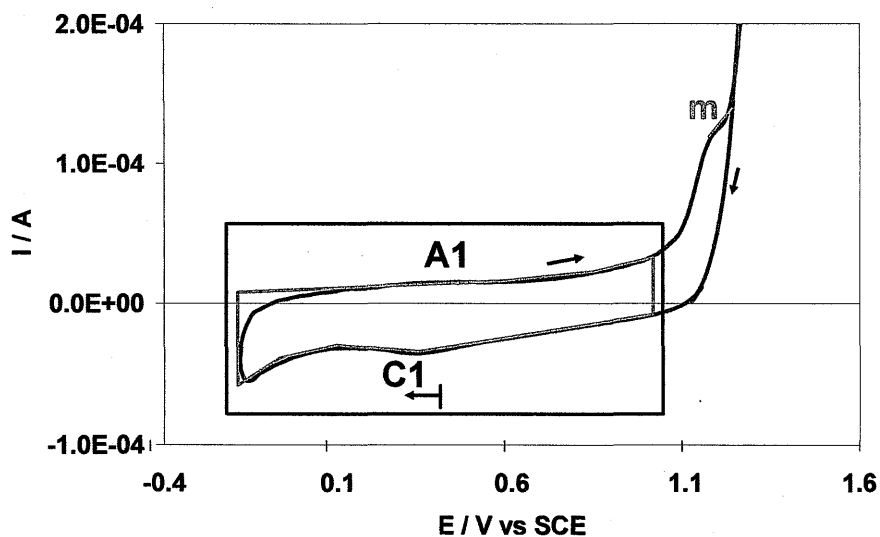
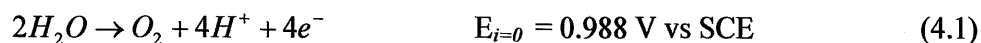
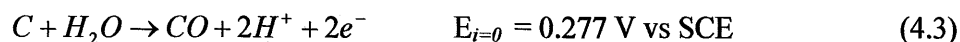
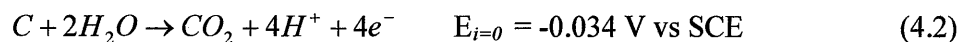


Figura 4.6 Respuesta voltamperométrica (segundo ciclo) de electrodos de pasta de carbón CB:S en 1M HClO<sub>4</sub>, el barrido de potencial se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula, a una velocidad de 10 mV/s, en el intervalo de 1.35 a -0.2 V vs. SCE.

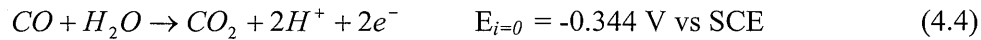
Basándonos en lo reportado en la literatura [28], existe la posibilidad de la oxidación del agua en el límite de potencial anódico, la cual se presenta en la siguiente reacción.



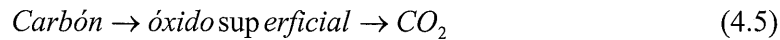
También se consideran las reacciones que describen la oxidación electroquímica del negro de carbón en soluciones acuosas (ácidas, básicas):



Pero el monóxido de carbón es termodinámicamente inestable con respecto al CO<sub>2</sub>, y la reacción de CO a CO<sub>2</sub> es:



Las reacciones son los productos finales de la oxidación, pero existen procesos intermedios en donde se presenta la formación de óxidos superficiales (diversos grupos funcionales) [42-44]. Termodinámicamente no hay reacciones que puedan ser fácilmente identificadas con la formación de grupos funcionales superficiales, sin embargo esta oxidación electroquímica intermedia se representa de la siguiente manera:



Algunos de los grupos funcionales que se forman en la superficie son presentados en la tabla 4.2 según lo reportado en [28], los más comunes en medios ácidos son los grupos carboxílicos y fenoles (grupos funcionales) representados por:



**Tabla 4.2 Grupos funcionales más comunes en la superficie de carbón después de una oxidación del material**

Grupo funcional	
- COOH	Ácidos fuertes, ácidos carboxílicos
- OH	Ácido débil, fenoles o hidroquinonas
-H	Carbón-Hidrógeno
= O	Quinonas y grupos no ácidos que contienen un solo oxígeno
- CO <sub>2</sub>	Lactonas y grupos no ácidos conteniendo dos oxígenos

Por otra parte, considerando la posible oxidación del medio electrolítico en el material de carbón, se tiene para medios clorados [28] dos especies, HClO y ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, las

cuales reaccionan químicamente para formar los productos gaseosos CO y CO<sub>2</sub>, como se describe en las siguientes reacciones.



Considerando la respuesta de la figura 4.6 y la información descrita en los párrafos anteriores la reacción con mayor posibilidad de presentarse bajo nuestras condiciones de trabajo, es la formación de grupos funcionales superficiales (Ec. 4.6) así como la posible influencia de la oxidación del agua.

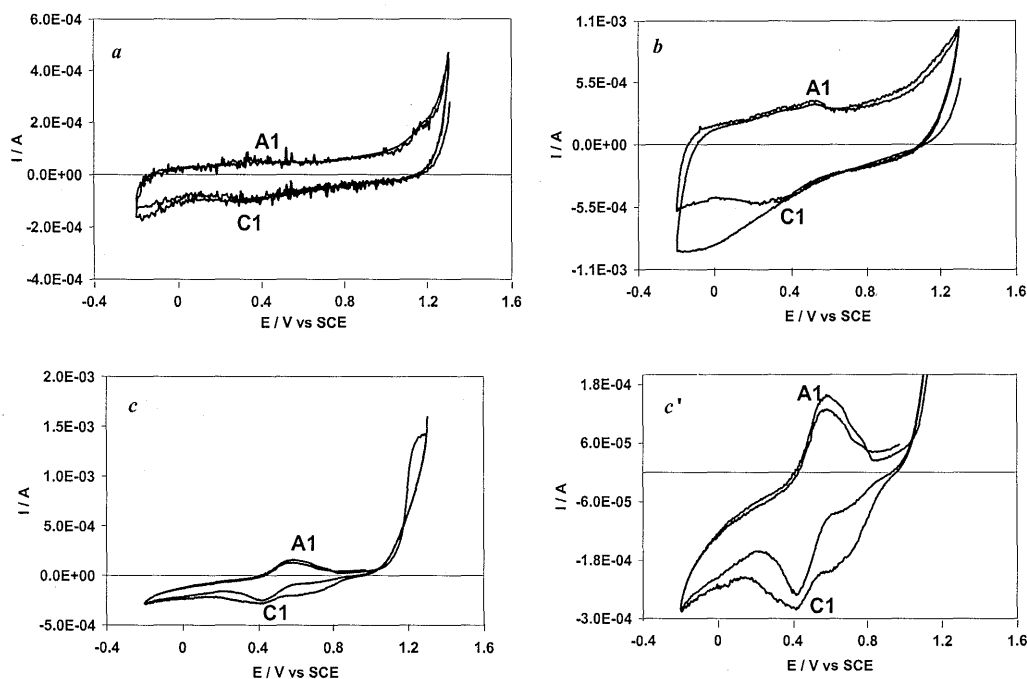
#### 4.2.2 Modificación de los electrodos de pasta

Las respuestas voltamperométricas mostradas en las figuras 4.5 y 4.6, muestran que la modificación de la superficie favorece la respuesta capacitiva de los electrodos de pasta, y posiblemente la participación de algún grupo funcional electroactivo producto de la modificación contribuye en la respuesta de corriente brindando un comportamiento pseudocapacitivo al material de electrodo.

En la literatura se ha reportado el uso de materiales de carbón modificados para favorecer la acumulación de carga (Sección 2.4.2), dicha modificación electroquímica se realiza bajo condiciones drásticas, altos potenciales (2.0 a 3.5 V) y tiempos prolongados de perturbación. En estos casos se tiene el inconveniente de que la modificación tan drástica cambia totalmente las propiedades físicas y químicas del material, lo cual impide asociar la respuesta capacitiva con las características iniciales del material, así mismo poco se ha reportado sobre la estabilidad del material modificado. En este caso particular y con la finalidad de favorecer la acumulación de carga en los CPE se decidió realizar una mínima modificación a los materiales de electrodo. Para esto se planteo la siguiente estrategia de trabajo: mediante un pulso de potencial de 1.35 V vs. SCE en función del tiempo (60, 300 y 600 s), se indujo la

modificación sobre la superficie del electrodo de pasta en el medio electrolítico de 1M  $\text{HClO}_4$ . Posteriormente cada uno de los electrodos así modificados, fueron sometidos a un barrido de potencial de 10 mV/s en el intervalo de potencial de -0.2 a 1.3 V.

En la figura 4.7 se presentan las diferentes respuestas voltamperométricas obtenidas en los electrodos de pasta de carbón después de aplicar un pulso de potencial 1.35 V vs SCE en función del tiempo.



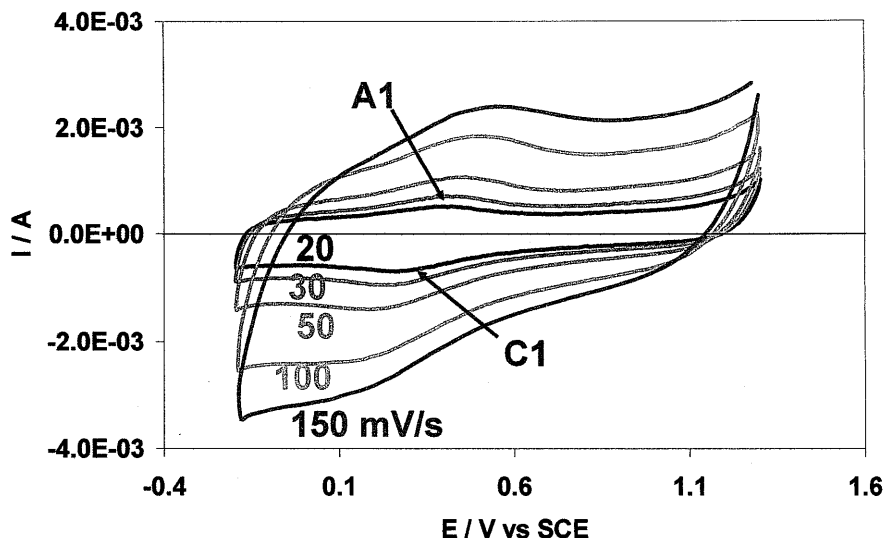
**Figura 4.7** Respuestas voltamperométricas obtenidas mediante un barrido de potencial a una velocidad de 10 mV/s, en una solución de 1M  $\text{HClO}_4$ , correspondientes a los electrodos de pasta previamente modificados, de manera independiente mediante un pulso de potencial de 1.35 V vs. SCE en función del tiempo 60 s (a), 300 s (b), 600 s (c y c').

Comparando los gráficos a y b de la figura 4.7, se observa que la respuesta voltamperométrica es muy similar a la ya descrita en las figuras 4.5 y 4.6, sin embargo se aprecia un aumento en la respuesta de corriente para el electrodo modificado durante 300 s (Fig. b). Por otra parte la respuesta voltamperométrica cambia totalmente para la superficie modificada a 600 s (Fig. c, c'), se define claramente un proceso de transferencia de carga (que en a y b se dibujan parcialmente), es claro que en este caso

predomina la respuesta de transferencia de carga y se pierde la contribución de la respuesta capacitiva. Posiblemente la modificación de la superficie durante este tiempo de polarización favorece la formación de un grupo funcional electroactivo que predomina en la superficie, que se reduce en C1 y su correspondiente producto se oxida en A1 (Ec. 4.6). De los resultados descritos anteriormente se establece que las mejores condiciones para modificar la superficie de los electrodos de pasta sin perder la respuesta capacitiva es aplicar un pulso de potencial de 1.35 V vs. SCE durante un tiempo de perturbación 300 s en el sistema de 1M HClO<sub>4</sub>. Estas condiciones de potencial y tiempo de perturbación se utilizaran para modificar la superficie de todos los diferentes CPE estudiados en este trabajo.

Una vez que se han establecido las condiciones para la modificación de la superficie de los electrodos, se procedió a describir de manera cualitativa los procesos involucrados en C1 y A1, los cuales pueden ser responsables de la contribución pseudocapacitiva de corriente en los electrodos de pasta. Para describir los procesos involucrados se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido, la cual se realizó en electrodos previamente modificados (1.35 V durante 300 s).

En la figura 4.8 se muestran las respuestas voltamperométricas a diferentes velocidades de barrido, para los electrodos de pasta modificados (1.35 V vs SCE durante 300 s) en el intervalo de -0.2 a 1.3 V, el barrido de potencial inicia en dirección negativa a partir de 1.3 V.



**Figura 4.8** Respuestas voltamperométricas a diferentes velocidades de barrido, correspondiente a los electrodos de pasta modificados, el barrido de potencial se inició en dirección negativa a partir de 1.3 a -0.2 V vs. SCE en el medio de 1M HClO<sub>4</sub>.

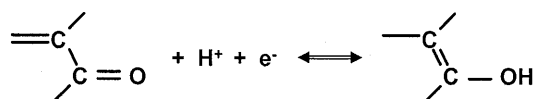
Se observa que a medida que se aumenta la velocidad de barrido la respuesta de corriente aumenta y se siguen presentando de manera ligera los procesos C1 y A1. Aunque no es objetivo de este trabajo identificar las especies involucradas en los procesos C1 y A1, lo importante es mostrar que existe un proceso faradaico, el cual da el carácter pseudocapacitivo a nuestro material. En las respuestas voltamperométricas de la figura 4.8, es claro que la corriente total  $I_T$  tiene las aportaciones de la corriente faradaica  $I_F$  y la corriente capacitiva  $I_C$  es decir:

$$I_T = I_F + I_C \quad (4.11)$$

La  $I_C$  se evaluó según el método reportado en [4], para cada una de las respuestas voltamperométricas de la figura 4.8 como se muestra en la figura 4.9.

En la figura 4.10 se observa que C1 es función de la velocidad de barrido, a velocidades bajas se observa una dependencia lineal de  $I_p$  vs  $v^{1/2}$ , pero para altas velocidades de barrido no es posible evaluar las  $I_p$ , sin embargo se podría considerar que en el proceso de reducción C1 existe una contribución difusiva. Para el caso de A1,  $I_p$  son independientes de la velocidad de barrido.

Uno de los grupos funcionales que podría estar involucrado en este proceso difusivo serían las quinonas/hidroquinonas [28,37] representadas por la siguiente reacción.



Aquí es muy importante aclarar que el grupo quinoide es el resultado de la modificación del electrodo y se encuentra ubicado sobre la superficie y de acuerdo a la reacción mostrada anteriormente, el ion  $\text{H}^+$  del medio electrolítico es el que está involucrado en este proceso difusivo. Por otra parte, se dice que los iones  $\text{ClO}_4^-$ , difunden o se intercalan en las matrices de carbón, por lo que también pueden influir en el proceso difusivo. Sin embargo [28,45,46] reportan que la interacción de estos iones se lleva a cabo a potenciales más positivos, que el potencial donde aparece la reducción/oxidación de C1 y A1. La intercalación de  $\text{ClO}_4^-$  se presenta en varias fases y en nuestro caso se presenta una de ellas, identificada como una meseta **m** en la figura 4.6.

Hasta este momento se ha demostrado que la modificación electroquímica de la superficie del electrodo ayuda a mejorar el proceso de acumulación de carga y que existe la contribución de un proceso faradaico. Para poder cuantificar en términos de capacitancia específica ( $\text{F}/\text{cm}^2$  y  $\text{F}/\text{g}$ ) es de suma importancia evaluar el área electroactiva de nuestro material de trabajo (ver detalles de metodología en el anexo 1). El área electroactiva se determinó en el sistema  $10^{-2}\text{M Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $1\text{M KCl}$  y se utilizó la técnica de cronoamperometría, mediante un gráfico de  $I$  vs.  $t^{-1/2}$  y a través



de la pendiente se estimó el área electroactiva. Los valores son presentados en la tabla 4.3.

Otro de los parámetros de gran importancia en la caracterización de materiales de electrodo para capacitores electroquímicos, es la capacitancia de la doble capa, la cual se determinó tanto para los electrodos de pasta sin modificar y los electrodos modificados. Mediante la técnica de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido en un intervalo de potencial de  $\pm 50$  mV a partir del potencial de corriente nula (los detalles para la determinación de la  $C_{dl}$  se presentan en el anexo 2). Los valores obtenidos en esta determinación son presentados en la tabla 4.3. Donde la capacitancia específica  $F/cm^2$  se obtuvo considerando el área electroactiva.

**Tabla 4.3** *Parámetros en los electrodos de pasta de carbón sin modificar y modificados.*

Medio Electrolytico	Electrodo de Pasta	Área electroactiva ( $cm^2$ )	$C_{dl}$ E+6 ( $F/cm^2$ )
1M HClO <sub>4</sub>	CB:S s/modificar	3.07	1.63
	CB:S modificado	12.58	7.95

Considerando la siguiente ecuación para la capacitancia de la doble capa [47]:

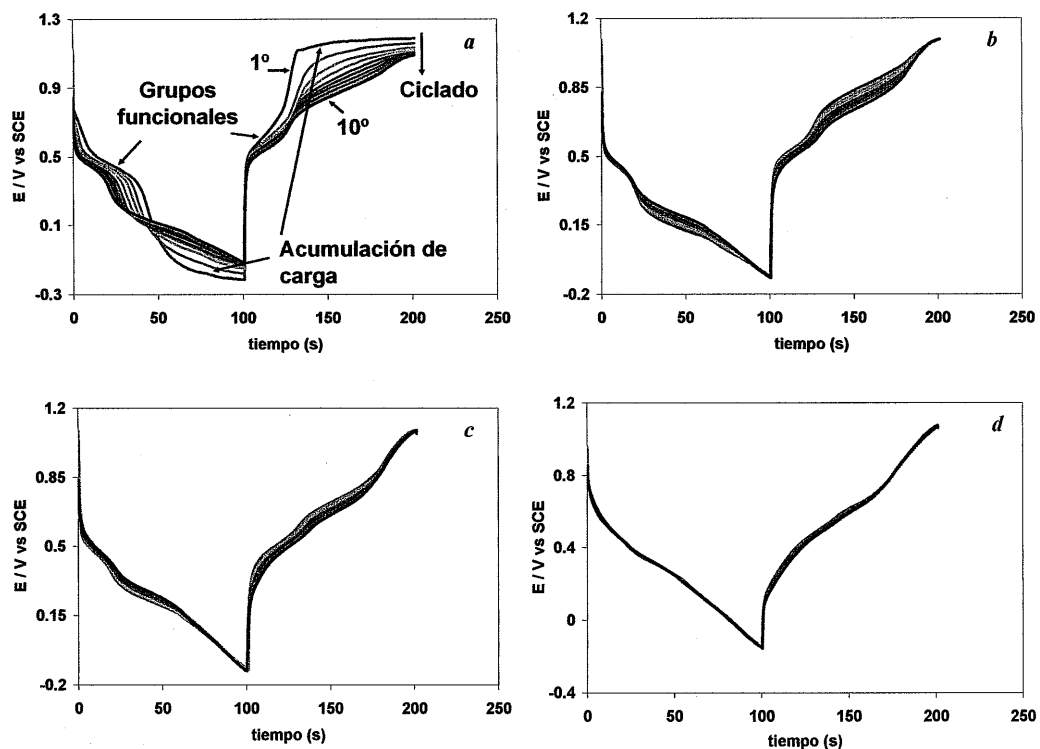
$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (4.12)$$

Donde A es el área,  $\epsilon_0$  la permitividad en el vacío,  $\epsilon_r$  la constante dieléctrica del medio y d el espesor de la doble capa, se observa que la  $C_{dl}$  es proporcional al área electroactiva (A), es decir que a mayor capacitancia corresponde una mayor área. En la tabla 4.3 se observa que los CPE modificados presentan mayor magnitud de capacitancia de la doble capa y mayor área electroactiva que el CPE sin modificar, lo cual obedece a la relación establecida en la Ec. 4.12, a pesar de que el área electroactiva fue evaluada en el sistema de  $10^{-2}$  M  $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ , 1 M KCl. Con respecto a lo

anterior es importante señalar que la interacción entre el material de electrodo y los iones del electrolito (perclorato y protones) son los involucrados en la  $C_{dl}$ . Por otro lado considerando que el tamaño de los iones perclorato y los protones son de diferente tamaño que los iones  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ , se espera que la penetrabilidad del electrolito a través de los poros del material sea diferente, por lo que el área involucrada también deberá ser diferente, sin embargo debido a la baja porosidad del CB el efecto de penetrabilidad puede ser poco considerable, de tal modo que el área electroactiva evaluada en el sistema  $10^{-2}$  M  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ , 1 M KCl, refleja de manera aproximada una buena estimación de este parámetro.

#### **4.2.3 Evaluación de la capacitancia de carga-descarga en los CPE elaborados con aceite silicón.**

La capacitancia de carga-descarga se evaluó mediante la técnica de cronopotenciometría, aplicando un pulso doble de corriente  $\pm 5 \times 10^{-4}$  A durante 50 ciclos consecutivos, en los electrodos de pasta de carbón (CB:S) en el sistema 1M  $HClO_4$ . La magnitud de la corriente se seleccionó considerando la respuesta voltamperométrica de la figura. 4.7b. En la figura 4.11 se muestra la respuesta obtenida.



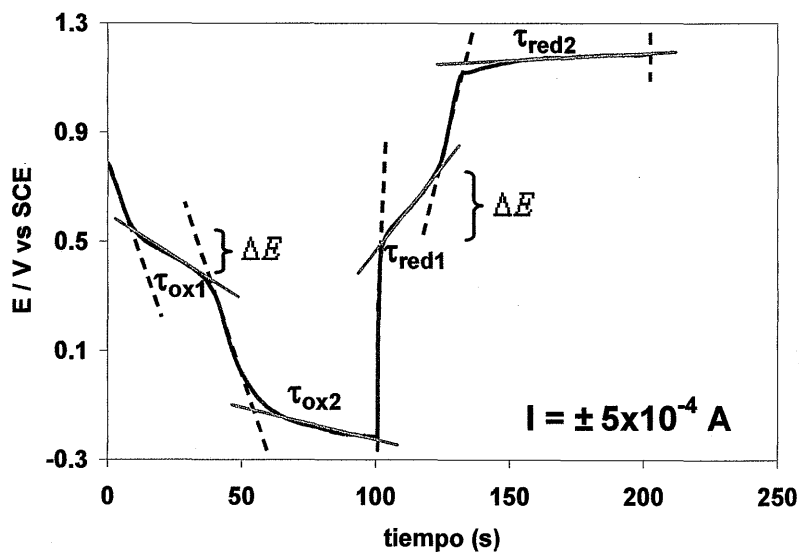
**Figura 4.11** Respuesta cronopotenciométrica obtenida para electrodos de pasta de carbón modificados al aplicar un pulso doble de corriente de  $\pm 5 \times 10^{-4}$  A en 1M HClO<sub>4</sub> durante 50 ciclos consecutivos, (a) 1-10 ciclos, (b) 11-20 ciclos, (c) 21-30 ciclos, (d) 41-50 ciclos

Se observan en la figura 4.11, tanto en la respuesta de pulso directo como de pulso inverso dos mesetas de potencial para cada caso, lo cual confirma la presencia de procesos de reducción y procesos de oxidación descritos en las secciones anteriores, donde se involucra la electroactividad de algún producto de la modificación superficial del electrodo. La respuesta evoluciona en función del número de ciclos como se describe en las figuras *b-d*, se observa que el proceso de transferencia de carga se hace menos evidente y por el contrario la acumulación de carga se hace más importante conforme el número de ciclos aumenta.

La capacitancia de carga y descarga en función del número de ciclos, se evaluó siguiendo el método reportado en [9] considerando la siguiente ecuación:

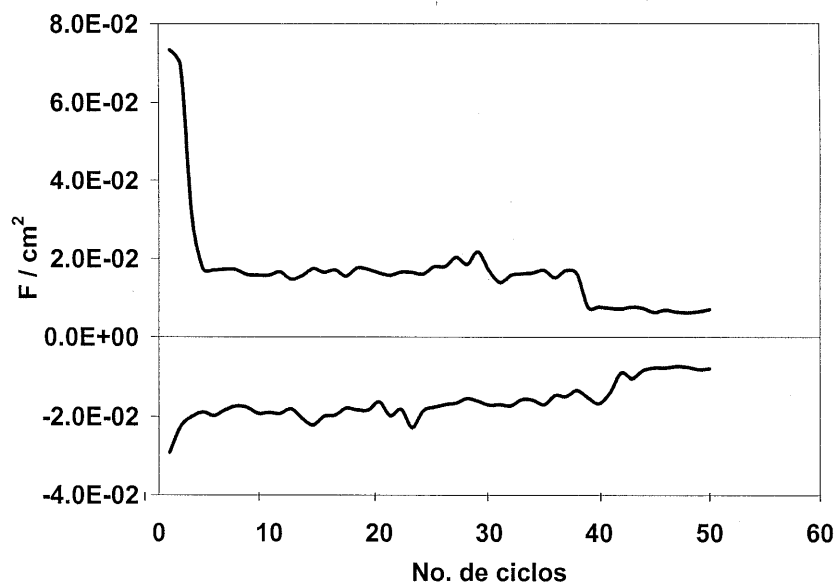
$$C = \frac{(\tau * i)}{\Delta E} \quad (4.13)$$

Donde  $\tau$  es el tiempo de transición de cada proceso,  $i$  es la magnitud de corriente impuesta y  $\Delta E$  es la diferencia de potencial asociado a cada tiempo de transición. Para utilizar dicha ecuación se aplicó la metodología ilustrada en la figura 4.12.



**Figura 4.12** Determinación de la capacitancia total del material evaluada a partir de la respuesta cronopotenciométrica obtenida para electrodos de pasta de carbón modificados al aplicar un pulso doble de corriente de  $\pm 5 \times 10^{-4}$  A en 1M HClO<sub>4</sub> durante 50 ciclos consecutivos.

Se evaluaron los tiempos de transición ( $\tau$ ) y la diferencia de potencial ( $\Delta E$ ) asociado al  $\tau$  donde predomina cada proceso, posteriormente se obtuvo la capacitancia como lo indica la ecuación 4.13, la suma de la capacitancia de cada proceso da la capacitancia total del material en el pulso directo o en el pulso inverso en función del número de ciclos. La capacitancia de carga-descarga evaluada de esta manera se muestra en la figura 4.13.



*Figura 4.13 Capacitancia en función del número de ciclos obtenida en el sistema 1 M HClO<sub>4</sub> para los electrodos modificados de pasta de carbón CB:S, evaluada a partir de datos de cronopotenciometria, al aplicar un pulso de corriente de  $\pm 5 \times 10^{-4}$  A*

Se observa que en los primeros ciclos la capacitancia es mayor 20 mF/cm<sup>2</sup> y a medida que aumenta el ciclado la capacitancia disminuye y tiende a ser constante con un valor de 10 mF/cm<sup>2</sup>.

Resumiendo lo que se ha descrito hasta este momento se puede decir que la modificación electroquímica de los CPE favorece la acumulación de carga debido a 2 contribuciones, una capacitiva y otra pseudocapacitiva (atribuida a especies electroactivas generadas durante la modificación). Se ha estimado el área electroactiva de los CPE modificados y sin modificar, donde se obtuvo que el área correspondiente a los electrodos modificados es hasta 4 veces mayor que los de sin modificar. Por otra parte la magnitud de la capacitancia de la doble capa, para el caso de los electrodos modificados es muy similar a los valores reportados para otros materiales de carbón [48,49].

Es importante señalar que los trabajos reportados en la literatura correspondientes a la caracterización de materiales para su uso como capacitores electroquímicos no consideran el área electroactiva. En este caso se ha evaluado en el medio de  $10^{-2}$  M

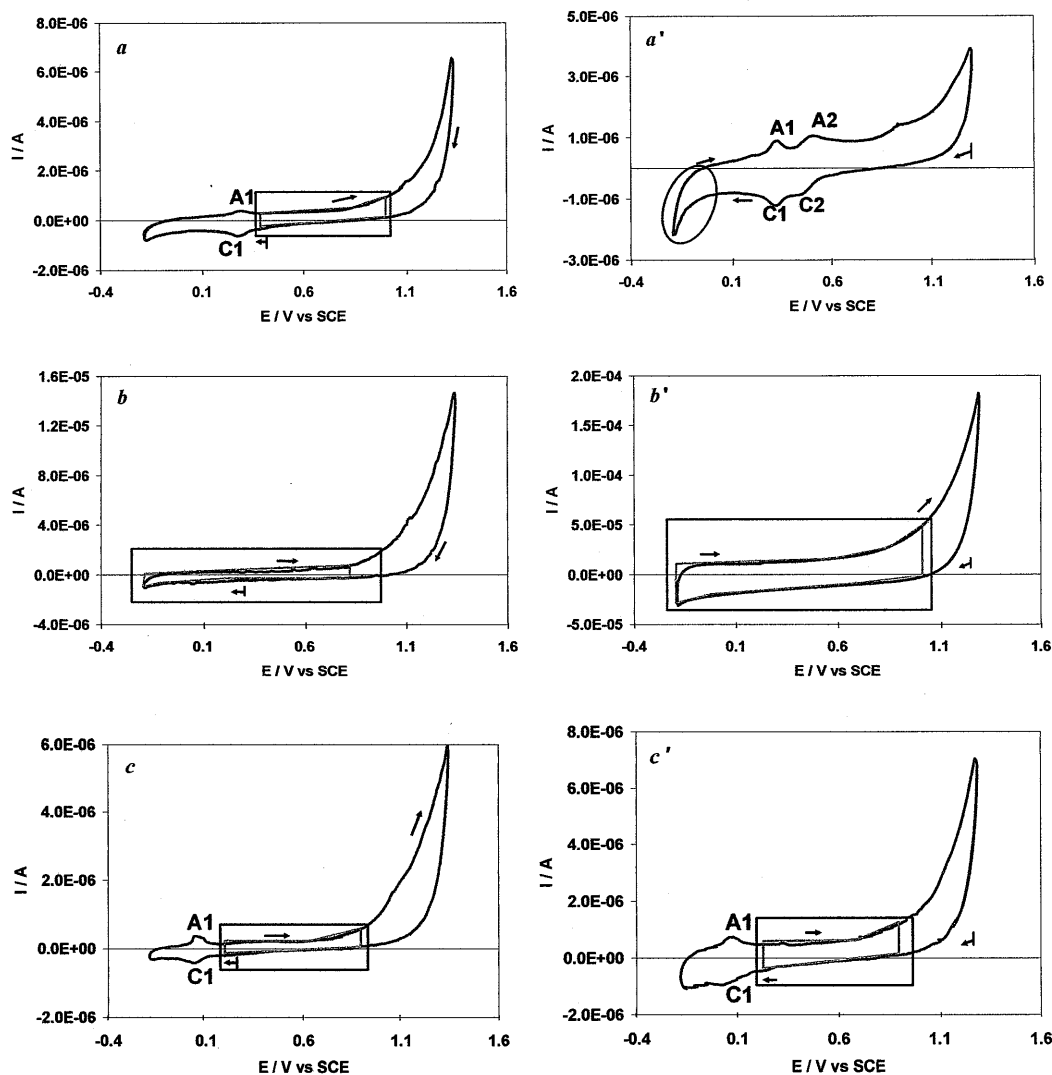
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , 1 M KCl. Se sabe de la importancia de este parámetro, sin embargo el hecho de haberla obtenido en un sistema diferente al de  $\text{HClO}_4$  donde se evalúa la capacitancia, dicha magnitud pudiera estar subestimada por estas condiciones de evaluación, principalmente por el grado de penetrabilidad del electrolito, sin embargo como ya se discutió anteriormente, el hecho de tener un material de baja porosidad como el utilizado en este trabajo, permite que este efecto de penetrabilidad no sea tan considerable, de tal modo que el área electroactiva evaluada en el  $10^{-2}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , 1 M KCl, refleja de manera aproximada una buena estimación de este parámetro.

#### 4.3 Caracterización electroquímica de los diferentes electrodos de pasta de carbón con Nujol y Aceite Silicón en medio de 1M $\text{HClO}_4$ y 1M $\text{LiClO}_4$

Siguiendo las mismas condiciones y metodología de trabajo que se describieron en la caracterización electroquímica del sistema CB:N/1M  $\text{HClO}_4$ , en esta sección se presentan las respuestas obtenidas en la caracterización de los CPE elaborados con nujol evaluados en 1M  $\text{HClO}_4$  (CB:N/1M  $\text{HClO}_4$ ) así como los resultados de caracterización correspondientes a CPE elaborados con aceite silicón (CB:S/1M  $\text{LiClO}_4$ ) o nujol (CB:N/1M  $\text{LiClO}_4$ )

En las figuras 4.14a-c' se muestra la comparación de la respuesta voltamperométrica (2° ciclo) correspondiente a los diferentes electrodos evaluados en los sistemas de 1M  $\text{HClO}_4$  y 1M  $\text{LiClO}_4$ . Para los CPE sin modificar el barrido de potencial se inicio en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula de cada sistema, en el intervalo de -0.2 a 1.35 V vs. SCE. Para los CPE modificados (en 1.35 V durante 300 s) el barrido se inicio en 1.3 hasta -0.2 V, siempre se utilizó una velocidad de 10 mV/s. Las figuras a y a' corresponden a electrodos de pasta de Carbón elaborados con nujol (CB:N/1M  $\text{HClO}_4$ ) sin modificar y modificados respectivamente, donde se observan diferencias importantes entre las respuestas voltamperométricas (marcadas en la Figura). En la figura (b) se muestran las respuesta de los CPE sin modificar y (b') modificados, elaborados con aceite silicón ((CB:S/1M  $\text{LiClO}_4$ )) y evaluados en el medio de 1M  $\text{LiClO}_4$ : La respuesta voltamperométrica es muy similar

en ambos casos, sin embargo la magnitud de la corriente registrada es ligeramente mayor para la superficie modificada. Finalmente se muestran las respuestas para los CPE sin modificar (*c*) y modificados (*c'*) elaborados con nujol y evaluados en 1M LiClO<sub>4</sub> ((CB:N /1M LiClO<sub>4</sub>), su respuesta voltamperométrica es muy similar entre ellas, sin embargo la superficie modificada presenta una respuesta de corriente ligeramente mayor que su correspondiente sin modificar.

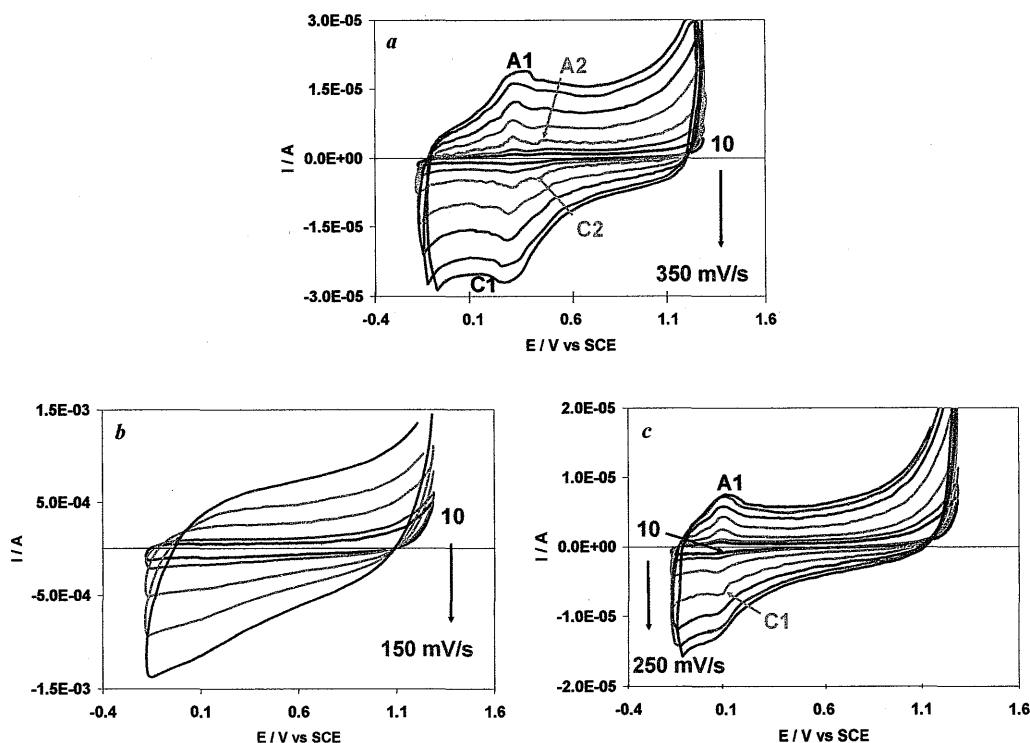


**Figura 4.14** Respuesta voltamperométrica (2º ciclo) obtenida sobre los electrodos de pasta de carbón elaborados con nujol y aceite silicón en diferente medio electrolítico: CB:N/ 1M HClO<sub>4</sub> (*a* y *a'*), CB:S/1M LiClO<sub>4</sub> (*b* y *b'*) y CB:N/1M LiClO<sub>4</sub> (*c* y *c'*). (*a*, *b* y *c*) son electrodos sin modificar, (*a'*, *b'* y *c'*) son electrodos modificados.

La importancia de la figura 4.14 es que se muestra la influencia del medio electrolítico en electrodos elaborados con el mismo agente aglomerante ( $a$  vs  $c$ ,  $a'$  vs  $c'$ ) y la influencia del agente aglomerante para electrodos evaluados en el mismo medio electrolítico ( $b$  vs  $c$ ,  $b'$  vs  $c'$ ), ejemplo de esto es la presencia de los diferentes procesos de reducción C1, C2 y de oxidación A1, A2 que se definen en algunas respuestas voltamperométricas. Es importante recordar que la finalidad de esta caracterización es describir el comportamiento capacitivo de estos electrodos, hecho que se muestra únicamente para la respuesta de  $b$  y  $b'$ , pero para las otras figuras en 4.14 el comportamiento capacitivo, caracterizado por una corriente constante, aparece en una zona limitada de potencial (marcas en rojo, en las figuras correspondientes). Esto posiblemente se deba al proceso de transferencia de carga que se presenta. Con la finalidad de mostrar la influencia de este proceso en el comportamiento capacitivo se realizó un estudio a diferentes velocidades de barrido a electrodos previamente modificados. Es importante recordar que la modificación de los CPE (1.35 V durante 300 s) se realizó previamente a su caracterización voltamperométrica.

En la figura 4.15 se muestran los resultados correspondientes a la respuesta voltamperométrica en función de la velocidad de barrido, para cada uno de los electrodos evaluados: ( $a$ ) CB:N/1M HClO<sub>4</sub>, ( $b$ ) CB:S/1M LiClO<sub>4</sub> y ( $c$ ) CB:N/ 1M LiClO<sub>4</sub>,



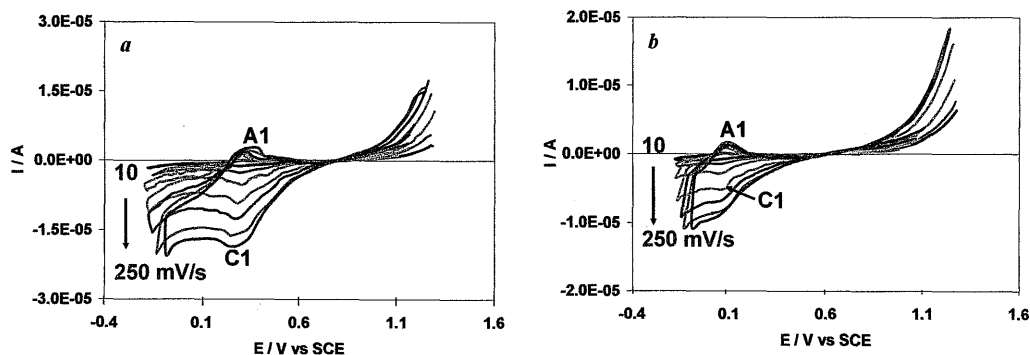


**Figura 4.15** Respuestas voltamperométricas a diferentes velocidades de barrido, correspondientes a los electrodos de pasta modificados: CB:N/1M HClO<sub>4</sub> (a y a'), CB:S/1M LiClO<sub>4</sub> (b y b') y CB:N/1M LiClO<sub>4</sub> (c y c'), el barrido de potencial se inició en dirección negativa a partir de 1.3 a -0.2 V vs. SCE

En la figura *b* se observa una respuesta netamente capacitiva como ya se había señalado, la cual aumenta al incrementar la velocidad de barrido ( $v$ ). En la figura *a* se observa que los procesos C2 y A2, tienden a desaparecer o colapsarse conforme la  $v$  se incrementa, el hecho de que ambos tiendan a desaparecer indica que posiblemente este involucrado un par redox, así mismo los procesos en C1 y A1 muestran una dependencia con la velocidad de barrido. Por otro lado en la figura *c* se observa que conforme aumenta  $v$  la corriente también se incrementa, y el proceso anódico (A1) y C1 también se ven influenciados por  $v$ , es importante señalar que la forma del pico anódico no cambia, sin embargo para C1 se deforma conforme aumenta la  $v$ .

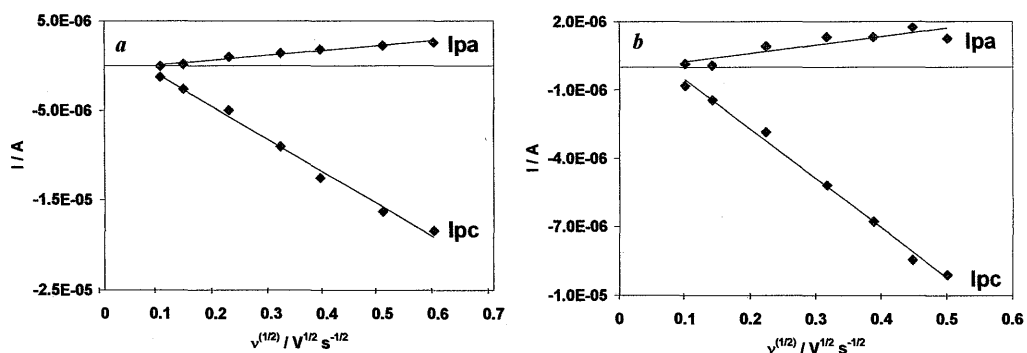
En párrafos anteriores se menciona que posiblemente la respuesta voltamperométrica de las figuras *a* y *c* este influenciada por contribuciones de corriente capacitiva  $I_C$  y corriente faradaica  $I_F$ , con la finalidad de describir el proceso que da

origen a la contribución de  $I_F$  se evaluó  $I_C$  siguiendo la metodología aplicada en la sección 4.2.2 para las respuestas voltamperométricas de la figura 4.8 y descritas en la figura 4.9. De esta manera en la figura 4.16 se muestra la respuesta de corriente faradaica  $I_F$  correspondiente a cada una de las voltamperometrías de la figura 4.15.



**Figura 4.16** Corriente faradaica en la respuesta voltamperométrica correspondiente a los electrodos de pasta modificados CB:N en diferente medio electrolítico (a) 1M  $\text{HClO}_4$  y (b) 1M  $\text{LiClO}_4$ .

En la figura 4.16 se observa que en *a* y *b* C1 es función de la velocidad de barrido, mientras que A1 es prácticamente independiente. La relación de  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  para C1 y A1 de ambas figuras se muestra en la figura 4.17 y se observa que existe una relación lineal para C1 lo que se asocia a un proceso controlado por difusión, mientras que A1 al ser independiente de  $v^{1/2}$  indica que posiblemente este involucrada una especie adsorbida en la superficie del electrodo.



**Figura 4.17** Relación de las corrientes de pico ( $I_p$ ) con la velocidad de barrido correspondiente a los resultados obtenidos de la figura 4.16 para los electrodos de pasta modificados CB:N en diferente medio electrolítico (A)  $1M HClO_4$  y (B)  $1M LiClO_4$ .

En la caracterización del sistema CB:S/ $1M HClO_4$  se mencionó que las posibles especies involucradas en A1 y C1 son el par quinona/hidroquinona, considerando esta información se puede decir que posiblemente este par también este involucrado en las respuestas de 4.17.

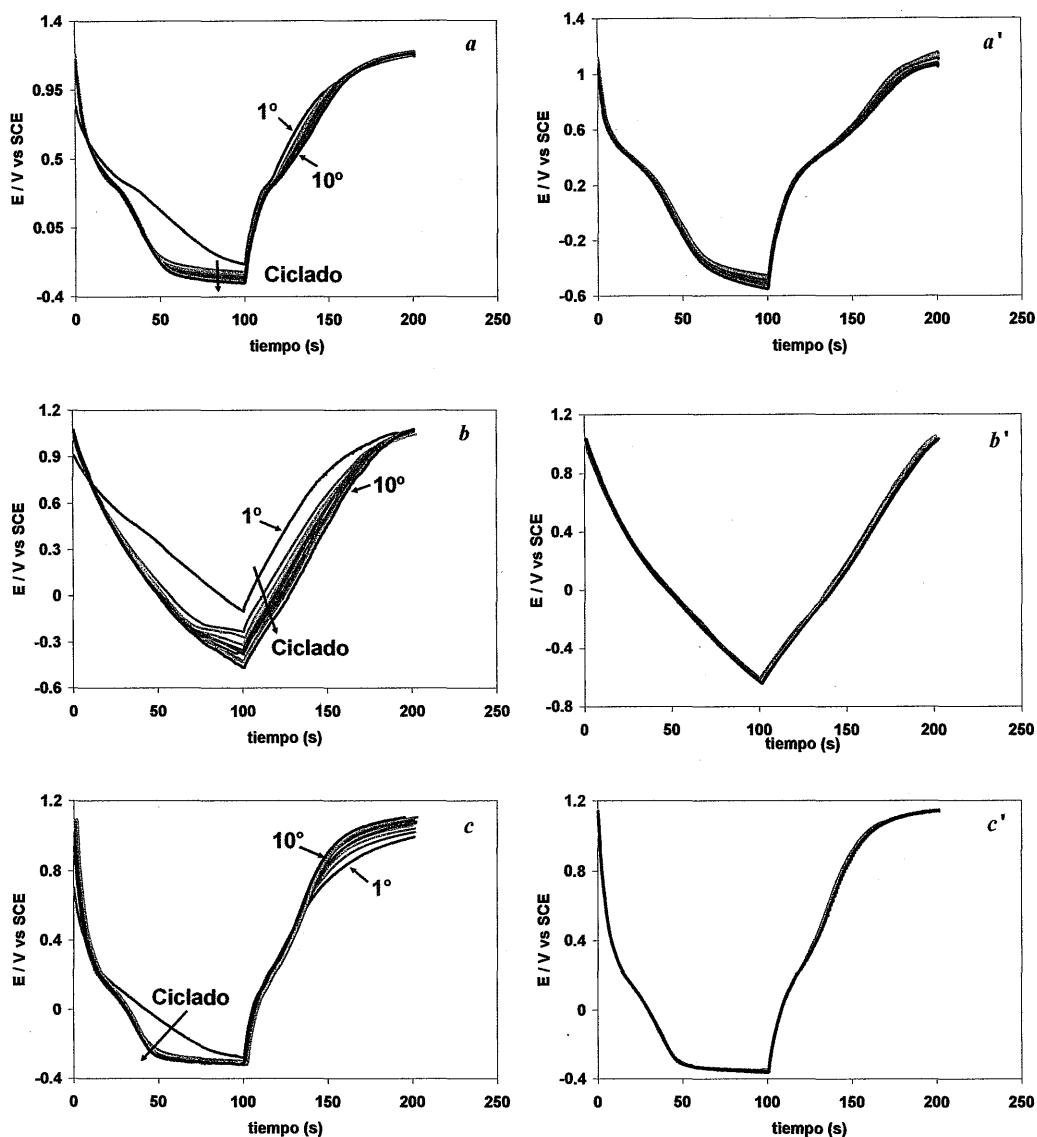
Por otra parte también se evaluó el área electroactiva y la capacitancia de la doble capa para los CPE evaluados en diferentes medios electrolíticos, tanto para las superficies modificadas y sin modificar, la capacitancia específica ( $F/cm^2$ ) se obtuvo considerando el área electroactiva, en la tabla 4.4 se muestran el valor de estos parámetros.

**Tabla 4.4** Valor del área electroactiva y  $C_{dl}$  de los electrodos de pasta de carbón sin modificar y modificados en diferentes medios electrolíticos.

Medio Electrolítico	Electrodo de Pasta	Área electroactiva (cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ E+6 (F/cm <sup>2</sup> )
1M HClO <sub>4</sub>	CB:N s/modificar	3.29	0.61
	CB:N modificado	4.19	2.38
1M LiClO <sub>4</sub>	CB:S s/modificar	3.07	0.98
	CB:S modificado	3.14	1.59
1M LiClO <sub>4</sub>	CB:N s/modificar	3.29	0.30
	CB:N modificado	3.43	0.58

De la tabla 4.4 se observa que los CPE modificados presentan un ligero incremento en la carga de la doble capa con respecto a los electrodos sin modificar, también el área electroactiva muestra este mismo comportamiento, lo que indica que se guarda la proporcionalidad establecida por la ecuación 4.12 que a mayor capacitancia de la doble capa mayor área electroactiva, lo que confirma lo discutido en la sección anterior.

La finalidad de este trabajo es caracterizar la capacidad de acumulación de carga de los diferentes tipos de electrodos de pasta y su posible aplicación para capacitores electroquímicos, la capacidad de carga se evaluó mediante la técnica de cronopotenciometría y en la figura 4.18 se muestra la respuesta obtenida al aplicar un pulso doble de corriente  $\pm 2.5 \times 10^{-5}$  A, en los electrodos CB:N/ 1M HClO<sub>4</sub> (a),  $\pm 5 \times 10^{-5}$  A en CB:S/1M LiClO<sub>4</sub> (b) y  $\pm 1 \times 10^{-6}$  A en CB:N/1 M LiClO<sub>4</sub>, durante 100 s por 50 ciclos sucesivos, la magnitud de la corriente se seleccionó considerando su respuesta voltamperométrica (Fig. 4.15).

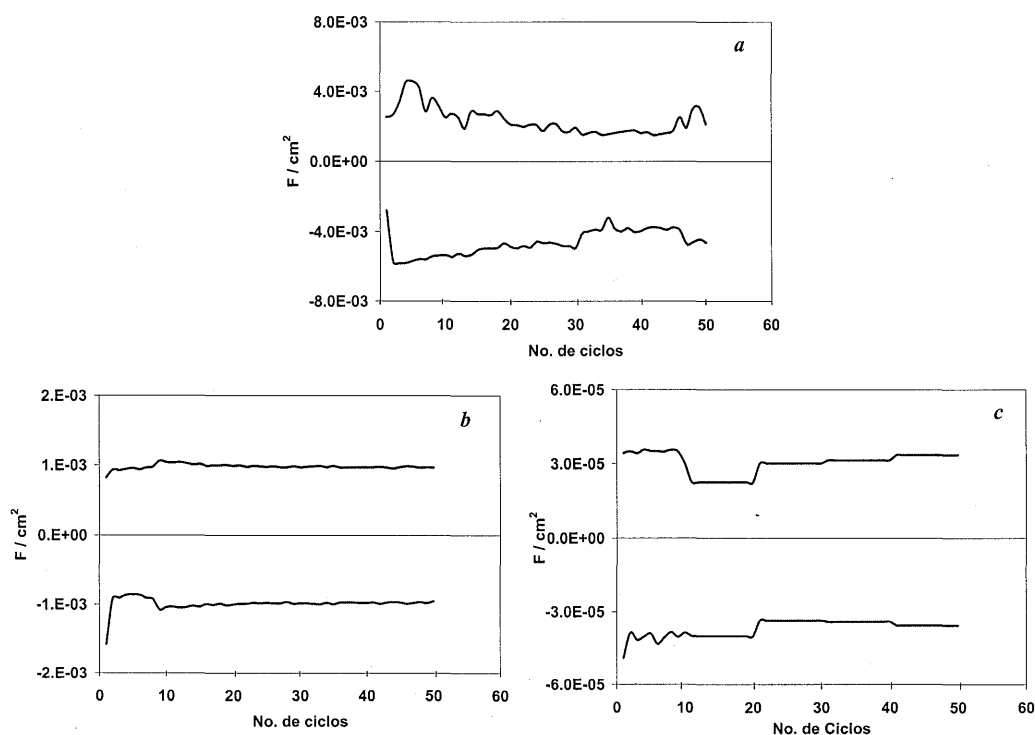


**Figura 4.18** Respuesta  $E$  vs tiempo correspondiente a los primeros y últimos 10 ciclos después de aplicar un pulso doble de corriente (A):  $\pm 2.5 \times 10^{-5}$  CB:N/1M  $\text{HClO}_4$  (a, a'),  $\pm 5 \times 10^{-5}$  CB:S/1M  $\text{LiClO}_4$  (b, b'),  $\pm 1 \times 10^{-6}$  CB:N/1M  $\text{LiClO}_4$  (c, c'). Se realizaron 50 ciclos consecutivos.

En las figuras  $a$ ,  $a'$ ,  $c$  y  $c'$  se observan en la respuesta potencial-tiempo tanto en el pulso directo como en el pulso inverso de corriente, mesetas de potencial asociadas a procesos redox, que evolucionan ligeramente con el número de ciclos, la presencia de estos procesos confirma lo descrito y discutido en la respuesta de voltamperometría a cerca del proceso de transferencia de carga (Fig 4.14 y 4.15). Por otra parte en la figura  $b$  se observa que en los primeros 10 ciclos sucesivos, la respuesta evoluciona

ligeramente, posteriormente conforme el número de ciclos de carga-descarga aumenta, la respuesta es prácticamente la misma ( $b'$ ). Este tipo de respuesta es característico de un proceso reversible de carga-descarga donde predomina la acumulación de carga por atracción electrostática.

En la figura 4.19 se muestra la capacidad de carga-descarga en función del número de ciclos, correspondientes a los datos de la figura 4.18, la evaluación se realizó siguiendo la misma metodología descrita por la ecuación 4.13.



**Figura 4.19** Capacidad de carga-descarga en función del número de ciclos obtenida en los electrodos modificados de pasta de carbón (a):CB:N/1M  $\text{HClO}_4$ , (b):CB:S/1M  $\text{LiClO}_4$  y (c):CB:N/1M  $\text{LiClO}_4$  evaluada a partir de datos de cronopotenciometría de la figura 4.18.

En la figura  $a$  se observa que la cantidad de carga es  $3 \text{ mF/cm}^2$ , en  $b$  es  $1 \text{ mF/cm}^2$  y en  $c$   $30 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$ , en todos los casos a medida que aumenta el ciclado la carga se mantiene constante después de 50 ciclos.

## CAPÍTULO 5

## 5. Discusión de resultados

En el capítulo anterior se presentaron los resultados correspondientes a la caracterización de la respuesta capacitiva de los electrodos de pasta de negro de carbón, elaborados con diferente agente aglomerante, en medios electrolíticos diferentes. En este capítulo se discuten y comparan los diferentes comportamientos obtenidos en la evaluación y caracterización del material de negro de carbón en las condiciones de estudio.

### 5.1 Comparación de la respuesta electroquímica de los electrodos de pasta de carbón, elaborados con aceite silicón, en los sistemas 1M HClO<sub>4</sub> y 1M LiClO<sub>4</sub>

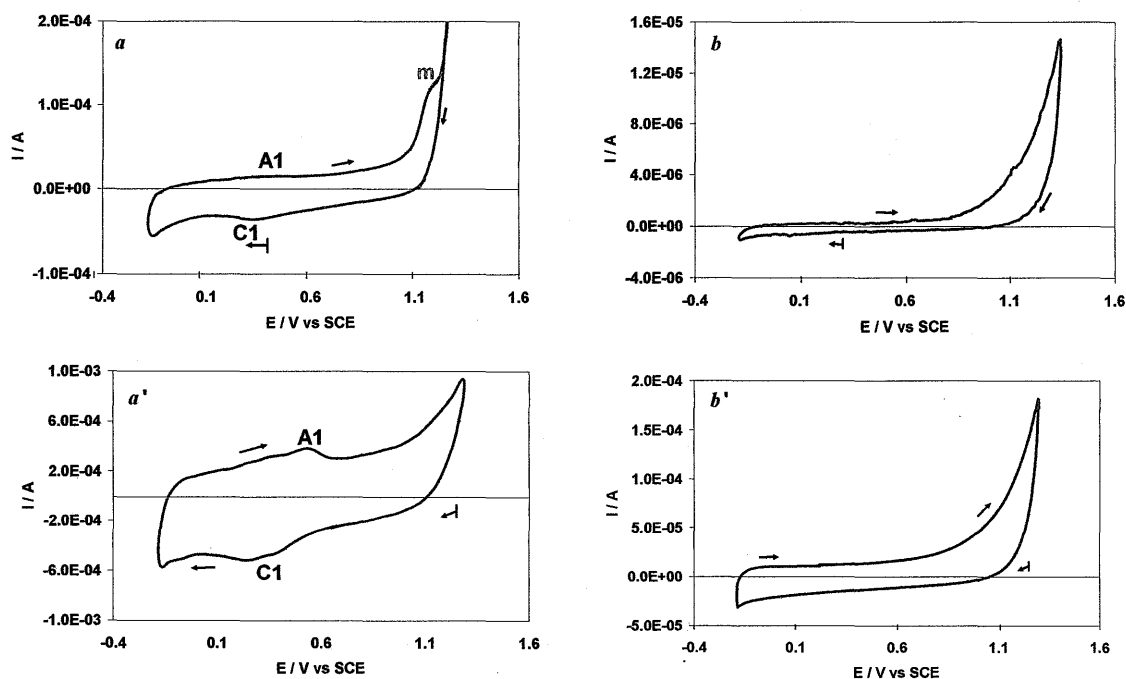
Existe una gran variedad de métodos para oxidar materiales de carbón, los cuales pueden dividirse en dos grandes grupos, oxidación por procesos químicos ó térmicos. La oxidación por procesos térmicos se lleva a través de altas temperaturas [28], o en atmósferas altamente oxidantes H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> [50]. Dentro de los procesos químicos la modificación superficial se lleva a cabo a través de la oxidación con HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [51,52], o bien electroquímicamente aplicando magnitudes de potencial entre 1.5 a 2 Volts por tiempos muy prolongados [10] en sistemas electrolíticos químicamente diferentes a los utilizados en la caracterización de la respuesta capacitiva. La oxidación electroquímica de materiales de carbón ha sido investigada en diferentes tipos de electrolito, esto debido a que los productos de oxidación varían dependiendo del medio electrolítico utilizado, afectando significativamente la composición de la superficie del material de carbón y con esto se modifica también el área superficial, así como algunas propiedades eléctricas. De manera general en la literatura poco se argumenta acerca de la reproducibilidad y estabilidad de estas superficies, así mismo la estimación de la capacitancia y capacidad de carga específica por cm<sup>2</sup> se realiza mediante el valor del área BET del material en polvo, de tal modo que dichos parámetros no consideran el área electroactiva real.

Es importante recordar que en nuestro caso, se ha trabajado con un material de negro de carbón con un área BET muy pequeña (6.6 m<sup>2</sup>/g), dicho material se ha utilizado y caracterizado en forma de electrodos de pasta (Cap. 4), los cuales han sido modificados en condiciones no tan drásticas como las reportadas en la literatura, la importancia de utilizar pastas de carbón, es que su aplicación no restringe a una forma geométrica específica, ya que



al ser altamente moldeables nos permite utilizarlas en cualquier tipo de geometría necesaria. Otro punto importante es que la evaluación de la capacitancia se llevó a cabo en el mismo medio electrolítico (ácido y neutro.) en donde fue modificado el electrodo, de tal manera que se disminuye la influencia de algún otro proceso generado por una especie diferente a la del medio electrolítico estudiado.

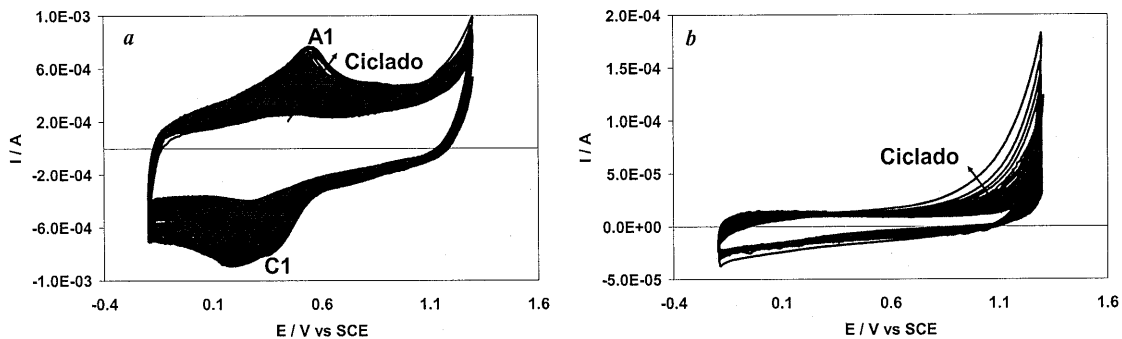
En la figura 5.1 se comparan las respuestas voltamperométricas correspondientes a los electrodos de pasta de carbón elaborados con aceite silicón (CB:S) obtenidas en los diferentes medios electrolíticos: 1M HClO<sub>4</sub> (*a* y *a'*) y 1M LiClO<sub>4</sub> (*b* y *b'*), *a* y *b* representan a electrodos sin superficie modificada, *a'* y *b'* electrodos previamente modificados electroquímicamente mediante un pulso de potencial de 1.35 V vs. SCE durante 300 s, en sus respectivos medios.



**Figura 5.1** Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondiente a los electrodos de pasta de carbón elaborados con aceite silicón (CB:S) obtenidas en los diferentes medios electrolíticos: 1M HClO<sub>4</sub> (*a* y *a'*) y 1M LiClO<sub>4</sub> (*b* y *b'*). El barrido de potencial se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula de cada sistema, a una velocidad de 10 mV/s, en el intervalo de 1.35 a -0.2 V vs. SCE. (*a* y *b*) electrodos sin superficie modificada, (*a'* y *b'*) electrodos previamente modificados electroquímicamente mediante un pulso de potencial de 1.35 V vs. SCE durante 300 s, en sus respectivos medios

Estas figuras corresponden al segundo ciclo de barrido, esto fue porque se consideró que la respuesta electroquímica era más representativa. Comparando las respuestas de la figura 5.1 se observan de manera clara dos diferencias importantes: la magnitud en la escala de corriente, que es menor para la respuesta obtenida en el sistema de 1 M LiClO<sub>4</sub> (*b* y *b'*), en este sistema no se presenta el proceso Redox C1/A1, los cuales son muy apreciables en *a* y *a'*, correspondientes al sistema en 1 M HClO<sub>4</sub>. Por otra parte, la respuesta electroquímica indica que la modificación de la superficie favorece la corriente capacitiva en el mismo intervalo de potencial (-0.2 a 1.0 V vs. SCE) en ambos sistemas. En las secciones correspondientes al capítulo 4, se menciona acerca de las especies involucradas en los procesos C1 y A1, las cuales son el producto generado en la superficie del electrodo al aplicar ya sea un barrido o un pulso de potencial positivo. El hecho importante en esta comparación es que se pone en evidencia la importancia del medio electrolítico en la modificación de la superficie del electrodo. Se destaca que la formación de grupos funcionales es más estable en medio de ácido perclórico, mientras que en medios neutros a pesar de que se induce la oxidación del material de carbón, el producto sobre la superficie no presenta electroactividad en el intervalo de potencial de trabajo o posiblemente, en este caso sólo se presenta la oxidación del medio electrolítico.

Por otra parte, como ya se mencionó anteriormente es importante evaluar la estabilidad en la respuesta electroquímica de las superficies modificadas de los electrodos de pasta de carbón elaborados. De esta manera en la figura 5.2 se muestra la respuesta de corriente/potencial en las superficies modificadas en los diferentes medios electrolíticos (1M HClO<sub>4</sub> y 1M LiClO<sub>4</sub>,) se realizaron 100 ciclos sucesivos sobre un mismo electrodo de pasta en su respectivo medio electrolítico.



**Figura 5.2** Respuestas voltamperométricas correspondientes a 100 ciclos de barrido consecutivo en electrodos de pasta modificados, en los diferentes medios electrolíticos estudiados 1M HClO<sub>4</sub> (a) y 1M LiClO<sub>4</sub> (b). El barrido de potencial se inició en dirección negativa a partir de 1.3 a -0.2 V vs. SCE

Para la respuesta correspondiente a 1M HClO<sub>4</sub> (Fig. a), se observa que la corriente aumenta conforme aumenta el número de ciclos, se definen con mayor claridad los procesos C1 y A1. Por otra parte la respuesta en 1M LiClO<sub>4</sub> (Fig. b), no presenta aumentos de corriente significativos en el intervalo de -0.2 a 0.9 V vs SCE, sin embargo y para el intervalo de potencial entre 0.9 a 1.3 V la respuesta varía ligeramente con el ciclado, lo cual indica que el material se sigue oxidando o bien que existe un proceso anódico al menos, el cual es responsable de la variación de la corriente.

De acuerdo a los datos obtenidos al aplicar un pulso doble de corriente de  $\pm 5 \times 10^{-4}$  y  $\pm 5 \times 10^{-5}$  A. en 1M HClO<sub>4</sub> y 1M LiClO<sub>4</sub> (Fig. 4.11 y 4.18b, b') respectivamente, se observó que la respuesta potencial-tiempo depende del medio electrolítico y que a medida que aumenta el ciclado la respuesta va evolucionando y al llegar a los últimos ciclos ya no existe mucha variación en la respuesta, dicha evolución en el ciclado se manifiesta en la desaparición de mesetas de potencial, que nos indican que existen procesos redox asociados a la acumulación de carga. En el caso de la respuesta de electrodos de pasta CB:S en 1M LiClO<sub>4</sub> la respuesta es muy similar desde los primeros ciclos hasta los últimos y no se define ninguna meseta de potencial que nos indique que existen procesos redox, lo cual coincide y reafirma lo mostrado en voltamperometría, de tal modo que este material presenta un comportamiento netamente capacitivo de acumulación de carga en la doble capa.

En la tabla 5.1 se comparan los valores de la capacitancia de la doble capa, así mismo se muestra el valor del área electroactiva y la capacitancia total en los electrodos modificados.

**Tabla 5.1 Comparación de la carga de la doble capa y área electroactiva de los electrodos de pasta de carbón sin modificar y modificados**

Medio Electrolyt	Electrodo de Pasta 4.6E-5 g	Área electroactiva (cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> E+6 (F/cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (F/g)	C <sub>material</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
1M HClO <sub>4</sub>	CB:S s/modificar	3.07	1.63	0.11	
	CB:S modificado	12.58	7.95	2.17	0.02
1M LiClO <sub>4</sub>	CB:S s/modificar	3.07	0.98	0.065	
	CB:S modificado	3.14	1.59	0.11	0.001

Se observa que los electrodos modificados en 1M HClO<sub>4</sub>, presentan una mayor área electroactiva y capacitancia de la doble capa, también es evidente que la capacitancia total para electrodos de pasta evaluados en 1M HClO<sub>4</sub> es mayor que para los electrodos evaluados en 1M LiClO<sub>4</sub>.

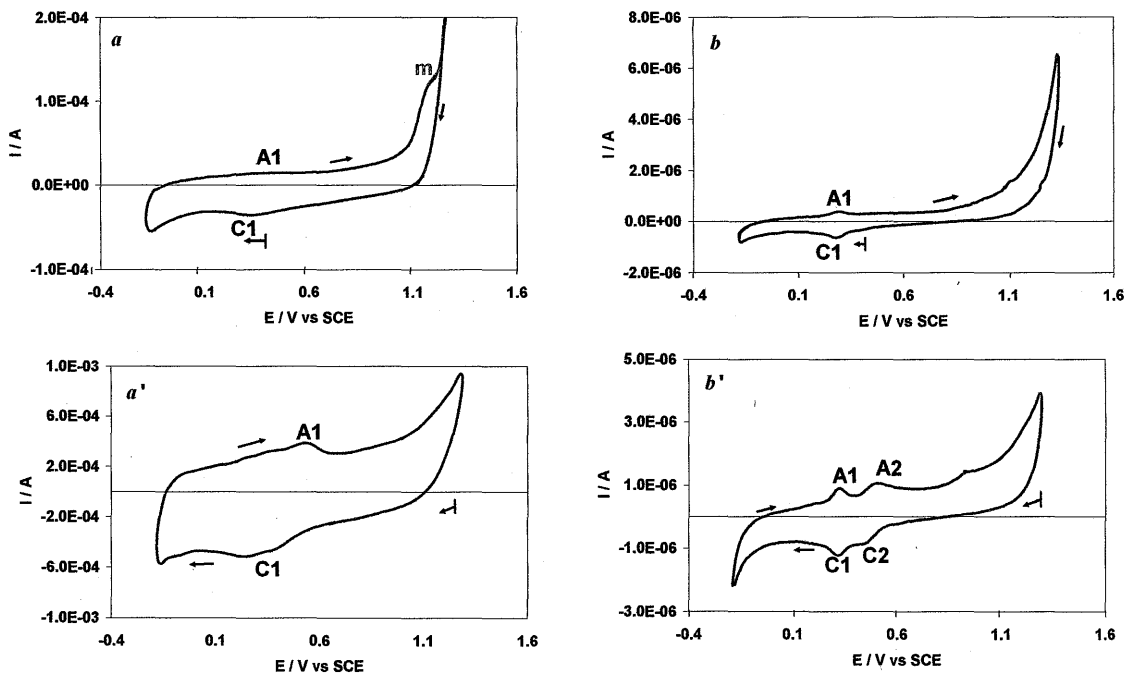
Considerando los resultados mostrados se puede decir que el medio electrolítico que más favorece a la acumulación de carga es el HClO<sub>4</sub>, dicho proceso se lleva a cabo mediante la acumulación de carga en la doble capa y se ve favorecido por una etapa de transferencia de carga donde esta involucrados los grupos funcionales de carbón sobre la superficie, inducidos mediante oxidación electroquímica (ver sección 4.2.2 del Cap. 4). Es importante mencionar que cuando se someten a oxidación los electrodos de pasta en el medio de LiClO<sub>4</sub>, el área electroactiva y la capacitancia en la doble capa no muestran influencia significativa de este tratamiento, esto indica que la superficie no se modifica de la misma manera, posiblemente el medio ácido estabiliza mejor a los grupos funcionales inducidos sobre la superficie de los electrodos, esto puede ser debido a que el ion H<sup>+</sup> del medio electrolítico ayuda en dicha estabilidad. Así mismo con este estudio se muestra la manera de aumentar el área electroactiva, mediante tratamiento electroquímico, cabe señalar que el negro de carbón utilizado en este trabajo tiene un área BET muy pequeña (6.6 m<sup>2</sup>/g)

## 5.2 Respuesta electroquímica de los electrodos de pasta de carbón, elaborados con diferente aglomerante aceite silicón y Nujol, en el sistema de 1M HClO<sub>4</sub>

En esta sección se muestra la influencia del agente aglomerante en los procesos de acumulación de carga, dichos aglomerantes son diferentes en composición (aceite silicón (Metilfenilpolixilano) y Nujol (Aceite mineral)), lo cual nos permite tener una diferente dispersión del material activo en el aglomerante.

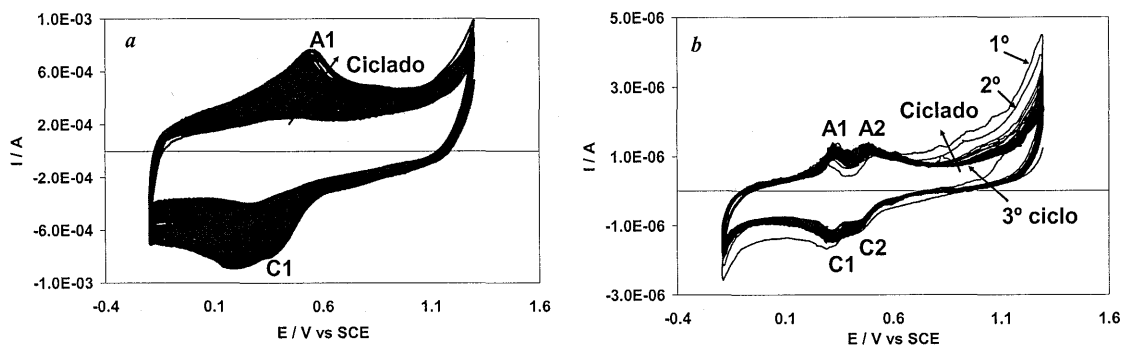
En la figura 5.3 se comparan las respuestas voltamperométricas en el medio electrolítico de 1M HClO<sub>4</sub>, obtenidas en los diferentes electrodos de pasta de carbón elaborados, con aceite silicón (CB:S) (*a* y *a'*) y Nujol (CB:N) (*b* y *b'*), *a* y *b* representan a electrodos sin superficie modificada, *a'* y *b'* electrodos modificados electroquímicamente mediante un pulso de potencial de 1.35 V vs. SCE durante 300 s, en sus respectivos medios.

Comparando las respuestas de la figura 5.3 se observan dos diferencias importantes, la magnitud en la escala de corriente es menor para la respuesta obtenida en los electrodos elaborados con CB:N (*b* y *b'*); en este sistema se presentan de forma más clara hasta dos procesos. Para el caso de la respuesta en electrodos CB:S (*a*, *a'*) se aprecia ligeramente un proceso redox. La respuesta electroquímica indica que la corriente capacitiva se favorece con la modificación de la superficie en el mismo intervalo de potencial (-0.2 a 1.0 V vs. SCE) en ambos sistemas. El hecho importante en esta comparación es que se pone en evidencia la influencia del agente aglomerante en la respuesta voltamperométrica.



**Figura 5.3** Comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas en los diferentes electrodos de pasta de carbón elaborados: aceite silicón (CB:S) (a y a') y Nujol (CB:N) (b y b'). El barrido de potencial se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula de cada sistema, a una velocidad de 10 mV/s, en el intervalo de 1.35 a -0.2 V vs. SCE para los electrodos sin modificar (a y b), y de 1.3 a -0.2 V vs. SCE para los electrodos modificados (a' y b'), previamente mediante un pulso de potencial de 1.35 V vs. SCE durante 300 s, en el medio electrolítico de 1M HClO<sub>4</sub>

Por otra parte, como ya se mencionó anteriormente es importante evaluar la estabilidad en la respuesta electroquímica de las superficies modificadas de los electrodos de pasta de carbón elaborados. De esta manera en la figura 5.4 se compara la respuesta de corriente/potencial (100 ciclos) obtenida para cada electrodo de pasta, con diferente aglomerante (CB:S y CB:N), a una velocidad de 10 mV/s, en el intervalo de potencial de 1.3 a -0.2 V, en el medio electrolítico de 1M HClO<sub>4</sub>.



**Figura 5.4** Respuestas voltamperométricas correspondientes a 100 ciclos de barrido consecutivo en el medio electrolítico de 1M  $\text{HClO}_4$ , en los diferentes electrodos de pasta modificados CB:S (a) y CB:N (b). El barrido de potencial se inició en dirección negativa a partir de 1.3 a  $-0.2$  V vs. SCE

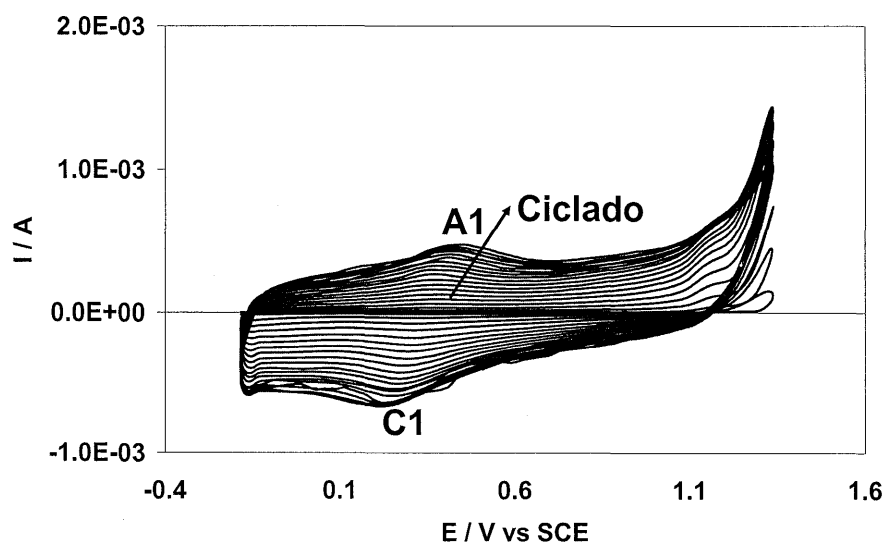
Se observa en la figura b (CB:N) que los dos primeros ciclos de barrido presentan una corriente ligeramente mayor y que partir del tercer ciclo la respuesta de corriente no muestra cambios significativos con el número de ciclos. Se presentan dos procesos de reducción (C1 y C2) y dos procesos de oxidación (A1, A2) en el intervalo de potencial de 0.5 a 0.2 V vs. SCE. De estas respuestas destaca la simetría entre los picos de reducción con los de oxidación, los cuales son atribuidos a un proceso de transferencia de carga. En la figura a (CB:S), se observa que desde los primeros ciclos de barrido, la respuesta presenta un hombro de corriente de reducción (C1) en el intervalo de potencial de 0.4 a 0.2 V vs. SCE, al invertir la dirección del barrido se observa un hombro de corriente anódica (A1) en el intervalo de potencial de 0.6 a 0.7. Cabe señalar que a diferencia de la respuesta del electrodo CB:N, estos hombros no son simétricos, además la respuesta de corriente voltamperométrica es mayor ( $500 \mu\text{A}$ ). Es importante observar que conforme se realiza el ciclado la corriente aumenta sucesivamente con el número de ciclos.

Comparando las respuestas de la figura 5.4, se observa que el electrodo CB:S presenta una respuesta pseudocapacitiva con mayor corriente, mientras que para el caso de CB:N sólo se manifiesta el proceso de transferencia de carga con magnitud de corriente menor que para la respuesta de CB:S. Es importante recordar que el proceso faradaico y su contribución al proceso de acumulación de carga se describió en el capítulo anterior sección 4.2.2.

Es importante recordar (Cap. 4) que el área electroactiva se evaluó, en electrodos modificados y sin modificar, dichos valores se muestran en la tabla 5.2. Los valores del área de las superficies sin modificar parecen no reflejar efecto del tipo de aglomerante, pero para

las superficies modificadas se observa una diferencia considerable entre estas áreas. Por otra parte, llama la atención que la magnitud del área electroactiva del electrodo CB:S modificado sea casi cuatro veces mayor que para CB:N, así mismo llama la atención el hecho que la corriente del electrodo CB:S (Fig. 5.4a) aumente sucesivamente con el número de ciclos, posiblemente pueda deberse a que el aceite silicón interaccione con el medio electrolítico, o que se infiltre electrolito hasta el seno de la pasta, por lo que en este caso el área aumentará constantemente.

Con la finalidad de mostrar este efecto, en la figura 5.5 se muestra la respuesta voltamperométrica a 10 mV/s de un electrodo de pasta CB:S sin modificar aplicando ciclos consecutivos de barrido (20 ciclos) en el mismo intervalo de potencial estudiado que en la figura 5.4a. Se observa que la respuesta de corriente aumenta con el número de ciclos y la forma de la respuesta voltamperométrica en general es muy similar a la mostrada en la figura 5.4a.



**Figura 5.5** Respuesta voltamperométrica a 10 mV/s de un electrodo de pasta CB:S sin modificar aplicando ciclos consecutivos de barrido (20 ciclos). En el sistema de 1M HClO<sub>4</sub>

En las repuestas que se han presentados para los electrodos de pasta CB:S (Fig. 5.4a y 5.5), es importante hacer notar que independientemente del estado de la superficie del material de carbón, la corriente aumenta con el número de ciclos de barrido consecutivos, lo



que puede deberse ya sea a un mayor crecimiento de los grupos funcionales generados como productos sobre la superficie del electrodo o a un efecto del barrido, donde la superficie del electrodo se modifique mediante remociones o reacomodos de material exponiendo mayor área superficial, lo cual permite la introducción de electrolito hacia el seno del electrodo, por lo que aumenta la respuesta de corriente conforme el número ciclos; o tal vez los productos generados (quinona/hidroquinona) sobre la superficie del electrodo se disuelvan en el aceite silicón. Con la finalidad de describir cual de estas posibilidades es la responsable de este comportamiento se consideraran las respuestas voltamperométricas obtenidas con electrodos de pasta CB:S evaluadas en 1M LiClO<sub>4</sub> (Fig. 5.2*b*) y electrodos de pasta CB:N evaluadas en 1M HClO<sub>4</sub>. (Fig. 5.4*b*), se recuerda que estas respuestas corresponden a electrodos modificados previamente de manera independiente en el mismo medio electrolítico mediante un pulso de potencial.

De las figuras 5.2*b* y 5.4*b* llama la atención que los ciclos de barrido sucesivos no muestran evolución en la respuesta de corriente como en la respuesta del sistema 1M HClO<sub>4</sub> de un electrodo CB:S (Fig. 5.4*a* y 5.5), si bien la corriente capacitiva y carga de la doble capa se ven ligeramente favorecidas. Esto indica que no existe un efecto del barrido sobre la superficie, es claro que en las respuestas voltamperométricas correspondientes a otros electrodos (Cap 4.), tampoco ocurre este efecto, por lo que se descarta la hipótesis de que se esponga mayor área superficial mediante remociones de material (ver áreas electroactivas en tabla 5.2). Por otra parte en la figura 5.2*b* se pone en evidencia la influencia del electrolito en la modificación de la superficie, esto es que el electrodo CB:S al ser modificado en el sistema 1M LiClO<sub>4</sub> no forma especies electroactivas sobre la superficie del electrodo en estas condiciones de trabajo, aunque influye en la corriente capacitiva dada por una acumulación de cargas únicamente. Por otra parte, la figura 5.4*b* (electrodo CB:N /1M HClO<sub>4</sub>) muestra la formación de especies electroactivas sobre la superficie del electrodo, como resultado de la modificación de la superficie, las cuales al ser obtenidas en el mismo medio electrolítico de HClO<sub>4</sub> que las correspondientes al electrodo CB:S (Fig. 5.4*a*) son igualmente el par quinona/hidroquinona. El hecho que la respuesta voltamperométrica no evolucione con el ciclado indica que no existe la posibilidad de tener un mayor crecimiento de estos productos, por lo que la hipótesis de mayor crecimiento de grupos funcionales con los ciclos sucesivos de barrido queda descartado para las respuestas en las figuras 5.4*a* y 5.5. La diferencia entre los electrodos de pasta caracterizados en las figuras 5.4*a*, 5.5 y 5.4*b* es el agente aglomerante, aceite Silicón y Nujol respectivamente, las superficies se modifican en el mismo medio

electrolítico, obteniendo los mismos productos sobre la superficie del material, el hecho que la respuesta voltamperométrica evolucione con el ciclado en el caso del electrodo CB:S, indica que existe una interacción importante entre el aceite silicón y los productos formados sobre la superficie. Con esto se demuestra la hipótesis de la posible solubilidad del par quinona /hidroquinona en el aceite silicón, lo que indica que el aceite silicón no forma una capa hidrofóbica sobre la superficie del electrodo en este medio electrolítico y que las diferentes perturbaciones a que son sometidos estos electrodos generan constantemente especies que se disuelven en este aglomerante, permitiendo el acceso del electrolito hacia el seno del material del electrodo. Por lo que la respuesta capacitiva y el área electroactiva se ve favorecida para estos electrodos (ver tabla 5.2).

**Tabla 5.2 Comparación de la carga de la doble capa y área electroactiva de los electrodos de pasta de carbón sin modificar y modificados**

Medio Electrolítico	Electrodo de Pasta		Área electroactiva (cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> E+6 (F/cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (F/g)	C <sub>material</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
1M HClO <sub>4</sub>	CB:S	s/modificar	3.07	1.63	0.11	
	4.6E-5 g	modificado	12.58	7.95	2.17	0.02
	CB:N	s/modificar	3.29	0.61	0.04	
	4.9E-5 g	modificado	4.19	2.38	0.2	0.004

Con la finalidad, de poder calificar los electrodos de pasta como material viable de ser utilizado en dispositivos de almacenamiento de carga, es importante comparar los valores de capacitancia de los electrodos de pasta de negro de carbón con valores de capacitancia específica reportada para materiales de carbón, utilizados en capacitores electroquímicos (tabla 5.3). Antes de realizar esta comparación es importante considerar lo siguiente: la masa total del electrodo de pasta utilizada  $m_T = 0.06$  g, el área asociada a esta masa, tomando en cuenta el valor de área BET ( $6.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) es  $A_{mT} = 3960 \text{ cm}^2$ , Considerando el área electroactiva reportada en la tabla 5.2 y con el valor BET se evalúa la masa correspondiente de esta área

electroactiva  $m_S = 4.6 \text{ E-5 g}$  y  $1.9 \text{ E-4 g}$ . Los valores de  $m_T$ ,  $A_{mT}$  y  $m_S$  son utilizados para reportar el valor de capacitancia específica de los electrodos de pasta de carbón.

**Tabla 5.3 Comparación de capacitancia específica y área superficial (BET) para diferentes materiales de carbón con los valores obtenidos para los electrodos de pasta estudiados**

Carbón	BET (m <sup>2</sup> /g)	Capacitancia (F/cm <sup>2</sup> )			Capacitancia (F/g)			
		▲	●	■	▲	●	■	
M-10	1370	0.041			223			
M-14	1223	0.0047			228			
M-20	2130	0.046			378			
M-30	2571	0.024			272			
A-20	2012	0.020			161			
SACF-20	1839	0.027			195			
SACF-25	2371	0.011			207			
C-SMT	6.6	3E-6	0.02	5E-5	1320	1105	3.5	
		CB:S/HClO <sub>4</sub>	3E-7	0.004	5E-6	264	408	.33
		CB:N/HClO <sub>4</sub>	4E-8	0.001	8E-7	6.6	67	.05
	CB:S/LiClO <sub>4</sub>							

- ▲ Capacitancia específica considerando el área BET
- Capacitancia específica considerando el área electroactiva y la masa correspondiente
- Capacitancia específica considerando el área asociada a la masa total del electrodo, evaluada partir de BET

Los datos reportados en la tabla 5.3 corresponden a materiales de carbón activado y fibras activadas, donde la magnitud de Capacitancia, considera la microporosidad del material [51,52]. Se presentan los valores de capacitancia en F/cm<sup>2</sup>. Para el caso de los electrodos de pasta de carbón se muestran tres diferentes valores, donde el valor de C (F/cm<sup>2</sup>) se evaluó considerando, para cada caso el área BET, el área electroactiva (evaluada experimentalmente ver anexo1) y el área correspondiente a la masa total de la pasta utilizada en el electrodo de trabajo. También se presentan los valores de C (F/g). Para el caso de los electrodos de pasta de carbón, se muestran tres diferentes valores, considerando el valor del área BET, la masa correspondiente al área electroactiva y la masa total utilizada en el electrodo respectivamente.

Comparando los valores del área BET de los materiales de carbón activado con la respectiva área BET del negro de carbón utilizado en este trabajo, es evidente que son muy diferentes. Por otra parte comparando los valores correspondientes de  $C$  ( $F/cm^2$ ), cuando se considera el área BET y el área de la masa total, se observa que estos valores son muy pequeños con respecto a las magnitudes reportadas para los materiales de carbón activado. Esto indica que cuando se utilizan estos parámetros para evaluar  $C$  ( $F/cm^2$ ), se está subestimado este valor. Cuando se utiliza el valor del área electroactiva se observa que  $C$  ( $F/cm^2$ ) para los electrodos de pasta de carbón son significativamente comparables con algunos materiales de carbón Activado reportado en la tabla 5.3. En estas condiciones nuestros materiales si pueden calificar como material viable para su uso en capacitores electroquímicos.

Considerando la columna  $C$  ( $F/g$ ), se observa que cuando se utiliza la masa del BET y la cantidad de masa total de la pasta, se muestran valores y magnitudes bastante extremos, mientras que para el primer caso (masa BET) son valores grandes, para la masa total son muy pequeños. Ambos valores están fuera de comparación con lo reportado para los materiales de carbón activado y fibras activas. Con respecto a la columna correspondiente a la masa asociada del área electroactiva, se observa que dos electrodos de pasta evaluados en diferente medio electrolítico, se encuentran en el intervalo de magnitud reportada. Llama la atención que el electrodo de pasta CB:S caracterizado en 1 M  $HClO_4$ ,  $C$  ( $F/g$ ) para este caso, está por encima de los valores reportados.

Es importante señalar que en la literatura no se considera y no se reporta el área electroactiva del material evaluado, en muy pocas ocasiones se reporta la cantidad de masa utilizada en la elaboración de los electrodos, de este modo, los valores de  $C$  ( $F/cm^2$ ) y  $C$  ( $F/g$ ) se reportan considerando únicamente el valor del área BET y el área geométrica del electrodo. Es importante señalar que en estos casos existe una ambigüedad implícita. El hecho de considerar el área BET para evaluar  $C$  lleva consigo un error debido a que dicha determinación está referida a la adsorción de  $N_2$  en materiales de carbón en polvo, condiciones que son muy diferentes a cuando estos son utilizados como material de electrodo, generalmente empleados como pastillas, películas o material impregnado, en donde se asume que los micro y mesoporos accesibles para  $N_2$ , son también accesibles para el medio electrolítico, consideración que no siempre es válida [51], quedando claro que en estos materiales, no se toma en cuenta el área electroactiva y su masa correspondiente. Por otra

parte, el hecho de presentar los valores de  $C$  ( $F/cm^2$ ) y  $C$  ( $F/g$ ) de nuestros materiales considerando los valores de BET y masa total, se realizó con la finalidad de evaluar  $C$ , bajo las mismas consideraciones como se reporta en la literatura. De esta manera como ya se describió anteriormente debido al BET tan pequeño de nuestro material y la masa utilizada en la preparación del material de electrodo, se obtienen valores fuera de comparación con los reportados, que en si mismos también presentan ambigüedad. Es curioso que cuando se reportan los valores de  $C$  ( $F/cm^2$ ) y  $C$  ( $F/g$ ) considerando la masa y el área electroactiva, estos valores son aceptables y califican como posible material para el almacenamiento de carga.

En muchos trabajos reportados se hace énfasis en que una característica primordial, en los materiales utilizados para el almacenamiento de carga, es el área superficial, hecho que se da en materiales muy porosos. Sin embargo son muy escasos los trabajos donde se estudia la influencia de la porosidad en el almacenamiento de carga y específicamente en la determinación de accesibilidad del electrolito a través de los poros del material. En este trabajo se evaluó el área electroactiva y la masa asociada, de tal manera que estos materiales a pesar de tener valores BET muy pequeños, pueden lograr capacitancias comparables con los materiales reportados. Se recuerda que el electrodo CB:S evaluado en  $1M HClO_4$ , presentó una interacción entre el medio electrolítico y el aceite silicón, lo que permitió que el electrolito difundiera al interior del material, por lo que el valor de  $C$  ( $F/g$ ) muy grande, posiblemente nos indique un valor de capacitancia real del material debido a esta interacción. Para caracterizar materiales utilizados en el almacenamiento de carga es necesario implementar una metodología para evaluar áreas y masas electroactivas que nos ayuden a obtener valores confiables de la capacitancia real del material. En este trabajo se propuso una metodología para evaluar el área electroactiva, tomando como referencia el sistema Ferro/Ferricianuro de potasio, mediante la técnica de cronoamperometría, sin embargo creemos que no es la mejor, por lo que se han realizado algunos estudios mediante la técnica de impedancia electroquímica, para describir la accesibilidad en los microporos de los electrodos de pasta de carbón [53,54] y con esto poder evaluar el área electroactiva real de los materiales.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

## CAPÍTULO 6

## 6. Conclusiones.

En este trabajo se llevo a cabo la preparación, caracterización electroquímica sistemática y evaluación de la capacidad de acumulación de carga de electrodos de pasta de carbón (CPE) elaborados con Negro de Carbón y diferente agente aglomerante aceite silicón (S) y Nujol (N), en diferentes medios electrolíticos 1M HClO<sub>4</sub> y 1M LiClO<sub>4</sub>, para su posible aplicación como material de electrodo en capacitores electroquímicos.

1. Mucho se ha hablado acerca de las ventajas que presentan los electrodos de pasta de Carbón una de ellas es su fácil preparación, simple mezclado intimo de sus componentes en un mortero de ágata, esta sencilla elaboración es sin embargo una de las etapas más importantes ya que de esta dependen algunos aspectos físicos como la consistencia, aspectos que rigen principalmente, de manera directa e indirecta, la respuesta eléctrica de este material de electrodo. En este trabajo se destaca la importancia de la evaluación de la respuesta electroquímica de estos electrodos mediante voltamperometría cíclica en un sistema de referencia (Ferro/Ferricianuro de potasio), lo cual permitió establecer criterios cualitativos y cuantitativos que repercuten directamente en la optimización de la metodología de elaboración de los electrodos, para lograr respuestas electroquímicas reproducibles en cada uno de los electrodos de pasta de negro de carbón preparados. Así mismo esta metodología también permitió evaluar la respuesta eléctrica de pastas envejecidas. De experiencias compartidas con diferentes investigadores, se sabe que los electrodos de pasta pierden su actividad con el tiempo. En nuestro caso la evaluación de la respuesta electroquímica en el sistema de referencia permitió establecer el tiempo de vida útil de los electrodos de pasta. Considerando los criterios cuantitativos establecidos, no se encontró ningún efecto del tiempo en las pastas envejecidas.
2. En lo que respecta a la caracterización de la capacidad de carga de los electrodos de pasta elaborados con diferente aglomerante, la mejor respuesta capacitiva y pseudocapacitiva se logro con electrodos modificados electroquímicamente, la

caracterización electroquímica pone en evidencia que la formación de diferentes grupos funcionales sobre la superficie del electrodo de pasta dependen del electrolito utilizado. Ejemplo de esto son los casos de electrodos de pasta CB:N y CB:N (sección 4.3) caracterizados en ácido perclórico y perclorato de litio respectivamente, donde la capacidad de carga es mayor hasta por un orden de magnitud para los electrodos evaluados en 1M HClO<sub>4</sub>, el cual presenta la formación de dos especies electroactivas estables en la superficie del electrodo.

3. Se mostró la interacción del aceite silicón con los productos formados en el tratamiento electroquímico de los electrodos de pasta de negro de carbón en el sistema de 1 M HClO<sub>4</sub>, hecho que favorece de manera importante la capacidad de carga de estos electrodos, calificando a este material, en las condiciones estudiadas, como un pseudocapacitor, debido a la participación del proceso redox en la acumulación de carga. El hecho que en este caso (electrodo de pasta con Aceite silicón en el medio ácido perclórico) se obtengan los mejores resultados de acumulación de carga se debe a que se conjugan dos situaciones, una de ellas se debe a la presencia del par redox quinona/hidroquinona, la cual al ser estable se disuelve en el aceite silicón y al estar impregnada toda la pasta se provoca un aumento del área electroactiva, hecho que se sustenta con los resultados obtenidos en la evaluación del área electroactiva.
  
4. De manera general el valor de la capacitancia específica de los electrodos de pasta de negro de carbón evaluados en este trabajo son casi del mismo orden de magnitud que los reportados para otros materiales de carbón con áreas BET mucho mayores. La importancia y lo interesante de este trabajo es que nuestro material con área BET muy pequeña, pueden mejorar su capacidad de carga a través de la modificación de la superficie, mediante tratamientos electroquímicos. En este trabajo dichos tratamientos no fueron tan agresivos como los reportados en la literatura, donde se somete al material de electrodo a potenciales muy positivos para inducir la formación de grupos funcionales por tiempos prolongados, la metodología utilizada abre la posibilidad de mejorar las propiedades físicas de materiales de poca área para su aplicación en procesos de acumulación de carga (capacitores electroquímicos).



# Trabajo futuro

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este trabajo, se han observado diferencias significativas en la corriente capacitiva cuando se realiza la modificación de la superficie en los electrodos de pasta, sin embargo no en todos los casos la modificación provee un exceso de capacitancia, también hemos observado que la capacitancia en los electrodos de pasta depende fuertemente del agente aglomerante y el tipo de electrolito utilizado.

No obstante a los avances alcanzados en la preparación, evaluación y caracterización de los electrodos de pasta, se debe continuar con trabajos futuros en esta dirección, para la obtención de materiales (CPE) más eficientes en el almacenamiento de energía.

Entre los trabajos necesarios para la optimización de dichos materiales se encuentran:

- ❖ La necesidad de desarrollar y optimizar una metodología, para evaluar las áreas electroactivas en los CPE.
- ❖ Es necesario evaluar la accesibilidad en los micro y mesoporos de los CPE y en otro tipo de electrodos, mediante la técnica de impedancia electroquímica.
- ❖ La caracterización superficial mediante técnicas espectroscópicas, con la finalidad de determinar el aspecto morfológico y la dispersión del material
- ❖ Implementar una metodología para caracterizar los grupos funcionales mayoritarios presentes en la superficie de los CPE.
- ❖ También es necesario evaluar dichos materiales en un dispositivo de placas paralelas, elaborado con los materiales de carbón seleccionados y medio electrolítico óptimo, como prototipo de un capacitor.

Por otra parte, una vez que se ha caracterizado la matriz del material de carbón, es posible elaborar materiales compósitos más complicados entre los cuales se destacan:

- Desarrollar electrodos de pasta de carbón modificados con el crecimiento electroquímico de óxidos metálicos de Ru y Sn.
- Desarrollar electrodos de pasta de carbón con polímeros conductores por electropolimerización de un monómero apropiado (polianilina) en la superficie del carbón.

Dichos trabajos darían continuidad a esta línea de investigación.

# ANEXOS

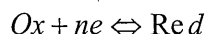
# Anexo 1

## Determinación del área activa en los electrodos de pasta de carbón.

La determinación del área activa se llevo a cabo mediante la técnica de cronoamperometría, cuya respuesta corriente-tiempo esta regida por la ecuación de Cottrell (Ec. A1), la cual esta controlada por la difusión de especies electroactivas [55].

$$I = \frac{nFD^{1/2}C_o^*A}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (A1)$$

donde:  $n$  = electrones transferidos,  $F$  = Constante de Faraday (coulomb/mol),  $D$  = Coeficiente de difusión de la especie electroactiva ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C_o^*$  = Concentración en el seno de la solución de la especie oxidada ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) y  $A$  = Área ( $\text{cm}^2$ ), cuando está presente ya sea la especie oxidada o la especie reducida:



Considerando que la solución no es agitada y en presencia de un electrolito, la difusión es la única forma de transporte de masa para las especies electroactivas, por lo que la difusión puede ser caracterizada por la ley de Fick en una dimensión. La primera ley de Fick dice que el flujo de cualquier especie  $i$ , a través del plano paralelo de la superficie del electrodo esta dado por:

$$Flujo = -D \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \quad (A2)$$

La segunda ley describe el cambio en la concentración de  $i$  con el tiempo, debido a que la difusión ocurre dentro y fuera del electrodo. Esto conduce a:

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2} \quad (A3)$$

Bajo las siguientes condiciones de frontera:

$$C_o(x,0) = C_o^* \quad (\text{A4})$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_o(x,0) = C_o^* \quad (\text{A5})$$

$$C_o(0,t) = 0 \quad (\text{Para } t > 0) \quad (\text{A6})$$

La condición inicial (A4) expresa la homogeneidad de la solución antes de empezar el experimento a  $t = 0$ , y la condición semi-infinita (A5) es una afirmación que las regiones suficientemente distantes del electrodo no son perturbadas por el experimento, la tercera condición (A6) expresa las condiciones de la superficie después de la transición de potencial, y esto realmente incorpora el experimento. Aplicando la transformada de Laplace a la Ec. A3, y con las condiciones de frontera Ec. A4 y A5 obtenemos:

$$\bar{C}_o(x,s) = \frac{C_o^*}{s} + A(s)e^{-\sqrt{s/D}x} \quad (\text{A7})$$

Aplicando las condiciones de la superficie (Ec. A6) la función  $A(s)$  puede ser evaluada, y entonces  $\bar{C}_o(x,s)$  puede ser invertido para obtener el perfil de concentración para la especie Oxidada. Transformando la Ec. A6 obtenemos:

$$\bar{C}_o(0,s) = 0 \quad (\text{A8})$$

Lo cual implica que

$$\bar{C}_o(x,s) = \frac{C_o^*}{s} - \frac{C_o^*}{s} e^{-\sqrt{s/D}x} \quad (\text{A9})$$

También sabemos que el flujo en la superficie del electrodo es proporcional a la corriente, expresada por:

$$-J_o(0,t) = \frac{i(t)}{nFA} = D \left[ \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (\text{A10})$$

La cual es transformada a:

$$\frac{i(s)}{nFA} = D \left[ \frac{\partial \bar{C}_o(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (\text{A11})$$

El derivado en la Ec. A11 puede ser evaluado de la Ec. A9. Obteniendo:

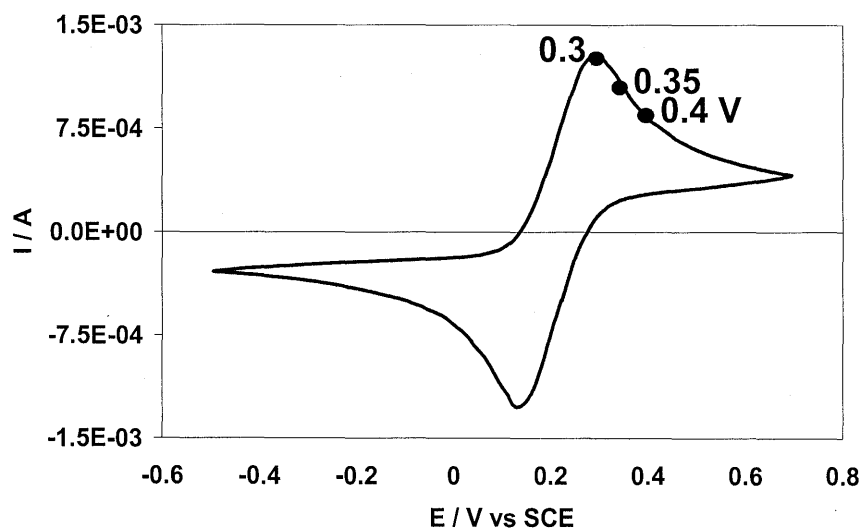
$$i(s) = \frac{nFAD^{1/2}C_o^*}{s^{1/2}} \quad (\text{A12})$$

Y la inversión produce la respuesta corriente-tiempo la cual es conocida como la ecuación de Cottrell (Ec. A1).

La ecuación de Cottrell (Ec. A1). Involucra de manera directa el área activa de cualquier material así como el coeficiente de difusión, de manera práctica de un gráfico de  $I$  vs.  $t^{-1/2}$  se puede determinar ya sea el área o bien el coeficiente de difusión. Es importante mencionar que cualquiera que sea el caso es siempre necesario conocer uno de los dos parámetros, además para que se cumpla estrictamente la ecuación A1 se debe tener en solución únicamente una de las especies electroactivas (sea la especie oxidada o reducida).

En este caso particular, para evaluar el área electroactiva de los electrodos CPE es necesario conocer el coeficiente de difusión. Por otra parte los medios electrolíticos utilizados para caracterizar el comportamiento capacitivo fue  $\text{HClO}_4$  y  $\text{LiClO}_4$ , por lo que estrictamente deben de utilizarse los coeficientes de difusión de estas especies, sin embargo en la literatura no se encuentran reportados o en otros caso los valores son muy diferentes para una misma especie, como por ejemplo el  $\text{H}^+$  o el ión perclorato. Por esta razón en este caso la determinación del área activa a partir de la Ec. A1 se llevo a cabo utilizando como medio electrolítico el sistema  $10^{-2} \text{ M } \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $1 \text{ M } \text{KCl}$ , en donde los coeficientes de difusión se han reportado ampliamente para cada una de las

especies. Es importante aclarar que en dicha determinación se tienen presentes los dos iones en solución, por lo que estrictamente no es válido el uso de la ecuación A1. Sin embargo se hizo uso de ella considerando que los pulsos de potencial aplicados se encuentran en la zona de franca difusión para la especie ferrocianuro (Fig. A1), para utilizar esta ecuación se considero el coeficiente de difusión del ion ferrocianuro  $D = 6.3E-6 \text{ cm}^2/\text{s}$ .



*Figura A1 Voltamperométrica obtenida para los electrodos de pasta de negro de carbón (CB:S) sin modificar, en el sistema de referencia de  $10^{-2} \text{ M Fe(CN)}_6^{3-} / \text{Fe(CN)}_6^{4-}$ ,  $1 \text{ M KCl}$ , a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV/s}$ , potenciales seleccionados  $0.3$ ,  $0.4$  y  $0.45 \text{ V vs. SCE}$ .*

A manera de ejemplo en la figura A2 se muestra la respuesta  $I \text{ vs } t$  al aplicar dichos potenciales en la técnica de Cronoamperometría, con la finalidad de asegurar las mismas condiciones interfaciales y buena reproducibilidad en la respuesta electroquímica, en cada ensayo se utilizó una pasta nueva.



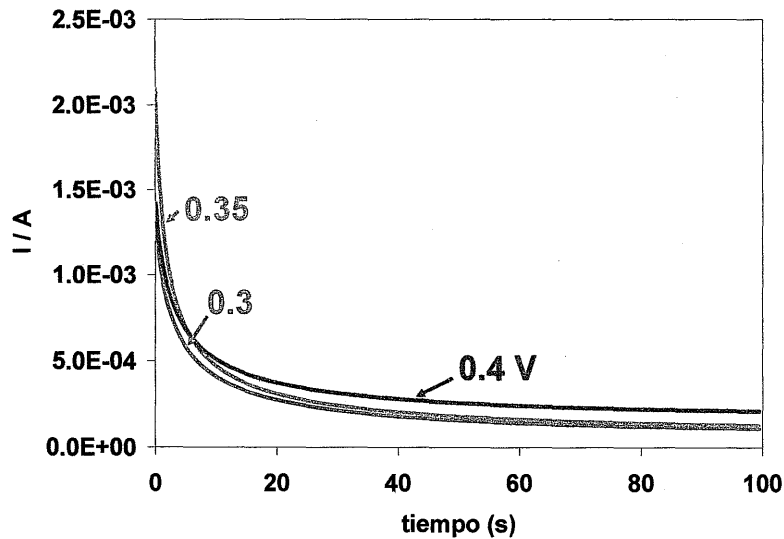


Figura A2. Respuestas de corriente-tiempo, obtenida al aplicar un pulso de potencial a electrodos de pasta (CB:S) sin modificar en el sistema  $10^{-2} M \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $1 M \text{KCl}$ .

A partir de los transitorios de corriente de la figura A2 y teniendo como fundamento la ecuación de Cottrell (Ec. A1). En la que implica de manera directa el área activa de cualquier material, y mediante un gráfico de  $I$  vs.  $t^{-1/2}$  se obtiene que la pendiente es igual a:

$$m = \frac{nFD^{1/2}C_0^*A}{\pi^{1/2}} \quad (\text{A13})$$

Como los valores de  $n$ ,  $F$ ,  $D$ ,  $C_0$  y  $\pi$  son conocidos dicha ecuación se simplifico a:

$$m = X * A \quad (\text{A14})$$

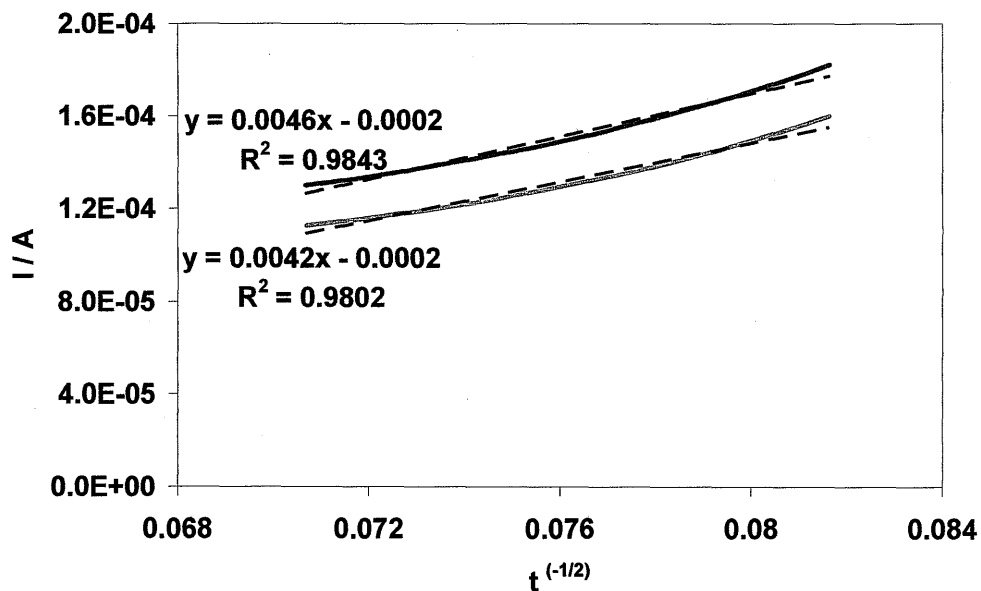
De donde:

$$X = \frac{nFD^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}} \quad (\text{A15})$$

Y despejando de la Ec. (A14) se obtuvo la Ec. (A16) para poder evaluar el área activa de nuestro material.

$$A = \frac{m}{X} \quad (\text{A16})$$

Una vez desglosada la Ec. de Cottrell se realizaron los gráficos de  $I$  vs.  $t^{-1/2}$  para evaluar la pendiente y poder determinar el área activa, a manera de ejemplo se presenta la figura A3.



*Figura A.3. Evaluación de la pendiente a electrodos de pasta (CB:S) sin modificar, a partir de los datos obtenidos de Cronoamperometría.*

Una vez evaluada la pendiente se calculo el área activa de nuestro material, de donde tenemos que los parámetros involucrados en la ecuación tienen los siguientes valores:

$$n = 1$$

$$F = \text{Constante de Faraday } 96485 \text{ coulomb/mol}$$

$$D = \text{Coeficiente de difusión para el Ferrocianuro } 6.3 \text{ E-6 cm}^2/\text{s (lado anódico)}$$

$$C_0 = \text{Concentración en el seno de la solución } 1 \text{ E-5 mol/cm}^3$$

$$A = \text{Área (cm}^2\text{)}$$

$$\text{Pendiente anódica} = 4.2 \text{ E-3}$$

Sustituyendo valores en la ecuación (A16) obtenemos que el área activa de nuestro electrodo de pasta de carbón es:

$$A = 3.07 \text{ cm}^2$$

Dicha área activa fue relacionada con el área BET para poder determinar la masa correspondiente a esta área electroactiva de carbón utilizado.

$$\text{masa} = 4.6E - 5 \text{ gr.}$$

Los electrodos modificados se perturbaron imponiendo un potencial de 1.35 V vs. SCE durante 300 s en el medio electrolítico 1M HClO<sub>4</sub> y posteriormente se siguió la misma metodología, para evaluar el área electroactiva de estos electrodos, se presenta a manera de ejemplo la figura A4.

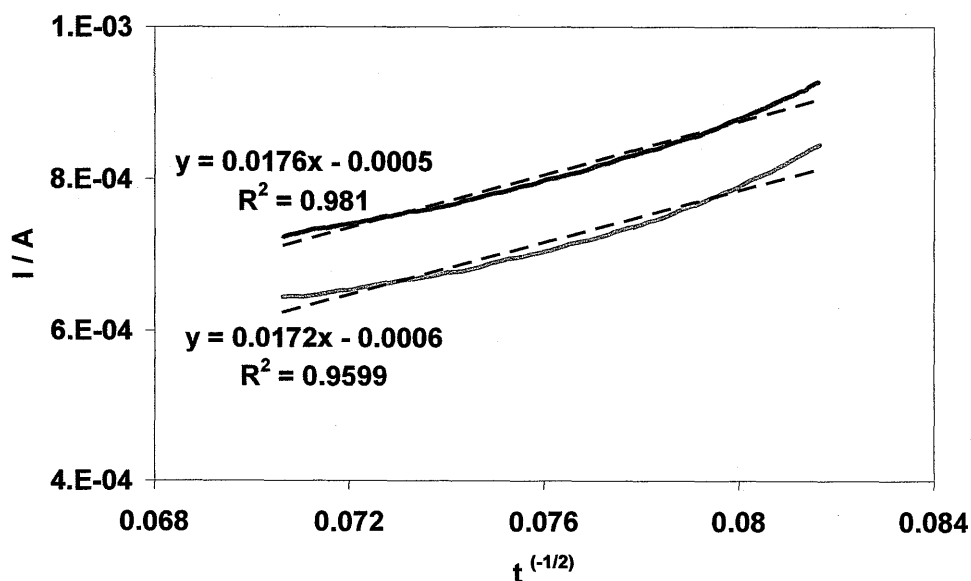


Figura A4. . Evaluación de la pendiente a electrodos de pasta (CB:S) modificados, a partir de los datos obtenidos de cronoamperometría.

Sustituyendo valores en la ecuación (A16) obtenemos que el área activa de nuestro electrodo de pasta de carbón modificado es:

$$A = 12.58 \text{ cm}^2$$

La cual nos indica que existe un gran incremento del área activa cuando modificamos de manera electroquímica los electrodos de pasta de carbón. De manera similar se determino el área activa en los electrodos en diferente medio electrolítico y con diferente aglomerante los cuales son mostrados en la tabla A1.

*Tabla A1 Parámetros en los diferentes tipos de electrodo*

Medio Electrolítico	Parámetro	Tipo de Electrodo	
		CB:S	CB:N
1M HClO <sub>4</sub>	Área sin Modificar /cm <sup>2</sup>	3.07	3.29
	Área modificada /cm <sup>2</sup>	12.58	4.19
	Masa / g	4.6E-5	4.9E-5
1M LiClO <sub>4</sub>	Área sin Modificar /cm <sup>2</sup>	3.07	3.29
	Área modificada /cm <sup>2</sup>	3.14	2.19
	Masa / g	4.6E-5	4.9E-5

## Anexo 2

### Determinación de la capacitancia de la doble capa en los electrodos de pasta de carbón.

La determinación de la capacitancia de la doble capa en electrodos de carbón poroso, puede ser determinada por varios métodos entre ellos se encuentra la voltamperometría cíclica, la teoría para derivar la capacitancia de la doble-capas mediante esta técnica electroquímica es la siguiente [28]. La capacidad diferencial ( $C_d$ ) es dada por la expresión

$$C_d = dQ/dE \quad (A17)$$

donde  $dQ/dE$  es el índice del cambio de la densidad de carga superficial de la doble capa con el potencial de electrodo. En voltamperometría cíclica el potencial de electrodo varía de una manera lineal

$$v = dE/dt \quad (A18)$$

donde  $v$  es la velocidad de barrido. Cuando la velocidad de barrido es igual al índice de cambio del potencial a través de la doble capa, se combinan las ecuaciones (A17) y (A18) para obtener

$$C_d = (1/v)(dQ/dt) \quad (A19)$$

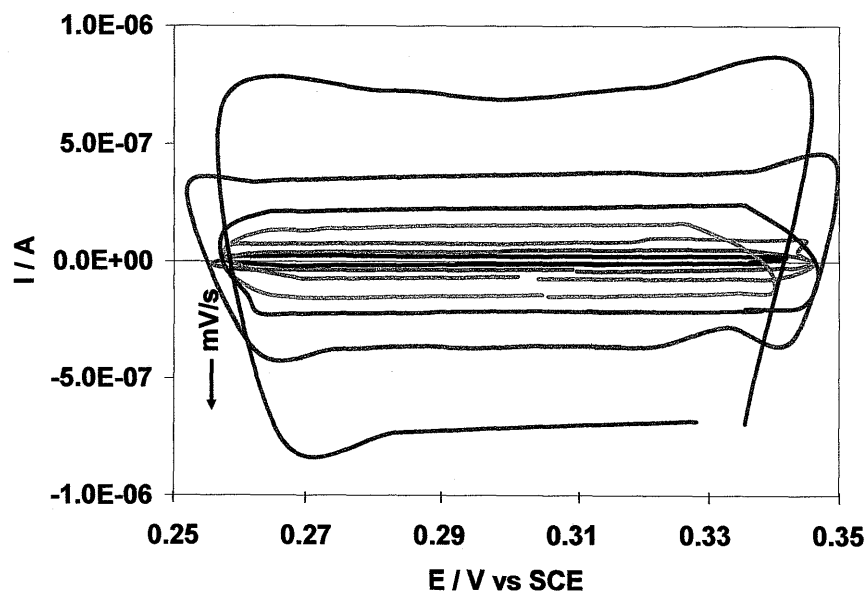
La corriente de la capacitancia diferencial ( $I_{Capacitiva}$ ) es igual a  $dQ/dt$ , y la capacidad diferencial de la voltamperometría cíclica es determinada por la expresión.

$$C_d = I_{Capacitiva}/v \quad (A20)$$

La capacitancia de la doble capa es obtenida midiendo  $I_C$  en potenciales donde no ocurre una reacción faradaica. La mejor manera de calcular  $C_{dl}$  en voltamperometría cíclica es mediante un gráfico  $\Delta i = I_a - I_c$  vs.  $dE/dt$  [56].

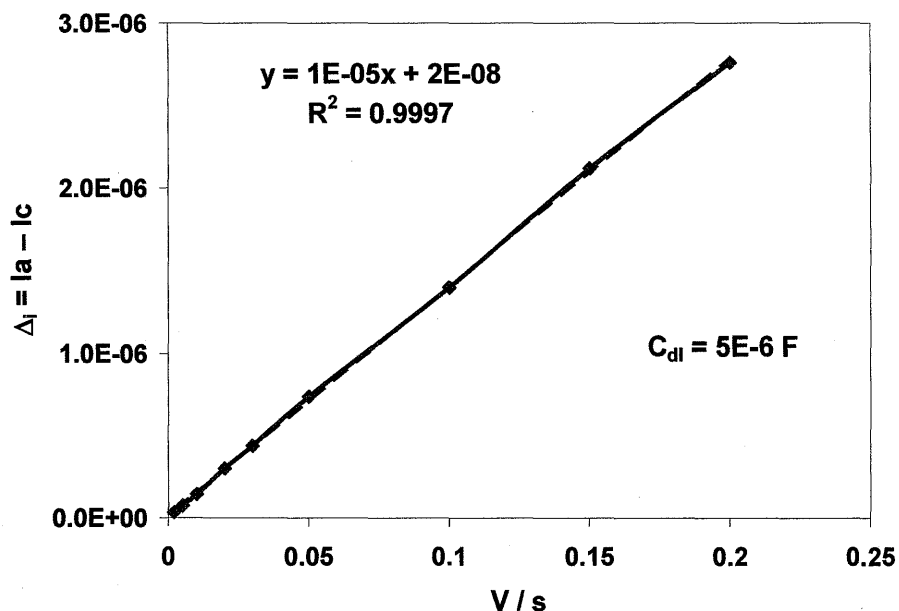
De acuerdo a lo descrito en párrafos anteriores la determinación de la capacitancia de la doble capa se llevo a cabo mediante la técnica de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido, en los diferentes medios electrolíticos (1M HClO<sub>4</sub>, 1M LiClO<sub>4</sub>), con los diferentes aglomerantes (Aceite Silicón, Nujol), dicha capacitancia fue evaluada para las pastas sin modificar y las modificadas.

El intervalo de trabajo fue de  $\pm 50$  mV a partir del potencial de corriente nula, dicho intervalo nos asegura un comportamiento netamente capacitivo para la doble capa. En la figura A5 se muestra la respuesta voltamperometrica a diferentes velocidades de barrido obtenida para los electrodos de pasta de negro de carbón sin modificar CB:S, en el sistema de 1M HClO<sub>4</sub>, el barrido se inicia en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula.



**Figura A5** Respuesta voltamperométrica a diferentes velocidades de barrido obtenida sobre el sistema sin modificar CB:S / 1M HClO<sub>4</sub>, El barrido de potencial se realizo a  $\pm 50$  mV con respecto al potencial de corriente nula, la flecha indica la tendencia del incremento en la velocidad de barrido.

En la figura A5 se puede observar que a medida que aumentamos la velocidad de barrido obtenemos una mayor corriente, para poder determinar la capacitancia de la doble capa es necesario realizar un gráfico de la diferencia de corrientes anódica y catódica ( $I_a - I_c$ ) vs. Velocidad de barrido (V/s), de la cual se obtiene una línea recta y la pendiente es dos veces la capacitancia de la doble capa, dicho gráfico se presenta en la figura A6.



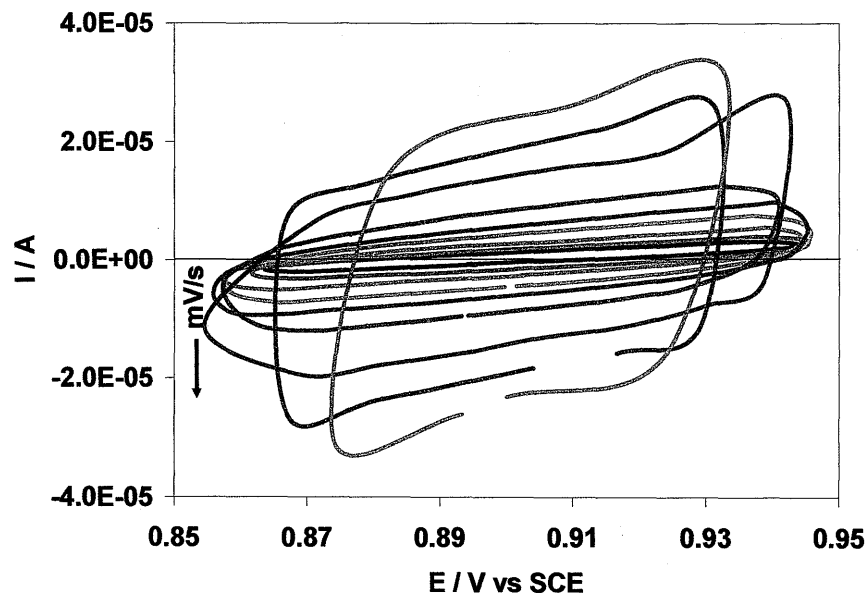
**Figura A6.** Evaluación de la carga de la doble capa en los electrodos de pasta de carbón sin modificar CB:S, en el medio electrolítico de 1M HClO<sub>4</sub>.

De la figura A6 obtenemos que la carga de la doble capa para los electrodos de pasta de carbón sin modificar es de  $5\mu F$ , la cual, si la dividimos entre el área electroactiva calculada para dicho electrodo (Anexo 1), obtenemos la capacitancia específica de nuestro material sin modificar.

$$C_{dl} = 1.63 \mu F / cm^2$$

Siguiendo la misma metodología calculamos la capacitancia de la doble capa de los electrodos modificados, los cuales fueron sometido a una perturbación a 1.35 V vs.

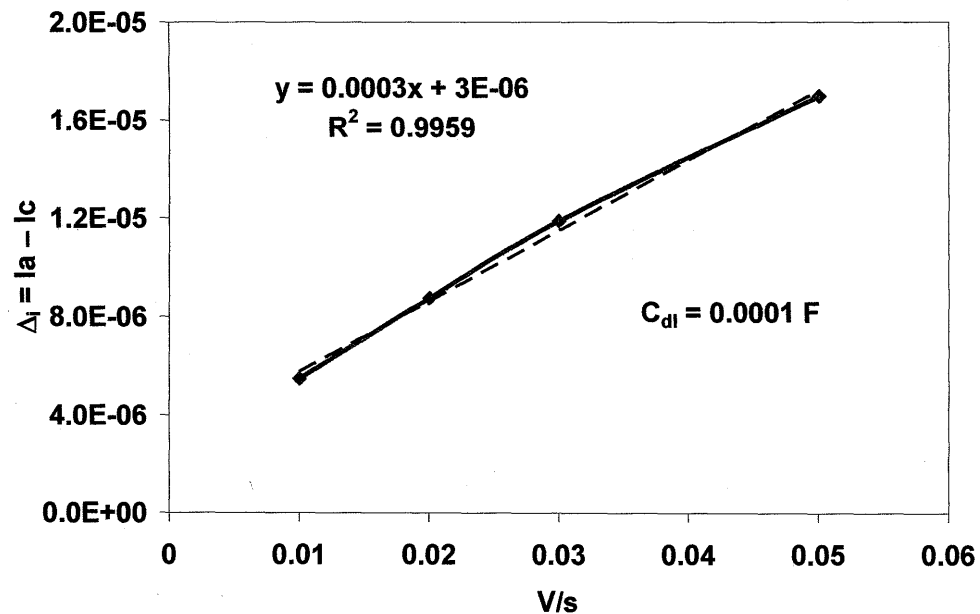
SCE durante 300 seg., en un medio independiente de 1M HClO<sub>4</sub>, una vez modificado el electrodo se realizo el barrido a diferentes velocidades en un intervalo de  $\pm 50$  mV a partir del potencial de corriente nula, en la figura A7, se muestra la respuesta voltamperometrica a diferentes velocidades de barrido obtenida para los electrodos de pasta de negro de carbón modificado (CB:S) en el sistema de 1M HClO<sub>4</sub>, el barrido se inicia en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula.



**Figura A7.** Respuesta voltamperométrica a diferentes velocidades de barrido obtenida sobre el sistema modificado de CB:S / 1M HClO<sub>4</sub>, El barrido de potencial se realizo a  $\pm 50$  mV con respecto al potencial de corriente nula, la flecha indica la tendencia del incremento en la velocidad de barrido.

En la figura A7 se observa que a medida que aumentamos la velocidad de barrido obtenemos una mayor corriente, para poder determinar la capacitancia de la doble capa es necesario realizar un gráfico de la diferencia de corrientes anódica y catódica ( $I_a - I_c$ ) vs. Velocidad de barrido (V/s), de la cual se obtiene una línea recta y la pendiente es dos veces la carga de la doble capa, dicho gráfico se presenta en la figura A8.





**Figura A8.** Evaluación de la carga de la doble capa en los electrodos de pasta de carbón modificado CB:S, en el medio electrolítico de 1M HClO<sub>4</sub>.

De la figura A8 obtenemos que la capacitancia de la doble capa para los electrodos de pasta de carbón modificado es de 0.1mF, la cual si dividimos entre el área electroactiva calculada para dicho electrodo (Anexo 1), obtenemos la capacitancia específica de nuestro material modificado.

$$C_{dl} = 7.95 \mu\text{F}/\text{cm}^2$$

Lo cual nos indica que existe un incremento significativo de la capacitancia cuando modificamos de manera electroquímica los electrodos de pasta de carbón.

De manera similar se determinó la capacitancia de los electrodos en diferente medio electrolítico y con diferente aglomerante los cuales son mostrados en la tabla A2.

*Tabla A2 Capacitancia de la doble capa en los diferentes tipos de electrodo en diferente medio electrolítico.*

Medio Electrolítico	Parámetro	Tipo de Electrodo	
		CB:S	CB:N
1M HClO <sub>4</sub>	C <sub>dl</sub> sin Modificar F/g	0.11	0.04
	C <sub>dl</sub> modificada F/g	2.17	0.2
1M LiClO <sub>4</sub>	C <sub>dl</sub> sin Modificar F/g	0.065	0.02
	C <sub>dl</sub> modificada F/g	0.11	0.04

## Referencias

1. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 1539 (1991).
2. S. Sarangapani, B. V. Tilak, C. P. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3791 (1996).
3. S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **35**, 263 (1990).
4. Frackowiak Elizbieta, François Béguin, *Carbon* **39**, 937 (2001).
5. Teng Hsisheng, Yao-Jen Chang, Chien-To Hsieh, *Carbon* **39**, 1981 (2001).
6. M. Ue, K. Ida, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2989 (1994).
7. M. D. Ingram, A. J. Pappin, F. Delalande, D. Poupard, G. Terzulli, *Electrochim. Acta* **43**, 273 (1998).
8. Guangli, Lakshmi Brindra, Fisher Ellen R, Martin C. R. *Nature* **393**, 346 (1998).
9. K. Honda, Tata N. Rao, D. A. Tryk, A. Fujishima, M. Watanabe, K. Yasui and H. Masuda, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 659-664 (2000).
10. Yue ZR, Wang L, Gradner SD, Pittman Jr. CU. *Carbon*, **37**, 1785 (1999).
11. H. E. Becker, U.S. Patent 2800616 (General Electric) (1957).
12. D. I. Boos, U.S. Patent 3536963 ( Aceite estandar, SOHIO) (1970).
13. H. von Helmholtz, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **89**, 211 (1853).
14. D. L. Chapman, *Phil. Mag.*, **25**, 475 (1913).
15. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Electroquímica moderna*, Ed. Reverté, New York (1980).
16. O. Stern, *Zeit. Electrochem.*, **30**, 508 (1924).
17. A. N. Frumkin, *Zeit. Phys. Chem.*, **A164**, 121 (1923); *Acta Phys.*, USSR, **6**, 502 (1937).
18. D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947).
19. F. P. Bowden and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc., Lond.*, **A107**, 486 (1925); **A114**, 103 (1927); **A119**, 680; 686 (1928).
20. S. Trasatti, P. Kurzweil, *Platinum Met. Rev.* **38**, 46 (1994).
21. R. Kotz, S. Stucki, *Electrochim. Acta*, **31**, 1311 (1986).
22. J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2699 (1995).
23. X. Ren, S. Gottesfeld, J. P. Ferraris, in: F. M. Delnick, M. Tomkiewicz (Eds.), *Electrochemical Capacitors, Proceedings*, vols. 95-29, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, p. 138 (1996).
24. C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochim. Acta*, **41**, 21 (1996).
25. K. Naoi, *Extended Abstracts*, 49<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Kitakyushu, Japan, September, p. 647 (1998).

26. J. P. Randin and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **36**, 257 (1972).
27. J. P. Randin and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 313 (1975).
28. K. Kinoshita, *Carbon, Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York (1988).
29. E. B. Yeager, J. A. Molla, and S. Gupta, in *Proc. Electrochemical Society Symposium on the Electrochemistry of Carbon*, vol. 84-5, p. 123, S.
30. R. F. Strickland-Constable, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1074 (1938).
31. S. Sarangapani, J. K. Akridge, and B. Schumm, eds., *The Electrochemical Society Pennington*, vol. 84-5, N. J. (1984).
32. X. Chu and K. Kinoshita, *Electrochemical Society Proceedings*, vol. 95-29, F. Delnick and M. Tomkiewicz, eds. 171 (1995).
33. R. Schilow, *Zeit. Phys. Chem.*, **149**, 211 (1930).
34. E. G. Gagnon, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 521 (1975).
35. Y. Oren, H. Tobias, and A. Soffer, *J. Electroanal. Chem.*, **162**, 87 (1985).
36. B. Kastening, W. Schiel, and M. Hensehel, *J. Electroanal. Chem.*, **191**, 311 (1985).
37. F. Beck, M. Dolata, E. Grivei and N. Probst, *J. Appl. Electrochem* **31**, 845-853 (2001).
38. Choong-Nyeon Park, Ho-Jun Lee, So-Ri Jung, *Journal of Alloys and Compounds* 330–332, 821–824 (2002).
39. Mengqiang Wu, Graeme A. Snook, George Z. Chen, Derek J. Fray. *Electrochemistry communications*, **6**, 499–504 (2004).
40. Peter T. Kissinger, William R. Heineman, *J. of Chemical Education*, **60**, 702-706 (1983).
41. M. Miranda-Hernández, J.A. Ayala, Marina E. Rincón. *J. Solid State Electrochem* 7: 264-270 (2003).
42. J.L. Anderson, E.F. Borden and P.G. Pickup. *Anal. Chem.*, **68**, 379R (1996).
43. M.T. McDermott, C.A. McDermott and R.L. McCreery, *Anal. Chem.*, **65**, 937 (1993).
44. M.S. Freud, A. Brajter-Toth, T.M. Cotton and Eric. R. Henderson, *Anal. Chem.* **63**, 1047 (1991).
45. D. Rivin, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 307 (1971).
46. B. Schnyder, D. Alliata, R. Kotz, H. Siegenthaler. *Applied Surface Science* **173**, 221-232 (2001).

47. Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermmann, R. Gallay, A. Züttel, J. of Power sources, **124**, 321-329 (2003).
48. H. Shi., Electrochim Acta, **41** (10), 1633 (1996).
49. D. Qu, H. Shi, J. Power Source 74 (1), 99 (1998).
50. J. Koresh, A. Soffer, J. Electrochem Soc, **124**, 1379 (1990).
51. E. Fitzer, K-H.Geigl W. Huttner, R. Weiss, Carbon, **18**, 389 (1980).
52. S. Biniak, B. Dzielendziak, J. Sieldewski, Carbon, **33**, 1255 (1995).
53. O. Martínez-Alvarez, R. Antaño M. Miranda-Hernández, 6th International Conference on Electrochemical Impedance Spectroscopy, USA, (2004).
54. O. Martínez-Alvarez, R. Antaño M. Miranda-Hernández, "*Evaluation of charge capacity by electrochemical impedance spectroscopy of carbon blacks electrodes electrochemically modified*" (artículo en preparación)
55. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical methods, Wiley, New York, (1976).
56. Eliezer Gileadi, Electrode Kinetics, VCH publisher, (1993).

---

---

# PUBLICACIONES

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de este proyecto han sido expuestos en diferentes foros tanto nacionales como internacionales y hasta el momento han dado origen a dos memorias en extenso en congresos nacionales.

## CONGRESOS NACIONALES

1. *"Influencia del Agente Aglomerante en Electroodos de Pasta de Carbón sobre la Capacidad de Carga"*, **O. Martínez-Alvarez**, M. Miranda-Hernández, XIX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, (ponencia)

San Luis Potosí, México, 24-28 de Mayo 2004

2. *"Influencia del Medio Electrolítico en la Acumulación de Carga en Electroodos de Pasta de Carbón"*, **O. Martínez-Alvarez**, M. Miranda-Hernández. XIX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, (ponencia)

San Luis Potosí, México, 24-28 de Mayo 2004

3. *"Capacidad de Carga de Electroodos de Negro de Carbón Evaluada por Impedancia Electroquímica"*, **O. Martínez-Alvarez**, R. Antaño, M. Miranda-Hernández, XIX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, (ponencia)

San Luis Potosí, México, 24-28 de Mayo 2004

## CONGRESOS INTERNACIONALES

1. *"Evaluación de la Capacidad de Carga de Electroodos de Negro de Carbón Modificados Electroquímicamente"*. **O. Martínez-Alvarez**, M. Miranda-Hernández, XVI Congresos de la sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE 2004) (Ponencia)

San José, Costa Rica, del 9-14 de Febrero 2004

2. “*Caracterización de la Adsorción Electroquímica de Hidrógeno en Electroodos de Negro de Carbón*”. **O. Martínez-Alvarez**, Marina E. Rincón, M. Miranda-Hernández. XVI Congresos de la sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE 2004) (*Ponencia*) San José, Costa Rica, del 9-14 de Febrero 2004

3. “*Evaluation of charge capacity by electrochemical impedance spectroscopy of carbon blacks electrodes electrochemically modified*” **O. Martínez-Alvarez**, R. Antaño M. Miranda-Hernández, 6th International Conference on Electrochemical Impedance Spectroscopy (poster) Cocoa Beach, Florida USA, del 16-21 mayo 2004

## MEMORIAS

1. “*Influencia del Agente Aglomerante en Electroodos de Pasta de Carbón sobre la Capacidad de Carga*”, **O. Martínez Alvarez**, M. Miranda-Hernández, XIX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, San Luis Potosí, México, 24-28 de Mayo 2004,

2. “*Influencia del Medio Electrolítico en la Acumulación de Carga en Electroodos de Pasta de Carbón*”, **O. Martínez-Alvarez**, M. Miranda-Hernández. XIX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, San Luis Potosí, México, 24-28 de Mayo 2004,