



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**DESALINIZACIÓN MEDIANTE ELECTRO-ADSORCIÓN
EN MEMBRANAS Y ELECTRODOS DE COMPOSITO
DE NANOTUBOS DE CARBONO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

P R E S E N T A:

M. C. ALFREDO SILVERIO ORDEÑANA MARTÍNEZ

TUTORA:

DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ

2012





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Estrada Gasca Claudio Alejandro
Secretario: Dra. Rincón González Marina Elizabeth
Vocal: Dra. Menchaca Campos Carmina
1^{er}. Suplente: Dra. Cuentas Gallegos Ana Karina
2^{do}. Suplente: Dra. Vargas Vega Minerva Guadalupe

Lugar donde se realizó la Tesis:

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA – UNAM
TEMIXCO, MORELOS

TUTORA DE TESIS:

Dra. Marina Elizabeth Rincón González

FIRMA

DEDICATORIA

A mi esposa Iris Santos González por su gran amor y apoyo incondicional. Te AMO.

A mis padres Silverio Ordeñana Téllez y Margarita Martínez Flores por su gran ejemplo de vida, amor y apoyo incondicional.

A mis hermanas Virginia, Teresa y hermano Jesús por todo su apoyo en cada etapa de mi vida.

A mi cuñado José Vargas por sus muestras de apoyo.

Gracias de todo corazón.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento especial a la Dra. Marina Elizabeth Rincón González por las asesorías y el apoyo brindado.

Al comité tutorial por el tiempo invertido e invaluable apoyo en la revisión de la tesis. Así como por sus comentarios y sugerencias que permitieron enriquecer este trabajo.

- Dr. Estrada Gasca Claudio Alejandro
- Dra. Rincón González Marina Elizabeth
- Dra. Menchaca Campos Carmina
- Dra. Cuentas Gallegos Ana Karina
- Dra. Vargas Vega Minerva Guadalupe

A los Técnicos Académicos por su valiosa ayuda.

- Mtra. María Luisa Ramón García
- Ing. Rogelio Morán Elvira

A mis amigos y compañeros de posgrado por compartir experiencias y lecciones de vida.

Al CONACYT por la beca otorgada.

Al CIE por realizar mi trabajo de investigación.

GRACIAS

ÍNDICE

ÍNDICE	iii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABLAS	xi
NOMENCLATURA	xiii
RESÚMEN	1
ABSTRACT	3
CAPÍTULO 1. Introducción	4
1.1 Motivación	4
1.2 Antecedentes	5
1.3 Objetivos	8
1.3.1 Objetivo general	8
1.3.2 Objetivos específicos	8
1.4 Estructura de la tesis	9
CAPÍTULO 2. Desalinización	11
2.1 Tecnologías de desalinización	11
2.1.1 Pretratamiento y postratamiento	15
2.1.2 Evaporación flash multietapa	15
2.1.3 Compresión de vapor	16
2.1.4 Ósmosis inversa	16
2.1.5 Electrodialisis	17
2.2 Desionización capacitiva	17
2.3 Materiales de carbono	20
2.3.1 Geles, Xerogeles, Aerogels y Criogeles de Carbono	21
2.3.2 Nanotubos de Carbono (CNT)	27
2.4 Estado del arte de los materiales de electrodo en CDI	30
2.4.1 Aerogeles y xerogeles de carbono en electroadsorción	30
2.4.2 Nanotubos de carbono en electroadsorción	32
2.4.3 Compositos de MWCNT en electroadsorción	33

CAPÍTULO 3. Modelos Teóricos	38
3.1 Capacitancia de la doble capa eléctrica (C_d)	38
3.2 Estructura de la doble capa eléctrica	40
3.3 Dispositivos de almacenamiento de carga eléctrica	45
3.3.1 Parámetros de diseño	45
3.3.2 Corriente de carga y capacitancia en la doble capa.	46
3.3.2.1 Comportamiento de la corriente i , en función del tiempo t en un capacitor electroquímico.....	46
3.3.3 Constante de tiempo	47
3.3.4 Características del electrodo/electrolito	48
CAPÍTULO 4. Metodología Experimental	50
4.1 Síntesis de materiales	50
4.1.1 Xerogel de carbono	50
4.1.2 Nanotubos de carbono (CNT)	52
4.1.3 Tintas de nanotubos de carbono.....	52
4.1.4 Titania (TiO_2).....	52
4.2 Fabricación de electrodos por el método de impregnación	53
4.2.1 Impregnación de películas porosas de TiO_2 con CS y MWCNT.....	53
4.2.2 Impregnación de Xerogeles de Carbono-Nafion con MWCNT	55
4.3 Fabricación de electrodos por el método de mezclado.....	56
4.3.1 CX/Resina epóxica.....	56
4.3.2 CX/Teflón	57
4.3.3 CX-Nafion-CNT	57
4.3.3.1 Incorporación de MWCNT	58
4.4 Técnicas de Caracterización de los Materiales	59
4.5 Técnicas de caracterización de los electrodos	60
4.5.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	60
4.5.2 Voltamperometría Cíclica y Cronopotenciometría	60
4.5.3 Determinación de la Capacitancia por Métodos Electroquímicos	61
CAPÍTULO 5. Electroodos Composito obtenidos por Impregnación	63
5.1 Compositos de CNT/TiO_2	63
5.1.1 Caracterización estructural	64

5.1.2 Caracterización por Impedancia Electroquímica-----	69
5.1.2.1 Efecto de la gravedad modificada-----	72
5.1.2.2 Efecto de la capa de TiO ₂ -----	73
5.2 MWCNT/ Xerogel de carbono -----	75
5.2.1 Detalles experimentales y caracterización-----	76
5.2.2 Resultados y discusión -----	76
5.3 Comparación de matrices de TiO ₂ y Xerogel-Nafion -----	85
CAPÍTULO 6. Electroodos Composito obtenidos por Mezclado-----	86
6.1 Xerogel de Carbono/Aglomerante -----	86
6.1.1 Caracterización estructural y química de nanocarbones-----	86
6.1.2 Análisis termogravimétrico de nanocarbones-----	89
6.1.3 Análisis superficial de nanocarbones y compositos -----	91
6.2 Elección del aglomerante para la fabricación de electrodos -----	97
6.3 MWCNT/Xerogel de Carbono-Nafion-----	100
6.3.1 Voltamperometría y Cronopotenciometría de compositos-----	100
6.3.2 Ciclos de carga y descarga a diferentes velocidades de barrido -----	104
6.3.3 Ciclos de Carga y Descarga a diferentes Corrientes Específicas-----	111
6.3.4 Estudios de Impedancia Electroquímica -----	118
6.3.5 Análisis morfológico-----	121
CAPITULO 7. Celda CDI-----	123
7.1 Diseño del dispositivo-----	123
7.1.1 Cálculos idealizados -----	123
7.1.2 Cálculos de capacitancia para electrodos de MWCNT/Xerogel-Nafion -----	126
7.2 Prototipos de prueba-----	127
CAPÍTULO 8. Conclusiones -----	134
ANEXO A. Análisis superficial y tamaño de poro-----	136
ANEXO B. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica -----	145
ANEXO C. Producción científica -----	149
REFERENCIAS -----	151

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Celda electroquímica.	17
Figura 2.2	Doble capa eléctrica.	18
Figura 2.3	Principio de operación de la desionización capacitiva.	18
Figura 2.4	Proceso de síntesis del xerogel de carbono.	23
Figura 2.5	Imágenes de SWNT obtenidos por microscopía electrónica de transmisión: a) SWNT, b) muestra tratada con ácido nítrico, c) muestra oxidada con aire y d) muestra alineada.	27
Figura 2.6	Imágenes de MWCNT obtenidos por microscopía electrónica de transmisión por Iijima.	28
Figura 2.7	Esquema de los diferentes SWNTs con diferente enrollamiento: a) configuración de sillón, b) configuración zig-zag y c) configuración quirál.	28
Figura 2.8	(a) Adsorción de NaCl sobre carbón activo y carbón activo/titania Ti (1.05); (b) Adsorción física y con campo eléctrico de los compositos, el número entre paréntesis indica la cantidad de metal modificado en mmol/g de carbón activo.	35
Figura 3.1	Dispositivo CDI.	39
Figura 3.2	a) Modelo de Stern, b) perfil de potencial, donde ϕ_E es el potencial de la superficie del electrodo y ϕ_S es el potencial del bulbo de la solución.	43
Figura 3.3	Capacitancia de la doble capa difusa del modelo de Stern.	43
Figura 3.4	(a) Modelo de Grahame indicando la adsorción específica de iones dentro del plano interno de Helmholtz (PIH) y los iones solvatados en el plano externo de Helmholtz (PEH), (b) perfil de potencial, donde ϕ_E es el potencial de la superficie del electrodo, ϕ_1 es el potencial en el PIH, ϕ_2 es el potencial en el PEH y ϕ_S es el potencial del bulbo de la solución.	44
Figura 3.5	Circuito eléctrico de un capacitor electroquímico de doble capa.	46
Figura 3.6	Carga de dos capacitores en función del tiempo, donde el capacitor C_1 tiene una constante de tiempo (τ) menor a la del capacitor C_2 .	48
Figura 4.1	Diagrama de flujo de la elaboración del xerogel de carbono	51
Figura 4.2	(a) Centrifuga empleada para el secado de las muestras bajo condiciones de supergravedad (b) Canastilla articulada para mantener las muestras. Aceleración de la gravedad (g); Aceleración centrífuga ($a_c = \omega^2 R$) donde ω es la velocidad angular y R es la distancia desde la muestra al eje de rotación; Aceleración total (a).	54
Figura 4.3	(a) Fórmula química de la resina epóxica, (b) elaboración de electrodos empleando resina como adhesivo.	56
Figura 4.4	(a) Fórmula química del teflón, (b) elaboración de electrodos empleando teflón.	57

Figura 4.5	(a) Fórmula química del Nafion, (b) elaboración de electrodos empleando Nafion.	58
Figura 4.6	Tintas CX-Nafion y CX-MWCNT-Nafion.	58
Figura 4.7	Celda tipo sandwich empleada para la medición de la respuesta de impedancia.	60
Figura 4.8	Representación esquemática de una celda electroquímica de tres electrodos. Donde CE contraelectrodo, WE electrodo de trabajo y RE electrodo de referencia.	61
Figura 5.1	Patrones de XRD de nanocarbones funcionalizados: (a) CS; (b) CS lavado con tolueno; (c) MWCNT	64
Figura 5.2	Imágenes de SEM de los componentes empleados en los compositos: (a) MWCNT, (b) CS y (c) TiO ₂ .	65
Figura 5.3	Imágenes SEM de (a) ITO/TiO ₂ /MWCNT, (b) ITO/TiO ₂ /CS y (c) ITO/TiO ₂ modificado con PEG. Insertos: ITO/TiO ₂ /nanotubo de carbono después de la centrifugación y después de remover cuidadosamente las capas superficiales con agua.	66
Figura 5.4	Valores de la resistencia de cuadro de las películas de: (a) MWCNT, (b) CS sin C ₆₀ y (c) CS con C ₆₀ . El diagrama de la derecha describe los puntos de medición relativos al menisco de la película de TiO ₂ .	67
Figura 5.5	Imágenes AFM de los componentes empleados en los electrodos composito (a) MWCNT, (b) CS y (c) TiO ₂ del baño de sol-gel modificado con PEG-400.	68
Figura 5.6	Imágenes AFM de (a) CS/TiO ₂ , (b) MWCNT/TiO ₂ .	68
Figura 5.7	Diagrama de Nyquist de los electrodos (a) CS y (b) CS/TiO ₂ secados a gravedad terrestre g (o) y a 13 g (□). Datos experimentales (símbolos llenos), datos simulados (símbolos vacíos). En K ₂ SO ₄ 1M.	70
Figura 5.8	Fig. 5.8. Diagrama de Nyquist de los electrodos (a) MWCNT y (b) MWCNT/TiO ₂ secados a gravedad terrestre g (o) y a 13 g (□). Datos experimentales (símbolos llenos), datos simulados (símbolos vacíos). En K ₂ SO ₄ 1M.	71
Figura 5.9	Circuito equivalente empleado para simular la respuesta de impedancia de las celdas ensambladas con electrodos basados en CS (Fig. 5.7) y MWCNT (Fig. 5.8).	72
Figura 5.10	Voltamperogramas de los primeros 25 ciclos en KBr 1M a 20 mV/s: (a) 1G-C, (b) 13G-C, (c) CXN. La comparación de los 3 electrodos en el ciclo 25 se presenta en (d).	77
Figura 5.11	Ciclos galvanostáticos de carga/descarga en KBr 1M: (a) 1G-C, (b) 13G-C, (c) CXN.	78
Figura 5.12	Curvas de acercamiento de electrodos CNT/CXN impregnados con MWCNT: (a) 1G-C, (b) 13G-C, (c) CXN. Datos obtenidos a potencial de circuito abierto en KBr 1M.	79
Figura 5.13	Imágenes A-SECM de los electrodos tomados a potencial de circuito abierto en KBr 1M empleando un electrodo de 25 μm: (a) 1G-C, (b) 13G-C y (c) CXN.	80
Figura 5.14	Imágenes A-SECM en 2D de (a) 1G-C y (b) 13G-C, bajo polarización negativa en KBr 1M.	81
Figura 5.15	Imágenes SEM de los electrodos sujetos a intensas pruebas voltamperométricas y galvanostáticas: (a) 1G-C, (b) 13G-C y (c) CXN en KBr 1M.	83

Figura 5.16	Mecanismo propuesto que correlaciona el método de preparación-distribución dependiente de los MWCNT con la adsorción de iones (capacitancia) y la conductividad del electrodo bajo polarización negativa: (a) 1G-C y (b) 13G-C.	84
Figura 6.1	Espectros de XRD de los nanocarbones: (a) MWCNT, (b) xerogel de carbono.	87
Figura 6.2	Espectros IR de los nanomateriales (a) KBr, (b) Xerogel de carbono y (c) MWCNT.	88
Figura 6.3	Análisis termogravimétrico del xerogel de carbono sin activación térmica (■) y del xerogel de carbono activado térmicamente (□).	89
Figura 6.4	Termogravimetría del MWCNT sin funcionalizar (■) y del MWCNTfuncionalizado (□).	90
Figura 6.5	Análisis superficial del xerogel de carbono activado térmicamente: (a) isoterma de adsorción/desorción; (b) tamaño de poro (BJH y DFT); (c) determinación del volumen de microporo por t de Boer.	92
Figura 6.6	Análisis superficial del MWCNT funcionalizado: (a) Isoterma de adsorción/desorción; (b) tamaño de poro (BJH y DFT); (c) determinación del volumen de microporo por t de Boer.	93
Figura 6.7	Análisis superficial del composito MWCNT:Xerogel (10:90): (a) isoterma de adsorción/desorción; (b) tamaño de poro (BJH y DFT); (c) determinación del volumen de microporo por t de Boer.	94
Figura 6.8	Isotermas de adsorción-desorción (a) Xerogel de carbono activado térmicamente, (b) MWCNT funcionalizados y (c) MWCNT:Xerogel (10:90).	95
Figura 6.9	Comparación de las respuestas voltamperométricas (20 mV/s) correspondientes a 25 ciclos sucesivos, obtenidas en los electrodos: (a) CXR, (b) CXT, (c) CXN, en HClO ₄ 1M. Último ciclo de los nanomateriales (d). Voltamperogramas normalizados por masa del xerogel de carbono.	98
Figura 6.10	Comparación de las respuestas voltamperométricas (20 mV/s) correspondientes a 25 ciclos sucesivos: (a)CXR, (b) CXT y (c) CXN, en NaCl 2M. Último ciclo de los nanomateriales (d). Voltamperogramas normalizados por masa del xerogel de carbono.	99
Figura 6.11	Respuesta voltamperométrica (20 mV/s) correspondiente a 25 ciclos sucesivos del electrodo CXMWN, en el medio HClO ₄ 1M (a) y NaCl 2M (b). Voltamperogramas normalizados por masa del xerogel de carbono.	100
Figura 6.12	Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes al último ciclo en los electrodos CXT, CXN y CXMWN en el medio HClO ₄ 1M (a) y NaCl 2M (b). Voltamperogramas normalizados por masa del xerogel de carbono.	101
Figura 6.13	Respuesta potencial vs tiempo del electrodo: (a)CXN y (b) CXMWN en el medio HClO ₄ 1M corresponden a 50 ciclos de pulso doble de corriente.	103
Figura 6.14	Respuesta potencial vs tiempo del electrodo: (a)CXN y (b) CXMWN en el medio NaCl 2M corresponden a 50 ciclos de pulso doble de corriente.	103

Figura 6.15	Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes a diferentes velocidades de barrido, obtenidos en los electrodos: (a) CXT, (b) CXN y (c) CXMWN en el medio NaCl 2M. Voltamperogramas normalizados por masa del xerogel de carbono.	105
Figura 6.16	Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes a diferentes velocidades de barrido, obtenidos en los electrodos: (a) CXT, (b) CXN y (c) CXMWN en el medio NaCl 2M. Voltamperogramas normalizados por masa del xerogel de carbono.	106
Figura 6.17	Variación de la capacitancia específica (a) y de la corriente específica (b) obtenida a diferentes velocidades de barrido de los electrodos: CXT, CXN y CXMWN en el medio NaCl 2M. Capacitancia normalizada por masa del xerogel de carbono.	107
Figura 6.18	Capacitancia vs $v^{-1/2}$ para determinar C_e : (a) CXT, (b) CXN y (c) CXMWN en el medio NaCl 2M.	109
Figura 6.19	Capacitancia vs $v^{1/2}$ para determinar C_T : (a) CXT, (b) CXN y (c) CXMWN en el medio NaCl 2M.	110
Figura 6.20	Respuesta potencial vs tiempo del electrodo CXT en el medio NaCl 2M.	112
Figura 6.21	Respuesta potencial vs tiempo del electrodo CXN en el medio NaCl 2M.	113
Figura 6.22	Respuesta potencial vs tiempo del electrodo CXMWN en el medio NaCl 2M.	114
Figura 6.23	Variación de la capacitancia específica (normalizada por la masa del xerogel de carbono) como función de la corriente demandada durante las mediciones galvanostáticas de carga/descarga en el medio NaCl 2M.	115
Figura 6.24	Valores de la capacitancia (normalizada por masa del xerogel de carbono) vs número de ciclos de carga/descarga de los electrodos (a) CXN y (b) CXMWN, ($I=6 \times 10^{-4}$ A) en el medio NaCl 2M.	116
Figura 6.25	Caída iR de (a) CXN y (b) CXMWN a diferentes valores de corrientes, obtenidos de los ciclos de carga/descarga en pruebas galvanostáticas.	118
Figura 6.26	Diagrama de Nyquist de los compositos CXN y CXMWN obtenidos por mezclado.	119
Figura 6.27	Circuito equivalente empleado para simular la respuesta de impedancia de los nanocarbones.	120
Figura 6.28	Imágenes SEM de la matriz orgánica de nafion (a) CXN y (b) CXMWN.	122
Figura 7.1	Esquema experimental.	127
Figura 7.2	Diseño del dispositivo de prueba unitario_1.	128
Figura 7.3	Diagramas de la celda unitaria_1 unidades en mm.	129
Figura 7.4	Celda unitaria de desalinización_1.	130
Figura 7.5	Diseño del dispositivo de prueba unitario_2.	131
Figura 7.6	Diagramas del dispositivo de desalinización_2, unidades en mm	132

Figura 7.7	Dispositivo de desalinización_2.	133
Figura A.1	Isotermas de adsorción (IUPAC).	137
Figura A.2	Lazos de histéresis (IUPAC).	138
Figura B.1	Circuito equivalente con la presencia de 2 loops.	147
Figura B.2	Circuito equivalente Randles.	147
Figura B.3	Representación del espectro de impedancia del circuito equivalente en la Figura B.2, para el caso cuando W_s y R_1 tiene la misma magnitud.	148

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Constituyentes principales del agua de mar.	11
Tabla 2.2	Clasificación del agua de acuerdo a su concentración de NaCl.	12
Tabla 2.3	Tecnologías de desalinización.	13
Tabla 2.4	Requerimientos energéticos en tecnologías de desalinización.	14
Tabla 2.5	Preparación de la solución inicial, gelación y curado. Efecto de varios factores en el proceso de síntesis de los geles.	24
Tabla 2.6	Intercambio de disolvente y tipos de secado de los geles de RF.	26
Tabla 2.7	Adsorción de iones en electrodos de aerogel de carbono.	31
Tabla 2.8	Radio iónico e hidratado de aniones.	34
Tabla 2.9	Comparación de los diferentes electrodos.	36
Tabla 2.10	Propiedades físicas y electroquímicas de los electrodos preparados bajo diferentes condiciones.	37
Tabla 4.1	Datos de la solución de sol-gel de TiO ₂ .	53
Tabla 5.1	Parámetros de ajuste de la simulación de la respuesta de impedancia de las celdas ensambladas con electrodos secados a gravedad terrestre g y en una centrifuga acelerada a 13g.	73
Tabla 5.2	Valores promedio de impedancia espacial de las muestras obtenidas por AC-SEMC.	80
Tabla 5.3	Capacitancia específica por unidad de masa de CNT de las matrices TiO ₂ y xerogel de carbono.	85
Tabla 6.1	Condiciones de desgasificación de las muestras.	91
Tabla 6.2	Características texturales de los nanocarbones.	94
Tabla 6.3	Relación de área específica y volumen de poro meso y microporosa de los nanocarbones con xerogel.	96
Tabla 6.4	Propiedades texturales de los nanomateriales funcionalizados con HNO ₃ concentrado.	97
Tabla 6.5	Radio iónico y solvatado de los iones de Cl ⁻ y Na ⁺ .	97
Tabla 6.6	Capacitancia normalizadas por masa del xerogel de carbono de los electrodos en el medio HClO ₄ 1M.	101
Tabla 6.7	Capacitancia normalizadas por masa del xerogel de carbono de los electrodos en el medio NaCl 2M.	102

Tabla 6.8	Capacitancias normalizadas por masa de xerogel de carbono de los nanocarbones obtenidas a diferentes velocidades de barrido.	108
Tabla 6.9	Valores de C_i que corresponde a la carga almacenada en el área superficial interna y menos accesible para los iones.	110
Tabla 6.10	Capacitancia (normalizada por masa del xerogel de carbono) de los electrodos CXN y CXMWN a diferentes valores de corriente obtenidos de las pruebas de carga/descarga por cronopotenciometría.	115
Tabla 6.11	Comparación de la capacitancia (normalizada por la masa del xerogel de carbono) obtenida por voltamperometría y cronopotenciometría.	117
Tabla 6.12	Parámetros de ajuste de la simulación de la respuesta de impedancia de los nanocarbones con aglomerantes de teflón y nafion.	120
Tabla 6.13	Capacitancia específica por unidad de masa de xerogel de carbono de los compositos CXN y CXMWN obtenida a partir de los datos de impedancia (W_s-T) en el medio NaCl 2M.	121
Tabla 7.1	Propiedades de NaCl y sus iones.	123
Tabla A.1	Condiciones de desgasificación de las muestras.	138

NOMENCLATURA

1g	Gravedad terrestre
13g	Supergravedad, gravedad modificada
1G-C	Impregnación de xerogel de carbono con nafion secado a gravedad terrestre
13G-C	Impregnación de xerogel de carbono con nafion secado a supergravedad
AC-SECM	Alternate Current Scanning Electrochemical Microscopy, Microscopia Electroquímica de Barrido de Corriente Alterna
AFM	Atomic Force Microscope, Microscopio de Fuerza Atómica
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller para determinar el área superficial
BJH	Método Barrett-Joyner-Halenda para calcular la distribución del tamaño de poro
C ₆₀	Fulereo
C	Capacitancia
C	Catalizador
CB	Carbon Black, Negro de carbono
C _d	Capacitancia de la doble capa
CDI	Capacitive Deionization, Desionización Capacitiva
CDT	Capacitive Deionization Technology, Tecnología de Desionización Capacitiva
C _{G-C}	Capacitancia de Gouy-Chapman
C _H	Capacitancia de Helmholtz
CNF	Carbon Nanofiber, Nanofibras de carbono
CNT	Carbon Nanotube, Nanotubo de carbono
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
CPE	Constant Phase Element , Elemento constante de fase (Q)
CS	Carbon Soot, Nanotubos de carbono ricos en hollín
CVD	Chemical Vapor Deposition, Deposito químico en fase vapor
CXMWN	Carbon Xerogel Multi-Walled Carbon Nanotube Nafion, Xerogel de carbono con nanotubos de carbon multipared con nafion como aglomerante.
CXN	Carbon Xerogel Nafion, Xerogel de carbono con nafion como aglomerante
CXR	Carbon Xerogel Resin, Xerogel de carbono con resina epóxica como aglomerante

CXT	Carbon Xerogel Teflon, Xerogel de carbono con teflón como aglomerante
DFT	Density Functional Theory, Teoría del Funcional de la Densidad
DMF	Dimetil formamida
E	Diferencia de potencial
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
F	Formaldehido
Fe	Hierro
HCl	Ácido clorhídrico
HClO ₄	Ácido perclórico
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
I	Corriente eléctrica
iR	Caída de potencial debida a la resistencia interna
ITO	Indium Tin Oxide, vidrio conductor de óxido de indio dopado con estaño
KBr	Bromuro de potasio
K ₂ SO ₄	Sulfato de potasio
MCDI	Membrane Capacitive Deionization, Membrana de Desionización Capacitiva
Mo	Molibdeno
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotube, Nanotubo de carbono multipared
NaCl	Cloruro de sodio
NaF	Fluoruro de sodio
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NaNO ₃	Nitrato de sodio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
PAN	Poliacrilonitrilo
PEG	Polietilenglicol
PEH	Plano externo de Helmholtz
PIH	Plano interno de Helmholtz
pH	Potencial de hidrógeno
ppm	Partes por millón
PVA	Alcohol de polivinilo
PVDF	Fluoruro de polivinildeno
PTFE	Politetrafluoroetileno, Teflón

R	Resistencia
R	Resorcinol
RF	Resorcinol-Formaldehido
R_s	Resistencia en serie
R_s	Resistencia de la solución
S	Área superficial
SiO_2	Óxido de silicio, Sílica
SEM	Scanning Electron Microscope, Microscopio Electrónico de Barrido
SSA	Ácido sulfosuccínico
SWNT	Single-Wall Nanotube, Nanotubo de carbono unipared
TiO_2	Óxido de titanio, Titania
XRD	X-Ray Diffraction, Difracción de rayos X
W_s	Impedancia de Warburg
τ	Constante de tiempo
v	Velocidad de barrido

RESÚMEN

El desarrollo de una tecnología económica como la desionización por el método de electroadsorción podría solucionar la escasez de agua a nivel mundial. Sin embargo, requiere del diseño y caracterización de nuevos materiales de bajo costo y adecuada conductividad. En este trabajo se presenta la elaboración de electrodos compositos basados en nanotubos de carbono (MWCNT) para su aplicación en desionización capacitiva (CDI). Se desarrollaron dos métodos de elaboración de compositos: *impregnación de tintas de MWCNT* en matrices inorgánicas (TiO_2) y matrices orgánicas (xerogel de carbono) bajo condiciones de gravedad terrestre y supergravedad, y *mezclado de MWCNT* con xerogel de carbono empleando tres aglomerantes (resina epóxica, teflón y nafion). Los estudios en condiciones de supergravedad son los primeros reportados en la literatura internacional y constituyen un nicho de investigación con gran potencial. Los electrodos elaborados se caracterizaron con técnicas convencionales para conocer su microestructura, composición química, análisis de superficie y propiedades electroquímicas. Para la caracterización localizada de los compositos se utilizó por primera vez la microscopía electroquímica de barrido. En la impregnación de matrices de TiO_2 con MWCNT se observó un aumento en la capacitancia y conductividad de los electrodos en ambientes de supergravedad que se correlacionó con una mejor dispersión de los nanotubos. La impregnación de matrices de xerogel-nafion (CXN) con MWCNT, resultó en sistemas estratificados cuando ocurre en condiciones de gravedad terrestre, y sistemas con mayor penetración y dispersión de nanotubos de carbono en el interior de la matriz xerogel-nafion en condiciones de supergravedad. El aumento de la capacitancia y propiedades mecánicas del composito es claro en ambos métodos de impregnación, pero se observan tendencias diferentes en la conductividad, sugiriendo la posible aniquilación de portadores libres en la interfaz CXN/MWCNT en condiciones de supergravedad. En el método de mezclado de xerogel-nafion con MWCNT empleando nafion como aglomerante aumento tanto la capacitancia como la conductividad del composito. Como resultado de estos estudios, se propone un mecanismo para correlacionar la microestructura de los compositos con las propiedades conductivas y capacitivas de los electrodos-película. En general, encontramos que las

matrices porosas orgánicas son mucho más eficientes que las inorgánicas para propósitos de desionización capacitiva, ya que reportan mejores conductividades y capacitancias tres órdenes de magnitud mayor. Estas características permitieron dimensionar prototipos de celda CDI para continuar con la optimización de arreglos de electrodos en futuros estudios.

ABSTRACT

The development of an economic desionization technology based on electroadsorption might solve the water shortage worldwide. Nevertheless, it needs the design and characterization of new low cost materials with suitable conductivity. This thesis presents the development of composite electrodes based in carbon nanotubes (MWCNT) for its use in capacitive deionization (CDI). Two methods of production of composites were implemented: *impregnation of MWCNT's inks* in inorganic (TiO_2) and organic (carbon xerogel) matrices under conditions of terrestrial gravity and supergravity, and *blending of MWCNT* with carbon xerogel using three binders (epoxy resin, teflon, and nafion). Supergravity studies were the first to be reported in the literature and constitute a research area with great potential. The prepared electrodes were characterized by conventional techniques to determine their microstructure, chemical composition, surface texture, and electrochemical properties. For the localized characterization of the composites, scanning electrochemical microscopy was used for the first time. Impregnation of TiO_2 with MWCNT resulted in an increase in capacitance and conductivity in electrodes subjected to supergravity, which was correlated with a better MWCNT dispersion. Impregnation of carbon xerogel-nafion (CXN) with MWCNT resulted in stratified systems when carried out at terrestrial gravity, in contrast to the enhanced MWCNT penetration and dispersion when carried out at supergravity. The enhanced capacitance and mechanical properties was clear in both impregnation protocols, but opposite tendencies were found regarding the electrodes conductivity, suggesting the possible annihilation of free carriers at the CXN / MWCNT interface in supergravity conditions. In the method of blending of MWCNT with carbon xerogel using nafion as binder increased both the capacitance and the conductivity of the composite. As a result of these studies, a mechanism was proposed to correlate the microstructure of the composites with the conductive and capacitive properties of the film-electrodes. In general, we found that the porous organic matrices are more efficient than the inorganic ones for purposes of capacitive desionization, due to better conductivities and larger capacitances (up to 3 orders of magnitude enhancement). These characteristics lead to the adequate design of CDI prototypes to continue with the optimization of electrode arrays in future studies.

CAPÍTULO 1. Introducción

1.1 Motivación

El agua es una fuente limitada de recurso, vital para la existencia de la vida en la tierra y una necesidad para el desarrollo y la sustentabilidad ambiental. Se está convirtiendo en una materia escasa, debido al crecimiento de la población, el cambio en el estilo de vida, su contaminación por intervención humana, el uso ineficiente y los cambios climáticos con eventos extremos como sequías e inundaciones. Las consecuencias del incremento de la escasez de agua mundial se sentirá en las zonas áridas y semiáridas, en las regiones costeras de rápido crecimiento y en las megaciudades del mundo desarrollado. Los científicos predicen que muchas de estas ciudades ya son o serán incapaces de proveer agua segura, limpia y adecuada para uso sanitario”. (Naciones unidas, 1999).

La disponibilidad del agua no puede ser incrementada empleando fuentes convencionales o reciclándola, por lo que la desalinización del mar ofrece una solución alternativa. La desalinización del agua se ha llevado a cabo desde hace tiempo pero no ha sido ampliamente difundida por sus limitaciones tecnológicas, altos costos de operación, consumo de energía y finalmente por su alto costo unitario cuando se compara con agua convencional. Su aplicación se ha limitado sólo a suministrar agua potable y de alta calidad para fines industriales.

En México existe una escasez crónica de agua en las partes áridas, en donde la cantidad de la precipitación es más baja que la evapotranspiración potencial. Las zonas áridas se encuentran principalmente al norte y noroeste del territorio nacional. Además se desarrolló en el tiempo una escasez puntual en las grandes aglomeraciones del hombre, dentro y fuera de las zonas áridas. En los poblados y ciudades, el uso más eficiente y el reuso de aguas residuales pueden aligerar gradualmente la situación. Sin embargo, la llave para permitir un desarrollo económico y social acelerado existe en los sitios que disponen de recursos de agua salobre o salada, a través de su desalinización.¹

Es obvio que México tiene un gran potencial para aplicar técnicas de desalinización, debido a su gran extensión de costas, a la escasez de las lluvias en el norte del país, a sequías prolongadas en gran parte del territorio nacional y a la concentración de la población en zonas urbanas sin recursos de agua dulce suficientes. Los clientes serán tanto en el sector público como en los demás sectores del comercio, de la industria y del turismo. Las zonas potenciales son, sin mencionar los sitios particulares con recursos de agua salobre existentes en el interior del país: Península de Baja California, Costa pacífico, Costa norte del Golfo de México y costa de la Península de Yucatán. Con urgencia se deberían instalar plantas desalinizadoras en las costas, donde los acuíferos costeros son sobreexplotados y donde ya existe la intrusión de agua marina. Por ejemplo, en la Península de Baja California: La Misión, Ensenada, Maneadero, Santo Domingo, Todos Santos, San José del Cabo, La Paz; en el Estado de Sonora: la costa de Hermosillo y la zona costera de Guaymas. La desalación es la única solución para un abasto, donde los recursos del agua dulce son agotados.

1.2 Antecedentes

Los avances tecnológicos en los últimos treinta años han reducido tremendamente los costos y el consumo de energía en los procesos de desalinización de agua. Sin embargo, este proceso todavía no es económico para muchos países, y el consumo de energía es comparativamente alto. El proceso de desalinización separa la sal del agua a partir de agua salada. El proceso requiere energía para funcionar y puede utilizar un número de diversas tecnologías. Aunque existen métodos solares de desalinización, estos procesos no han alcanzado el mismo nivel del éxito comercial, debido a sus altos costos de operación. Los procesos comercialmente probados para la desalación se basan en métodos térmicos o de membrana.²⁻⁶

En el método térmico se imita el ciclo hidrológico, en donde el agua de mar es calentada produciendo vapor de agua, la cual es condensada para formar agua fresca libre de sales. Para hacer esto económicamente, la presión del agua que se desea desalinizar se ajusta para controlar el punto en que hierve. El agua dulce se mineraliza para hacerla conveniente para

el consumo humano. Los factores importantes que se consideran para este método de desalinización son la temperatura, la presión y el consumo de energía para llevar a cabo la vaporización del agua.

Por otro lado, en el método de membranas, las membranas tienen la propiedad de diferenciar y separar selectivamente las sales y el agua. A partir de membranas se han desarrollado dos procesos:

- a) Electrodialisis, proceso que emplea el potencial eléctrico para quitar las sales selectivamente a través de una membrana, dejando pasar sólo agua como producto final.
- b) Proceso de ósmosis inversa, que actúa por medio de presión permitiendo que el agua dulce se mueva a través de la membrana quedando detrás las sales en la solución de salmuera.

El método propuesto en esta tesis es el de electroadsorción o desionización capacitiva (CDI por sus siglas en inglés), el cual es una alternativa a las tecnologías de desalinización de membranas como lo son la ósmosis inversa y la electrodialisis. La desionización capacitiva es un método de desalinización de baja presión sin membrana,⁷ que básicamente consiste de una celda electroquímica de dos electrodos porosos inmersos en un electrolito (agua y NaCl), a los cuales se les aplica una diferencia de potencial, generando así un campo eléctrico, similar a los capacitores de doble capa eléctrica, en donde los cationes Na^+ son atraídos al electrodo negativo y los aniones Cl^- son atraídos al electrodo positivo. El agua producida de esta forma está libre de sales.

Los electrodos empleados en electroadsorción son típicamente preparados a partir de partículas de carbono poroso debido a su gran área superficial y estabilidad química: aerogeles de carbono,⁸⁻¹³ carbón activado,¹⁴⁻¹⁶ tela de carbón activado,¹⁷⁻¹⁹ carbón grafitizado,²⁰ etc. Los estudios abarcan la electroadsorción de varios tipos de iones,²¹⁻²⁴ el estudio de los fenómenos de la doble capa eléctrica,²⁵⁻³⁶ etc.

En vista de las propiedades potenciales de los nanotubos de carbono (CNT), descubiertos por Iijima en 1991,³⁷ el diseño de electrodos basados en estos nanocarbones es un tema relevante y promisorio, que podría impactar la eficiencia de los procesos de desalinización. Los nanotubos de carbono son de gran interés en el mundo científico debido a sus

propiedades mecánicas,³⁸ eléctricas,³⁹ su alta estabilidad química y gran área específica.³⁷ Debido a su estructura uniforme y su tamaño nanométrico son excelentes agentes adsorbentes. Los nanotubos de carbono son moléculas hechas de carbón, con un canal central y 50,000 veces más delgados que un cabello humano; millones de estos tubos actúan como poros en la membrana. La mesoporosidad de los nanotubos permite el flujo de gases y líquidos rápidamente, a la vez que puede bloquear grandes moléculas. Este fenómeno ofrece grandes posibilidades ya que las membranas permeables de nanotubos de carbono pueden reducir los costos energéticos hasta en un 75% comparado con las membranas convencionales empleadas en ósmosis inversa.⁴⁰

Existen trabajos que reportan el empleo de nanotubos de carbono en desalinización de NaCl,⁴¹⁻⁴⁷ electroadsorción de Cu(II),^{48,49} electroadsorción de Cd(II),⁵⁰ en aplicaciones de doble capa eléctrica.⁵¹⁻⁵⁷ Aunque se espera que las membranas de nanotubos de carbono puedan ser comercializadas en un plazo de cinco a diez años, el desafío es escalar la producción de grandes cantidades y de esta forma satisfacer las necesidades de agua a nivel mundial. En este contexto el diseño y evaluación de membranas basadas en nanocompositos de nanotubos de carbono embebidos en matrices orgánicas e inorgánicas, tendría como meta disminuir la cantidad necesaria de nanotubos de carbono, así como un mayor control en la dispersión y orientación de los nanoadsorbentes.

La aplicación de electrodos composito de nanotubos de carbono/polímero obtenidos por la técnica de prensa caliente en procesos de desalinización se ha reportado en dispositivos de flujo basados en la capacitancia de la doble capa (*capacitores de flujo*).^{45-47,53-55} Aunque la técnica es efectiva en proporcionarle resistencia mecánica a los electrodos, la pérdida de área superficial efectiva por el uso de aglomerantes pudiera convertirse en una limitante. Hacen falta estudios sistemáticos que aborden el efecto de la matriz en la dispersión de nanotubos de carbono y en el desempeño en desalinización.

Entre los compositos de nanotubos de carbono con matrices orgánicas se encontraron: nanotubos de carbono/aerogel de carbono,⁵⁸⁻⁶⁰ nanotubo de carbono/carbón activado,⁶¹ nanotubos de carbono/nanofibras de carbono.⁶²⁻⁶⁴ Ejemplos de compositos con materiales inorgánicos son: el uso de dióxido de titanio (TiO₂) o titania con carbón activado⁶⁵ y tela de carbón,⁶⁶⁻⁶⁷ el aerogel de carbono/óxido de estaño,⁶⁸ aerogel de carbono/sílica(SiO₂).¹⁰

Otros reportes de compositos de carbono son: negro de carbono/aerogel de carbono,^{60,69} nanofibras de carbono/aerogel de carbono,⁶⁰ negro de carbón/carbón activado.⁷⁰

En esta tesis se consideran la titania y el xerogel de carbono de bajo costo, como matrices soporte de los nanotubos de carbono, ya que hay escasos reportes en la literatura y los pocos que hay están enfocados a otra aplicación. La tesis comprende estudios sistemáticos de funcionalización y su efecto en la compatibilidad y dispersión de los nanotubos en la matriz. Explora nuevas rutas de incorporación de los nanotubos en las matrices porosas, como son la impregnación en ambientes de supergravedad y el uso de técnicas de mapeo electroquímico para determinar la capacidad de penetración de los tintes de nanotubos de carbono. Evalúa el desempeño de los electrodos elaborados mediante técnicas electroquímicas propias al proceso de desionización capacitiva: voltamperometría cíclica, cronopotenciometría e impedancia electroquímica. Por último, propone el diseño de un dispositivo de desalinización para evaluar los mejores materiales.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Desarrollar electrodos a base de nanotubos de carbono capaces de desalinizar satisfactoriamente agua salobre.

1.3.2 Objetivos específicos

- ◆ Preparar compositos de nanotubos de carbono inmersos en matrices orgánicas e inorgánicas.
- ◆ Estudiar el efecto del tipo de matriz y la técnica de elaboración de electrodos en la eficiencia del proceso de desalinización.
- ◆ Prototipo de celda CDI para pruebas de materiales.

1.4 Estructura de la tesis

En el **Capítulo 2. Desalinización** se describe la clasificación del agua de acuerdo a su concentración de sales, se mencionan los principios y costos energéticos de las diferentes tecnologías de desalinización, así como los pretratamientos y postratamientos típicos. Se describe en más detalle la desionización capacitiva, sus retos actuales, las propiedades y rutas de síntesis de algunos materiales de carbono, y el estado del arte de los materiales de electrodos más utilizados en CDI, en particular los métodos de fabricación y los resultados más relevantes de composites de nanotubos de carbono y aerogeles de carbono.

En el **Capítulo 3. Modelos Teóricos** se describe en más detalle los modelos de la doble capa eléctrica, por ser los que mejor explican el comportamiento de los electrodos en CDI, y se correlacionan algunos aspectos microestructurales y eléctricos con los tiempos característicos de estos dispositivos.

En el **Capítulo 4. Metodología Experimental** se describen las técnicas de preparación y caracterización de los materiales empleados en la elaboración de electrodos composites basados en nanotubos de carbono por los métodos de impregnación y mezclado. Se describe a detalle la fabricación de electrodos por el método de impregnación en matrices orgánicas (xerogel de carbono) e inorgánicas (TiO_2) bajo condiciones de supergravedad y la fabricación de electrodos por el método de mezclado en la matriz orgánica empleando como aglomerantes (resina epóxica, nafion y teflón) que dan integridad mecánica al composito.

En el **Capítulo 5. Electrodo Composito obtenido por Impregnación** se presentan los resultados de los electrodos composites obtenidos por impregnación bajo condiciones de gravedad terrestre (g) y supergravedad (13g) en dos apartados. En el primer apartado se presentan los resultados de la impregnación de películas de titania porosa con dos tintas de nanocarbono: nanotubos de carbono comercial (MWCNT) y por síntesis solar (CS) evaluados por la técnica de impedancia, y en el segundo apartado se muestran los resultados de los composites MWCNT/Xerogel de carbono empleando nafion como aglomerante, evaluados por voltamperometría y cronopotenciometría. Se comparan ambos composites y se presentan las ventajas y desventajas de ambos.

En el **Capítulo 6. Electroodos Composito obtenidos por Mezclado** se presentan los resultados de los electrodos compositos obtenidos por mezclado de MWCNT en la matriz de xerogel de carbono. Se comparan los resultados al emplear diferentes aglomerantes (resina epóxica, teflón y nafion) y se presenta a detalle la caracterización electroquímica del mejor composito obtenido.

En el **Capítulo 7. Celda CDI** se muestra el diseño y construcción del dispositivo de desalinización.

En el **Capitulo 8. Conclusiones** se destacan los principales logros obtenidos y cual fue el mejor electrodo composito. También se explica como se puede mejorar el presente trabajo y se sugieren líneas de investigación derivadas de este proyecto de investigación doctoral.

CAPÍTULO 2. Desalinización

2.1 Tecnologías de desalinización

El agua de los océanos es salada porque es una solución acuosa en la que se encuentran disueltos una gran variedad de materiales sólidos, principalmente sales, así como gases atmosféricos. A los mencionados sólidos se suman también materiales suspendidos orgánicos e inorgánicos. Junto con los anteriores, forman parte de esta solución acuosa algunos organismos microscópicos vivos, vegetales y animales, conocidos respectivamente como fitoplancton y zooplancton. La presencia de sales en el agua del mar puede explicarse por la ocurrencia de dos procesos:

- a) El primero tiene relación con las aguas liberadas en las erupciones volcánicas que incluyen muchos de los componentes actualmente ya conocidos (Tabla 2.1).
- b) El segundo proceso se refiere al aporte de sales al océano mediante el lavado que las lluvias y los ríos efectúan en los continentes, debido a la gran capacidad de disolución del agua. Se ha estimado que cada año llegan al mar 3×10^{12} toneladas de sales de los continentes, lo que en realidad contribuye en una proporción insignificante a la concentración total de las mismas.

Tabla 2.1. Constituyentes principales del agua de mar.⁷¹

Constituyente	Símbolo	g/kg en agua de mar	% por peso
Cloruro	Cl ⁻	19.35	55.07
Sodio	Na ⁺	10.76	30.62
Sulfato	SO ₄ ⁻	2.71	7.72
Magnesio	Mg ²⁺	1.29	3.68
Calcio	Ca ²⁺	0.41	1.17
Potasio	K ⁺	0.39	1.10
Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	0.14	0.40
Bromuro	Br ⁻	0.067	0.19
Estroncio	Sr ²⁺	0.008	0.02
Bario	B	0.004	0.01
Fluoruro	F ⁻	0.001	0.01
Total	----	----	99.99

Aunque el uso de agua de mar para el aprovechamiento humano es, al menos como idea, muy antiguo, su aplicación real data de mediados del siglo XX, al producirse un avance en la tecnología. La desalinización es el proceso de separar sales de una solución, con el fin de obtener agua de menor salinidad y por lo tanto de mayor calidad apta para consumo humano. En el propio ciclo hidrológico del agua se produce el fenómeno de desalinización en el proceso de evaporación del agua de mar. En la Tabla 2.2 se muestra la clasificación de los tipos de agua de acuerdo a su concentración de NaCl.

Tabla 2.2. Clasificación del agua de acuerdo a su concentración de NaCl.⁷¹

<i>Tipos de agua</i>	ppm
Ultrapura	0.03
Pura	0.3
Desionizada	3
Dulce (potable)	< 1,000
Salobre	1,000 – 10,000
Salina	10,000 – 30,000
Marina	30,000 – 50,000
Salmuera	>50,000

Los procesos de desalinización para consumo humano se iniciaron a finales del siglo XX con el aprovechamiento del vapor de las calderas de pequeños barcos, desde tiempos remotos algunos alquimistas desalaban agua de mar almacenada en vasijas de vidrio, utilizando la energía solar, mediante espejos que concentraban la radiación hasta aportar el calor requerido para la evaporación del agua. Como vemos, los procesos de desalinización más antiguos han estado vinculados al fenómeno de evaporación hasta 1960, cuando aparecieron las membranas que permiten filtrar el agua y separar las sales.

Son varios los criterios que permiten establecer una clasificación de las diferentes técnicas o procesos de desalinización, y uno de ellos consiste en considerar si el proceso implica un cambio de fase en el agua o por lo contrario éste no se produce. Entre los primeros se encuentra la destilación multiefecto, destilación multietapa flash y destilación por compresión de vapor. Entre los segundos, ósmosis inversa, electrodiálisis y electroadsorción. También se clasifican en procesos térmicos, de membranas y de intercambio iónico. La Tabla 2.3 resume las principales tecnologías en cada categoría con

una descripción de su principio de operación. La tecnología de intercambio iónico se enlista en la Tabla 2.3 por formar parte de las tecnologías existentes para remover iones. Sin embargo, un intercambiador iónico realiza exactamente lo que su nombre implica, intercambia un ión no deseable por un ión más aceptable en la superficie sólida de una resina. Por lo tanto, dependiendo del tipo de resina empleada, el contenido de sólidos disueltos no se reduce realmente.

Tabla 2.3. Tecnologías de desalinización.⁷²

Tecnología	Aplicación	Principio de operación
<i>Procesos térmicos</i>		
Evaporación flash de multietapas	Desalinizar agua de mar	Evaporación térmica
Destilación de múltiple efecto con compresión mecánica de vapor.	Desalinizar agua de mar	Evaporación térmica con compresión mecánica de vapor para mejorar la eficiencia energética
Destilación de múltiple efecto con compresión térmica de vapor.	Desalinizar agua de mar	Evaporación térmica con compresión térmica de vapor. Mayor eficiencia energética que la destilación directa, pero menor que la de compresión mecánica de vapor.
<i>Procesos de membranas</i>		
Ósmosis inversa	Desalinizar agua de mar y agua salobre.	Presión impulsada y proceso de difusión de membrana. Remoción de partículas hasta 0.1 nm
Nanofiltración	Tratamiento de agua industrial, doméstica y potable.	Presión impulsada y proceso de difusión en membrana. Remoción de partículas entre 1 - 10 nm
Ultrafiltración	Tratamiento de agua industrial, doméstica y potable.	Presión impulsada pero no remueve iones. Remueve sustancias disueltas por medio de un mecanismo de tamizado, 10 – 100 nm.
Microfiltración	Tratamiento de agua industrial, doméstica y potable.	Presión impulsada pero no remueve iones. Remueve sustancias disueltas por medio de un mecanismo de tamizado, 0.1 – 1 µm.
Electrodiálisis	Desalinización de agua salobre.	Carga eléctrica impuesta, proceso que remueve iones pero no microorganismos.
<i>Proceso de intercambio iónico</i>		
Intercambio Anión/Catión	Agua de alimentación a calderas.	Los iones del agua se intercambian por iones menos dañinos
Electroadsorción	Producción de agua ultrapura.	Carga eléctrica impuesta

Uno de los principales costos de operación para desalinizar agua de mar o agua salobre es la cantidad de energía requerida para producir un volumen fijo de agua libre de sales. Ésta es también la razón por la cual el consumo de energía es uno de los criterios principales

para evaluar el CDI como una tecnología de desalinización alternativa potencial. La Tabla 2.4 lista las necesidades energéticas promedio de algunas de las principales tecnologías de desalinización.

Las tecnologías implementadas actualmente para convertir agua de mar en agua dulce tales como evaporación flash multietapas, destilación de efecto múltiple, destilación por compresión de vapor, ósmosis inversa, electrodiálisis, etcetera²⁻⁶ tienen problemas de operación, como lo son el pretratamiento de agua de mar y el alto consumo de energía.

Tabla 2.4. Requerimientos energéticos en tecnologías de desalinización.⁷²

Tecnología de desalinización	Consumo energético kWh/m ³	
	Agua de mar	Agua salobre
Compresión mecánica de vapor	6.6	
Destilación de efecto múltiple con compresión mecánica de vapor	7.9 – 10.8	
Destilación de efecto múltiple con compresión térmica de vapor	56.3 – 83.2	
Evaporación Flash multietapas	~ 84.5	
Ósmosis Inversa	6.6 – 9.3	2.3
Electrodiálisis		2.0
Electroadsorción	~ 4.2 – 8.5	0.05 – 0.10

La gran mayoría de plantas desalinizadoras a escala industrial obtienen la energía de la quema de combustibles fósiles, lo que ocasiona la producción de CO₂ y en consecuencia el calentamiento global y por otra parte se contribuye a la contaminación de agua fresca produciendo lluvia ácida.⁷³ Como resultado, el calentamiento global incrementa la necesidad de más plantas desalinizadoras. Por lo tanto, es imperativo encontrar métodos para desalinizar agua que sean más eficientes energéticamente.

Otra técnica de desalinización que podría considerarse limpia y amigable al ambiente es la evaporación solar, la cual utiliza la energía solar; el agua salobre se almacena en grandes estanques (bandejas) de mucha superficie y poca altura, éstos se cubren con una lámina transparente, que permite el paso del calor que irradia el sol, el agua que escapa de la superficie de la masa líquida, llega a la lámina y se condensa en ella. Las gotas condensadas en la lámina se unen entre sí y se van dirigiendo mediante canales al centro o laterales de la

tapa que cubre el estanque. Desde estos centros de recolección, el agua se acumula y transporta por unas tuberías a un único tanque de depósito de agua desalinizada.

2.1.1 Pretratamiento y postratamiento

Las técnicas de pre-tratamiento de agua de mar y salobres son básicamente las mismas. Deben ser cuidadosamente diseñados, monitoreados y operados para evitar inconvenientes. Los sistemas típicos incluyen:

- Filtración media.
- Filtros auto-limpiables.
- Ultrafiltración.
- Filtros de cartucho.
- Cloración.
- Inyección de bisulfito.
- Inyección de anti-incrustante.

El agua producida por cualquier técnica, requiere en la mayoría de los casos de algún postratamiento, que puede ser cloración o ajuste de pH. La necesidad de un postratamiento generalmente depende de distintos factores y del uso que se dará al agua (por ejemplo.: agua potable, usos industriales). Debe tenerse un completo conocimiento de las normas gubernamentales antes de poder llevar a cabo una evaluación de diseño. Por lo general, los municipios requieren de algún tipo de cloración. Por último, no podemos evitar la producción de salmuera en los procesos de desalinización, por lo que hay que transformarla de tal manera que la contaminación ambiental sea mínima.

A continuación se describe brevemente las principales técnicas de desalinización comerciales, y más en detalle aquella en la que se basa el trabajo de tesis.

2.1.2 Evaporación flash multietapa

Proceso de desalinización con cambio de fase, la evaporación del agua tiene lugar mediante una expansión brusca del agua hasta una presión inferior a la presión de saturación correspondiente a la temperatura del agua. Este proceso se denomina flash y para mejorar el

rendimiento energético se acoplan en serie varias celdas en las que tiene lugar etapas consecutivas de desalinización. Dado que la evaporación del agua en cada etapa no tiene lugar mediante la transferencia de calor, sino por flash, el evaporador de las celdas no es necesario y por lo tanto sólo están formadas por un condensador. El aporte de energía en forma de calor se produce en el primer efecto. En la práctica la temperatura de trabajo en la primera etapa varía entre 115 y 120 °C.

2.1.3 Compresión de vapor

Esta técnica de desalinización se basa en dos procesos: compresión térmica y compresión mecánica de vapor. El primer proceso emplea dos elementos básicos: evaporador y condensador. En el evaporador el agua salada recibe energía en forma de calor proporcionada por un termocompresor. Una parte del agua se evapora y pasa al condensador, por donde circula agua de refrigeración que absorbe calor del vapor y lo condensa. El flujo de agua de refrigeración necesario para condensar el vapor es muy superior al consumo para alimentar al evaporador, por lo que una parte del agua caliente que sale del condensador se devuelve al mar, lo que supone una importante pérdida de energía; el resto se dirige al evaporador.

En la compresión mecánica de vapor se realiza una destilación con energía mecánica. El vapor se comprime ligeramente, produciendo un sobrecalentamiento de 5°C. El vapor que alimenta al compresor proviene del agua salada bruta. Después de la compresión, el vapor sobrecalentado condensa en el intercambiador cediendo calor al agua bruta.

2.1.4 Ósmosis inversa

Es un proceso de desalinización que no implica cambio de estado y emplea membranas semipermeables. Se basa en la circulación forzada del agua a través de una membrana semipermeable. Si la presión ejercida es superior a la presión osmótica, la membrana actúa como barrera para las sales y/o moléculas, rechazándolas. Se obtienen entonces dos corrientes: una libre de sales (permeado) y la otra concentrada en sales (rechazo).

2.1.5 Electrodialisis

Sistema de desalinización por membranas y sin cambio de fase. Emplea un potencial eléctrico para conducir las sales disueltas selectivamente a través de la membrana. En una solución salina las sales disueltas tienen cargas eléctricas neutralizadas. Al hacer circular por ella una corriente eléctrica mediante dos electrodos, los iones cargados positivamente (cationes) se desplazan hacia el electrodo negativo y los iones cargados negativamente (aniones) migran hacia el positivo. Si de forma alternativa se intercalan pares de membranas que permiten de forma selectiva el paso de aniones y/o cationes, se consigue la división del flujo.

2.2 Desionización capacitiva

Principio de operación de la desionización capacitiva

La desionización capacitiva o electroadsorción tiene lugar en una celda electroquímica básica, la cual consiste de un par de electrodos conectados externamente e inmersos en un electrolito (Figura 2.1). En el caso de la desalinización capacitiva el material típico es un carbono inerte.

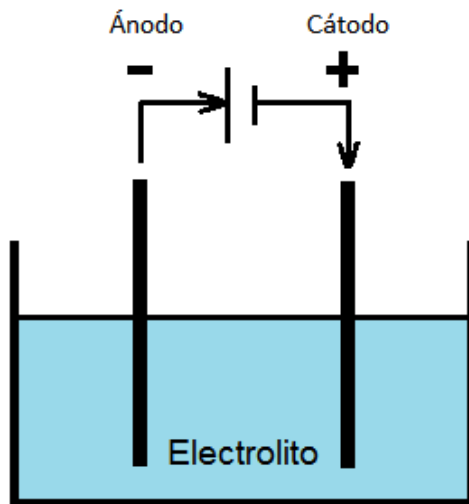


Fig. 2.1. Celda electroquímica

Cuando un objeto se carga eléctricamente, se crea un ambiente alrededor del objeto con características físicas únicas. Hay interacciones entre los iones disueltos y la superficie

cargada, entre los iones y el líquido, y entre el líquido y la superficie. Los electrodos en la desalinización capacitiva siguen la teoría eléctrica de doble capa. Esta teoría establece que si un electrodo se carga negativamente y está inmerso en un electrolito, entonces iones cargados positivamente y moléculas de agua son adsorbidos sobre la superficie formando una capa cargada positivamente. Esto es la doble capa eléctrica (Figura 2.2). En soluciones poco concentradas, también se forma una capa difusa hacia el bulto de la solución, donde la carga positiva poco a poco se neutraliza con la carga de los iones negativos presentes.⁷⁴

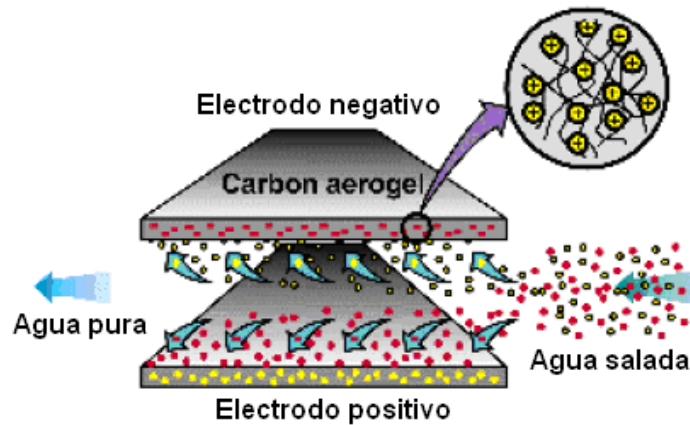


Fig. 2.2. Doble capa eléctrica.

La desionización capacitiva emplea los principios electroquímicos mencionados para remover iones disueltos de un electrolito. La Figura 2.3 ilustra el principio básico de operación.

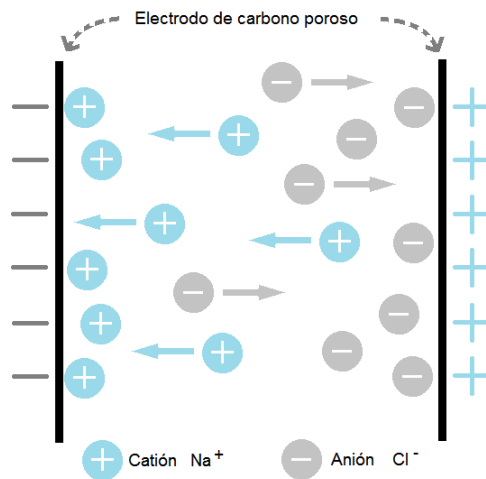


Fig. 2.3. Principio de operación de la desionización capacitiva.

Cuando un potencial eléctrico se aplica al electrodo, iones cargados migran al electrodo de carga opuesta y son retenidos por la doble capa eléctrica en la interfase electrodo-electrolito (Figura 2.3). El ciclo normal de operación continúa hasta que la superficie del electrodo se satura con los iones adsorbidos. Una vez que el campo externo es removido, los iones son fácilmente liberados hacia la solución.⁹

Comparada con las tecnologías convencionales de desalinización, la electroadsorción es un proceso de desalinización eficientemente energético debido al hecho de que opera a bajos potenciales (1-1.5 V),⁷⁵ es amigable al ambiente y no requiere del empleo de químicos para su regeneración.^{16,41,63,76,77} Durante el ciclo de regeneración la polaridad de los electrodos se invierte, recuperando un concentrado de sales pero no desechos secundarios.

Otras ventajas potenciales sobre los procesos de destilación y de membrana son:

- ✓ Menor energía para el proceso de desalinización porque no se requieren bombas de alta presión.
- ✓ Debido a la menor cantidad de energía requerida es posible emplear energías limpias (solar/eólica). De esta forma se podría tratar el agua de mar en comunidades que no cuenten con suministro de energía eléctrica.
- ✓ Puede constituirse en sistemas portátiles de desalinización en caso de accidentes.

De la revisión bibliográfica, cuatro son los tópicos más importantes que se identifican como necesarios para convertir un sistema de desionización capacitiva en una tecnología comercialmente viable para el tratamiento del agua:

- a) Desarrollo de materiales para electrodos que sean adecuados para el proceso.
- b) Diseño de los diferentes componentes dentro de la celda.
- c) Convertir el proceso en un proceso continuo o semi-continuo.
- d) Recuperación de energía.

La correcta elección del material del electrodo es el problema más crítico para el éxito del proceso de separación electroquímico. El material adecuado para el electrodo en CDI debe tener las siguientes características:

- i. Área superficial para electroadsorción, tan grande como sea posible.
- ii. Tamaño de poro: mesoporoso.
- iii. Conductividad electrónica tan grande como sea posible.
- iv. Rápida respuesta en toda el área superficial a cambios de electroadsorción - electrodesorción.
- v. Estabilidad química y electroquímica en un intervalo amplio de valores de pH y capacidad para tolerar cambios frecuentes de voltaje.
- vi. Capacidad de amoldarse a la forma del electrodo de acuerdo a los requerimientos del diseño.
- vii. Baja tendencia a encalarse, a ensuciamiento orgánico y a contaminación biológica.

A la luz de estos requisitos, particularmente el primero, no es de extrañar que el carbono, con su amplia variedad de formas disponibles y porosidad, sea el material del electrodo de elección para los procesos de CDI.

2.3 Materiales de carbono

El carbono es uno de los elementos más abundantes en el universo y es conocido por ser el elemento más versátil que existe en la Tierra. Es un elemento con 4 electrones de valencia y con esos electrones es capaz de formar un número extremadamente grande de estructuras con propiedades diferentes. La versatilidad del carbono proviene de su capacidad de formar enlaces sencillos, dobles y triples (enlaces sp^3 , sp^2 y sp) con varios grados intermedios de hibridación entre sp^2 y sp^3 . El carbono elemental en la hibridación sp^2 puede formar una gran variedad de estructuras, como por ejemplo, el grafito, el grafeno, nanotubos de carbono y fulerenos. El carbono en forma de grafito se descubrió en 1779 y 10 años después se descubrió la forma de diamante (sp^3). Se determinó entonces que estas dos

formas pertenecían a una familia de elementos químicos. No fue sino hasta unos 200 años después que se dio otro avance. En 1985 Kroto, Smalley y Curl descubrieron los fulerenos.⁷⁸ Años más tarde, en 1989,⁷⁹ se sintetizó el gel orgánico llamado aerogel de carbono y poco tiempo después, en 1991, Sumio Iijima descubrió en hollín de fulereno a los nanotubo de carbono.³⁷

Los numerosos estudios dedicados fundamentalmente a las propiedades electroquímicas del carbono y grafito han arrojado información sobre las características de la estructura eléctrica de la doble capa y su capacidad para adsorber cuantitativamente los iones, así como el efecto de la estructura porosa del carbono en la velocidad de adsorción.⁸⁰⁻⁸³ Entre las varias formas de carbono investigado para CDI están el carbón activado,⁸⁴ tela de carbón activado,⁸⁵ tela de carbón activado con titanía,^{66,67} carbon felt,^{86,87} negro de carbón,⁸⁸⁻⁹⁰ carbón activado sinterizado,⁹¹ nanotubos de carbono⁴¹⁻⁴⁷ y aerogeles de carbono.^{8-13,21-25,92,93}

2.3.1 Geles, Xerogeles, Aerogeles y Criogeles de Carbono

Un gel es un coloide donde la fase continua es sólida y la discontinua es líquida. El proceso en el cual se forma un gel se denomina gelación. Los geles están compuestos por una gran cantidad de líquido por lo que exhiben densidades similares a los líquidos, aunque con la consistencia de un sólido, presentando la apariencia de un sólido gelatinoso. Los geles de carbono son materiales carbonosos formados por cadenas o aglomerados tipo coloidal de partículas poliméricas, con un diámetro típico de unos 10 nm.²⁵ Este tipo de nanoestructura es la responsable de propiedades térmicas, acústicas, ópticas, eléctricas y mecánicas muy singulares. Además, son materiales que presentan una red interconectada de poros entre partículas y en las propias partículas, por lo que se trata de materiales carbonosos con un gran desarrollo textural, por ejemplo: alta porosidad (>80%) y áreas superficiales (400-1200 m²/g). Por otra parte, se ha encontrado que presentan una conductividad térmica extremadamente baja, debido a su estructura porosa,⁹⁴ y que esta última controla también el comportamiento de este material en capacitores de doble capa eléctrica.²⁸

Existe una gran diversidad de geles de carbono dependiendo de los precursores utilizados y del método de elaboración. En 1989, Pekala^{79,95} sintetizó el primer gel orgánico basado en

la policondensación de resorcinol con formaldehído. El proceso de síntesis ocurre en tres etapas principales (Figura 2.4):

- Reacción sol-gel donde el polímero se entrecruza y se forma el gel resorcinol-formaldehído
- Secado del gel saturado de disolvente
- Carbonización del gel orgánico para obtener aerogel, xerogel o criogel de carbono.

Como las propiedades del gel de carbono están íntimamente relacionadas con su estructura, y la estructura depende fuertemente de las condiciones de síntesis, variando éstas adecuadamente se pueden obtener una gran cantidad de materiales con muy diversas propiedades.

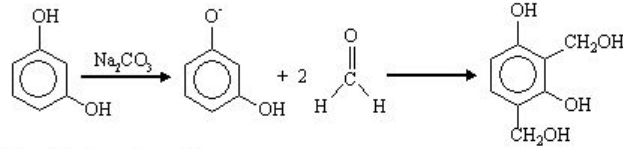
La primera etapa consiste en la polimerización, gelación y curado. Los reactivos más utilizados son el resorcinol (R) y el formaldehído (F), aunque en algunos casos se han utilizado otros precursores, como melamina o furfural, para introducir distintos grupos funcionales. La policondensación del R y el F ocurre a través de una reacción sol-gel, que resulta en la formación de un gel con alto grado de entrecruzamiento. La relación molar estequiométrica R:F más empleada en la literatura es 1:2.⁷⁹

La primera etapa de polimerización es una reacción de adición, la cual se ve favorecida con pHs en el intervalo de 5.4 a 7.6,^{79,96,97} se suele añadir a la solución un catalizador (C) de tipo básico⁸² (por ejemplo carbonato de sodio) y en muy pocos casos de tipo ácido.⁹⁴ El tipo y cantidad de catalizador influye en el pH de la solución y por lo tanto en las reacciones de adición y condensación de esta primera etapa. La relación R/C es una de las condiciones de operación a tener en cuenta, ya que de ella depende el pH de la solución y éste va a influir en las propiedades texturales finales del gel (volumen de poros y superficie específica), capacidad electroquímica, etc.

Tanto R, como F y C se disuelven en un medio que puede ser agua (hidrogeles o aguageles), o un disolvente orgánico como acetona (liogeles), y dentro de estos últimos si el disolvente es un alcohol (metanol, etanol, n-propanol o isopropanol) los geles se pueden

denominar alcoholes. De la concentración en la solución inicial depende también el tamaño de las partículas en el gel y su porosidad.

1. Reacción de adición



2. Reacción de condensación

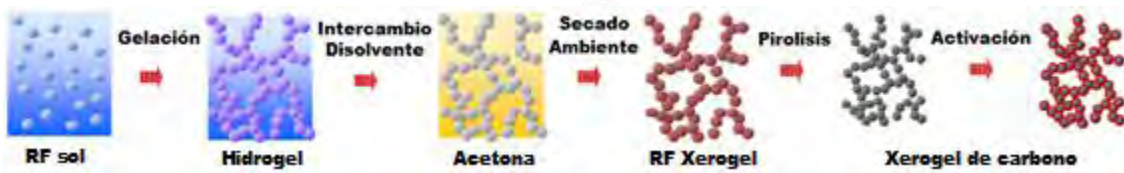
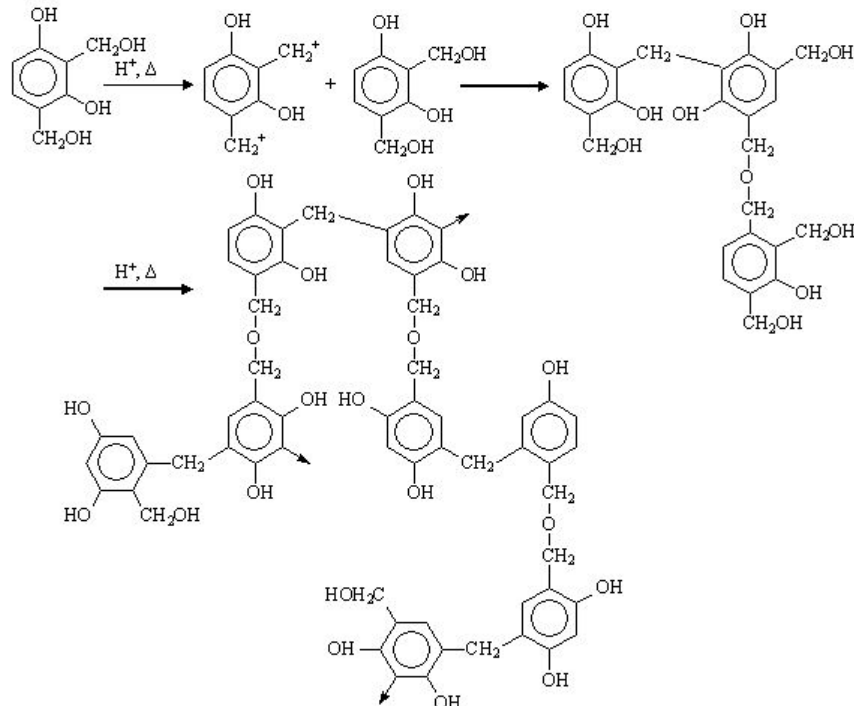


Fig. 2.4. Proceso de síntesis del xerogel de carbono.⁹⁹

El carbonato de sodio (Na_2CO_3) es el catalizador básico más comúnmente empleado para la reacción de polimerización de R con F. Este catalizador activa una pequeña porción del R para actuar como sitio para el crecimiento de las partículas monoméricas.⁹⁸ Durante la gelación y el curado se produce el entrecruzamiento del gel, una etapa crucial para las propiedades finales del material, y nuevamente van a ser influyentes las concentraciones de

R, F y C. En la Tabla 2.5 se muestra los efectos de las propiedades de los geles al variar las relaciones de los diferentes reactantes.

Antes de realizar la segunda etapa de secado del gel orgánico, se suele sustituir el disolvente utilizado en la primera etapa si éste ha sido agua, mediante varios lavados con un disolvente orgánico.⁷⁹ El disolvente puede ser calentado durante los lavados para acelerar su velocidad de difusión y por consiguiente realizar el intercambio de disolvente. Este paso es necesario si se desea que la estructura desarrollada durante la gelación y curado del gel se mantenga y no colapse. El secado del gel orgánico se puede realizar por distintos métodos: secado convencional o secado subcrítico, secado supercrítico y secado criogénico. Cada uno de estos métodos de secado da lugar a un gel con características diferentes y se le aplica por lo tanto una nomenclatura distinta: xerogel, aerogel y criogel, respectivamente.

Tabla 2.5. Preparación de la solución inicial, gelación y curado. Efecto de varios factores en el proceso de síntesis de los geles.⁹⁹

Factor	Efecto
Disminución de la concentración de reactivos (equivalente a la reducción de R/F, R/H₂O o R/C)	Partícula y tamaño de poro más pequeño. Menor compactación en la estructura del gel. Incremento en el área superficial de xerogeles. Reducción o aumento del volumen del poro de los xerogeles dependiendo del pH. Incremento de la capacitancia electroquímica.
Catalizador ácido	A pequeñas concentraciones de RF, agregados de partículas lisas y fractales con amplia distribución de tamaño de poro. A altas concentraciones de RF, no hay agregados fractales, muy limitada distribución de tamaño de poro y puede reducir el tiempo de gelación.
Catalizador básico	Altas concentraciones: geles poliméricos (partículas poliméricas pequeñas interconectadas con grandes cuellos, altas áreas superficiales, alta fuerza mecánica). Reduce el tiempo de gelación. Bajas concentraciones: Geles coloidales (grandes partículas interconectadas con cuellos estrechos, menor área superficial, menor fuerza mecánica).
Incremento del pH	Incremento del área superficial y del volumen de poro del aerogel de carbono. Incremento de la capacitancia electroquímica. Insignificante efecto en el área superficial del xerogel de carbono. Incremento del volumen de poro del xerogel de carbono. Incremento o disminución de la capacitancia electroquímica del xerogel de carbono, dependiendo de la concentración de los reactantes.
Gelación y curado	Requerido para mejorar el reticulado de las partículas poliméricas.

Con el secado convencional^{97,100-104} se obtienen geles muy densos denominados xerogeles. Estos geles presentan un cambio importante en la estructura del gel, produciéndose un colapso de la estructura porosa que afecta fundamentalmente a los poros $>10\text{\AA}$.⁹⁹ Esto se debe a las tensiones sufridas entre las fases gas y líquida del disolvente. El secado convencional es el método menos descrito en la literatura por la contracción de la estructura inicial durante el proceso de secado. El secado con aire es más rápido, simple y económico en comparación con el secado supercrítico. Con el secado supercrítico^{25,30,79,95,105-112} se evita el colapso de la estructura y los aerogeles usualmente conservan la estructura inicialmente formada por el gel orgánico. Se puede realizar el secado supercrítico con CO_2 ($T_C = 31^\circ\text{C}$, $P_C = 7.4 \text{ MPa}$)⁹⁹ o con acetona ($T_C = 235^\circ\text{C}$, $P_C = 4.7 \text{ MPa}$).¹⁰⁸ En ambos casos, se trata de un método caro y laborioso, la utilización de acetona permite reducir algo la presión de trabajo, pero se necesitan temperaturas más altas que en el caso del CO_2 , lo que en ocasiones afecta a la naturaleza del gel resultante. Los aerogeles de carbono usualmente consisten de partículas interconectadas de tamaño nanométrico (3-30 nm), con pequeños poros intersticiales ($<50 \text{ nm}$), áreas superficiales muy grandes (400 a $1100 \text{ m}^2/\text{g}$) y una alta conductividad eléctrica (25-100 S/cm). Por último, los criogeles¹¹³⁻¹¹⁷ se obtienen mediante el secado criogénico, basado en la sublimación del disolvente congelado. El paso directo de sólido a gas permite minimizar las tensiones superficiales y preservar la estructura inicial del gel. Los criogeles son normalmente geles ligeros y mesoporosos. La Tabla 2.6 muestra los diferentes métodos para remover el disolvente, así como, los efectos y propiedades de los geles orgánicos obtenidos en cada caso.

La tercera etapa en la obtención de geles de carbono es la carbonización del gel orgánico. Normalmente se realiza bajo un flujo constante y moderado de un gas inerte (N_2 , Ar o He). La temperatura durante la carbonización y el tiempo de residencia, son condiciones de operación que nuevamente van a influir en las propiedades finales del gel de carbono. Al aumentar la temperatura de carbonización, se reduce el contenido en oxígeno final, se modifica el volumen de poros y superficie específica, y por lo tanto la capacidad electroquímica de los geles obtenidos. Altas temperaturas de pirólisis (carbonización) tienden a reducir el área superficial de los xerogeles y aerogeles de carbono, y también reducen su capacitancia electroquímica de doble capa.^{96,118,119}

Tabla 2.6. Intercambio de disolvente y tipos de secado de los geles de RF.⁹⁹

Factor	Efecto
Intercambio de disolvente	Necesario para el secado supercrítico con CO ₂ y secado criogénico. Reducción de la tensión superficial en el secado convencional.
Secado convencional o subcrítico	Producción de polímeros densos secos llamados xerogeles. Provoca una reducción significativa especialmente de la anchura del poro. Incrementa las capacidades de carga y descarga del ión litio.
Secado supercrítico con CO ₂	Producción de polímeros ligeros secos llamados aerogeles. Insignificante reducción de la estructura del poro. Áreas superficiales y volúmenes de poro grandes, y algunas veces alta capacitancia electroquímica. Requiere altas presiones y de tiempos largos para intercambiar el disolvente con CO ₂ .
Secado supercrítico con acetona	Parecido al secado supercrítico con CO ₂ , pero a menor presión crítica. Elimina la necesidad de intercambiar el disolvente con CO ₂ , reduciendo significativamente el tiempo de proceso. Requiere de altas temperaturas para llevar la acetona a condiciones críticas. Puede provocar una descomposición térmica de los geles secos.
Secado criogénico	Producción de polímeros ligeros secos llamados criogeles, basado en la sublimación del disolvente congelado. En su mayoría son mesoporosos.

Finalmente, los aerogeles y xerogeles orgánicos de RF se pueden activar durante o después de la pirólisis con gases como aire, vapor o CO₂. De hecho, cualquier método de activación aplicado a carbón activo puede ser aplicado a los geles de RF. La activación de los geles de RF típicamente se lleva a cabo en un flujo de aire, vapor o CO₂ de 750 °C a 1,000 °C de 1 a 7 h. La capacitancia electroquímica de doble capa exhibe un máximo después de 3 h de activación con CO₂. La activación con aire resulta en comparable pérdida de masa dependiendo del tiempo y temperatura de activación. Alternativamente, los geles de RF pueden ser activados químicamente colocando el gel de carbono en una solución ácida (60

% de HNO_3 ³⁰ por dos días. Esta técnica incrementa la masa del gel de carbono 10% y el contenido de oxígeno de 4 a 14%.

2.3.2 Nanotubos de Carbono (CNT)

Los nanotubos de carbono pueden ser considerados como una estructura tubular hueca en el interior, que resultan del enrollamiento de hojas de grafeno. Los CNT se puede dividir en dos clases: los nanotubos de carbono unipared (SWNT) cuando están constituidos por una sola hoja de grafeno con diámetros de 1 a 2 nm (Figura 2.5) y los nanotubos de carbono multipared (MWCNT) cuando son varias hojas que están enrolladas una dentro de otra de forma concéntrica con una separación de 0.34 nm (Figura 2.6). El cuerpo del tubo está constituido de anillos hexagonales, en algunos sitios con defectos puede haber anillos pentagonales que dan curvatura convexa y anillos heptagonales que dan curvaturas cóncavas, los extremos están formados por anillos pentagonales y hexagonales lo cual hace que sean más reactivos comparados con las paredes del nanotubo. La escala nanométrica y la conformación de tubos huecos con un valor muy grande en su relación (longitud/diámetro) sugieren aplicaciones novedosas en diferentes campos de la ciencia y la tecnología.¹²¹

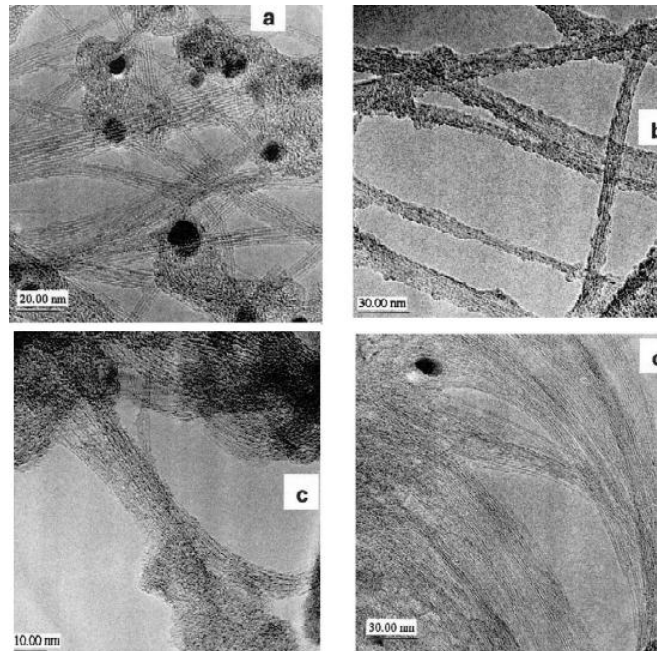


Fig. 2.5. Imágenes de SWNT obtenidos por microscopía electrónica de trasmisión:¹²⁰ a) SWNT, b) muestra tratada con ácido nítrico, c) muestra oxidada con aire y d) muestra alineada.

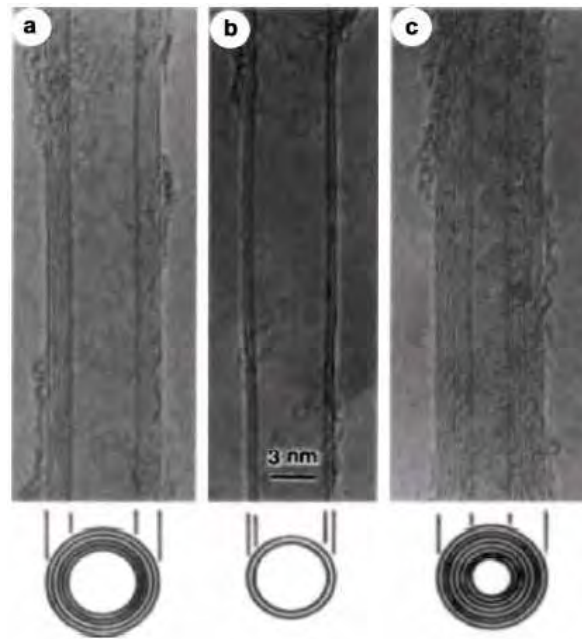


Fig. 2.6. Imágenes de MWCNT obtenidos por microscopia electrónica de trasmisión por Iijima.³⁷

Una propiedad interesante es que los nanotubos pueden poseer propiedades metálicas o semiconductoras dependiendo del diámetro y de la orientación de la capa de grafeno. Dependiendo del enrollamiento u orientación de la capa de grafeno, los nanotubos de carbono pueden ser clasificados como tipo sillón, zigzag y quiral (Figura 2.7). Sólo los nanotubos sillón son realmente metálicos,¹²² mientras que los nanotubos zig-zag y quirales son semiconductores: 1/3 son de brecha angosta y 2/3 son de brecha amplia.¹²³

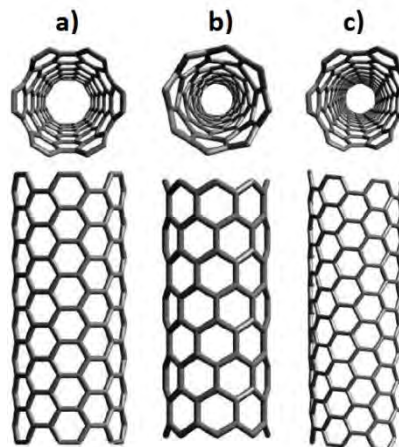


Fig. 2.7. Esquema de los diferentes SWNTs con diferente enrollamiento:¹²⁴ a) configuración de sillón, b) configuración zig-zag y c) configuración quiral.

El diámetro de los nanotubos puede variar desde 0.37 hasta 100 nm, se han encontrado longitudes desde 10 nm hasta varias micras y el tipo de enlace presente es principalmente por enlaces híbridos sp^2 . Este tipo de enlace permite a los átomos de carbono formar anillos hexagonales por la formación de enlaces σ en el mismo plano de la molécula y enlaces π perpendiculares al plano de la hoja de grafeno. Sin embargo, la curvatura circular causa confinamiento cuántico y rehibridación de los enlaces σ y π y debido a este fenómeno tres enlaces σ están ligeramente fuera del plano.¹²⁵ Como consecuencia, los orbitales π se deslocalizan aún más fuera del nanotubo lo que significa que su carácter tipo p resulta ser mayor que en el grafito. Esto hace a los nanotubos mecánicamente más fuertes, eléctrica y térmicamente más conductivos, y química y biológicamente más activos que el grafito.^{123,126-132} Aunque se pudieran obtener módulos de Young de más de 1 TPa y fuerzas de tensión de unos 200 GPa en nanotubos individuales,¹³³ los números difieren sensiblemente de los observados en manojos o cuerdas de CNT.

Los nanotubos pueden ser sintetizados por los siguientes métodos: descarga de arco, ablación láser y depósito químico en fase vapor (CVD). Los primeros dos emplean un precursor en estado sólido como fuente de carbono e implica la vaporización a altas temperaturas (miles de grados centígrados). Estos métodos bien establecidos producen estructuras de nanotubos de alta calidad. El CVD utiliza como fuente un hidrocarburo y un catalizador metálico como semilla para crecer el nanotubo. El crecimiento por CVD ocurre a bajas temperaturas (de 500 a 1000 °C). La preparación del catalizador es un paso crítico en el crecimiento del nanotubo. Los catalizadores se preparan en forma de capas finas de metal, capas finas de sales metálicas y nanopartículas dispersas.¹³⁴ Fe, Co y sus aleaciones con Mo son los más usados como catalizadores.^{134,135}

Uno de los desafíos de los nanotubos es su purificación después de su crecimiento. Los nanotubos son rutinariamente sometidos a varios tratamientos químicos y físicos para remover partículas de grafito, carbón amorfo e impurezas metálicas del catalizador.^{135,136} La oxidación química se emplea a menudo para este propósito y por lo tanto puede servir como un método de pretratamiento. Así mismo, introduce grupos funcionales en la orillas del nanotubo de carbono y sitios con defectos, los cuales resultan atractivos para aumentar el carácter hidrofílico de la superficie de carbono.

2.4 Estado del arte de los materiales de electrodo en CDI

2.4.1 Aerogeles y xerogeles de carbono en electroadsorción

Tal vez el estudio más comprensible del uso de aerogeles de carbono en CDI fue el de Gabelich y col.¹³ quienes realizaron un estudio para elucidar el efecto de la carga iónica, el radio y la masa en la electroadsorción de iones en los aerogeles de carbono. Encontraron que sólo una pequeña porción ($14\text{-}42\text{ m}^2/\text{g}$) del área superficial BET del electrodo ($400\text{-}590\text{ m}^2/\text{g}$) estaba disponible para electroadsorción. Por otro lado, K. Yang y col.¹¹ desarrollaron un modelo de la doble capa eléctrica para predecir la adsorción de cationes de Na^+ en electrodos de aerogel de carbono. Los resultados experimentales y de simulación mostraron que la capacidad de adsorción aumenta con el voltaje y la concentración de sales, y que el efecto de traslape es importante a voltajes superiores a 1.2 V . También estudiaron la capacidad de electroadsorción de dos tipos de aerogel de carbono con diferente distribución de tamaño de poro y diferente área superficial por voltamperometría cíclica en 0.01M NaF . El aerogel de carbono lo dividieron en capacitor mesoporoso y capacitor microporoso. El capacitor mesoporoso muestra una rápida respuesta para los ciclos de carga y descarga, con capacitancias en el intervalo de $22.6\text{ a }27.1\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ dependiendo de la concentración del electrolito. Este valor es muy similar al de grafito ($20\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$). El capacitor microporoso presenta una respuesta lenta a la carga y descarga, debido al efecto de traslape en los microporos y es consistente con el modelo de capa difusa de Gouy-Chapman.

Wang y col.³³ trabajaron con cuatro aerogeles de carbono de diferente tamaño de poro:

- a) microporo $<2\text{ nm}$,
- b) mesoporo pequeño $2\text{-}5\text{ nm}$,
- c) mesoporo grande $5\text{-}40\text{ nm}$ y
- d) poros y canales $> 40\text{ nm}$.

Los aerogeles de carbono fueron sintetizados a partir de RF y bromuro de cetiltrimetilamonio como catalizador, y activados con hidróxido de potasio (KOH). Los electrodos se elaboraron mezclando el aerogel de carbono con teflón (politetrafluoroetileno) y depositándolo sobre níquel a 2 MPa . La activación apropiada con KOH incrementa el número de microporos (a) y mesoporos pequeños (b) así como el área superficial, resultando en un incremento en la capacitancia específica. El aerogel con macroporos (d) es

importante bajo condiciones de altas corrientes de carga-descarga. La activación violenta con una alta concentración de KOH dañó los poros grandes y los canales (d), lo que resulta en una disminución de la capacitancia electroquímica y un menor rendimiento en rapidez de carga-descarga. El aerogel de carbono tipo (d) fue más eficiente para almacenar energía que el aerogel tipo (c), ya que este último no experimentó cambios en el tamaño de poro en los procesos de activación.

Los trabajos realizados también han estado enfocados al desempeño de los dispositivos. Así, Welgemoed y Schutte⁷ introdujeron el término de tecnología de desionización capacitiva (CDT), y estuvieron enfocados a evaluar el desempeño de módulos (12 cátodos y 12 ánodos de hojas de aerogel de carbono soportado en tela de carbón) para tratar agua salobre de 10,000 ppm, encontrando que la problemática mayor la constituyen los conectores eléctricos empleados (grafito y acero inoxidable/níquel). Por su parte Xu y col.²¹ emplearon para la fabricación de los electrodos velo de carbono empapado con la solución de RF, la cual secaron y carbonizaron. El arreglo de estas hojas de aerogel de carbono la completaron con espaciadores y conectores eléctricos de grafito, los cuales se presurizaron en un celda de polipropileno; cada celda contenía 24 hojas de aerogel de carbono (12 cátodos y 12 ánodos). Las pruebas de selectividad que realizaron con varios iones se presenta en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Adsorción de iones en electrodos de aerogel de carbono.²¹

Ion	Concentración de alimentación (m M)	Capacidad de adsorción (x 10⁻⁵ mol/g_{aerogel})	% de remoción
Na⁺	97.83	7.90	8.10
K⁺	0.18	0.05	21.30
Ca²⁺	0.74	0.16	22.00
Mg²⁺	0.46	0.10	72.70
Cl⁻	93.26	7.70	7.60
Br⁻	0.63	0.36	50.00
I⁻	0.39	0.26	69.70

Los primeros reportes del uso de xerogeles de carbono en CDI corresponden al trabajo de Jung y col.⁸ quienes emplearon discos de xerogel de carbono pegados con pasta de carbón sobre un colector de titanio. La celda CDI estaba formada por 6 unidades con un par de electrodos por unidad. El volumen de trabajo fue de 700 mL con una concentración de 50 ppm NaCl y flujo volumétrico de 400 mL/min, las celdas removieron 92.8 % y 97.6 % a polarizaciones externas de 1.5 y 1.7 V, respectivamente.

2.4.2 Nanotubos de carbono en electroadsorción

El empleo de electrodos de nanotubos de carbono en desalinización es muy limitado debido a los altos costos del CNT. Dai y col.^{46,47} reportaron los resultados de tres tipos de MWCNT como capacitores electroquímicos de doble capa para adsorber Na^+ y Cl^- de una solución de NaCl de 3,000 mg/L (agua salobre). Los electrodos de nanotubos de carbono se fabricaron con aglomerantes (95% resina fenólica y 5% urotropina) en una relación 80:20 y se ensamblaron por la técnica de prensa caliente (20 MPa, 150°C por 15 min) sobre una lámina de grafito. Se analizaron: (a) MWCNT sin purificar, (b) MWCNT purificadas con ácido nítrico, y (c) MWCNT purificados y activados térmicamente a 850 °C por 2h en ambiente de nitrógeno. La muestra (c) fue el mejor electrodo para la adsorción de NaCl, ya que presentó mayor área superficial y volumen de poro. El porcentaje de remoción de NaCl fue del 90 %.

Posteriormente Zhang y col.⁴⁵ estudiaron el efecto de la purificación de los nanotubos de carbono en la desalinización de NaCl. Analizaron las muestras: (a) MWCNT sin purificar, (b) MWCNT purificados en HNO_3 al 20 % en peso, (c) MWCNT purificados con HNO_3 y H_2SO_4 , (d) MWCNT purificados en HNO_3 y activado en aire a 600°C por 30 min y (e) MWCNT purificados en HNO_3 , activado en aire a 600°C por 30 min y molida a 1,200 rpm. Los electrodos los ensamblaron de la misma forma que Dai y col. por medio de la técnica de prensa caliente. Encontraron que la modificación de los MWCNTs tiene un gran efecto en el rendimiento de desalinización. La muestra (e) presentó la mayor área superficial y volumen de poro, y fue quien tuvo el mejor rendimiento de desalinización. Esto es debido a que las partículas del catalizador en la punta de los nanotubos desaparecen, la longitud del nanotubo se reduce y la tapa de los nanotubos se abre.

2.4.3 Compositos de MWCNT en electroadsorción

Los compositos de MWCNT reportados en la literatura para CDI utilizan como matriz un carbón poroso con gran área superficial. El objetivo que se pretende es dispersar al MWCNT para que aumente la conductividad eléctrica del electrodo poroso y la fracción de mesoporos.

Bordjiba y col.^{58,59} desarrollaron compositos de aerogel de carbono y 3 - 12 % MWCNT, utilizando poliacrilonitrilo (PAN) y dimetil formamida (DMF) como precursor del gel y hojas de papel carbón como sustratos. Observaron que arriba del 6 % en peso de MWCNT la capacitancia y conductividad del aerogel mejoran. Sin embargo, la máxima capacitancia de 218 F/g (KOH) y 232 F/g (H₂SO₄) se obtuvo con el composito que contenía 3% en peso de MWCNT.

Lv y col.⁶⁰ emplearon negro de carbono (CB), nanotubos de carbono (CNT) y nanofibras de carbono (CNF) como relleno conductivo para mejorar las propiedades capacitivas de los electrodos de aerogel de carbono. Cada relleno conductivo fue evaluado con 1%, 5%, 10% y 20% en peso. El aerogel de carbono y el relleno conductivo se mezclaron con 5% en peso de politetrafluoroetileno (PTFE) como aglomerante, hasta obtener una pasta, la cual se depositó sobre un colector de níquel. El electrodo se secó a 110°C en vacío por 12 h. Los estudios electroquímicos se realizaron con una solución al 30 % en peso de KOH. Las capacitancias de CNF, CNT y CB son pequeñas en comparación a la de sus compositos con aerogel de carbono, debido a que la matriz disminuye su aglomeración. En general, la máxima capacitancia se da cuando el contenido del relleno conductivo llega a su umbral de percolación. Entre los compositos, el de 1% CNT/aerogel de carbono mostró la mejor capacitancia, con un valor entre 141 F/g y 127 F/g, demostrando que el material ideal para relleno conductivo es el CNT.

Por su parte Dai y col.⁶¹ elaboraron un composito de MWCNT/carbón activado para adsorber Na⁺ y Cl⁻ de una solución de NaCl de 5,000 mg/L. El carbón activado se obtuvo de la carbonización de cocos a 900°C en ausencia de aire y se activó a 850°C en ambiente de CO₂ e inmersión en HCl. Los compositos se estudiaron en las siguientes relaciones másicas MWCNT:carbón activado (80:20, 50:50, 2:80 y 10:90), utilizando aglomerantes

(95% resina fenólica y 5% urotropina) en una relación 80:20 y usando la técnica de prensa caliente (20 MPa, 150°C por 15 min) sobre una lámina de grafito para la fabricación de los electrodos. El composito con 10 % en peso de MWCNT fue el mejor electrodo para adsorber NaCl, debido a su alta capacidad de adsorción y su bajo consumo energético, además, de que fue regenerado fácilmente con alta eficiencia.

Pan y col.⁶⁴ estudiaron el composito MWCNT/CNF, los cuales se obtuvieron empleando acetileno como fuente de carbono e hidrógeno como gas acarreador. El composito creció directamente sobre un colector de níquel. Los electrodos fueron probados con tres soluciones de 40 mL de NaCl, NaNO₃ y Na₂SO₄, con conductividades de 50 μS/cm, en el rango de voltajes de 0.8 – 2.0 V. Las mediciones electroquímicas mostraron que la electroadsorción del composito es debida principalmente a la interacción Coulómbica de la doble capa eléctrica. Los experimentos de remoción selectiva de iones mostró que la mejor electroadsorción se logra por los pequeños aniones hidratados (Cl⁻ > NO₃⁻ > SO₄²⁻), como se muestra en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Radio iónico e hidratado de aniones.^{8,64}

ión	Carga	Radio iónico pm	Radio hidratado pm
Cl ⁻	-1	167	331
NO ₃ ⁻	-1	165	335
SO ₄ ²⁻	-2	244	379

En otros trabajos, Ryoo y Seo^{66,67} modificaron la tela de carbón activado por la reacción de grupos polares en su superficie y alcóxidos metálicos de titanio, silicio, aluminio y zirconio, para mejorar su capacidad de desionización. El carbón activado se introdujo en una solución de etanol anhidro conteniendo los alcóxidos metálicos: n-butóxido de titanio (IV), n-propóxido de zirconio (IV), 3-trimetoxipropilsilano e isopropóxido de aluminio. Los alcóxidos reaccionaron con el carbon activado a temperatura ambiente. Se prepararon tres compositos de carbón activado/titania, variando la concentración n-butóxido de titanio y tres compositos carbón activado/alumina, carbón activado/zirconia y carbón activado/silica. El experimento de desionización capacitiva se realizó con 0.1 mM NaCl a 1.0 V. Se

encontró que la titania estaba altamente dispersada sobre la superficie del carbón activado con una coordinación tetraédrica, y que era efectiva para disminuir la adsorción física de NaCl y aumentar la debida a electroadsorción (Figura 2.8), resultando en un mejoramiento en el rendimiento de desalinización. El pequeño potencial de oxidación-reducción de la titania fue el responsable del mejoramiento de la adsorción por campo eléctrico. La contribución de silica, zirconia y alumina fue despreciable.

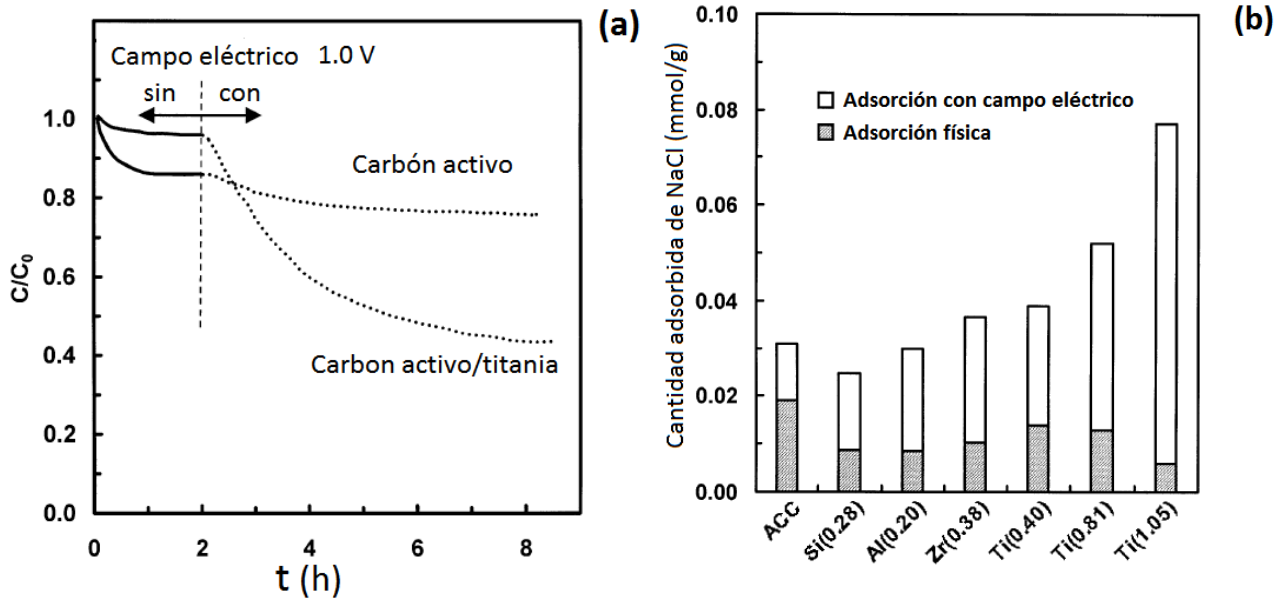


Fig. 2.8. (a) Adsorción de NaCl sobre carbón activo y carbón activo/titania Ti (1.05); (b) Adsorción física y con campo eléctrico de los compositos, el número entre paréntesis indica la cantidad de metal modificado en mmol/g de carbón activo.⁶⁷

Chang y col.⁶⁵ también reportaron la incorporación de titania por la técnica de sol-gel en carbón activado y lo comparan con electrodos de CNT y CNF en CDI. Los electrodos de carbón activado se prepararon mezclando el carbón activado con aglomerantes (resina fenólica 90% y hexamina 10%), la mezcla se depositó sobre papel grafito por la técnica de prensa caliente y se carbonizó a 850°C por 2 h en ambiente de nitrógeno. La modificación del carbón activado se realizó a partir de la mezcla de dos soluciones: solución (a) formada por n-butóxido de titania y etanol anhidro, solución (b) mezcla de HNO₃, etanol anhidro y polietilenglicol; la solución (b) se adiciona lentamente a la solución (a) por 2 h hasta obtener un sol de titania transparente, finalmente 7 mL de esta solución se adicionan a 1 g de carbón activado. Los electrodos de carbón activado/titania y CNT se prepararon

siguiendo el mismo método para el electrodo de carbón activado, reemplazando el carbón activado con el carbón activado modificado y CNT, respectivamente. Los electrodos CNF se obtuvieron de CNF pretratada y pegada con cinta al papel de grafito. Las pruebas de desalinización se realizaron a 1.2 V y con una solución de 500 mg/L de NaCl. Se observó que la capacitancia de la doble capa eléctrica del carbón activado sin carbonizar se incrementó 2.26 veces gracias a la carbonización; que la titania se incorpora sobre la superficie del carbón activado con estructura de rutilio; que la capacitancia de la doble capa eléctrica y la capacidad de electroadsorción mejoran y que el porcentaje de desalinización incrementa 62.7 %, mientras que la adsorción física disminuye. La comparación de los electrodos de carbón activado, carbón activado/titania, CNT y CNF, reportan al electrodo carbón activado/titania como el más útil para CDI por su alta desalinización, bajos costos y porcentaje de desorción (Tabla 2.9).

Tabla 2.9. Comparación de los diferentes electrodos.⁶⁵

Electrodo	Costo de los materiales (\$/m ²)	% desalinización	% desorción
Carbón activado	0.89	27.5	67.3
Carbón activado/titania	1.07	44.9	89.8
CNF	2.97	13.8	55.9
CNT	450.01	51.6	44.6

Choi y col.¹⁶ emplearon otro método más novedoso para incrementar el área de los electrodos en electroadsorción. Una pasta de carbón consistente de una mezcla de carbón activado y fluoruro de polivinilideno (PVDF) como aglomerante, diluido en N-metil-2-pirrolidona (NMP) la depositaron directamente sobre una hoja de grafito. La película se sumergió en agua para realizar el intercambio de disolvente de NMP por agua. La capacitancia eléctrica varió entre 2.18 a 4.77 F/cm² dependiendo del contenido de carbón activado. La capacitancia eléctrica también aumento cuando el contenido de disolvente (NMP) disminuyó (Tabla 2.10). El contenido de NMP juega un papel importante en el tamaño de poro y la capacitancia del electrodo.

Tabla 2.10. Propiedades físicas y electroquímicas de los electrodos preparados bajo diferentes condiciones.¹⁶

Contenido de carbón activado % peso	Resistividad (Ω cm)	Capacitancia (F/cm ²)	Contenido de NMP (g)	Tamaño de poro (nm)	Capacitancia (F/cm ²)
50.0	3520.0	2.18	11	64.2	5.87
75.0	105.0	3.32	13	65.5	5.38
83.3	52.3	4.16	15	74.0	5.16
87.5	44.5	4.64	17	77.4	4.96
90.0	40.0	4.77	19	83.4	3.88

La última novedad en el proceso de CDI es la incorporación de membranas de intercambio catiónico al electrodo, generando así un nuevo concepto: Membrana de Desionización Capacitiva (MCDI). Choi y col.^{75,137} incorporan a su electrodo de carbón activado (párrafo anterior) una membrana de intercambio protónico, elaborada a partir de la mezcla de alcohol de polivinilo (PVA) y ácido sulfosuccínico (SSA). En la celda CDI, las eficiencias de remoción de sales fue de 50-67%, mientras que en la celda MCDI incremento de 75-85%. Este mejoramiento se atribuyó al transporte selectivo de los iones entre la superficie del electrodo y el bulbo de la solución, debido a la capa de intercambio iónico.

CAPÍTULO 3. Modelos Teóricos

Los avances pioneros de los grupos de Caudle y Johnson^{138,139} provocaron una enorme cantidad de trabajos con una orientación destinada a llegar al entendimiento de los factores básicos que rigen la CDI. Entre estos factores está el estudio de la capacitancia de la doble capa en nanomateriales de carbono.

3.1 Capacitancia de la doble capa eléctrica (C_d)

El arreglo de especies cargadas existentes en la interfase electrodo-electrolito se llama "doble capa eléctrica". La capacitancia de una interfaz caracteriza su capacidad de almacenar carga en respuesta a un cambio en el potencial.

$$C = \frac{Q}{E} \quad (3.1)$$

Donde C es la capacitancia en Faradios (F), Q es la carga en Coulombs (C) y E es la diferencia de potencial en volts (V).

La capacitancia de la doble capa eléctrica es a menudo una función del potencial, es decir, es un proceso electrostático. En un dispositivo CDI, la carga del capacitor se produce como resultado de un exceso de electrones en un electrodo y una deficiencia de electrones en el otro electrodo (ver Figura 3.1). A un potencial dado existirá una carga sobre el electrodo Q_E y una carga en la solución Q_S . Dependerá del potencial y de la composición de la solución, el que la carga sobre el electrodo sea positiva o negativa con respecto a la solución. Sin embargo, en todo momento $Q_E = Q_S$. La carga Q_E representa un exceso o deficiencia de electrones y se encuentra en una capa muy fina sobre el electrodo. La carga en la solución Q_S está formada por un exceso de cationes o aniones en las proximidades de la superficie del electrodo.

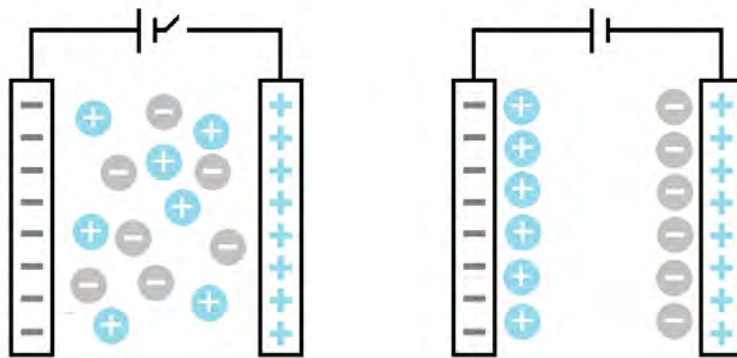


Fig. 3.1. Dispositivo CDI.

La descripción de la interfase entre un electrodo y un electrolito puede ser muy laboriosa. Además de la complejidad propia de la superficie del electrodo hemos de añadir la presencia en la solución de al menos tres especies distintas: el solvente, los cationes y los aniones. Las moléculas de agua (u otro medio) puede estar libres o formando una esfera de solvatación alrededor de los iones. La orientación de estas moléculas de agua dependerá a su vez de la carga del ion: si el ion es positivo la molécula del agua se orientará con el oxígeno hacia la carga, si es negativo con el hidrógeno. Respecto a los iones además de distribuirse en función de la carga del electrodo (los de signo contrario se acercarán más en promedio al electrodo) pueden sufrir procesos específicos de quimiadsorción dependiendo de la naturaleza del electrodo. Todo ello da lugar a un sistema realmente complejo donde la consideración de las interacciones intermoleculares es decisiva para obtener una buena descripción.

La **determinación de la distribución exacta de las cargas en solución en los alrededores de la superficie cargada** ha sido una de las cuestiones más investigadas debido a que ésta distribución determina de qué forma el potencial eléctrico cambia con la distancia a la superficie del sólido. El estudio de la distribución de carga en la vecindad de la interfase ha sido motivo de interés de científicos desde mediados del siglo XIX, es así que se destacan los aportes realizados por:

- a) Helmholtz (1879)
- b) Gouy (1910)
- c) Chapman (1913)
- d) Stern (1924)
- e) Grahame (1940)

3.2 Estructura de la doble capa eléctrica

Los primeros estudios de la capa de iones que rodea a la superficie del electrodo en el seno de un líquido fueron realizados por Helmholtz¹⁴⁰ a mediados del siglo XIX. Es el modelo más simple de la doble capa eléctrica también llamado modelo de la **doble capa rígida**. El exceso de iones en el lado de la solución de la doble capa, se encuentra ubicado en un plano ("plano de Helmholtz") muy cercano a la superficie del electrodo. En esta teoría se considera que en la interfase electrodo-electrolito, los iones de carga opuesta a la superficie del electrodo se distribuyen paralelamente delante de ella y como consecuencia de ello, aparecen dos cargas eléctricas paralelas, rígidas y de signo contrario a una pequeña distancia.

De acuerdo a esta teoría la interfase se considera similar a un condensador eléctrico, es decir, dos placas paralelas cargadas y separadas una distancia. De acuerdo a esta analogía se puede definir la capacitancia por unidad de área de la doble capa eléctrica como:

$$= \frac{\epsilon}{4\pi d} \quad (3.2)$$

Donde ϵ es la constante dieléctrica del medio en (F/m), d es el espesor de la doble capa en (m) y C_H es la capacitancia de Helmholtz en (F/m²). De acuerdo con esta ecuación, la capacidad de la doble capa debería ser independiente del potencial. Sin embargo, experimentalmente puede verificarse que no sólo existe esa dependencia sino que también varía de acuerdo a la concentración iónica de la solución y a la naturaleza de sus componentes. Todo lo anterior indica que el modelo presenta inconsistencias con la realidad por lo que se deben tomar en cuenta estos factores.

El francés Gouy^{141,142} y el británico Chapman¹⁴³ propusieron un nuevo modelo de la distribución de carga en el seno de un líquido que rodea a una superficie electrificada, conocido como modelo de la **doble capa difusa**. En su modelo, la carga superficial influye en la distribución espacial de iones en el seno del líquido, estableciéndose en la vecindad de la superficie un exceso de carga de signo opuesto a la que tiene esta. Estos iones a su vez, mantienen un movimiento aleatorio debido a la energía térmica del sistema, con lo que los límites de esta capa no están bien definidos. En definitiva, se forma una nube de iones que

se va haciendo menos densa a medida que nos alejamos de la superficie electrificada, con lo que el campo creado por ella se ve cada vez apantallado. A esta nube de carga se le conoce como capa difusa. De acuerdo con este modelo, el exceso de iones no está distribuido uniformemente en la vecindad del electrodo, su concentración es mayor en la superficie del electrodo y en la interfase la caída de potencial no es función lineal de la distancia. El potencial eléctrico establecido en la doble capa eléctrica resulta función de:

- Distancia
- Concentración del electrolito
- Carga eléctrica del ión
- Valencia del electrolito
- Constante dieléctrica del medio
- Temperatura

De acuerdo a estas características se puede definir la capacitancia por unidad de área de la doble capa eléctrica difusa como:

$$C_{G-C} = \frac{\epsilon}{zF} \left(\frac{\phi_e}{RT} \right) \quad (3.3)$$

Donde z es la carga del ión, F es la constante de Faraday (96,485 C/mol), ϵ es la constante dieléctrica del medio en (F/m), c es la concentración del electrolito en (mol/m³), R es la constante de los gases ideales (8.314 J/mol K), T es la temperatura en (K), ϕ_e es el potencial eléctrico del plano externo de Helmholtz en (V) y C_{G-C} es la capacitancia en (F/m²).

En el modelo de la doble capa rígida sólo se consideraban las fuerzas atractivas entre los iones de la disolución y las cargas del electrodo, originando una disposición rígida de las cargas. En el modelo Gouy-Chapman se consideran también las fuerzas entre los iones de la disolución y la agitación térmica, que tiende a romper el orden creado por la interacción con el electrodo. Alrededor del electrodo cargado se distribuyen los iones de la disolución, predominando en las cercanías aquellos con carga opuesta y esto es debido a la suposición

de que los iones se comportan como cargas puntuales y por lo tanto con posibilidad de acercarse arbitrariamente tanto como se desee a la superficie del electrodo. Esta descripción no es correcta en la medida que los iones no pueden aproximarse a distancias menores que el propio radio iónico. Además de lo anterior, si se tiene en cuenta la solvatación de los mismos, el radio ahora será mayor y por lo tanto la máxima aproximación será todavía menor. Como limitaciones de la teoría se puede afirmar que se requiere que la concentración iónica sea muy baja para que no exista interacción entre los iones. Asimismo se requiere que la constante dieléctrica sea invariable en todo el medio.

Stern¹⁴⁴ combinó las dos teorías anteriores y propuso un modelo de doble capa eléctrica en donde se pueden distinguir dos regiones: una difusa (Gouy-Chapman) donde los iones están continuamente moviéndose debido a su energía térmica, y una región compacta (Helmholtz) donde las moléculas de disolvente y algunos iones solvatados se encuentran adheridos a la superficie del electrodo. En este modelo la diferencia total de potencial a través de la interfase resulta ser entonces la suma de la caída lineal de potencial en la doble capa de Helmholtz y la caída exponencial de potencial en la doble capa difusa. Admitiendo incluso que las dos contribuciones sean del mismo signo o de signo opuesto.

En este modelo más completo se define una capa interna, más próxima al electrodo, determinado por el radio de los iones solvatados (plano de Helmholtz), y la capa difusa se extiende desde el plano de Helmholtz hasta el seno de la disolución (Figura 3.2). Para explicar el comportamiento experimental de la interfase de determinados sistemas hay que suponer la existencia de iones adsorbidos específicamente junto al electrodo y que los efectos de la doble capa difusa disminuyen con el incremento de la concentración de la solución.

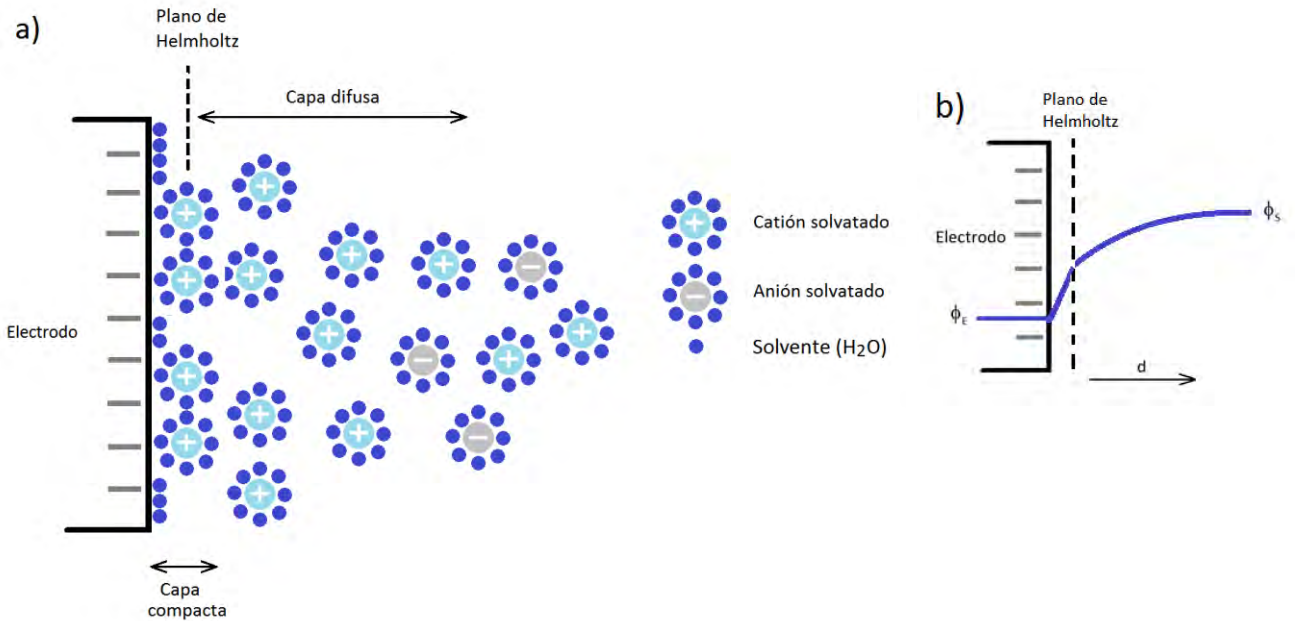


Fig. 3.2. a) Modelo de Stern, b) perfil de potencial, donde ϕ_E es el potencial de la superficie del electrodo y ϕ_S es el potencial del bulbo de la solución.¹⁴⁵

En la modificación de Stern, la capacitancia de la doble capa eléctrica consiste de dos componentes en serie que pueden ser expresados como (Figura 3.3):

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G-C}} \quad (3.4)$$

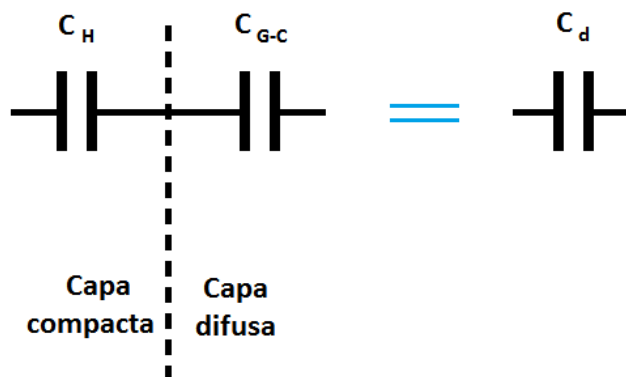


Fig. 3.3. Capacitancia de la doble capa difusa del modelo de Stern.

La capacitancia de la doble capa C_d muestra un comportamiento complejo y se rige por el menor valor de los dos componentes. A altas concentraciones de sales C_{G-C} se hace tan grande que ya no contribuye a la C_d y sólo se observa la capacitancia constante C_H .

Más recientemente, Grahame¹⁴⁶ propuso que a pesar que la máxima aproximación al electrodo está limitada por moléculas de disolvente y/o iones solvatados, es muy posible que algunos iones o especies sin carga penetren a esta región. Esto podría ocurrir si los iones no poseen su esfera de solvatación o bien si la esfera de solvatación se pierde cuando los iones se acercan al electrodo. Los iones en contacto directo con el electrodo se consideran que están específicamente adsorbidos. Este modelo para la interfase electrodo/electrolito propone la existencia de tres regiones (Figura 3.4):

- Plano Interno de Helmholtz (PIH) que se extiende desde el electrodo hasta el plano que pasa a través del centro de los iones específicamente adsorbidos.
- Plano externo de Helmholtz (PEH) que va desde el centro de los iones solvatados hasta la distancia de máximo acercamiento al electrodo.
- Capa difusa que es la región que va más allá del PEH, en la cual los iones se encuentran solvatados.

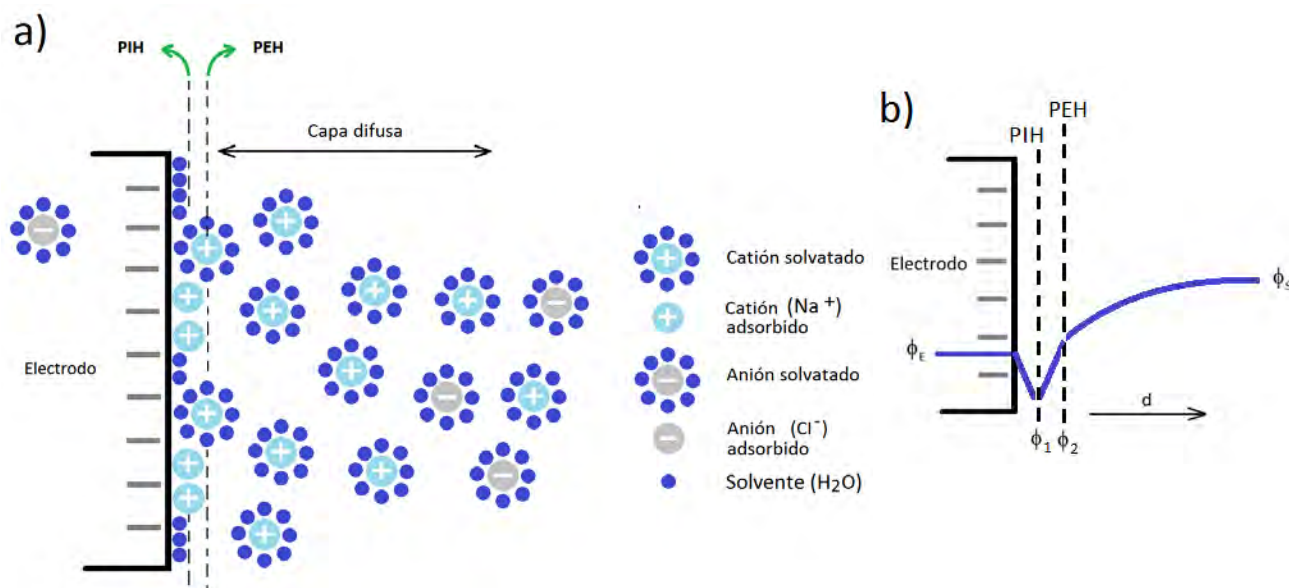


Fig. 3.4. (a) Modelo de Grahame indicando la adsorción específica de iones dentro del plano interno de Helmholtz (PIH) y los iones solvatados en el plano externo de Helmholtz (PEH), (b) perfil de potencial, donde ϕ_E es el potencial de la superficie del electrodo, ϕ_1 es el potencial en el PIH, ϕ_2 es el potencial en el PEH y ϕ_S es el potencial del bulbo de la solución.¹⁴⁵

El radio solvatado o bien el radio hidratado (cuando el disolvente es H₂O) determina la fuerza de adsorción, siendo más fuertemente retenidos los de menor radio hidratado. La hidratación es directamente proporcional a la carga del ión e inversamente proporcional al radio iónico, supone un incremento del tamaño del ión y por lo tanto reduce su movilidad. Si se asume que las fuerzas de enlace en la adsorción, son esencialmente electrostáticas y que bajo condiciones ordinarias los iones adsorbidos están hidratados, los cationes con radios hidratados más pequeños se acercarán a los lugares de carga negativa más fácilmente y serán retenidos con más fuerza que un catión de mayor radio hidratado. Según esto, el Ca²⁺ será más fuertemente adsorbido que el Mg²⁺.

3.3 Dispositivos de almacenamiento de carga eléctrica

3.3.1 Parámetros de diseño

En un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica, la carga queda almacenada por un mecanismo electrostático. En este proceso no hay transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito. La formación de la doble capa eléctrica implica solamente un reordenamiento de los iones del electrolito, un proceso que ocurre en un tiempo cercano a los 10⁻⁸ s y que es mucho más rápido que muchas reacciones redox (10⁻² a 10⁻⁴ s).¹⁴⁷ Lo anterior confiere a los capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica propiedades como: una rápida respuesta a los cambios de potencial, lo que se traduce en una mayor velocidad de carga y descarga, y al ser un mecanismo libre de reacciones químicas no hay degradación de los materiales, con lo cual se aumenta el número de ciclos de carga-descarga (tiempo de vida media).

Cabe hacer notar que en el contexto de los dispositivos de desalinización, la carga de un capacitor electroquímico corresponde al proceso de disminución de sales por electroadsorción de los iones en la superficie del electrodo, mientras que la descarga del capacitor electroquímico se refiere a la recuperación de la sal por la desorción de iones de la superficie del electrodo.

3.3.2 Corriente de carga y capacitancia en la doble capa.

3.3.2.1 Comportamiento de la corriente i , en función del tiempo t en un capacitor electroquímico

Para cargar un capacitor es necesario comprobar que la fuente de energía eléctrica que se encuentra en el circuito tenga E constante y resistencia interna nula ($R = 0$). Cabe anotar que inicialmente el capacitor esta descargado, después en un tiempo inicial ($t = 0$) se cierra el interruptor para completar el circuito y permitir que la corriente (i) comience a cargar el capacitor. Para toda consideración práctica, la corriente comienza en el mismo instante en todas las partes conductoras del circuito, y en cada instante la corriente es la misma en todas partes (Figura 3.5).

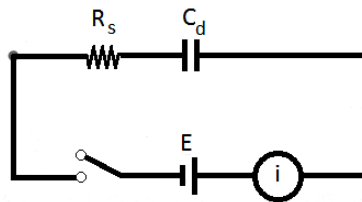


Figura 3.5. Circuito eléctrico de un capacitor electroquímico de doble capa.

Como inicialmente el capacitor esta descargado, la diferencia de potencial entre los extremos de este es cero ($t = 0$). En este momento de acuerdo a la regla mallas de Kirchhoff, el voltaje entre los extremos del resistor R_s (supongamos es E_R) es igual a la E de la fuente de energía eléctrica. La corriente inicial (i) a través del resistor esta dada por la ley de Ohm $i = E/R$.

A medida que el capacitor se carga, su voltaje E_C aumenta y la diferencia de potencial E_R entre los extremos de resistor disminuye, lo que corresponde a una reducción de la corriente. La suma de estos dos voltajes es constante e igual a E . Al cabo de un tiempo el capacitor se carga totalmente, la corriente disminuye a cero y la diferencia de potencial E_R entre los extremos del resistor se hace cero. En ese momento aparece la totalidad de la E de la fuente de energía eléctrica entre los bornes del capacitor, y la diferencia de potencial entre los extremos del capacitor es igual al valor de la E .

Si se establece a q como la carga del capacitor e i la corriente en el circuito al cabo de cierto tiempo t luego de cerrar el interruptor. Las diferencias de potencial instantáneas E_C y E_R son $E_C = q/C_d$ y $E_R = iR_s$.

Utilizando estas en la regla de mallas de Kirchhoff, se obtiene:

$$E = E_R + E_C = iR_s + \frac{q}{C_d} \quad (3.5)$$

Como $i = dq/dt$ sustituyendo en la ecuación 3.5 y reordenando:

$$\frac{dq}{EC_d - q} = \frac{dt}{R_s C_d} \quad (3.6)$$

Integrando la ecuación 3.6:

$$\int_0^q \frac{dq}{EC_d - q} = \int_0^t \frac{dt}{R_s C_d} \quad (3.7)$$

$$q = EC_d(1 - e^{-t/R_s C_d}) \quad (3.8)$$

La corriente instantánea i es simplemente la derivada de la ecuación anterior con respecto al tiempo:

$$i = \frac{E}{R_s} e^{-t/R_s C_d} \quad (3.9)$$

3.3.3 Constante de tiempo

Uno de los parámetros cinéticos más importantes para evaluar la velocidad de carga-descarga es determinando la constante de tiempo (τ) la cual se define como:

$$\tau = R_s C_d \quad (3.10)$$

Donde τ es la constante de tiempo en (s), R_s es la resistencia eléctrica de la solución en (Ω) y C_d es la capacitancia de la doble capa en (F). El producto $R_s C_d$ es, en consecuencia, una medida de la velocidad de carga del capacitor. Cuando τ es pequeña, el capacitor electroquímico se carga rápidamente; cuando τ es más grande, la carga lleva más tiempo (ver Figura 3.6). Si la resistencia es pequeña, es más fácil que fluya corriente y el capacitor electroquímico se carga en menor tiempo. Después de un tiempo igual a $R_s C_d$, la corriente en el circuito $R_s C_d$ disminuye a ($1/e = 0.37$) de su valor inicial. En este momento, la carga del capacitor ha alcanzado ($1 - 1/e = 0.63$) de su valor final.

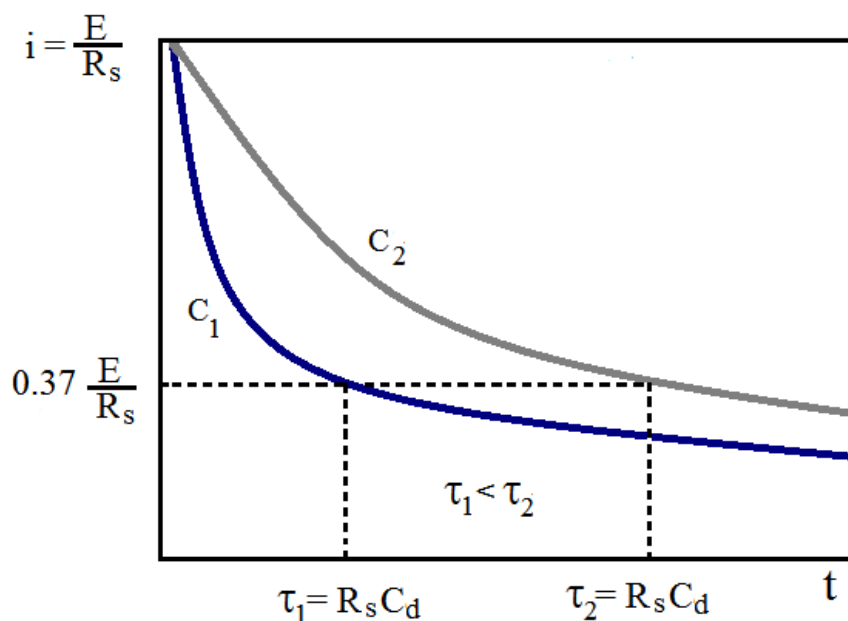


Fig. 3.6. Carga de dos capacitores en función del tiempo, donde el capacitor C_1 tiene una constante de tiempo (τ) menor a la del capacitor C_2 .

3.3.4 Características del electrodo/electrolito

Para mejorar la velocidad de carga-descarga se deben tomar en cuenta características tanto en el electrodo como en el electrolito:

Electrodo de carbono:

- a) Alta porosidad, es decir una gran área superficial, de preferencia mesoporosa.
- b) Capacitancia debida principalmente a doble capa.
- c) Conductividad eléctrica alta (>1 ohm/cm).
- d) Fácilmente procesables. Solos o mezclados con un plastificante.
- e) Materiales relativamente baratos.
- f) Estable en ciclabilidad (carga-descarga)

Electrolito:

- a) Baja resistencia eléctrica.
- b) Gran conductividad iónica.
- c) Baja conductividad electrónica.
- d) En el caso del H_2O es que el voltaje máximo debe ser de 1.23 V.

Electrodo/electrolito:

- a) Buena compatibilidad electrodo/electrolito.
- b) Buena mojabilidad del electrodo es decir que el electrodo sea hidrofílico (si el solvente es H_2O).
- c) Elevada área de la interfase electrodo/electrolito.
- d) Valor pequeño de constante de tiempo (τ).

CAPÍTULO 4. Metodología Experimental

En este capítulo se presentan las técnicas de preparación y caracterización de los materiales utilizados en el proyecto de investigación doctoral. Se describe la síntesis de xerogeles de carbono, la preparación de tintas de CNT, la síntesis de titania por el método de sol-gel, y la fabricación de electrodos compositos basados en nanotubos de carbono por los métodos de impregnación y mezclado. Para la fabricación por impregnación se consideraron matrices inorgánicas (TiO_2) y orgánicas (xerogeles), así como la impregnación bajo condiciones de supergravedad. Por el método de mezclado se describe la preparación de compositos de CNT/xerogel de carbono-nafion. Las técnicas de caracterización comprenden tanto las pertinentes a la composición química, estructural y térmica de los materiales, como las necesarias en la caracterización de los electrodos compositos. El principio de operación de las técnicas analíticas se omite en la mayoría de los casos, excepto en la caracterización textural y por impedancia electroquímica, que se presentan en los Anexos A y B por considerar que facilitan la interpretación de los resultados presentados en capítulos subsecuentes.

4.1 Síntesis de materiales

4.1.1 Xerogel de carbono

El gel de resorcinol (R) y formaldehído (F) se preparó por policondensación de resorcinol (99%, Sigma-Aldrich) en formaldehído (37% en peso, Sigma-Aldrich), empleando carbonato de sodio (Na_2CO_3 , J.T. Baker) como catalizador (C). El R y el F se mezclaron en una relación molar 1:2 (R:F) y se usó agua desionizada para controlar la concentración final. La relación molar R:C se fijó en (1000:1) y la concentración de la solución de RF fue de 40% en peso. Una vez preparada la mezcla, ésta se agitó por 1 h a un pH= 5.5. La solución RF se colocó en recipientes cilíndricos de polietileno sellados con películas de teflón. El proceso de gelación fue de 96 h a 50°C .

Después de la gelación el gel se sacó del horno y se dejó secar a temperatura ambiente por 72 h. En el proceso de secado, el gel se colocó en un baño de acetona (99% J.T. Baker) caliente (56°C) por 96 h para acelerar la difusión del agua contenida en el gel de RF. El xerogel de carbono se preparó por pirólisis del xerogel de RF. El proceso de pirólisis fue realizado en flujo de nitrógeno, a 300°C y con velocidad de calentamiento de 2°C/min por 2 h. Después se calentó hasta 800°C a una velocidad de 3°C/min por 1 h.^{99,104}

La activación del xerogel de carbono se realizó térmicamente en aire a 450 °C durante 2 h, para disminuir el carácter hidrofóbico de los xerogeles. Un electrodo hidrofílico tiene un gran efecto en el área accesible del solvente. La activación térmica o química permite que grupos funcionales como -COOH, -OH y C=O se formen sobre la superficie del nanomaterial y se formen sitios hidrofílicos sobre la superficie (ver Figura 4.1).

La activación química del xerogel de carbono se realizó colocándolo en una solución ácida (ácido nítrico al 70 %).

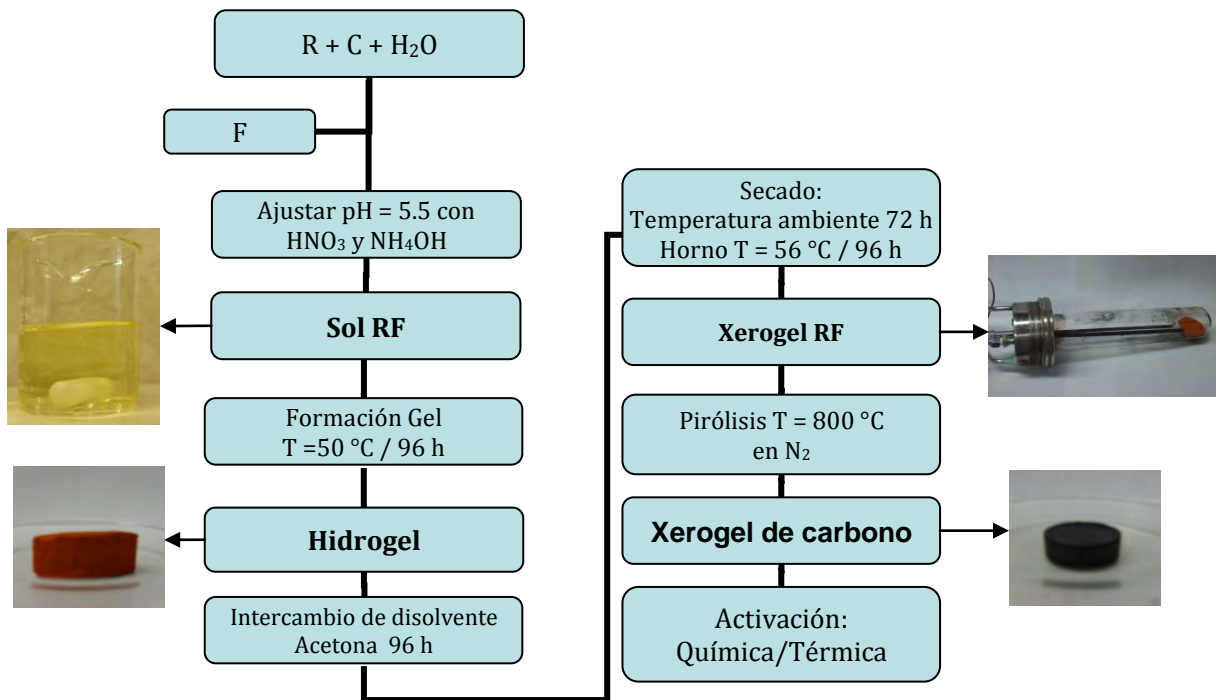


Fig. 4.1. Diagrama de flujo de la elaboración del xerogel de carbono.

4.1.2 Nanotubos de carbono (CNT)

Se emplearon dos tipos de nanotubos de carbono:

- a) Nanotubos de carbono ricos en hollín (CS Carbon Soot) proporcionados por el Profesor Gilles Flamant (PROMES-CNRS). El CS es una mezcla de carbono amorfo, nanotubos de carbono y C_{60} ; se fabricó en un reactor solar de 50 kW (el gran horno solar de la CNRS en Odeillo), utilizando catalizadores de Ni y Co para promover el crecimiento de nanotubos de carbono, y Ar como gas acarreador.
- b) Nanotubos de carbono multipared (MWCNT) comprados a Nanostructured and Amorphous Materials Inc. (90% de pureza, diámetro exterior <10 nm, L=5-15 μ m).

Para aumentar la afinidad de la superficie de los nanotubos a medios acuosos, se realizó la funcionalización en medios ácidos. Los catalizadores metálicos se eliminaron de ambos carbones mediante el siguiente tratamiento: 0.1 g de polvo de carbono se mezclaron con 100 mL de una solución 3M HCl (J.T. Baker 37 % en peso), a 100 °C por 5 h. La funcionalización con grupos oxigenados se llevó a cabo con un tratamiento subsecuente en 2.5 M HNO₃ (J.T. Baker 70 % en peso) + 0.5 M H₂SO₄ (J.T. Baker 98 % en peso) a 100 °C por 6h. Previo a la funcionalización con ácidos, el CS se lava con tolueno para eliminar el C₆₀. Después de filtrar y lavar el nanocarbono con agua destilada, se seca en el horno a 100 °C por 30 min.¹⁴⁸

4.1.3 Tintas de nanotubos de carbono

Se prepararon tintas acuosas y estables de los nanotubos de carbono funcionalizados a temperatura ambiente y con una concentración de 2 mg/mL, empleando Triton X-100 (Sigma-Aldrich) con una relación en peso de 4(Triton):1(MWCNT). Las tintas se sonificaron por 90 min antes de ser empleadas en la fabricación de electrodos compositos.

4.1.4 Titania (TiO₂)

Se preparó una mezcla de HCl, 2-propanol (Sigma-Aldrich 99%), isopropóxido de titanio (Sigma-Aldrich 97%) y polietilénglicol (PEG 400, Fischer) en las cantidades presentadas en la Tabla 4.1. En la preparación, el isopropóxido de titanio se agrega gota por gota a la

mezcla de HCl y 2-propanol, y una vez vaciado el precursor de TiO₂ se agrega el polietilenglicol (PEG-400) y finalmente se afora a 100 mL con 2-propanol.

Tabla 4.1. Datos de la solución de sol-gel de TiO₂.

Compuesto	Cantidad
2-propanol	84 mL
HCl	8 mL
Isopropóxido de titanio	8 mL
PEG-400	3 g

Se prepararon películas porosas de TiO₂ con la solución previamente descrita por la técnica de inmersión (dip coating) sobre sustratos de 1” x 3” de vidrio conductor (ITO Indium Tin Oxide, Delta Technologies Limited, R_s = 13-15 Ω) y de vidrio Corning. Se utilizaron 15 ciclos de inmersión/secado, y en cada inmersión los sustratos se mantuvieron por 10 s en la solución de titania y fueron retirados a una velocidad de 30 mm/min, seguidos por un templado en aire a 400 °C por 5min.

4.2 Fabricación de electrodos por el método de impregnación

4.2.1 Impregnación de películas porosas de TiO₂ con CS y MWCNT

Para la impregnación de la matriz de TiO₂, se utilizó 0.1 ml de tinta de MWCNT y se dejaron secar en condiciones de gravedad terrestre (g) y supergravedad (13 g). Las muestras secadas bajo la influencia de la gravedad terrestre se acostaron sobre un plano horizontal. Para el secado en supergravedad, se utilizó la centrífuga descrita en las referencias 149 y 150. Algunos detalles de la misma se presentan en la Figura 4.2.

Las muestras húmedas se montaron inmediatamente después de su preparación en una de las canastillas experimentales ubicadas en los extremos de los brazos de la centrifuga. Las muestras se colocaron perpendiculares con respecto a la aceleración y se secaron durante 40

min a 86 rpm. La magnitud de la aceleración total fue de 13 g y se determino a partir de la Ecuacion 4.1.

$$a = \frac{\{g^2 + (\omega^2 R)^2\}^{1/2}}{g} \quad (4.1)$$

Donde a es la aceleración total en (m/s^2), g es la aceleración de la gravedad en (m/s^2), ω es la velocidad de rotación de la centrifuga en (rad/s) y R es la distancia desde la muestra al eje de rotación en (m).

La reproducibilidad en la preparación de las muestras fue buena en las muestras secadas a gravedad terrestre, pero requirió que se normalizara el tiempo de montaje en la centrifuga para mejorar la reproducibilidad de las secadas a 13 g.



Fig. 4.2. (a) Centrifuga empleada para el secado de las muestras bajo condiciones de supergravedad (b) Canastilla articulada para mantener las muestras. Aceleración de la gravedad (g); Aceleración centrifuga ($a_c = \omega^2 R$) donde ω es la velocidad angular y R es la distancia desde la muestra al eje de rotación; Aceleración total (a).¹⁴⁹

La nomenclatura empleada en estas muestras indica la fuente de carbono (CS o MWCNT), la presencia de la matriz inorgánica (TiO₂), y las condiciones de secado o impregnación de los electrodos (1g ó 13g)

- CS/g
- CS/13g
- TiO₂-CS/g
- TiO₂-CS/13g
- MWCNT/g
- MWCNT/13g
- TiO₂-MWCNT/g
- TiO₂-MWCNT/13g

4.2.2 Impregnación de Xerogeles de Carbono-Nafion con MWCNT

Las matrices de xerogel de carbono – nafion (CXN Carbon Xerogel Nafion)) se prepararon mezclando 0.166 mg de xerogel de carbono activado térmicamente con 4.93 µL de solución de Nafion ® (solución de resina perfluorada al 5% en peso en alcoholes alifáticos inferiores y agua, Sigma-Aldrich) empleando como solvente isopropanol. La mezcla se depositó con un aerógrafo en sustratos de acero inoxidable 430 calibre 28 en un área normalizada de 1 cm². La impregnación de MWCNT bajo gravedad terrestre y supergravedad, se llevó a cabo empleando la tinta acuosa de MWCNT. La cantidad de tinta de MWCNT se ajustó para obtener electrodos de MWCNT: CXN con una relación en masa de 20:80 secados a gravedad terrestre y en condiciones de supergravedad (13 g durante 40 min). Los electrodos compositos preparados bajo gravedad terrestre y gravedad aumentada se etiquetaron como:

- 1G-C
- 13G-C

4.3 Fabricación de electrodos por el método de mezclado

Para la elaboración de electrodos (área normalizada de 1 cm^2) por el método de mezclado, se hizo la evaluación de diferentes aglomerantes que dieran integridad mecánica y que no interfirieran en las propiedades de electroadsorción deseadas.

4.3.1 CX/Resina epóxica

La resina epóxica (Adhesivo epóxico MPT-A-106, EPOLYGLAS, S.A. de C.V.) presenta las siguientes características:

- Resistividad : 1011 a 1015 Ω/cm
- Constante Dieléctrica : 3.2 a 3.7
- Densidad relativa : 1.2
- Temperatura a Distorsión : 70 – 100 $^{\circ}\text{C}$
- Resistencia a la Tracción : 480 Kg/cm^2
- Resistencia a la Compresión : 680 Kg/cm^2

Esta resina se utilizó más bien como adhesivo, tal como lo indican las imágenes de la Figura 4.3, y se depositó en sustratos de acero inoxidable (430 calibre 28).

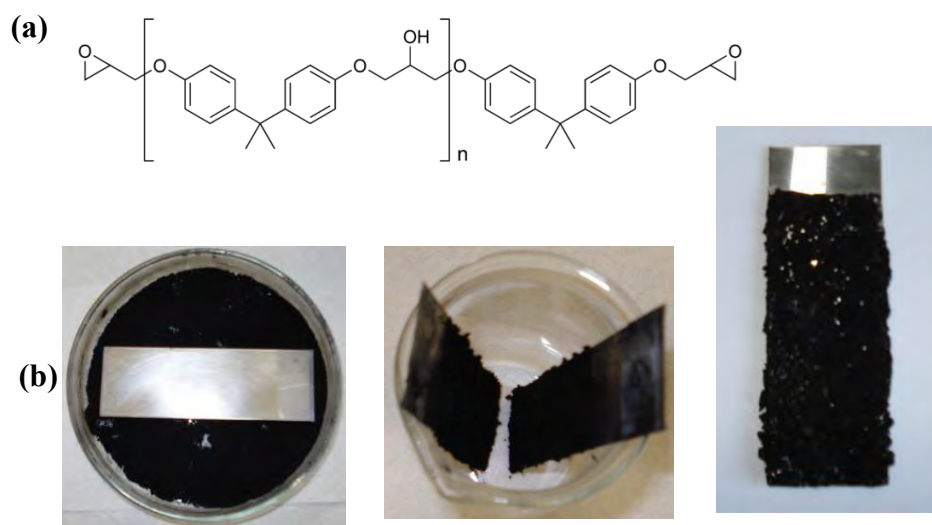


Fig. 4.3. (a) Fórmula química de la resina epóxica, (b) elaboración de electrodos empleando resina como adhesivo.

4.3.2 CX/Teflón

Se utilizó una solución de 60% en peso de politetrafluoretileno (PTFE) disperso en agua (Sigma-Aldrich). Se mezcló el xerogel de carbono (0.9 g) con la solución de PTFE (0.166g) en una relación de 10% en peso, utilizando etanol y dejándolo en agitación hasta obtener una pasta. Posteriormente se forma una película, la cual se prensa sobre una malla de acero inoxidable, tal como lo ilustra la Figura 4.4.

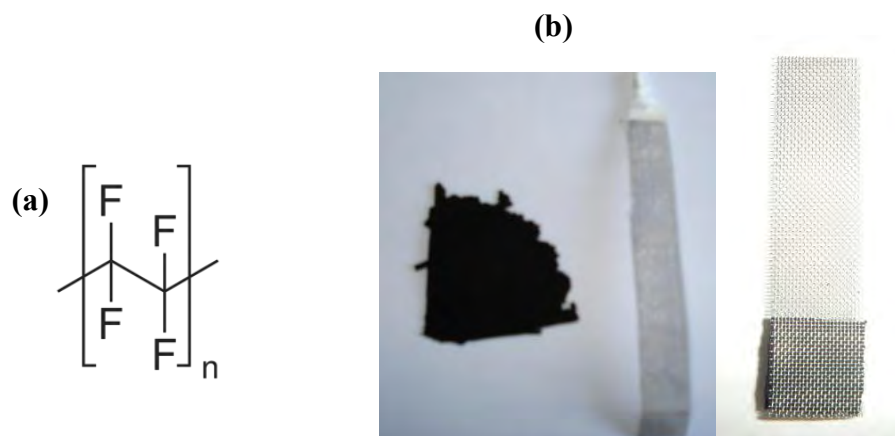


Fig. 4.4. (a) Fórmula química del teflón, (b) elaboración de electrodos empleando teflón.

4.3.3 CX-Nafion-CNT

Se utilizó una solución de Nafion[®] (solución de resina perfluorada al 5% en peso en alcoholes alifáticos inferiores y agua, Sigma-Aldrich). El xerogel de carbono 0.166 mg se mezcla con la solución de nafion 4.93 μL en una proporción de 56.5% en peso, utilizando isopropanol como solvente. Se deja en agitación por 24 h y se deposita sobre sustratos de acero inoxidable (430 calibre 28) con un aerógrafo. La composición química del Nafion y la elaboración de los electrodos se muestra en la Figura 4.5.

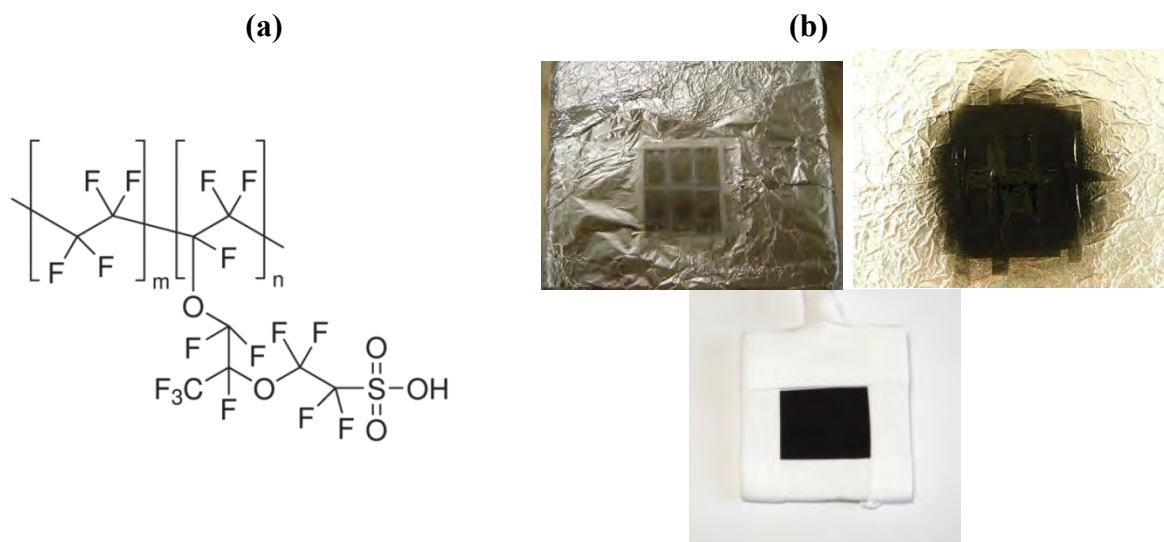


Fig. 4.5. (a) Fórmula química del Nafion, (b) elaboración de electrodos empleando Nafion.

4.3.3.1 Incorporación de MWCNT

La incorporación de MWCNT (10% en peso) al xerogel de carbono se realizó durante el proceso de mezclar los nanocarbones con nafion en presencia de isopropanol. El xerogel de carbono 0.1494 mg y el MWCNT 0.0166 mg se mezcla con la solución de nafion 4.93 μL . La mezcla se depositó con un aerógrafo en sustratos de acero inoxidable (430 calibre 28). En la Figura 4.6 se muestran las tintas elaboradas a partir de la mezcla de CX-Nafion y CX-Nafion-CNT.



Fig. 4.6. Tintas CX-Nafion y CX-MWCNT-Nafion.

Los electrodos se etiquetaron de la siguiente forma:

- a) Xerogel de carbono + resina epóxica (CXR)
- b) Xerogel de carbono + teflón (CXT)
- c) Xerogel de carbono + nafion (CXN)
- d) Xerogel de carbono + MWCNT + nafion (CXMWN)

4.4 Técnicas de Caracterización de los Materiales

Los materiales se analizaron por varias técnicas, entre ellas difracción de rayos X (XRD, siglas en inglés) empleando un difractómetro Rigaku Dmax 2200, con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$); el tamaño de cristal se determinó por la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\cos\theta} \quad (4.2)$$

Donde $K = 0.9$, $[\text{radianes}]$ es el ancho de la altura media del pico de difracción y θ es el ángulo de difracción. La identificación de los grupos funcionales se realizó por medio de la técnica de infrarrojo en un espectrómetro Nicolet Magna IR750, empleando tabletas comprimidas de KBr, en un intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TA Instrument Q500. La caracterización textural se obtuvo de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K en un equipo Quantachrome NOVA 2400: el área superficial se determinó empleando la teoría BET (Brunauer-Emmett- Teller); la distribución del volumen y área superficial de microporo se determinó por el modelo t de Boer; el tamaño de poro se determinó por la teoría del funcional de la densidad (DFT, siglas en inglés) el Anexo A presenta en más detalle los modelos utilizados). La superficie del electrodo se analizó con el microscopio electrónico de barrido FE-SEM Hitachi, S-5500 operado con un voltaje de trabajo de $5\text{-}6 \text{ kV}$.

4.5 Técnicas de caracterización de los electrodos

4.5.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Las pruebas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, siglas en inglés) se llevaron a cabo con un potenciostato Solartron SI 1267 equipado con un analizador de frecuencia Solartron SI 1260 en el intervalo de 10 mHz a 1 MHz. Los datos de impedancia fueron analizados con el software Zview y Zsimpwin. La celda tipo sandwich (Figura 4.7) consiste de un sustrato ITO (contra electrodo) y un electrodo de trabajo ITO/película, separados con un papel filtro mojado con K_2SO_4 1M.

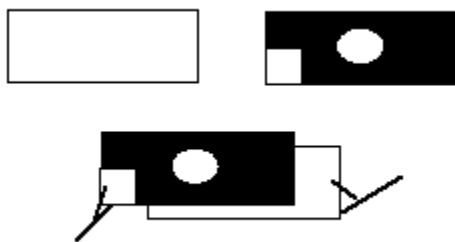


Fig. 4.7. Celda tipo sandwich empleada para la medición de la respuesta de impedancia.

4.5.2 Voltamperometría Cíclica y Cronopotenciometría

Se realizaron en el equipo Autolab PGSTAT302N en una celda de tres electrodos (ver Figura 4.8), empleando como:

Contraelectrodo (CE, siglas en inglés) – grafito.

Electrodo de referencia (RE, siglas en inglés) – electrodo de Calomel.

Electrodo de trabajo (WE, siglas en inglés) – compositos elaborados.

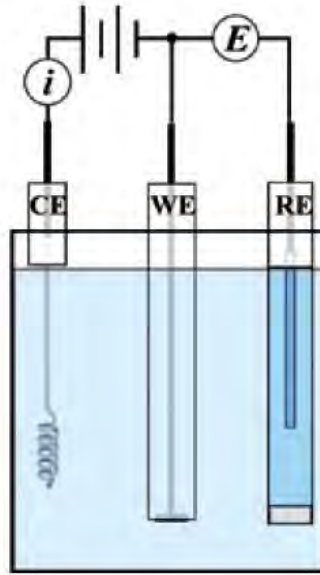


Fig. 4.8. Representación esquemática de una celda electroquímica de tres electrodos. Donde CE contraelectrodo, WE electrodo de trabajo y RE electrodo de referencia.¹⁸⁵

4.5.3 Determinación de la Capacitancia por Métodos Electroquímicos

La principal diferencia del sistema de tres electrodos respecto a un dispositivo real de desalinización, es que en el dispositivo se considera que tanto el electrodo de trabajo como el contraelectrodo son iguales (dispositivo sandwich), por lo que la capacitancia del dispositivo es la combinación en serie de dos capacitores (capacitancia del electrodo positivo y capacitancia del electrodo negativo). Las tres técnicas más comunes para medir capacitancia son: voltamperometría cíclica, cronopotenciometría y espectroscopía de impedancia electroquímica. La comparación de las magnitudes obtenidas por estas técnicas permite seleccionar los materiales más adecuados para usar el dispositivo tipo sandwich.

Determinación por voltamperometría cíclica

Experimentalmente, el comportamiento capacitivo puede ser medido mediante voltamperometría cíclica a cierta velocidad de barrido (dV/dt). Es una técnica donde se analiza la variación de la corriente a medida que se modifica el potencial

$$C_d = \frac{i}{m \left(\frac{dV}{dt} \right)} \quad (4.3)$$

Donde i es la densidad de corriente en (Coulomb/s), m es la masa del material activo en (g), dV/dt es la velocidad de barrido en (V/s) y C_d es la capacitancia específica en (F/g).

Determinación por Cronopotenciometría

En esta técnica se aplica una corriente constante por cierto tiempo (pulso de corriente) y se analiza el cambio de potencial respecto al tiempo. Cuando la carga almacenada en el electrodo es muy grande, la demanda de corriente se cumple sin grandes cambios de potencial.

$$C_d = \frac{idt}{m dV} \quad (4.4)$$

Donde i es la densidad de corriente en (Coulomb/s), dt es la variación del tiempo en (s), m es la masa del material activo en (g) y dV es el cambio de potencial en (V).

Determinación por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Esta técnica requiere del ajuste de las curvas experimentales de impedancia con circuitos equivalentes, esto es, con circuitos formados por la combinación de resistencias y capacitores que describen las propiedades electroquímicas de la doble capa. En esta técnica, el barrido en frecuencias permite diferenciar al capacitor relacionado con el almacenamiento de iones en superficies compactas (procesos rápidos observables en alta frecuencia), con respecto a otros procesos capacitivos que se relacionan con la difusión en los poros. En el Anexo B se presenta los principios de la técnica en más detalle y algunos ejemplos de circuitos equivalentes.

CAPÍTULO 5. Electrodo Composito obtenido por Impregnación

5.1 Compositos de CNT/TiO₂

Los compositos de CNT/TiO₂ han sido objeto de intensa investigación en la última década,¹⁵¹⁻¹⁶⁰ presentando propiedades mejoradas en aplicaciones ambientales¹⁶¹⁻¹⁶⁶ y en conversión y almacenamiento de energía.¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ Entre los temas de estudio están los métodos de dispersión de los nanotubos de carbono dentro de la matriz inorgánica para obtener la máxima área superficial y conductividad. Como se mencionó en capítulos anteriores, la técnica sol-gel se utiliza a menudo para incorporar nanopartículas de carbono dentro de los óxidos metálicos por el método de mezclado, debido a su bajo costo, flexibilidad y la opción de utilizar diferentes precursores y agentes dopantes. No obstante, estudios de Raman y de espectroscopía de impedancia electroquímica realizados a compositos sol-gel de MWCNT/TiO₂ sugieren que los nanotubos de diámetro más pequeño se pierden durante el proceso, debido al poder oxidante del baño de sol-gel.¹⁷⁰ Es esta fracción de tubos con diámetro más pequeño la que contribuye con más área superficial por unidad de masa de carbono, por lo que su pérdida tiene un impacto negativo en el rendimiento de estos materiales en la mayoría de las aplicaciones. Otro método de elaboración consiste en el depósito de películas porosas de TiO₂ por sol-gel, seguida por la impregnación de éstas con tintas de nanocarbono. En estos sistemas bicapas, la eliminación del disolvente y la compactación de la película determinan la distribución de MWCNT en la matriz porosa. Entre los factores que afectan la penetración de MWCNT en la matriz de TiO₂ están la polidispersión de los MWCNT en tamaño y forma, su grado de agrupamiento y funcionalización, su interacción con la matriz de TiO₂, y las condiciones generales del proceso.

La fabricación del composito MWCNT/TiO₂ bajo gravedad modificada es un concepto nuevo que no ha sido explorado a profundidad.¹⁴⁹ Se tiene como hipótesis que tanto la matriz inorgánica, como el secado en gravedad modificada ayudará a la distribución de las nanopartículas de carbono, mejorando las propiedades eléctricas de los electrodos

composito. En esa sección se presentan los resultados de la impregnación de películas de titania porosa con dos tintas de nanocarbono: nanotubos de carbono comercial (MWCNT) y por síntesis solar (CS). La impregnación se realizó en condiciones de gravedad terrestre (g) y supergravedad (13g). La comparación de las dos fuentes de carbono es relevante desde el punto de vista tecnológico, pues evidencia el potencial de los materiales obtenidos por síntesis solar.

5.1.1 Caracterización estructural

La Figura 5.1 muestra los patrones XRD de los nanocarbonos utilizados en la elaboración de los compositos. Las curvas (a)-(b) muestran los difractogramas de CS, antes (a) y después (b) del lavado con tolueno, donde se puede apreciar que los picos agudos característicos del C₆₀ desaparecen. La curva (b) muestra la presencia de grafito (pico agudo a $2\theta = 25^\circ$) y dos picos anchos con máximos cerca de a $2\theta = 25^\circ$ y 45° . Los picos anchos también aparecen en los nanotubos de carbono multipared [curva (c)] y se pueden ajustar con picos Lorentzianos para tener una estimación aceptable de tamaño de cristal, misma que corresponde al crecimiento en la dirección d_{002} . Para CS se obtuvo un tamaño de cristal de 0.3 nm, que indica la abundancia de carbono amorfo o carbono turbostrático, mientras que el tamaño de cristal de los MWCNT es de 1.8 nm (~6 capas de grafeno), dentro del intervalo proporcionado por el fabricante.

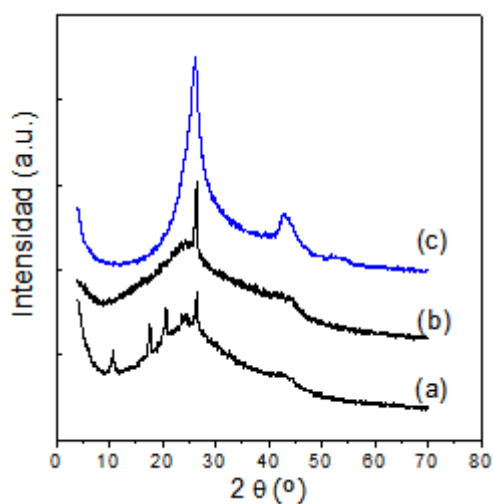


Fig. 5.1. Patrones de XRD de nanocarbonos funcionalizados: (a) CS; (b) CS lavado con tolueno; (c) MWCNT

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM, siglas en inglés) de los dos tipos de carbono se muestran en la Figura 5.2, donde se pueden identificar fácilmente partículas filamentosas características de los CNT [Figura 5.2(a)], y partículas más grandes y aglomeradas de CS [Fig. 5.2(b)]. Estas diferencias provocan una textura distintiva en las películas de CS y CNT depositadas sobre los sustratos de ITO e ITO/TiO₂ como se muestran en la Figura 5.2(a-b). La imagen de la matriz de TiO₂ se muestra en la Figura 5.2(c). La mayoría de las características presentadas en la Figura 5.3 se preservan en el secado en supergravedad, pero es notorio que las películas composito de CS sufren más fragmentación que las películas composito de CNT, sugiriendo una mayor interconectividad de los CNT (ver inserción en las figuras). El grado de impregnación de la matriz de TiO₂ no puede ser determinado de las imágenes SEM, pero podemos prever diferencias importantes en la conductividad iónica y electrónica de los electrodos, debido a las diferencias microestructurales.

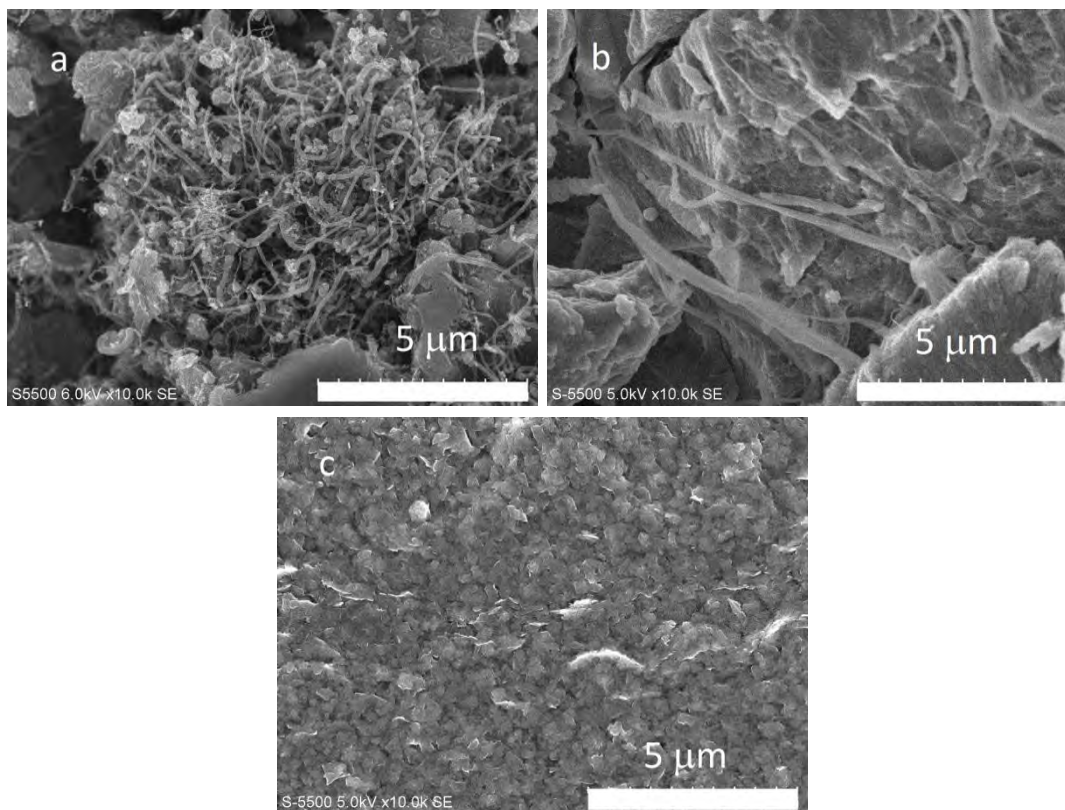


Fig. 5.2. Imágenes de SEM de los componentes empleados en los compositos: (a) MWCNT, (b) CS y (c) TiO₂.

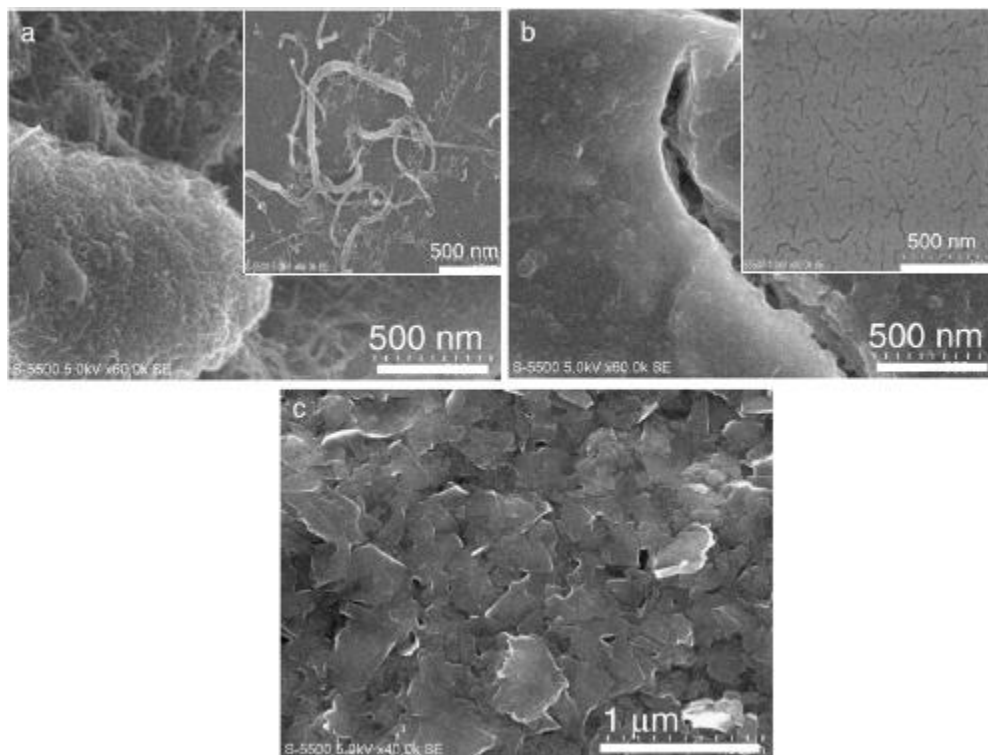


Fig. 5.3. Imágenes SEM de (a) ITO/TiO₂/MWCNT, (b) ITO/TiO₂/CS y (c) ITO/TiO₂ modificado con PEG. Insertos: ITO/TiO₂/nanotubo de carbono después de la centrifugación y después de remover cuidadosamente las capas superficiales con agua.

La resistencia de cuadro de las películas de carbono se muestra en la Figura 5.4. La menor R_{\square} corresponde a las películas de MWCNT [Fig. 5.4(c)] con una diferencia de 6 órdenes de magnitud con respecto a las películas de CS con C₆₀ [Fig. 5.4(b)] y sin presencia de C₆₀ [Fig. 5.4(c)] y catalizadores. Esto se debe a la abundancia de carbono amorfo y al menor contenido de nanotubos de carbono en la ceniza solar. También se observa que las películas de CS tienen una resistencia 2 órdenes de magnitud menor si no son sometidas a los lavados con ácido y tolueno. Para corroborar que dichas diferencias no reflejan la calidad de los electrodos de plata, se midió la continuidad de todos ellos, obteniéndose un valor de ~ 2 mA.

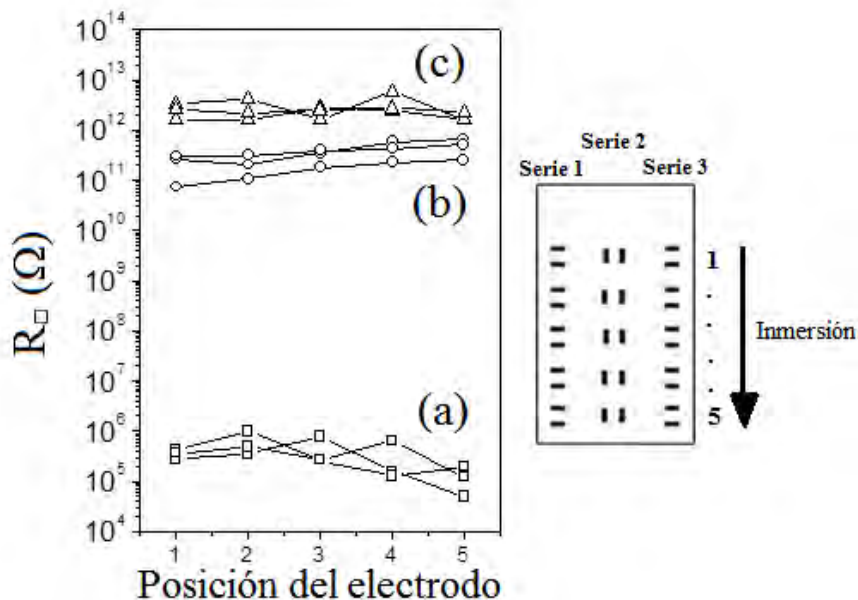


Fig. 5.4. Valores de la resistencia de cuadro de las películas de: (a) MWCNT, (b) CS sin C₆₀ y (c) CS con C₆₀. El diagrama de la derecha describe los puntos de medición relativos al menisco de la película de TiO₂.

Las imágenes obtenidas por Microscopía Fuerza Atómica (AFM, siglas en inglés) de los componentes de los compositos se muestran en la Figura 5.5, donde fácilmente se aprecia la diferencia textural de ambas películas de carbono, con partículas en forma de filamentos delgados, característica de los electrodos MWCNT [Fig. 5.5(a)], mientras que partículas más grandes, aglomeradas y casi esféricas se observan en la superficie topográfica de los electrodos CS [Fig. 5.5(b)]. Las imágenes AFM de los electrodos de TiO₂ [Fig. 5.5(c)] muestran una buena cobertura superficial y una gran rugosidad provocada por la remoción térmica del PEG-400. Con las imágenes de AFM se confirma la tendencia de las imágenes de SEM, esto es, la textura se preserva en el secado a 13g, y los electrodos CS/TiO₂ presentan mayor fragmentación (poros) que los de MWCNT/TiO₂ (Figura 5.6). El grado de impregnación de nanocarbono en la matriz porosa de TiO₂ no puede ser evaluado a partir de estas imágenes, pero se pueden predecir diferencias en la conductividad iónica y electrónica de los dos electrodos.

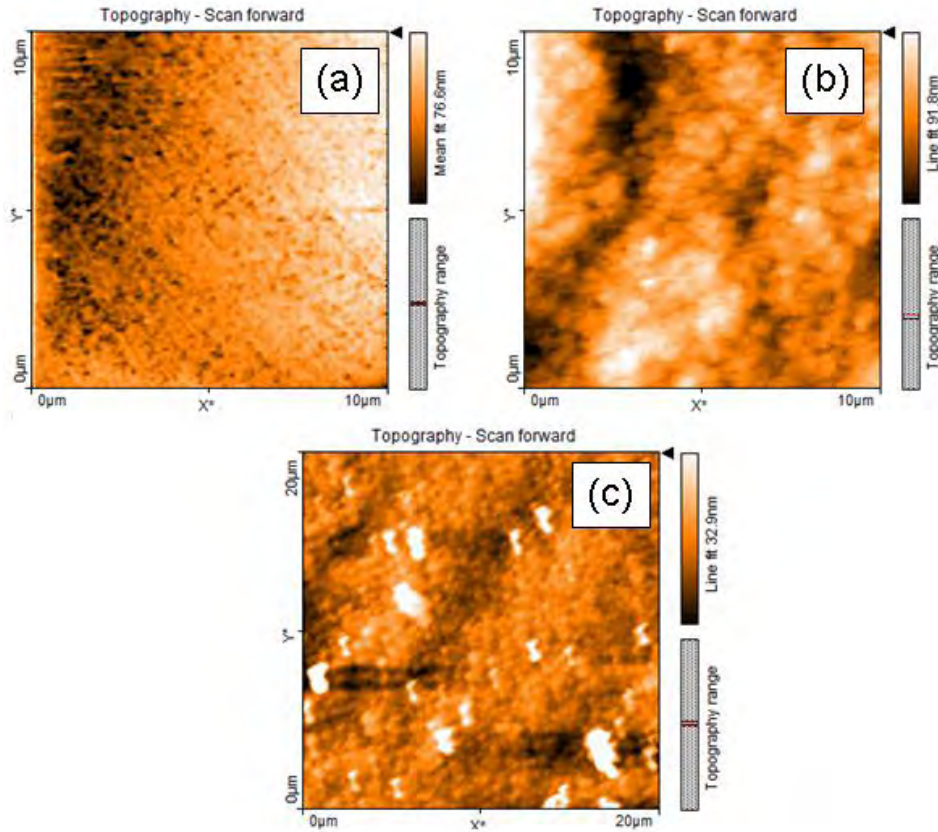


Fig. 5.5. Imágenes AFM de los componentes empleados en los electrodos composito (a) MWCNT, (b) CS y (c) TiO₂ del baño de sol-gel modificado con PEG-400.

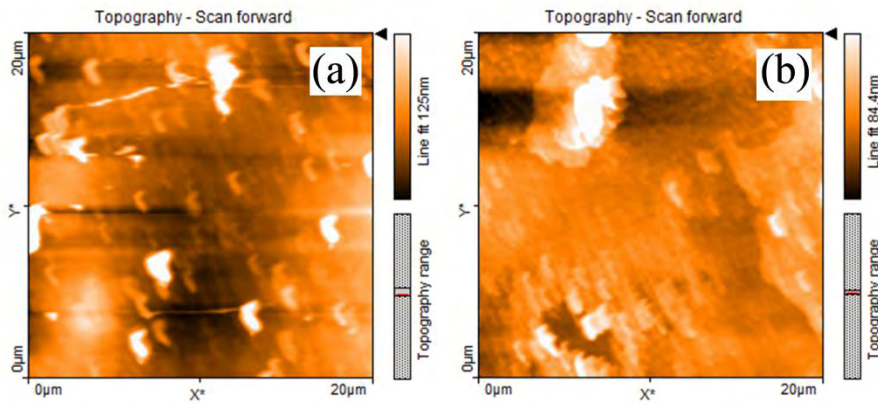


Fig. 5.6. Imágenes AFM de (a) CS/TiO₂, (b) MWCNT/TiO₂.

5.1.2 Caracterización por Impedancia Electroquímica

La respuesta de impedancia de las celdas ensambladas con CS se muestra en la Figura 5.7 en función del secado a aceleración terrestre g y 13g. Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo en el intervalo de 10 mHz a 1 MHz en K₂SO₄ 1M. Para los electrodos CS-1g [Figura 5.7(a)], el diagrama de Nyquist muestra un semicírculo en la región de altas frecuencias, seguido por un proceso de difusión iónica en microporos en la región de medianas frecuencias.¹⁷¹ El electrodo CS-13g, no presenta ninguna de estas características y la curva es claramente vertical en todas las frecuencias. A altas frecuencias sólo se pueden detectar procesos electroquímicos rápidos que usualmente tienen lugar en las superficies externas del carbono;¹⁷¹ por lo tanto el semicírculo representa la impedancia en la interfaz de los contactos (es decir, entre la película de ITO/carbono y/o la película de carbono/electrolito). Se puede observar en la figura que el secado en supergravedad reduce significativamente la resistencia de contacto de los electrodos de carbono, así como el proceso de difusión de iones en los microporos. Para el electrodo TiO₂/CS (Figura 5.7 (b)), la impedancia aumenta debido a la baja conductividad o capacitancia de la matriz de TiO₂, que también parece reducir las diferencias provocadas por los dos protocolos de secado. Sin embargo, las características observadas en alta frecuencia, en especial en la muestra secada a supergravedad, sugieren una cantidad fija de material electroactivo presente, muy probablemente debido a la fragmentación de la película de carbono.

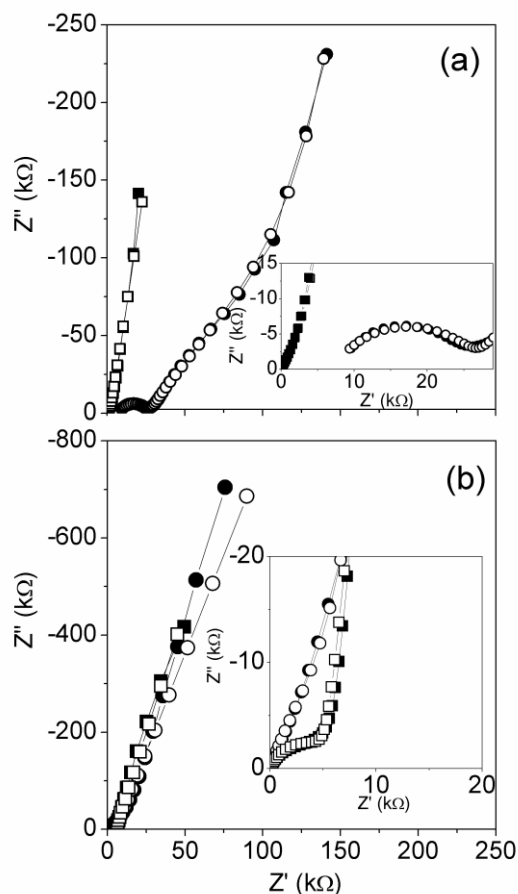


Fig. 5.7. Diagrama de Nyquist de los electrodos (a) CS y (b) CS/TiO₂ secados a gravedad terrestre g (o) y a 13 g (□). Datos experimentales (símbolos llenos), datos simulados (símbolos vacíos). En K₂SO₄ 1M.

La respuesta de impedancia de electrodos-película de MWCNT [Fig. 5.8 (a)], no muestra ningún indicio de difusión de iones en microporos y/o resistencia de contacto en las muestras secadas a 1g y 13g. Ambas curvas son casi verticales, evidenciando un comportamiento principalmente capacitivo, aunque a altas frecuencias se observa una frecuencia de inflexión, más allá de la cual el comportamiento capacitivo se sustituye por una línea de difusión más inclinada. También es notoria la baja impedancia (alta capacitancia) de las películas secadas a 13g, lo que podría estar relacionado con una mejor interconectividad y mesoporosidad de los MWCNT, originada en parte por la eficiente remoción de surfactante en los materiales centrifugados, dando como resultado un mejor transporte de electrones e iones en la red de poros interconectados.¹⁷² Para las películas de

nanotubos de carbono impregnado en electrodos ITO/TiO₂ [Fig. 5.8 (b)], el incremento de la impedancia debido a la contribución de la capa de óxido no fue tan notorio como el observado con CS, de hecho la impedancia disminuye en las muestras centrifugadas. Los electrodos de ITO/TiO₂/MWCNT secados a 1g muestran rasgos que se pueden correlacionar con una mayor resistencia de contacto y con procesos iónicos lentos que no se observan en ITO/MWCNT secado a 1g, sugiriendo un papel activo del TiO₂ en la interfaz con carbono. Por otra parte, a 13g las diferencias entre los electrodos MWCNT con y sin TiO₂ indican una capacitancia mejorada en electrodos TiO₂/MWCNT, que podría estar relacionada con el efecto combinado de la gravedad modificada y la rugosidad de la titania en promover la dispersión de MWCNT aglomerados.

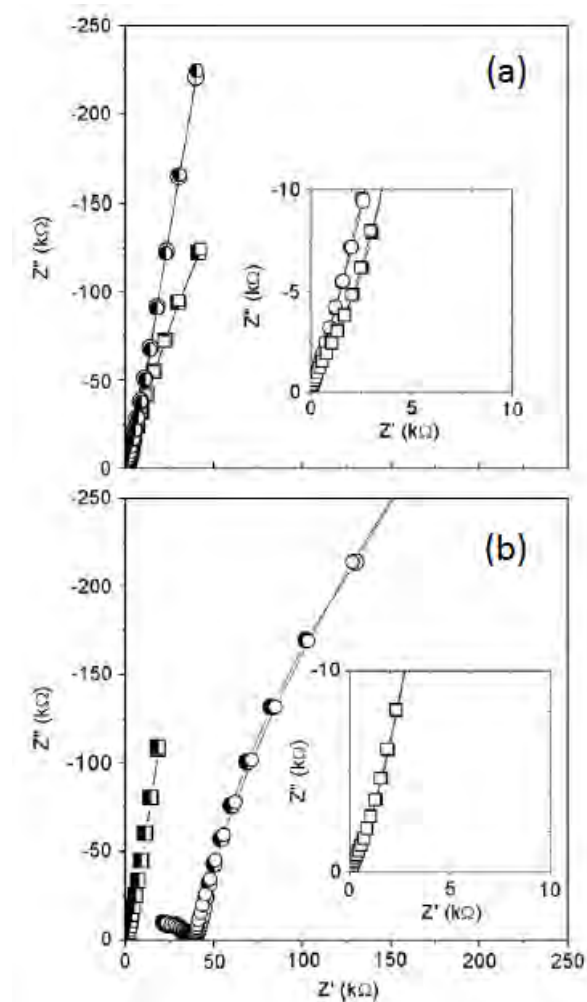


Fig. 5.8. Diagrama de Nyquist de los electrodos (a) MWCNT y (b) MWCNT/TiO₂ secados a gravedad terrestre g (o) y a 13 g (□). Datos experimentales (símbolos llenos), datos simulados (símbolos vacíos). En K₂SO₄ 1M.

La reproducibilidad de las medidas de impedancia se verificó por triplicado, encontrando espectros muy similares. Para cuantificar la magnitud de los cambios observados en las Figuras 5.7-5.8, las curvas de impedancia se ajustaron con el circuito equivalente presentado en la Figura 5.9(a), los subíndices S y L identifican elementos combinados en serie o paralelo, respectivamente. Sólo las celdas basadas en películas de CS y TiO₂/MWCNT secadas a 1g requirieron de circuitos equivalentes más complejos como los indicados en la Figura 5.9(b). En la Tabla 5.1 se presentan los valores de los elementos de los circuitos equivalentes (R/resistencia y CPE/elemento constante de fase) utilizados para ajustar los datos experimentales. La impedancia de un CPE está dada por $1/Z=Q(j\omega)^n$, con $n=1$, $Q=C$ (capacitor ideal), $0.8 < n < 1$ se correlaciona con una distribución espacial de capacitores originada por la rugosidad de los electrodos, y $0.5 < n < 0.8$ sugiere la presencia de procesos difusivos.

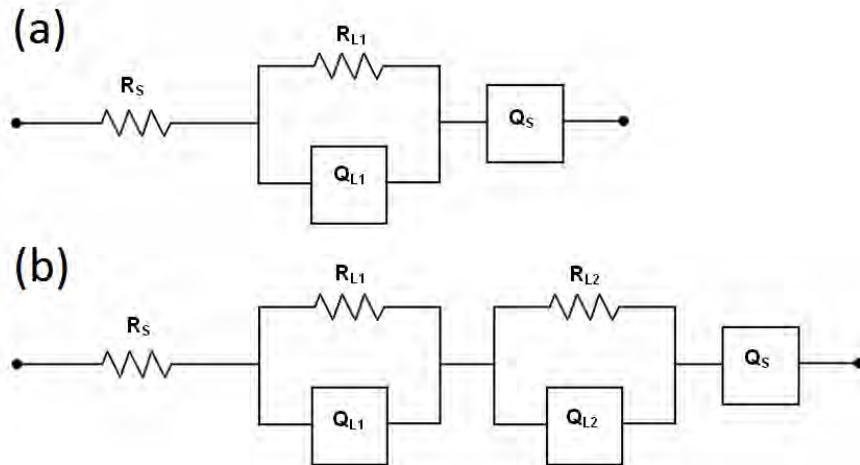


Fig. 5.9. Circuito equivalente empleado para simular la respuesta de impedancia de las celdas ensambladas con electrodos basados en CS (Fig. 5.7) y MWCNT (Fig. 5.8).

5.1.2.1 Efecto de la gravedad modificada

En la Tabla 5.1 se observa que el efecto de la gravedad modificada es la disminución de la resistencia en serie R_S en los electrodos basados en CS, pero en los electrodos basados en MWCNT los cambios son mínimos. Por otro lado, hay una tendencia única en Q_S , que aumenta significativamente después de la exposición de los electrodos a 13g, muy

probablemente debido a que la conectividad de los poros mejora y a la eliminación de las capas de surfactante; nótese que este aumento es más pronunciado en los electrodos basados en MWCNT. La gravedad modificada también disminuye R_{L1} , la resistencia relacionada con los procesos de difusión (es decir, la resistencia de transporte en los poros). Nuevamente este efecto es más notorio en las películas de MWCNT depositadas en sustratos ITO/TiO₂. Sin embargo, no hay una tendencia clara para Q_{L1} que se ve afectada por el espesor de la capa y el coeficiente de difusión de las especies electroactivas. En general, la impregnación de matrices porosas de titanía en ambientes de supergravedad reporta menores resistencias y mayores capacitancias con MWCNT que con CS.

Tabla 5.1. Parámetros de ajuste de la simulación de la respuesta de impedancia de las celdas ensambladas con electrodos secados a gravedad terrestre g y en una centrifuga acelerada a 13g.

	R_s (Ω)	$Q_s \times 10^6/n$ ($\Omega^{-1}s^n$)	$R_{L1}/Q_{L1} \times 10^6/n_{L1}$ ($k\Omega/(\Omega^{-1}s^{nL1})$)	$R_{L2}/Q_{L2} \times 10^6/n_{L2}$ ($M\Omega/(\Omega^{-1}s^{nL2})$)
CS/g	7000	8/1	19/0.03/0.7	0.17/4.8/0.6
CS/13g	30	11/0.9	2/30/0.7	---
TiO ₂ -CS/g	100	2/0.9	6/6/0.8	---
TiO ₂ -CS/13g	70	4/0.9	5/0.7/0.8	---
MWCNT/g	20	5/0.9	3/42/0.7	---
MWCNT/13g	50	11/0.8	1/19/0.8	---
TiO ₂ -MWCNT/g	---	5/1	40/0.01/0.6	0.45/3/0.8
TiO ₂ -MWCNT/13g	10	14/0.9	0.5/45/0.7	---

5.1.2.2 Efecto de la capa de TiO₂

De acuerdo a la Tabla 5.1, el incremento en impedancia de los electrodos TiO₂-CS/g relativo a CS/g se debe principalmente a la ausencia del circuito a baja frecuencia (R_{L2}/Q_{L2}) y a la disminución en Q_s . El primero sugiere la pérdida de grupos funcionales electroactivos de CS por la interacción y/o enlace con la matriz de titanía. El segundo indica una menor interconexión en la porosidad de CS una vez que se depositada sobre la matriz rugosa de TiO₂. Para los electrodos preparados a 13g, el incremento en impedancia por la presencia de la titanía se debe al incremento de R_s y R_{L1} , y la disminución de Q_s y Q_{L1} , dada la mayor fragmentación (porosidad) de las películas CS centrifugadas. En los

electrodos TiO₂-MWCNT/g, la presencia de TiO₂ introduce un circuito a baja frecuencia (R_{L2}/Q_{L2}), disminuyendo la R_S y Q_{L1} , y aumentando R_{L1} . Estos cambios sugieren y dan evidencia del papel benéfico del TiO₂ en promocionar la conductividad del electrodo (menor R_S), así como de aportar su propia electroactividad (circuito a baja frecuencia). Para los electrodos TiO₂-MWCNT/13g, la presencia de TiO₂ disminuye las resistencias (R_S , R_{L1}), e incrementa los valores de los capacitores (Q_S , Q_{L1}), en claro contraste con electrodos CS.

De los resultados presentados, se puede concluir que la matriz inorgánica de TiO₂ mejora substancialmente la capacitancia y conductividad de electrodos impregnados con MWCNT si estos son preparados en ambientes de supergravedad. En condiciones de gravedad terrestre (1g) o con nanocarbones provenientes de la síntesis solar, la matriz de TiO₂ aumenta la dispersión, pero la falta de penetración del nanocarbono resulta en electrodos con impedancias más grandes. El secado de las muestras a 13g ayuda a la distribución de las nanopartículas de carbono y a la reducción de la impedancia en las interfaces de contacto.

5.2 MWCNT/ Xerogel de carbono

En los dispositivos electroquímicos que funcionan bajo el principio de electroadsorción, CDI incluido, hay un compromiso entre el área superficial de los materiales porosos y la accesibilidad de los iones solvatados dentro de los poros. Más aún, el espacio debido a los poros y el contacto entre las nanopartículas del electrodo usualmente se manifiestan como alta resistencia en serie. Para compensar la alta resistencia interna de la matriz porosa y aumentar la fracción mesoporosa, se ha propuesto la dispersión de MWCNT en xerogeles de carbono.^{58,173} En estos compositos, la capacitancia aumenta por la incorporación de una pequeña cantidad de MWCNT, pero se requiere de una mayor concentración para mejorar la conductividad. Esto se debe a que los microporos juegan un papel esencial en la adsorción de iones y a que los mesoporos de los MWCNT son necesarios para el transporte rápido de los iones. Así mismo, para mejorar la conductividad eléctrica, la fracción de MWCNT debe de presentar buena conectividad, por lo que su concentración y distribución dentro de la matriz porosa son determinantes.

En esta sección se reporta una manera novedosa de fabricar electrodos: el depósito de compositos de xerogel-nafion (CXN) con aerógrafo, seguida de la impregnación de tintas de MWCNT en ambientes de gravedad terrestre (electrodos 1G-C) y supergravedad (electrodos 13G-C). Se presentan los resultados de la técnica de microscopía electroquímica de barrido de corriente alterna (AC-SECM, siglas en inglés) que permiten correlacionar la posición de la fase conductora del nanotubo de carbono dentro de la matriz resistiva de xerogel. Se compara el desempeño electroquímico de estos electrodos con la respuesta de compositos obtenidos mediante el mezclado de ambas fuentes de carbono. Como hipótesis de investigación se tiene que la incorporación de MWCNT puede mejorar la capacitancia y las propiedades mecánicas del CXN, y que el secado a 13g puede ayudar a la mejor penetración y distribución de los MWCNT, reflejándose en una mayor capacitancia y conductividad, tal y como se encontró en la impregnación de matrices inorgánicas de TiO₂ a 13g.

5.2.1 Detalles experimentales y caracterización

Las mediciones de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, empleando grafito como contraelectrodo, electrodo de Calomel como electrodo de referencia y como electrodo de trabajo los compositos elaborados. La respuesta capacitiva se evaluó en KBr 1M en el intervalo de potencial de -0.1 a 0.45 V a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Los experimentos Galvanostáticos de carga/descarga se llevaron a cabo por 50 ciclos, con un pulso doble de corriente de $\pm 6 \times 10^{-5}$ A, $\pm 5 \times 10^{-5}$ A y $\pm 3.3 \times 10^{-5}$ A, para los electrodos 1G-C, 13G-C y CXN respectivamente. Los resultados de capacitancia se reportan por unidad de masa de xerogel de carbono. Las medidas de conductividad superficial se determinaron por AC-SECM en KBr 1M, utilizando microelectrodos de Pt con diámetro de 25 μm . Los experimentos se realizaron a 100 kHz con una perturbación de potencial de 20-30 mV, empleando alambre de Pt y un electrodo de Calomel como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente. El análisis de la superficie del electrodo se realizó por microscopía electrónica de barrido, después de someter a los electrodos a intensos ciclos de carga y descarga.

5.2.2 Resultados y discusión

La Figura 5.10 compara las curvas de voltamperometría cíclica de electrodos con áreas geométricas de 1 cm^2 . Se muestran los primeros 25 ciclos en KBr 1M y se puede apreciar que la incorporación de MWCNT mejora la capacitancia y la estabilidad cíclica de la matriz. La respuesta de 1G-C [Fig. 5.10(a)] es muy estable, en contraste al comportamiento de la matriz CXN [Fig. 5.10(c)] cuya corriente específica gradualmente se deteriora. La curva I-E de 13G-C [Fig. 5.10(b)] muestra un comportamiento intermedio entre la matriz CXN y el electrodo 1G-C. La disminución de la corriente específica durante el ciclado está correlacionada con el colapso de la red porosa (propiedades mecánicas pobres). Curiosamente, la mayor corriente específica se observa en 1G-C y no en 13G-C como se esperaba [Fig. 5.10(d)], sugiriendo el taponamiento o destrucción de poros. Las capacitancias específicas calculadas después de 25 ciclos son: C_{1G-C} (65 F/g) > C_{13G-C} (45 F/g) > C_{CXN} (30 F/g).

Los primeros ciclos de los experimentos galvanostáticos de carga/descarga en KBr 1M se muestran en la Figura 5.11. Independientemente de que las capacitancias entre los compositos son comparables (50% incremento), la caída iR (caída de potencial debido a la resistencia interna del composito) es muy diferente: $iR_{1G-C} < iR_{CXN} < iR_{13G-C}$. R refleja cambios en la concentración de iones debido a la dificultad de penetrar los poros (resistencia de la solución), así como la resistencia eléctrica del electrodo. Se determinó tomando en cuenta el pulso negativo de corriente en los ciclos galvanostáticos y sigue el orden: $R_{1G-C} = 330 \Omega < R_{CXN} = 360 \Omega < R_{13G-C} = 700 \Omega$.

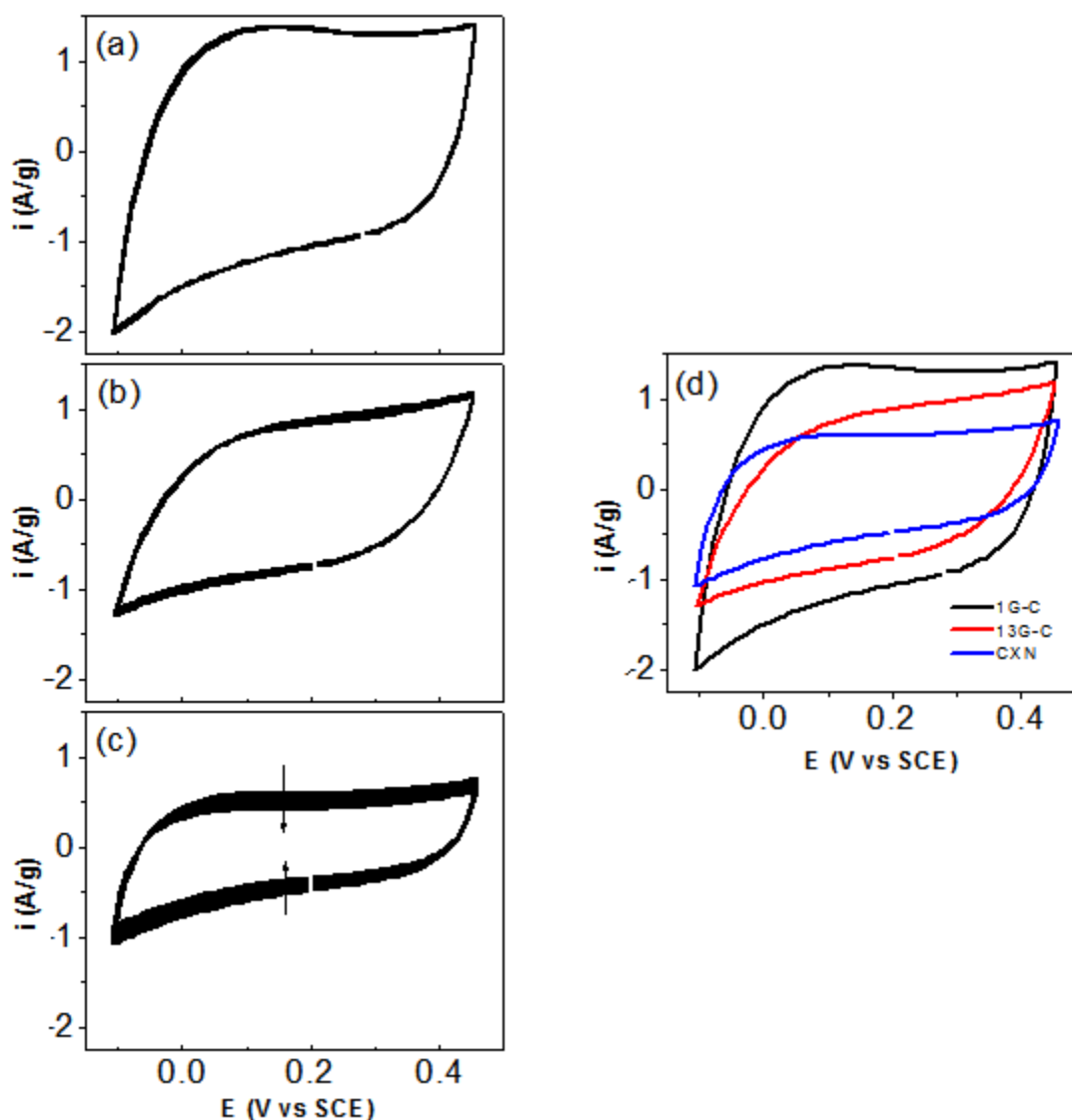


Fig. 5.10. Voltamperogramas de los primeros 25 ciclos en KBr 1M a 20 mV/s: (a) 1G-C, (b) 13G-C, (c) CXN. La comparación de los 3 electrodos en el ciclo 25 se presenta en (d).

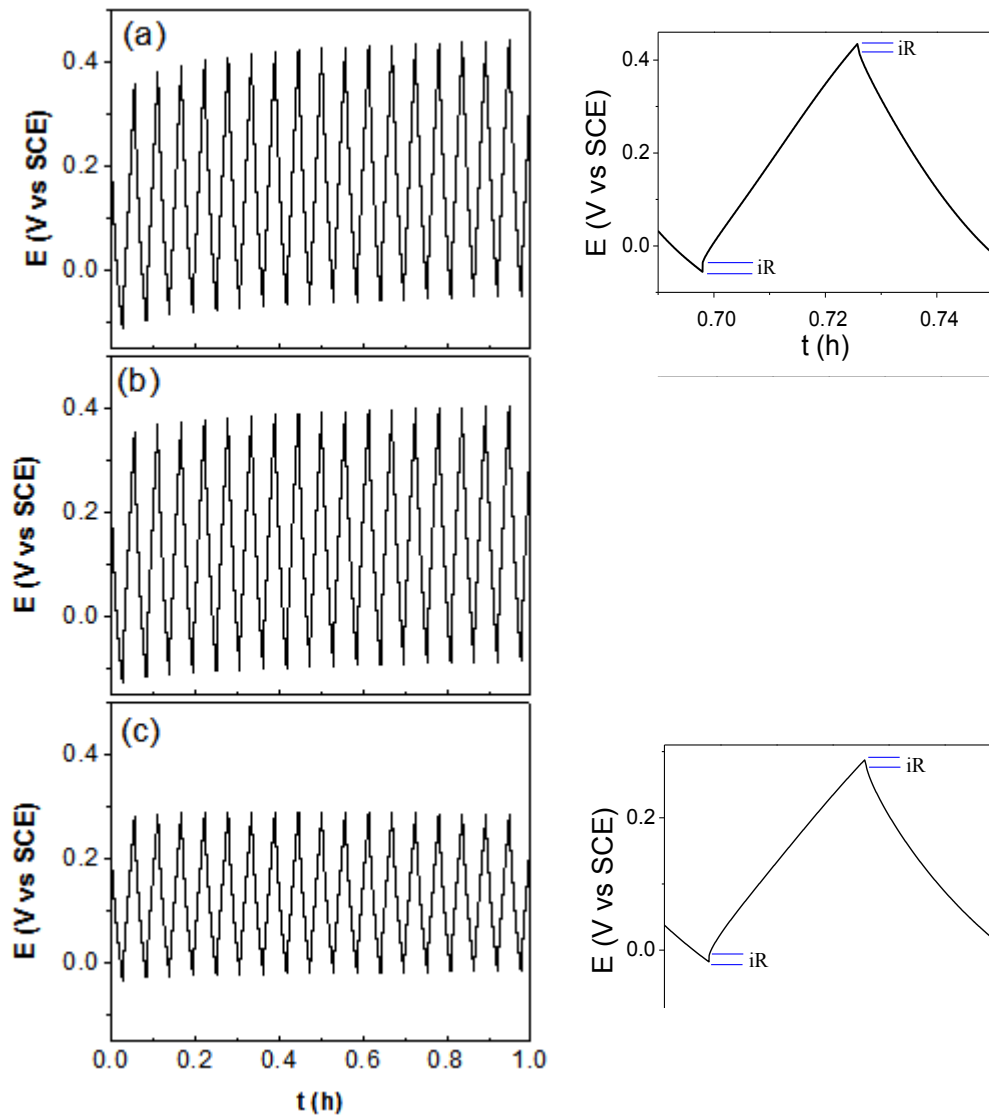


Fig. 5.11. Ciclos galvanostáticos de carga/descarga en KBr 1M: (a) 1G-C, (b) 13G-C, (c) CXN.

Para estudiar con más detalle la diferencia entre los electrodos, la Figura 5.12 compara las curvas de aproximación obtenidas por AC-SECM. En estos experimentos a altas frecuencias, la mayor contribución a la impedancia es la resistencia de la solución entre el microelectrodo y la muestra (R_s), que a su vez es una función de la distancia de la punta a la muestra, de la naturaleza de la solución y de la muestra. Cuando la punta del microelectrodo se aproxima a un aislante, R_s se incrementa, pero si se aproxima a una superficie conductora, R_s disminuye, esto aplica si la muestra conductora se emplea como

contraelectrodo o se deja a circuito abierto. La curva de acercamiento a electrodos 1G-C aparece como el acercamiento a una superficie conductora, mientras que en 13G-C aparece como el acercamiento a una superficie aislante y muestra gran similitud con la curva de la matriz CXN, la cual presenta el mayor incremento en impedancia. Las medidas de impedancia sugieren una pobre penetración de MWCNT en la matriz porosa a gravedad terrestre y una mejor penetración a 13 g, como se ilustra en los insertos de las figuras.

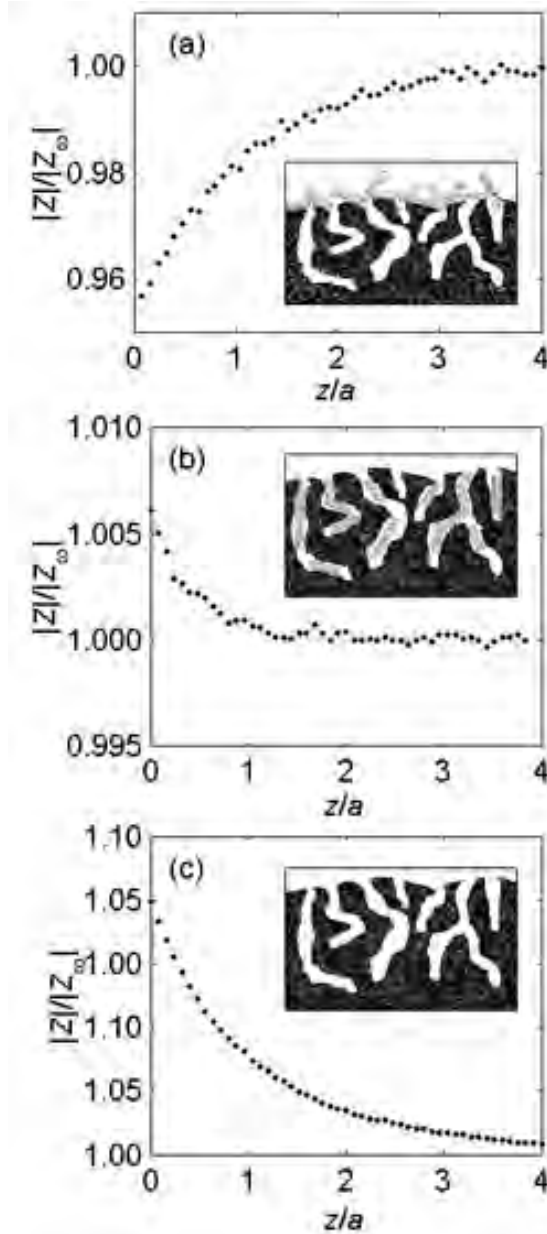


Fig. 5.12. Curvas de acercamiento de electrodos CNT/CXN impregnados con MWCNT: (a) 1G-C, (b) 13G-C, (c) CXN. Datos obtenidos a potencial de circuito abierto en KBr 1M.

El barrido de AC-SECM a una altura constante en dos dimensiones (2D), evidencia las propiedades locales de la muestra. La Figura 5.13 compara la topografía o mapa electroquímico de los compositos impregnados y de la matriz. Nótese que el electrodo 1G-C tiene la menor impedancia promedio (Tabla 5.2). Las diferencias entre CXN y 13G-C son mínimas, pero pueden reflejar la mayor iR del electrodo centrifugado.

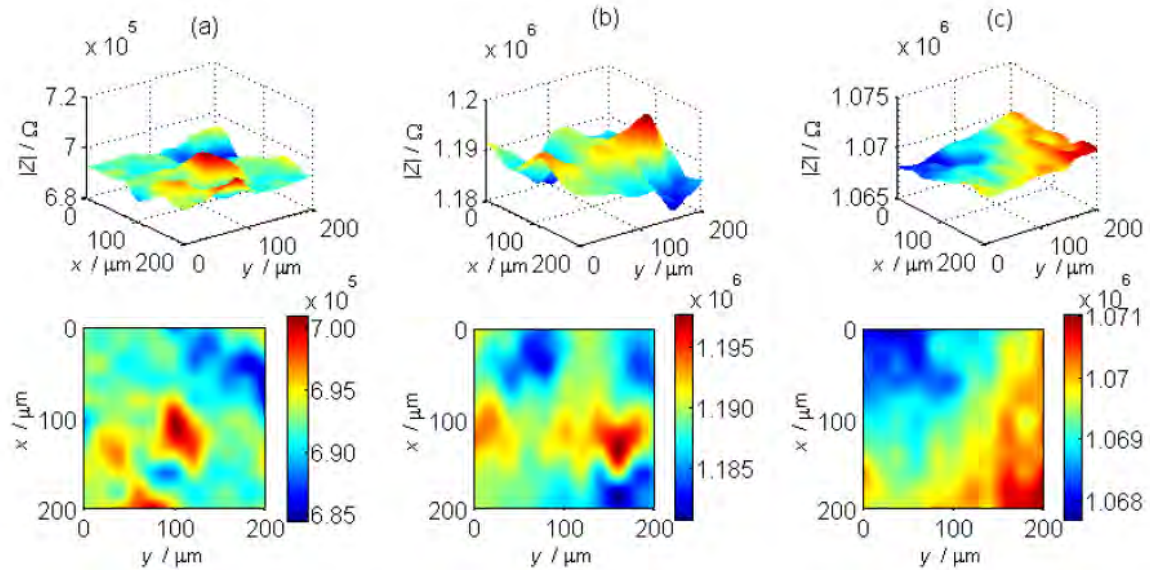


Fig. 5.13. Imágenes A-SECM de los electrodos tomados a potencial de circuito abierto en KBr 1M empleando un electrodo de 25 μm : (a) 1G-C, (b) 13G-C y (c) CXN.

Tabla 5.2. Valores promedio de impedancia espacial de las muestras obtenidas por AC-SEMC.

Electrodo	Promedio de impedancia espacial
	Ω
1 G-C	$\sim 7 \times 10^{-5}$
CXN	$\sim 11 \times 10^{-5}$
13 G-C	$\sim 12 \times 10^{-5}$

Para verificar las diferencias observadas, las mediciones AC-SECM se tomaron bajo polarización positiva y negativa (en las Figs. 5.12 y 5.13 las muestras no están polarizadas, se mantiene a potencial de circuito abierto). A polarización positiva, no hay cambios

significativos en las imágenes 2D de los electrodos 1G-C, pero hay una disminución clara en la impedancia de 13G-C que alcanza valores de $\sim 7.2 \times 10^5 \Omega$. Bajo polarización negativa, la Figura 5.14 muestra un incremento en la impedancia de ambos compositos, pero éste es más significativo en la muestra centrifugada (1G-C/ $9 \times 10^5 \Omega$, 13G-C/ $22 \times 10^5 \Omega$). Esto puede correlacionarse con una mayor tendencia a adsorber iones K^+ bajo polarización negativa y/o a la disminución en la conductividad electrónica debido a la acumulación de electrones en la interfase xerogel de carbono/MWCNT. La acumulación provoca la recombinación de portadores de carga positivos propios de los MWCNT oxidados. La diferente sensibilidad de los electrodos a los cambios de polarización sugiere una penetración significativa de MWCNT en la matriz CXN bajo condiciones de supergravedad.

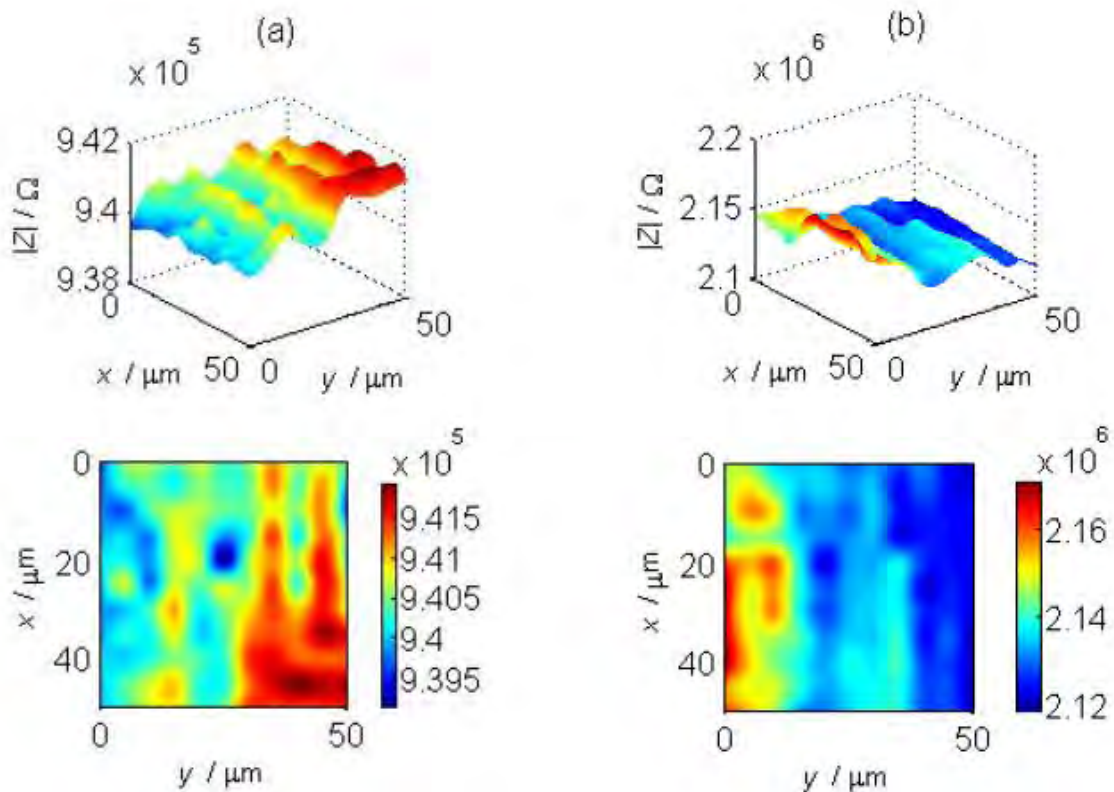


Fig. 5.14. Imágenes A-SECM en 2D de (a) 1G-C y (b) 13G-C, bajo polarización negativa en KBr 1M.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido después de la voltamperometría cíclica y de las pruebas de carga/descarga se muestran en la Figura 5.15. Aunque estos electrodos fueron empleados repetidamente, existe una buena concordancia entre las imágenes y la microestructura inferida de las curvas de acercamiento de los estudios de AC-SECM. Las imágenes SEM de electrodos recién preparados son muy parecidas a las presentadas, lo que demuestra tanto la tenacidad de la microestructura como la efectividad de AC-SECM para sensar las diferencias eléctricas y microestructurales ocasionadas por la impregnación de MWCNT bajo diferentes condiciones de gravedad.

En la Figura 5.15(a) se observa que la mayoría de los MWCNT están afuera de la matriz CXN cuando la impregnación se realiza a gravedad terrestre, mientras que los impregnados a 13 g [Figura 5.15(b)] muestran una textura superficial característica de la matriz CXN [Fig. 5.15(c)] con los MWCNT aparecen embebidos dentro del xerogel formando parches de material aglomerado. Se podría decir que de acuerdo a la Fig. 5.15(b), el área superficial disponible de los MWCNT se ve comprometida por el efecto de apantallamiento de la matriz y por el estado de aglomeración de los nanotubos, por lo que teniendo en cuenta las diferencias microestructurales y de adsorción entre los nanotubos de carbono y los xerogeles, se explica la menor capacitancia.

Para correlacionar la distribución de MWCNT con el desempeño de los electrodos se propone el mecanismo de Figura 5.16. El electrodo 1G-C conserva los mesoporos del MWCNT y los microporos de la matriz CXN accesibles a la penetración de iones, reportando la mayor capacitancia específica. El electrodo 13G-C mejora la distribución de los MWCNT a lo largo del volumen del electrodo, pero su estado de aglomeración no reporta una mayor superficie activa y de hecho compromete el espacio en microporos, dando como resultado una menor capacitancia. Así mismo, bajo polarización negativa los electrones se acumulan principalmente en la interfase CXN/MWCNT, cancelando los portadores de carga positivos de MWCNT, originando la disminución de la conductividad electrónica y provocando la mayor caída iR . La menor área de interacción en el electrodo estratificado 1G-C protege a los MWCNT de la pérdida de portadores de carga (desdopaje) observado en 13G-C a polarizaciones negativas.

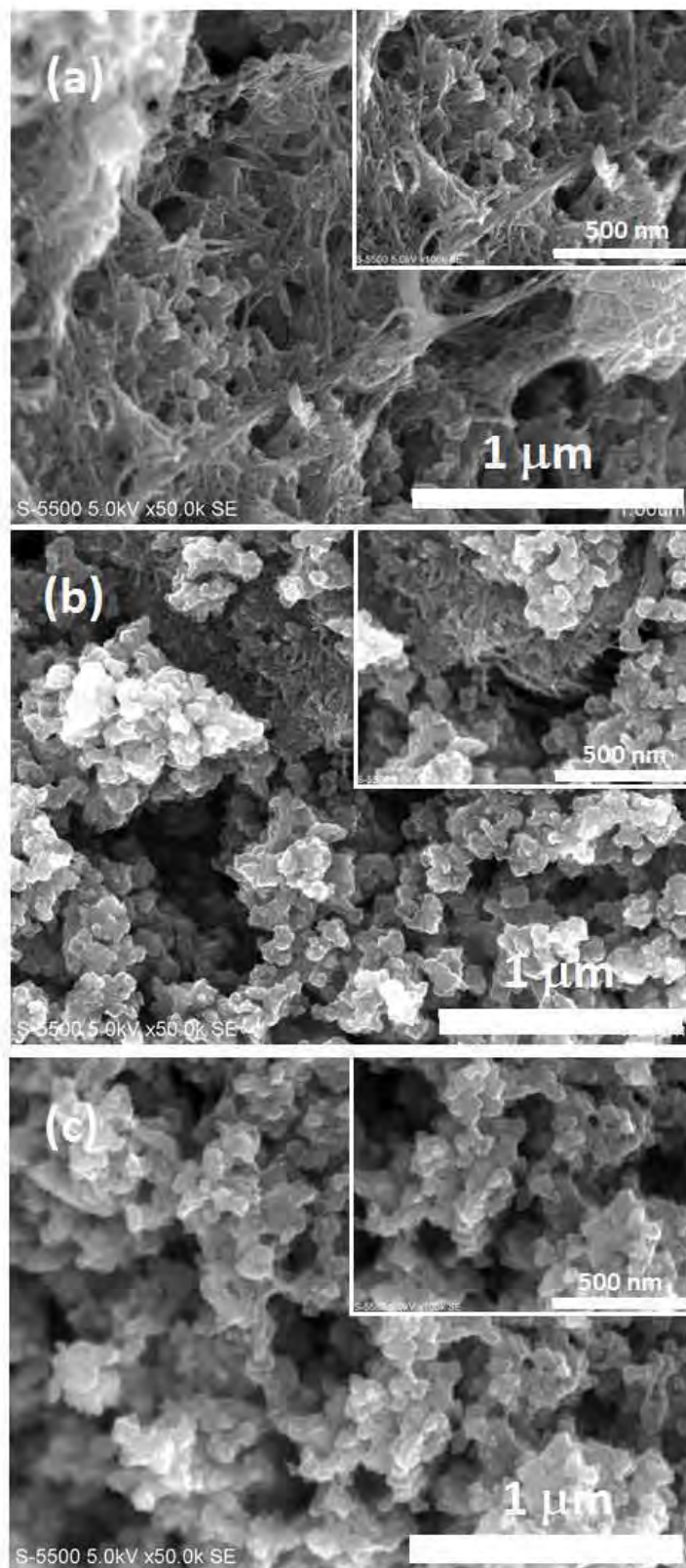


Fig. 5.15. Imágenes SEM de los electrodos sujetos a intensas pruebas voltamperométricas y galvanostáticas: (a) 1G-C, (b) 13G-C y (c) CXN en KBr 1M.

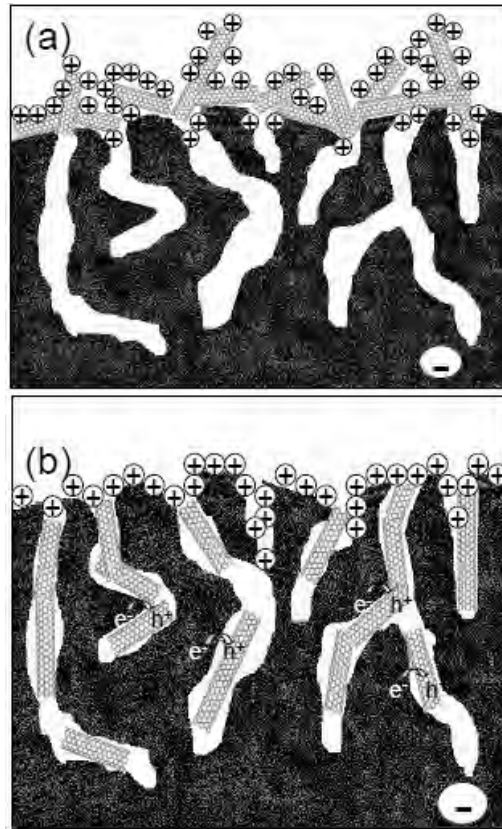


Fig. 5.16. Mecanismo propuesto que correlaciona el método de preparación-distribución dependiente de los MWCNT con la adsorción de iones (capacitancia) y la conductividad del electrodo bajo polarización negativa: (a) 1G-C y (b) 13G-C.

De los resultados presentados, se puede concluir que la adición de MWCNT aumenta la capacitancia y las propiedades mecánicas de la matriz orgánica de Xerogel-Nafión. La mayor capacitancia específica se observó en electrodos impregnados de 1g. La impregnación a 13g ayuda a distribuir la tinta de nanotubos de carbono en el interior de la matriz CXN, incrementando su conductividad electrónica, pero al parecer no es suficiente para separar los nanotubos de carbono aglomerados, por lo que no se observa un aumento en el área superficial activa y por ende en la capacitancia. El contraste en el efecto que tiene la gravedad modificada en compositos CNT/CXN (matriz microporosa) y CNT/TiO₂ (matriz mesoporosa), es evidente. En estos últimos, el secado de las muestras a 13g ayuda a la distribución de las nanopartículas de carbono (mayor capacitancia) y a la reducción de la impedancia en las interfaces de contacto (mayor conductividad). Al parecer, la preparación de compositos de CNT/CXN requiere tanto de la optimización de la porosidad

de los xerogeles de carbono como de las tintas de MWCNT, para evitar el taponamiento de poros y la pérdida en el área superficial activa.

5.3 Comparación de matrices de TiO₂ y Xerogel-Nafion

Para evaluar el impacto de las matrices de TiO₂ y xerogel de carbono impregnadas con CNTs se compara la capacitancia específica obtenida por impedancia y voltamperometría cíclica respectivamente, tanto a 1g y 13G. Normaliza por el contenido de CNT.

El elemento Q_{LI} (altas frecuencias) refleja el comportamiento de la capacitancia de la doble capa conectado en paralelo a la resistencia de transferencia de carga y dado que los materiales presentan un semicírculo en el diagrama de Nyquist, el elemento de fase constante Q_{LI} se puede convertir a valores de capacitancia utilizando la siguiente relación:

$$C_d = \frac{Q(\omega_{max})^{n-1}}{m} \quad (5.1)$$

Donde Q es el elemento de fase constante en ($\Omega^{-1}s^n$), ω_{max} es la frecuencia en la cual la impedancia imaginaria alcanza el máximo en el semicírculo en (s^{-1}) y m es la masa de CNT en (g) y C_d es la capacitancia específica en (F/g).

Como se muestra en la Tabla 5.3 la mayor capacitancia por unidad de masa de CNT se logra con la matriz de xerogel de carbono, siendo la matriz 1G-C la que obtuvo la mejor capacitancia específica.

Tabla 5.3. Capacitancia específica por unidad de masa de CNT de las matrices TiO₂ y xerogel de carbono.

Electrolito	Electrodo	m_{MWCNT} g	Capacitancia F/g
1M KBr	1G-C	4×10^{-5}	270
	13G-C	4×10^{-5}	188
1M K ₂ SO ₄	TiO ₂ -MWCNT/g	2×10^{-4}	0.01
	TiO ₂ -MWCNT/13g	2×10^{-4}	0.22

CAPÍTULO 6. Electrodo Composito obtenido por Mezclado

Los electrodos basados en aerogeles y xerogeles de carbono han sido muy estudiados en la literatura para propósitos de almacenamiento de carga. El método de fabricación más utilizado implica la pulverización del xerogel y su mezclado con aglomerantes para darle manejabilidad a los polvos y lograr la fabricación de electrodos-películas. Trabajos más recientes reportan la obtención de xerogeles sobre colectores porosos (tela de carbón), o en forma de monolitos o pastillas. Las ventajas de los métodos de fabricación recientes son la ausencia de aglomerantes que pudieran limitar la conductividad eléctrica del electrodo poroso y el mejor transporte eléctrico del esqueleto de nanocarbono (la covalencia entre las partículas garantiza la percolación). En este trabajo doctoral se obtuvieron monolitos de xerogel de carbono de gran dureza, pero se presentó la problemática de que se perdía mucho material al ser rebanados en forma de discos con la sierra de diamante. Se decidió entonces proceder a su pulverización y hacer un estudio sistemático del mejor aglomerante. Como hipótesis de este capítulo se propone que el empleo de un aglomerante hidrofílico (nafion) y la incorporación de MWCNT mejoraría la capacitancia y conductividad del composito. El capítulo reporta los resultados con tres aglomerantes: resina epóxica, teflón y nafion. Los electrodos se obtuvieron por el método de mezclado y la caracterización se hizo en los medios HClO_4 1M y NaCl 2M. De los resultados obtenidos se seleccionó el mejor composito para proceder a la incorporación de MWCNT funcionalizados.

6.1 Xerogel de Carbono/Aglomerante

6.1.1 Caracterización estructural y química de nanocarbones

La Figura 6.1 compara los patrones XRD de los nanotubos de carbono funcionalizados y del xerogel de carbono activado térmicamente. Muestra la presencia de picos a $2\theta = 25^\circ$ y 45° . Estos dos picos son anchos en el xerogel de carbono, sugiriendo tamaño de partículas pequeños. En el patrón de MWCNT el pico a $2\theta = 25^\circ$ es más angosto, indicativo de un

mayor ordenamiento de los planos grafitizados. Los picos en los espectros se ajustaron con picos Lorentzianos para tener una estimación aceptable de tamaño de cristal, que corresponde al espacio entre las capas d_{002} . Para el xerogel se obtuvo un tamaño de cristal de 0.4 nm, lo que indica la abundancia de carbono amorfo o carbono turbostrático. En los MWCNT el tamaño de cristal fue 1.8 nm (~6 capas de grafeno), que está en el intervalo dado por el fabricante, pero indica un diámetro interno grande o una amplia distribución de diámetros de poro externos/internos en los nanotubos funcionalizados.

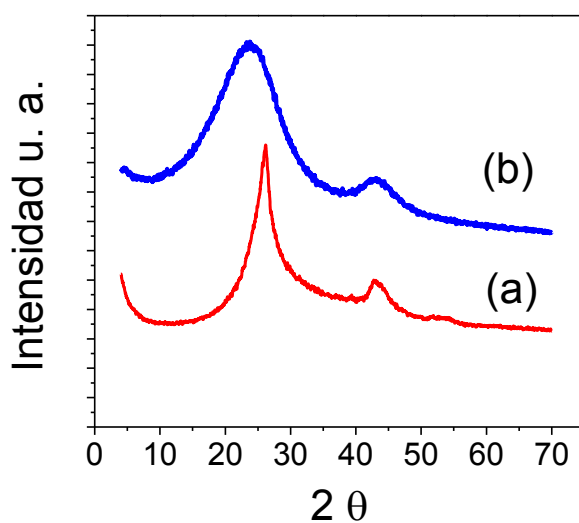


Fig. 6.1. Espectros de XRD de los nanocarbons: (a) MWCNT, (b) xerogel de carbono.

La modificación de la superficie del carbono por el tratamiento térmico en aire o por el tratamiento con ácidos se monitoreó por FTIR. Los espectros se muestran en la Figura 6.2. La banda ancha en el rango de $3,000-3,700\text{ cm}^{-1}$ y el pico de absorción a $1,083\text{ cm}^{-1}$ se pueden asignar a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H de los grupos hidroxilos y del C-O, respectivamente. Ya que en el rango de $3,000$ a $3,500\text{ cm}^{-1}$ y de $3,600$ a $3,650\text{ cm}^{-1}$ el O-H corresponde al de grupos carboxilos, y entre $3,580$ a $3,620\text{ cm}^{-1}$ al O-H del agua, el espectro indicaría que los grupos hidroxilos se encuentran unidos de manera covalente a la superficie del carbono. Se observa también un pico a $1,646-1,580\text{ cm}^{-1}$, que corresponde al modo de estiramiento del enlace grafitico C=C, activo en el infrarrojo debido a la extensiva funcionalización de la pared de los nanotubos. La absorción a $2,930\text{ cm}^{-1}$ corresponde al modo de estiramiento del enlace -C-H de un hidrógeno unido a un

$\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$
 carbono unido a un doble enlace $=\text{C}$, mientras que la absorción a $1,714 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al modo de estiramiento del doble enlace del grupo carbonilo $-\text{C}=\text{O}$. En los MWCNT el pico en 1150 corresponde a la vibración del grupo sulfato $-\text{SO}_4^{2-}$, los picos entre $1,400$ y $1,500 \text{ cm}^{-1}$ se deben también a los enlaces de los grupos nitrato y sulfato; todos ellos remanentes de la funcionalización con ácidos. Se puede observar también que la intensidad de los picos asignados a los grupos hidroxilos y carbonilos ($3,200\text{-}3,600 \text{ cm}^{-1}$), y por ende a la presencia de carboxilatos, es parecida en los nanotubos de carbono multipared comerciales (c) y en el xerogel de carbono (b).

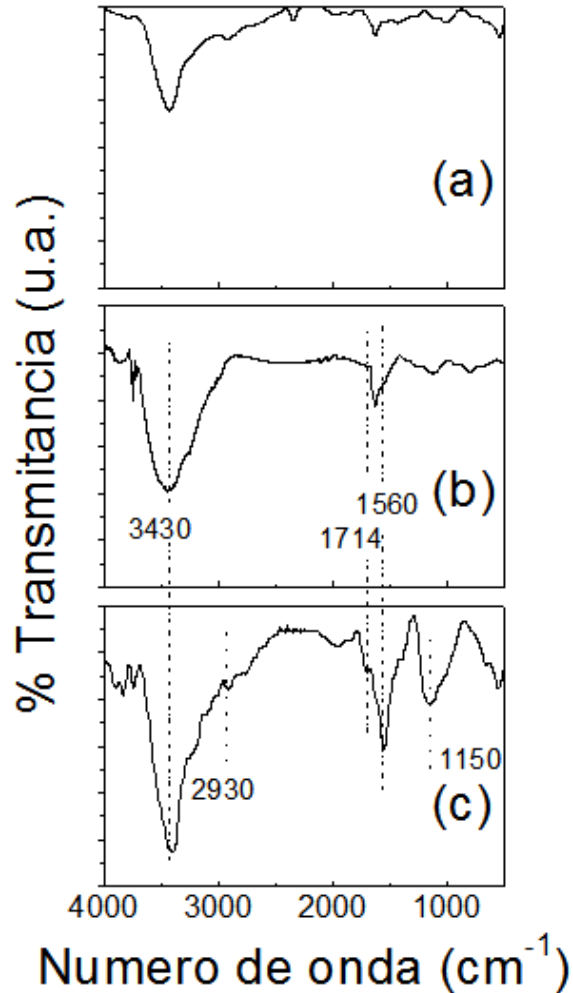


Fig. 6.2. Espectros IR de los nanomateriales (a) KBr, (b) Xerogel de carbono y (c) MWCNT.

6.1.2 Análisis termogravimétrico de nanocarbones

En estos análisis, todas las muestras se calentaron hasta 900 °C a una velocidad de 15 °C/min, en flujo de N_{2(g)} (40 mL/min). Las muestras se purgaron aproximadamente 1 h en presencia del mismo gas. El peso de la muestra utilizado estuvo entre 10-20 mg. La Figura 6.3 presenta la variación porcentual de la masa y la derivada de la masa con respecto a la temperatura del xerogel de carbono sin activar (■) y del xerogel de carbono activado térmicamente a 450 °C / 2h (□). En el xerogel de carbono sin activar se observa la pérdida de agua y acetona entre 50 - 260 °C; entre 250 - 600 °C, se observa otra pequeña pérdida debida probablemente a grupos funcionales y gases ocluidos; la pérdida total fue del 3% en el rango de temperatura estudiado. Para el xerogel activado térmicamente (450 °C/2h) la pérdida atribuida al agua fue del 1%, mientras que la pérdida debida a los grupos funcionales y gases ocluidos fue de 9%.

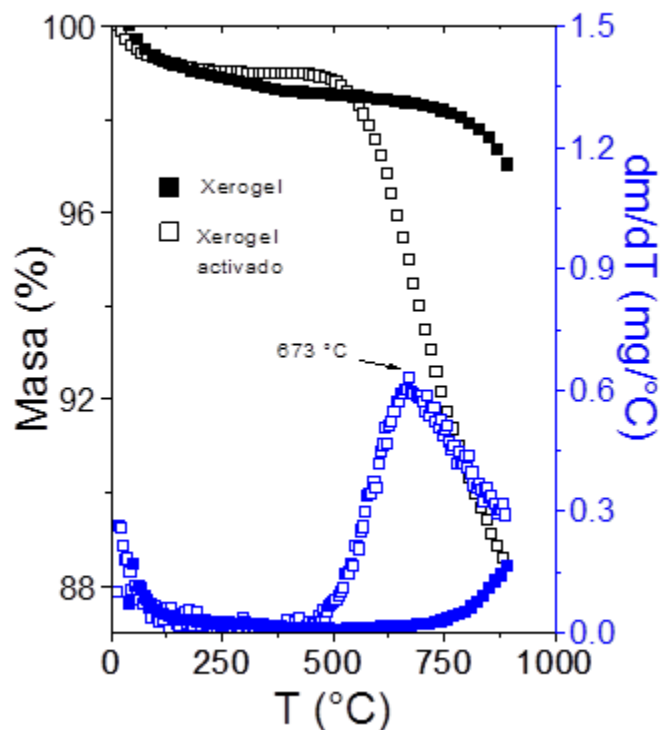


Fig. 6.3. Análisis termogravimétrico del xerogel de carbono sin activación térmica (■) y del xerogel de carbono activado térmicamente (□).

La Figura 6.4 presenta la variación porcentual de la masa y la derivada de la masa con respecto a la temperatura del nanotubo de carbono comercial MWCNT sin funcionalizar y (■) funcionalizado (□). De manera similar a los xerogeles, las muestras de nanotubos presentan mayor pérdida de masa después de la funcionalización con ácidos fuertes. En los nanotubos sin funcionalizar la mayor pérdida ocurre a 418 °C y la pérdida total en el intervalo considerado es del 3%. En los nanotubos funcionalizados se observa una mayor definición de los diferentes eventos de pérdida de masa: i) 80 – 120 °C pérdida de agua; ii) 220 – 260 °C, degradación de grupos ácidos, ruptura del enlace $-\text{COOH}$; iii) 700 – 850 °C degradación de las paredes de grafeno. La pérdida total en los nanotubos de carbono funcionalizados corresponde a 8%, similar a la observada en los xerogeles funcionalizados térmicamente. La mayor diferencia entre los nanocarbonos funcionalizados es la presencia de los picos a 102 y 243 °C en MWCNT tratados con ácidos, que no se aprecian en los xerogeles tratados térmicamente.

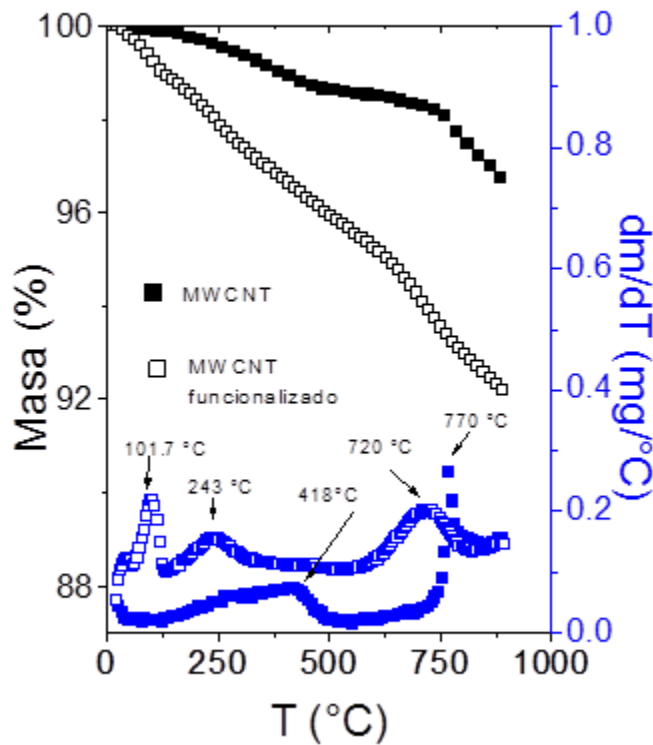


Fig. 6.4. Termogravimetría del MWCNT sin funcionalizar (■) y del MWCNT funcionalizado (□).

6.1.3 Análisis superficial de nanocarbones y compositos

En el estudio de área activa y tamaño de poro, la desgasificación de las muestras es muy importante por lo que se debe optimizar el tiempo y temperatura de desgasificación, con el fin de evitar que una alta temperatura o tiempo provoque un daño irreversible a la muestra, que puede resultar en la disminución del área específica debido al proceso de sinterización, o al incremento del área específica debido a la descomposición térmica de la muestra. El tiempo de desgasificación para los MWNT está estandarizado, no así para el xerogel de carbono, por lo que se realizaron diferentes pruebas. En la Tabla 6.1 se muestran la temperatura y tiempo de desgasificación de los nanocarbones.

Tabla 6.1. Condiciones de desgasificación de las muestras.

Nanocarbono	T °C	t h
Xerogel de carbono (activado térmicamente)	200	2
MWCNT (funcionalizados)	200	16

La isoterma de adsorción-desorción del xerogel de carbono activado térmicamente se muestra en la Figura 6.5. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC (ver Anexo A) la isoterma de adsorción es del Tipo IV, donde las interacciones adsorbato-adsorbato juegan un papel importante. Presenta una histéresis del Tipo H4 pues no se observa una adsorción límite a P/Po alta, lo que sugiere la presencia de agregados de partículas en forma de placas, que da lugar a poros en forma de rendijas. La histéresis a baja presión relativa ($0 < P/P_o < 0.4$) es debida a los microporos, mientras que a presiones intermedias, es indicativa de la presencia de mesoporos. Dado que la presencia de micro y mesoporos compromete el método BET (constante C_{BET} negativa) y el método BJH (aplica sólo para mesoporos) para la determinación del tamaño de poro, se empleó el método DFT para obtener la distribución de tamaño de poro. Se empleó también el método t de Boer (para determinar el volumen y área específica de microporos en presencia de mesoporos. El área

específica, el volumen de poro y el tamaño más probable de poro se muestran en la Tabla 6.2.

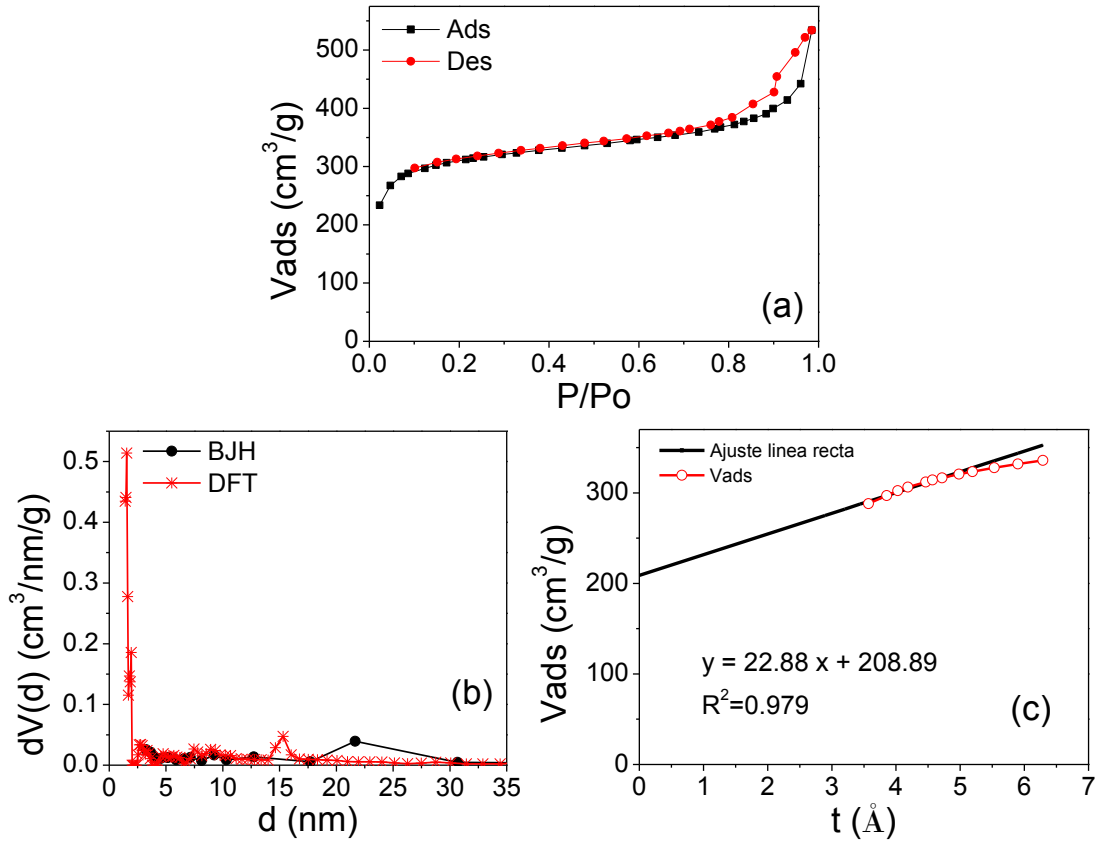


Fig. 6.5. Análisis superficial del xerogel de carbono activado térmicamente: (a) isoterma de adsorción/desorción; (b) tamaño de poro (BJH y DFT); (c) determinación del volumen de microporo por t de Boer.

La isoterma de adsorción-desorción del nanotubo comercial funcionalizado se muestra en la Figura 6.6. Es también del Tipo IV con histéresis del Tipo H3, ya que no presenta una adsorción límite a P/P_0 alta. De manera similar al xerogel de carbono, se asumen partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendijas. El área específica, el volumen de poro y el tamaño de diámetro de poro se muestran en la Tabla 6.2.

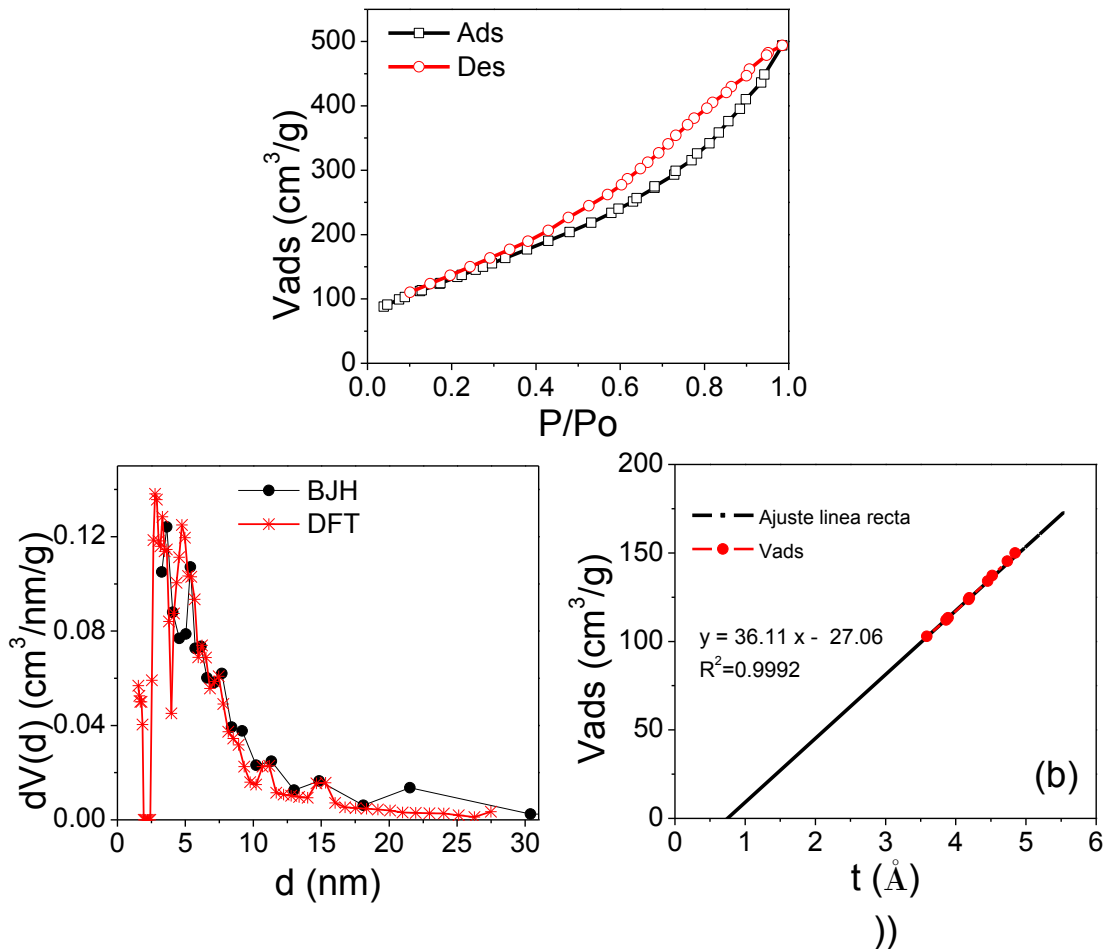


Fig. 6.6. Análisis superficial del MWCNT funcionalizado: (a) Isoterma de adsorción/desorción; (b) tamaño de poro (BJH y DFT); (c) determinación del volumen de microporo por t de Boer.

La Figura 6.7 muestra los resultados del análisis superficial del composito MWCNT:Xerogel (10:90). El análisis superficial se realizó con la masa total de carbono. Se puede observar que su isoterma de adsorción-desorción es muy parecida a la del xerogel de carbono dada su alta proporción en la mezcla. A pesar de que la clasificación IUPAC es la misma para los tres nanocarbones, Tipo IV con lazo de histéresis del Tipo H4, son claras las diferencias entre ellos. En la Figura 6.8 se comparan las tres isotermas descritas, en donde se puede observar que existe una fracción más alta de microporos en el xerogel de carbono y una mayor mesoporosidad en los nanotubos funcionalizados, mientras que el composito presenta un comportamiento intermedio aunque más cercano al xerogel de carbono. Esto se ve reflejado en los valores de la Tabla 6.2.

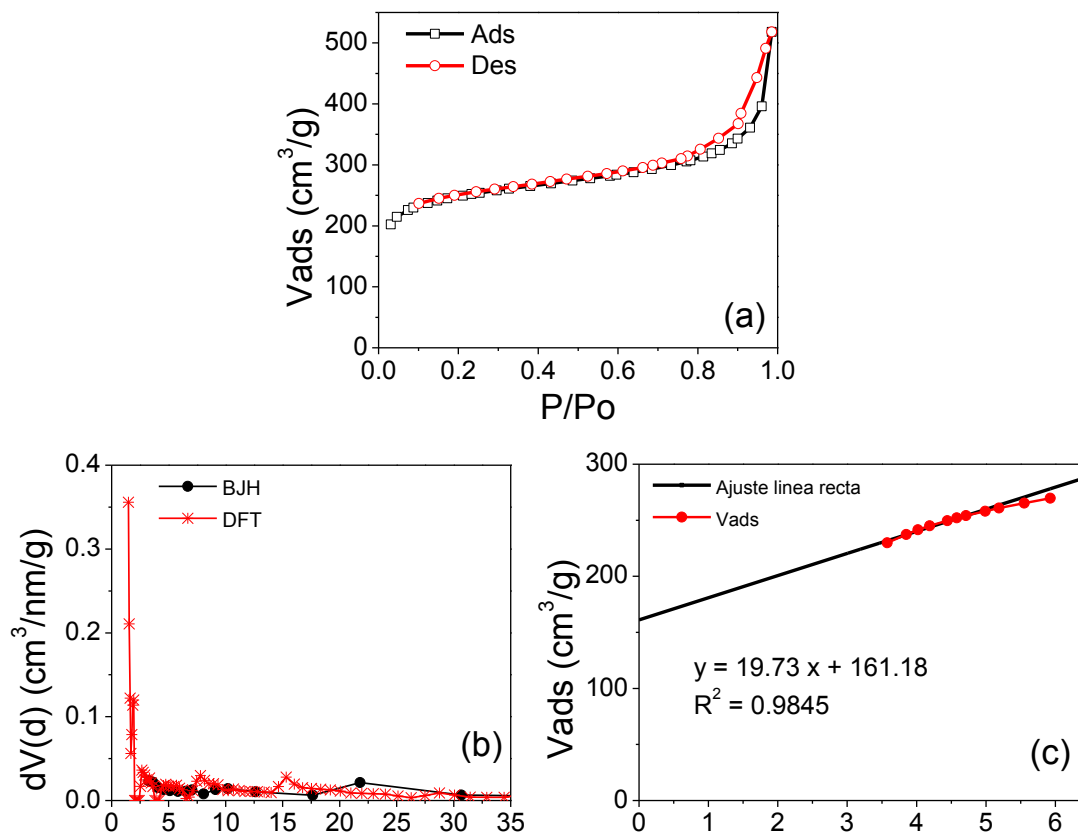


Fig. 6.7. Análisis superficial del compuesto MWCNT:Xerogel (10:90): (a) isoterma de adsorción/desorción; (b) tamaño de poro (BJH y DFT); (c) determinación del volumen de microporo por t de Boer.

Tabla 6.2. Características texturales de los nanocarbones.

Nanocarbon	S_{BET} m ² /g	S_{meso} m ² /g	S_{micro} m ² /g	C_{BET}	V_{poro} cm ³ /g	V_{meso} cm ³ /g	V_{micro} cm ³ /g	BJH nm	DFT nm
Xerogel de carbono (activado térmicamente)	985	354	631	-79	0.83	0.51	0.32	21.7	1.5
MWCNT (funcionalizados)	495	495	-----	51	0.76	0.76	---	3.6	2.8
MWCNT: Xerogel de carbono 10 : 90	792	305	487	-82	0.80	0.55	0.25	3.3	1.5

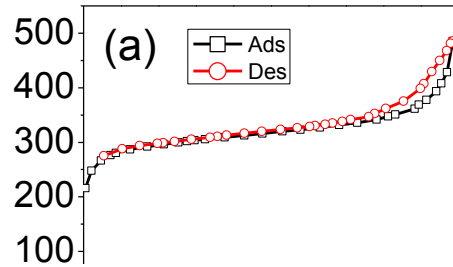


Fig. 6.8. Isotermas de adsorción-desorción (a) Xerogel de carbono activado térmicamente, (b) MWCNT funcionalizados y (c) MWCNT:Xerogel (10:90).

Del análisis de los resultados se podría concluir que en los nanotubos de carbono no hay microporos, mientras que en el xerogel de carbono el 64% del área BET corresponde a microporos y el 36% a mesoporos (con respecto al volumen de poro el 61.5% corresponde a mesoporos y el 38.5% a microporos). La incorporación del 10% en peso de MWCNT al xerogel de carbono mejora la relación $S_{\text{meso}}/S_{\text{micro}}$ y $V_{\text{meso}}/V_{\text{micro}}$, como se muestra en la Tabla 6.3, lo cual pudiera resultar benéfico en el desempeño de estos materiales en desalinización capacitiva (mayor penetración de los iones solvatados).

Tabla 6.3. Relación de área específica y volumen de poro meso y microporosa de los nanocarbones con xerogel.

Nanocarbon	$S_{\text{meso}}/S_{\text{micro}}$	% S_{meso}	% S_{micro}	$V_{\text{meso}}/V_{\text{micro}}$	% V_{meso}	% V_{micro}
Xerogel de carbono (activado termicamente)	0.56	36	64	1.60	62	39
MWCNT : Xerogel de carbono 10 : 90	0.63	39	62	2.20	69	31

También se realizaron pruebas de activación química de los xerogeles y funcionalización de los nanotubos de carbono con HNO_3 concentrado, pero se observó que el tratamiento químico (en comparación con el térmico) aumenta considerablemente el área específica microporosa del xerogel de carbono; en el caso de los nanotubos de carbono el tratamiento con ácidos fuertes origina la presencia de microporos, quizás por la apertura de las puntas y el acceso al canal central del nanotubo. La distribución de tamaño de poro de los electrodos tiene una influencia significativa en la capacidad de electroadsorción. Una cantidad grande de macroporos corresponde a bajas áreas superficiales específicas y a una baja capacidad de electroadsorción. Por otro lado, los microporos incrementan el efecto de traslape de la doble capa y reducen la capacidad de electroadsorción, además de que pueden presentar problemas de accesibilidad dado que los iones hidratados tienen un tamaño promedio de 2-3 nm. Esto motivó al descarte de la activación química de xerogeles o del tratamiento de nanotubos con HNO_3 (Tabla 6.4), ya que lo que se busca obtener es una mayor área mesoporosa con diámetros de poro superiores a los radios atómicos solvatados de los iones de Na^+ y Cl^- , que son significativamente más grandes a los radios atómicos sin solvatar, y fácilmente llenarían el volumen y el área específica microporosa (ver Tabla 6.5).

Tabla 6.4. Propiedades texturales de los nanomaterielas funcionalizados con HNO₃ concentrado.

Nanocarbon	S _{BET} m ² /g	S _{meso} m ² /g	S _{micro} m ² /g	C _{BET}	V _{poro} cm ³ /g	V _{meso} cm ³ /g	V _{micro} cm ³ /g	BJH nm	DFT nm
Xerogel de carbono (activado térmicamente)	985	354	631	-79	0.83	0.51	0.32	21.7	1.5
Xerogel de carbono (activado químicamente HNO₃ concentrado)	414	60	354	-46	0.23	0.05	0.18	3.6	1.4
MWCNT (funcionalizados)	495	495	-----	51	0.76	0.76	---	3.6	2.8
MWCNT (funcionalizados HNO₃ concentrado)	407	400	7	122	0.410	0.41	---	3.7	3.2

Tabla 6.5. Radio iónico y solvatado de los iones de Cl⁻ y Na⁺.

Ion	r _{iónico} Å	r _{solvatado} Å
Cl⁻	1.81	3.32
Na⁺	0.95	3.58

6.2 Elección del aglomerante para la fabricación de electrodos

Se evaluaron 3 electrodos (1 cm²) elaborados con xerogeles activados térmicamente en aire a 450 °C/1 h y se etiquetaran de la siguiente forma:

- e) Xerogel de carbono + resina epóxica: (CXR)
- f) Xerogel de carbono + teflón: (CXT)
- g) Xerogel de carbono + nafion: (CXN)

La respuesta capacitiva de los electrodos elaborados se evaluó mediante voltamperometría cíclica en el intervalo de -0.1 a 0.45 V vs SCE, a una velocidad de 20 mV/s en el medio HClO₄ 1M y en el intervalo de -0.15 a 0.35 V vs SCE en el medio NaCl 2M. Las respuestas voltamperométricas correspondientes a 25 ciclos de barrido se muestran en las

Figuras 6.9 y 6.10 para los medios de HClO_4 1M y NaCl 2M, respectivamente. En la Figura 6.9 se puede observar la excelente reproducibilidad de los ciclos de carga y descarga, particularmente en los electrodos con nafion y teflón, así como la ausencia de procesos redox que sugieran la degradación de los electrodos.

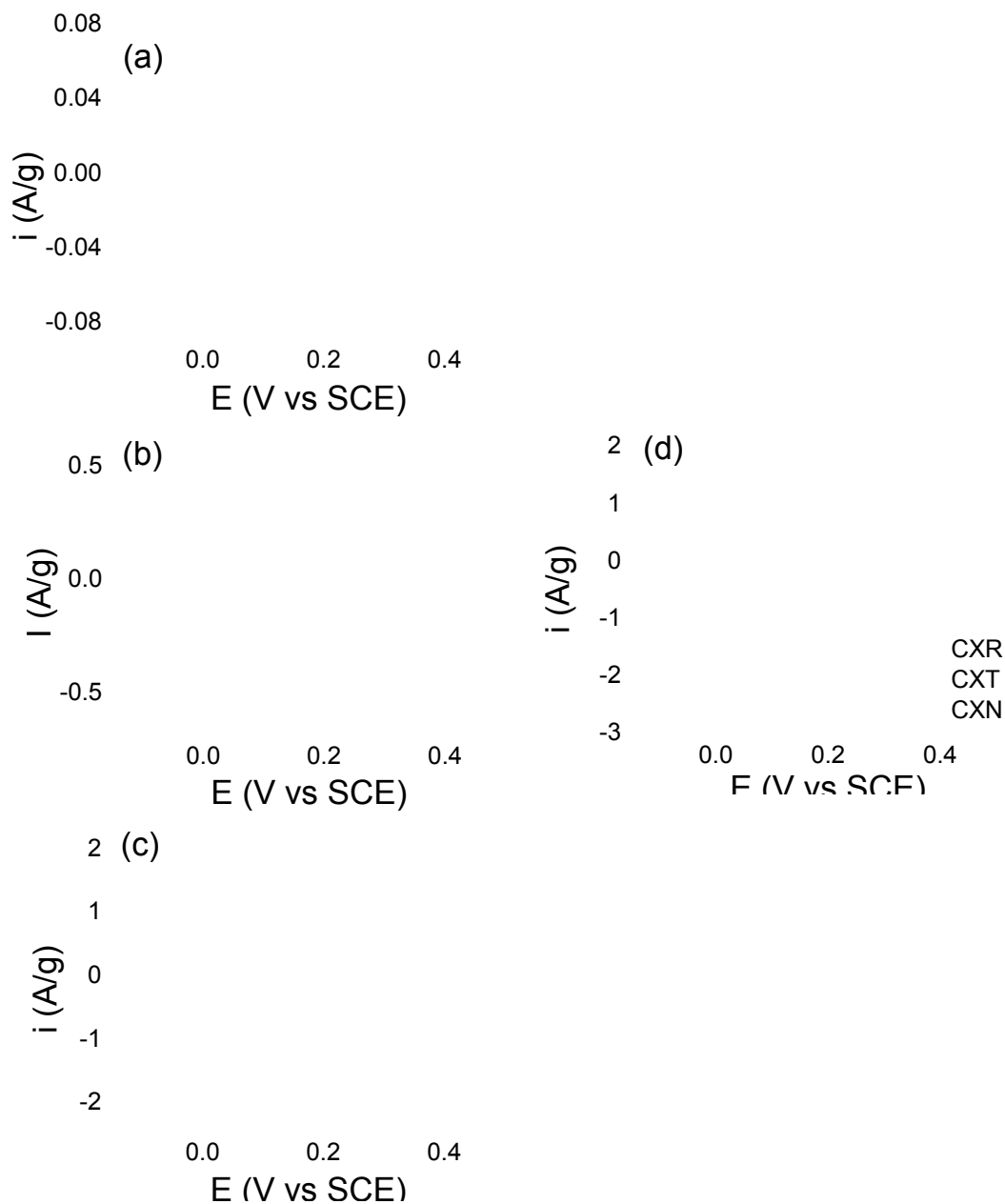


Figura 6.9. Comparación de las respuestas voltamperométricas (20 mV/s) correspondientes a 25 ciclos sucesivos, obtenidas en los electrodos: (a) CXR, (b) CXT, (c) CXN, en HClO_4 1M. Último ciclo de los nanomateriales (d). Voltamperogramas normalizados por masa del xerogel de carbono.

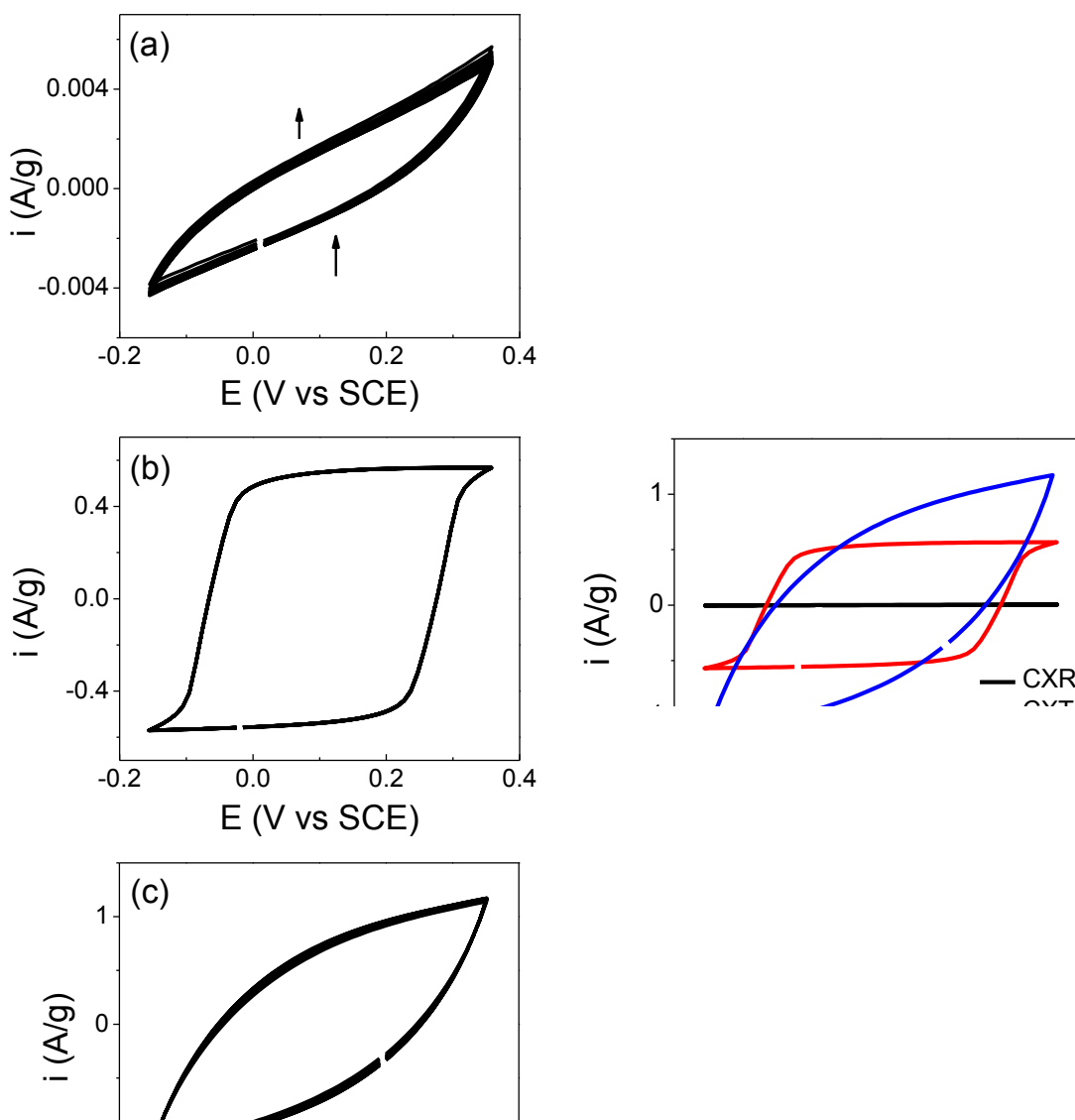


Figura 6.10. Comparación de las respuestas voltamperométricas (20 mV/s) correspondientes a 25 ciclos sucesivos: (a) CXR, (b) CXT y (c) CXN, en NaCl 2M. Último ciclo de los nanomateriales (d). Voltamperogramas normalizados por masa del xerogel de carbono.

Tendencias similares se observan con el electrolito NaCl 2M, aunque las corrientes capacitivas son menores y se observa una mayor distorsión de las curvas del composito con nafion. La comparación del último ciclo [ver Fig. 6.9 (d) y Fig. 6.10 (d)] de los

voltamperogramas normalizados por la masa del xerogel de carbono utilizado en la elaboración de los electrodos, indica que el almacenamiento de carga (o adsorción de iones) es mejor en la matriz de nafion y sigue el orden nafion > teflon >> resina epóxica tanto en soluciones de HClO_4 como en NaCl . La capacitancia obtenida mediante la Ecuación 4.3 (Capítulo 4) se presenta en las Tabla 6.6 y 6.7 para los medios HClO_4 y NaCl , respectivamente.

6.3 MWCNT/Xerogel de Carbono-Nafion

6.3.1 Voltamperometría y Cronopotenciometría de compositos

De los resultados obtenidos se seleccionó el nafion como el mejor aglomerante, ya que en estos electrodos la capacitancia es hasta 2 órdenes mayor. A la matriz [Xerogel + nafion] se le adicionaron los MWNT al 10% en peso y estos electrodos compositos se etiquetaron como CXMWN. En la Figura 6.11 se muestran los voltamperogramas correspondientes a 25 ciclos en los medios HClO_4 1M y NaCl 2M, donde se observa que la reproducibilidad no se ve afectada por la presencia del nanotubo.

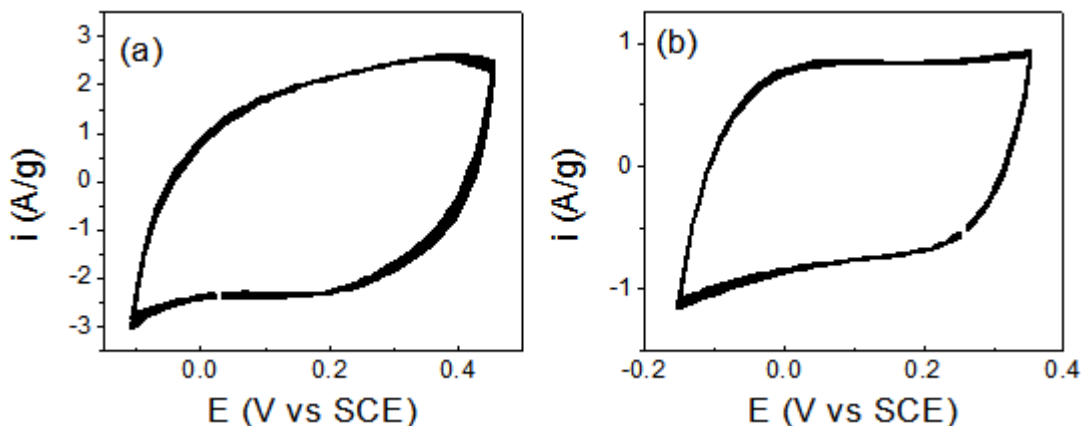


Figura 6.11. Respuesta voltamperométrica (20 mV/s) correspondiente a 25 ciclos sucesivos del electrodo CXMWN, en el medio HClO_4 1M (a) y NaCl 2M (b). Voltamperogramas normalizados por masa del xerogel de carbono.

La Figura 6.12 muestra el efecto de agregar 10% de MWCNT a los electrodos de nafion. Se observa un aumento en la capacitancia y éste es mayor en el medio NaCl, lo cual es un buen pronóstico para el uso en desalinización. En NaCl, se observa también que la adición de MWCNT parece corregir la distorsión de la curva, manifestándose como un capacitor con menor constante de tiempo, esto es, con menor resistencia en serie. Los valores de capacitancia en los dos medios se contrastan en las Tablas 6.6 y 6.7.

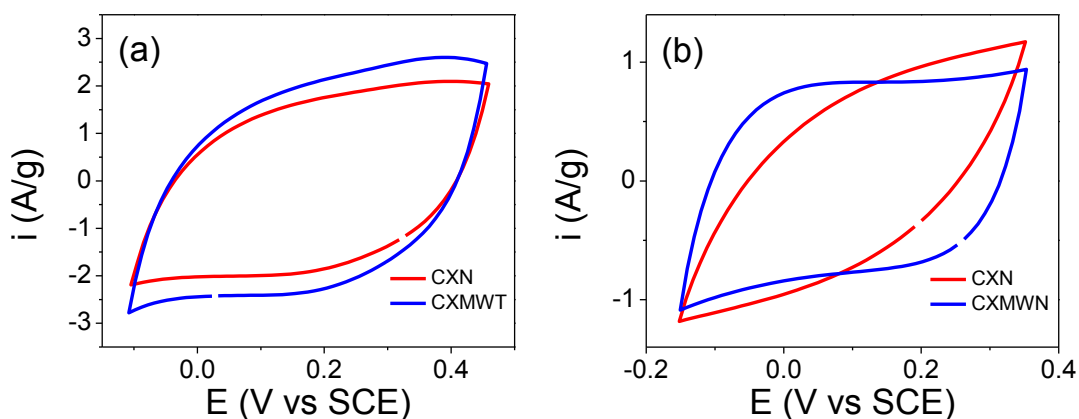


Figura 6.12. Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes al último ciclo en los electrodos CXT, CXN y CXMWN en el medio HClO_4 1M (a) y NaCl 2M (b). Voltamperogramas normalizados por masa del xerogel de carbono.

Tabla 6.6. Capacitancia normalizadas por masa del xerogel de carbono de los electrodos en el medio HClO_4 1M.

HClO_4 1M	C_{carga}	C_{descarga}
Electrodo	F/g	F/g
CXR	0.4	0.4
CXT	3	3
CXN	53	53
CXMWN	56	56

Tabla 6.7. Capacitancia normalizadas por masa del xerogel de carbono de los electrodos en el medio NaCl 2M.

NaCl 2M	C_{carga}	C_{descarga}
Electrodo	F/g	F/g
CXR	0.1	0.1
CXT	3	3
CXN	22	22
CXMWN	33	33

Mediante cronopotenciometría se determinó también el desempeño de carga/descarga (adsorción/desorción de iones) al demandar una corriente específica. Para ello se aplicó un pulso doble de corriente durante 100 s por 25 ciclos consecutivos en los 2 nanocarbones. La magnitud de la corriente se seleccionó considerando la respuesta voltamperométrica de los electrodos. Para los nanocarbones en el medio HClO₄ 1M la corriente demandada fue:

- CXN $\pm 5.67 \times 10^{-4}$ A
- CXMWN $\pm 5.00 \times 10^{-4}$ A

Por otro lado, para la evaluación de los electrodos en el medio NaCl 2M la corriente demandada fue:

- CXN $\pm 3.00 \times 10^{-4}$ A
- CXMWN $\pm 3.33 \times 10^{-4}$ A

En las Figuras 6.13 y 6.14 se muestran los cronopotenciogramas en los medios de HClO₄ y NaCl respectivamente, en donde es clara la disminución en la caída de potencial en los electrodos con nanotubos.

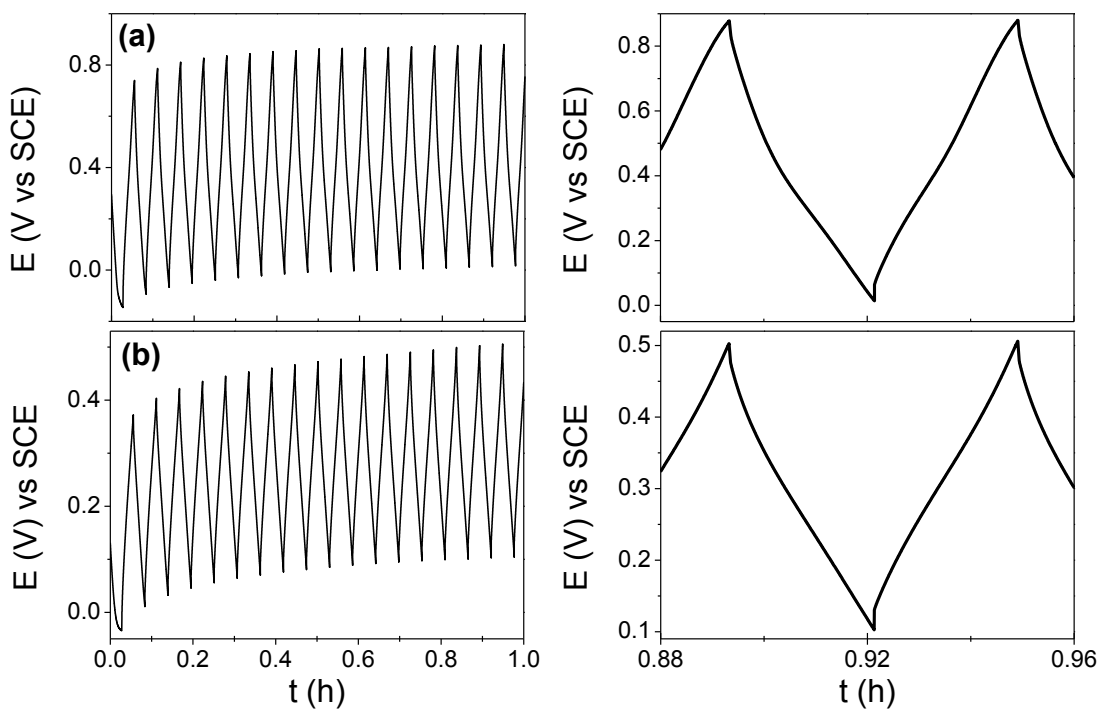


Figura 6.13. Respuesta potencial vs tiempo del electrodo: (a)CXN y (b) CXMWN en el medio HClO_4 1M corresponden a 50 ciclos de pulso doble de corriente.

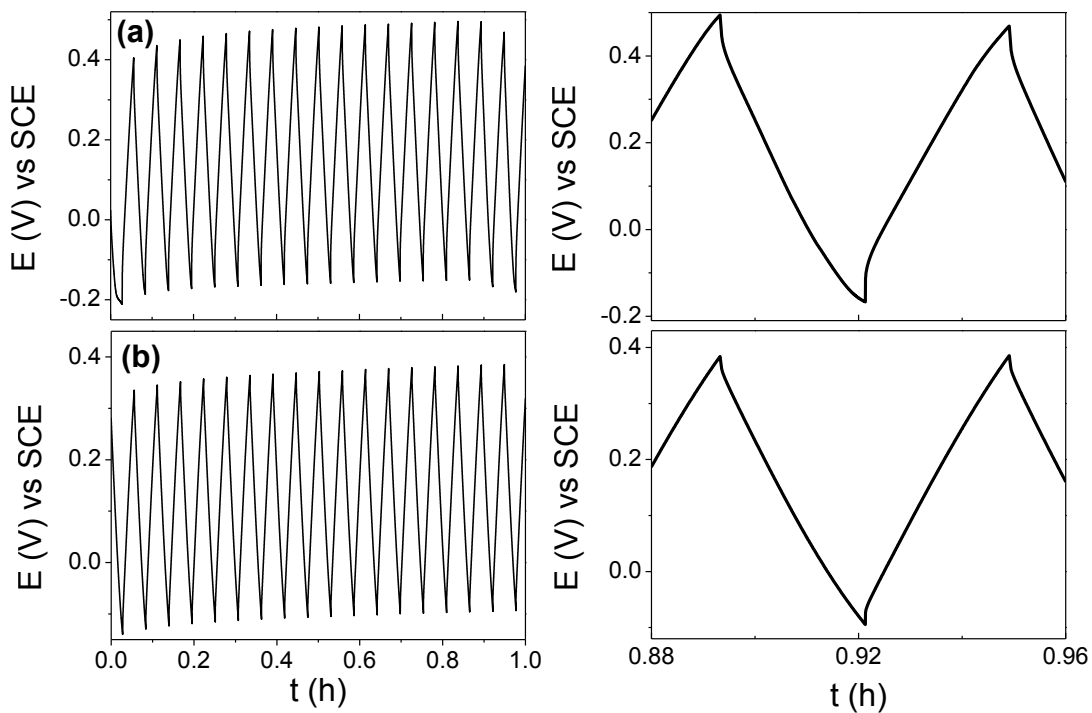


Figura 6.14. Respuesta potencial vs tiempo del electrodo: (a)CXN y (b) CXMWN en el medio NaCl 2M corresponden a 50 ciclos de pulso doble de corriente.

6.3.2 Ciclos de carga y descarga a diferentes velocidades de barrido

La respuesta capacitiva de los electrodos elaborados se evaluó mediante voltamperometría cíclica en el intervalo de -0.25 a 0.45 V vs SCE, a velocidades de 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s en el medio medio NaCl 2M. Las respuestas voltamperométricas correspondientes a 3 ciclos de barrido, se muestran en la Figuras 6.15. Se incluyen los resultados de Xerogel-Teflón para comparación. En la Figura 6.15(a), se observa que la curva de CXT empieza a distorsionarse (esto es, a perder la forma rectangular), a partir de los 20 mV/s, debido a que el aglomerante Teflón es resistivo y presenta constantes de tiempo (τ) relativamente grandes, del orden del tiempo de barrido. Las diferencias entre CXN y CXMWN son difíciles de apreciar, pero parecería que la adición de nanotubos mejora la forma de la curva a velocidades de barrido más altas debido a una menor resistencia. La comparación del último ciclo de los voltamperogramas normalizados por la masa del xerogel de carbono utilizado en la elaboración de los electrodos, se indica en las Figuras 6.16 y 6.17 y en la Tabla 6.8. En general se puede decir que los experimentos realizados a diferentes velocidades de barrido muestran un incremento de la corriente conforme se incrementa la velocidad de barrido para las muestra con la matriz de nafion (Figura 6.17 a) sin ninguna degeneración significativa en la forma de los voltamperogramas a altas velocidades de barrido. En cambio la muestra con matriz de teflón a partir de 20 mV/s presenta una corriente constante, pero los voltamperogramas a altas velocidades de barrido ya no conservan su forma original. La capacitancia específica como función de la velocidad de barrido se reporta en la Figura 6.17b. Las ventajas del aglomerante teflón se observan únicamente a las velocidades de barrido más bajas, mientras que la adición de nanotubos a CXN reporta un incremento en capacitancia que no parece depender de la velocidad de barrido.

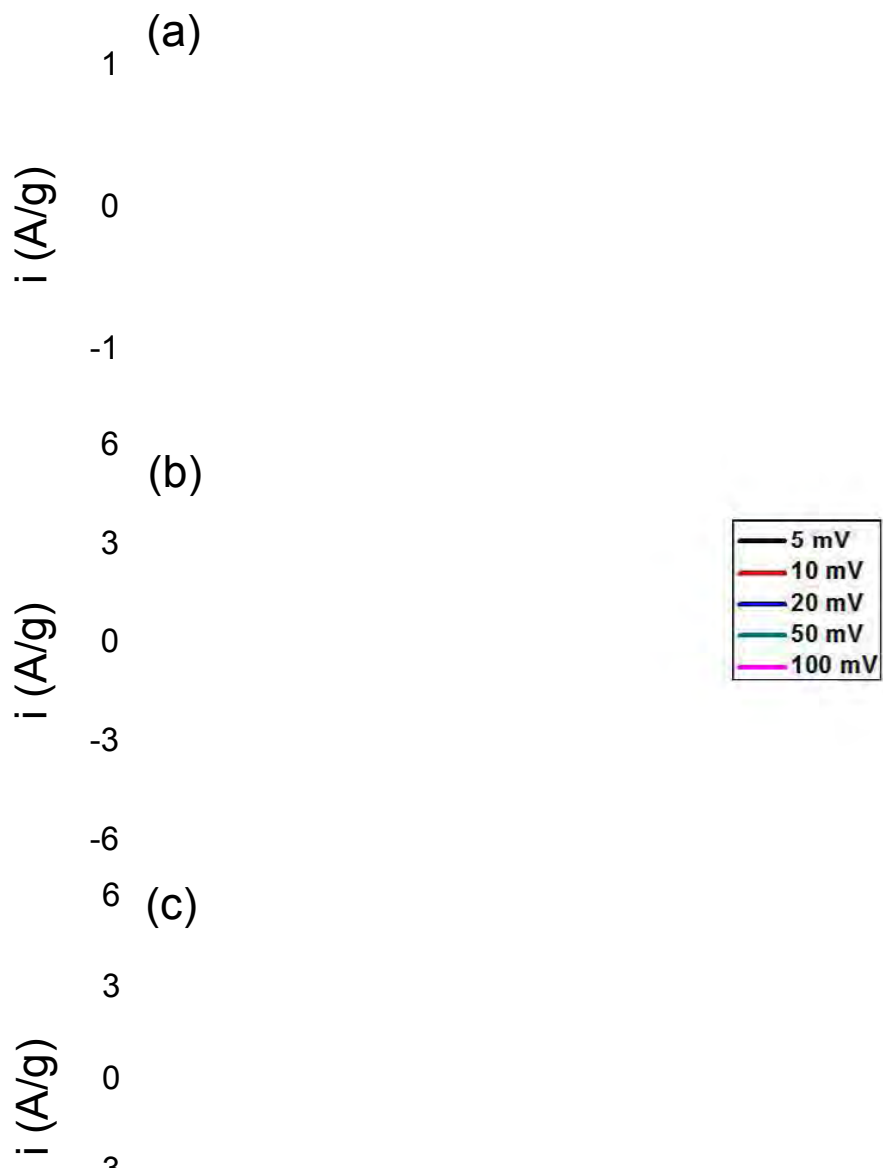


Figura 6.15. Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes a diferentes velocidades de barrido, obtenidos en los electrodos: (a) CXT, (b) CXN y (c) CXMWN en el medio NaCl 2M. Voltamperogramas normalizados por masa del xerogel de carbono.

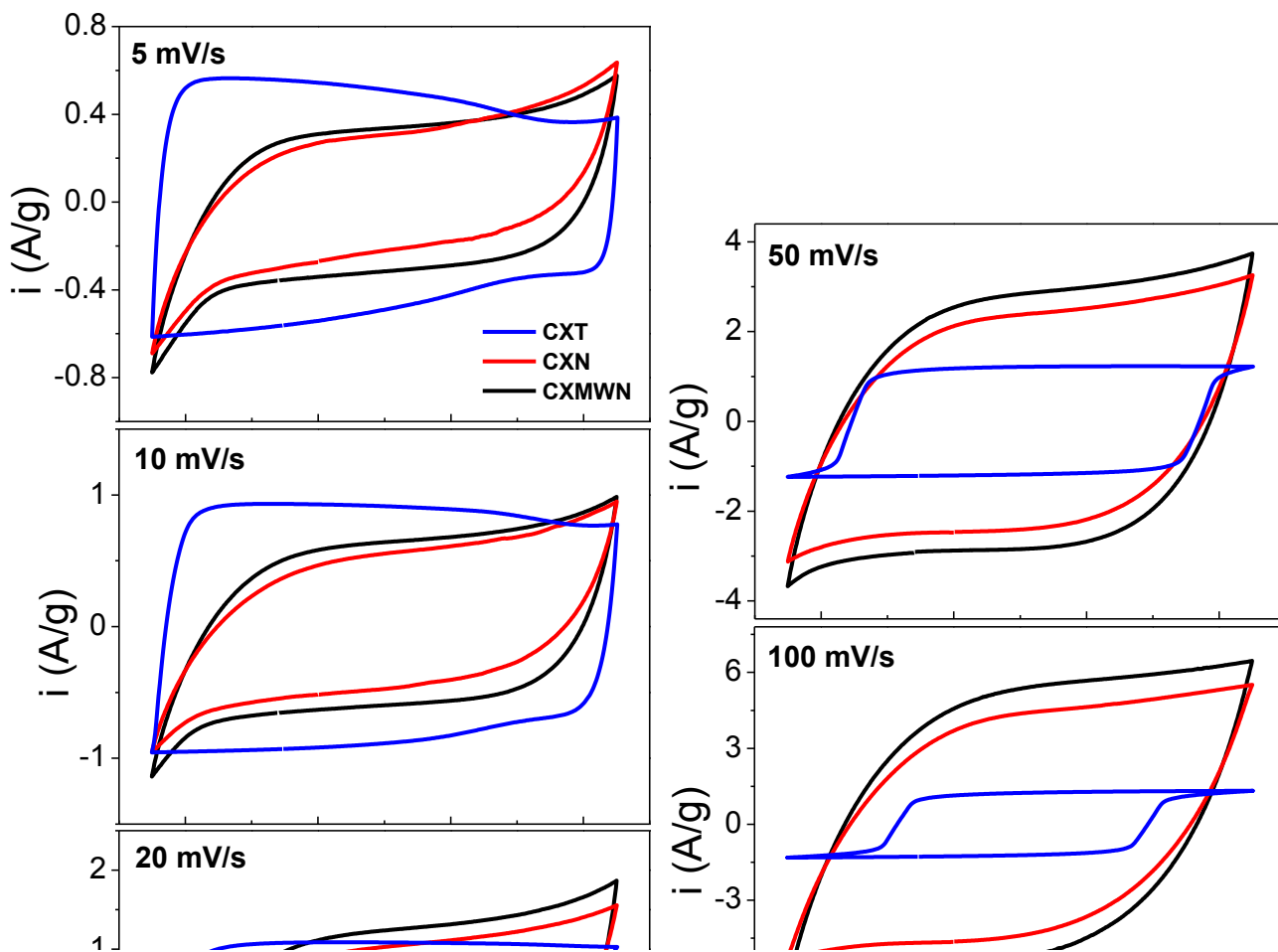


Figura 6.16. Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes a diferentes velocidades de barrido, obtenidos en los electrodos: (a) CXT, (b) CXN y (c) CXMWN en el medio NaCl 2M. Voltamperogramas normalizados por masa del xerogel de carbono.

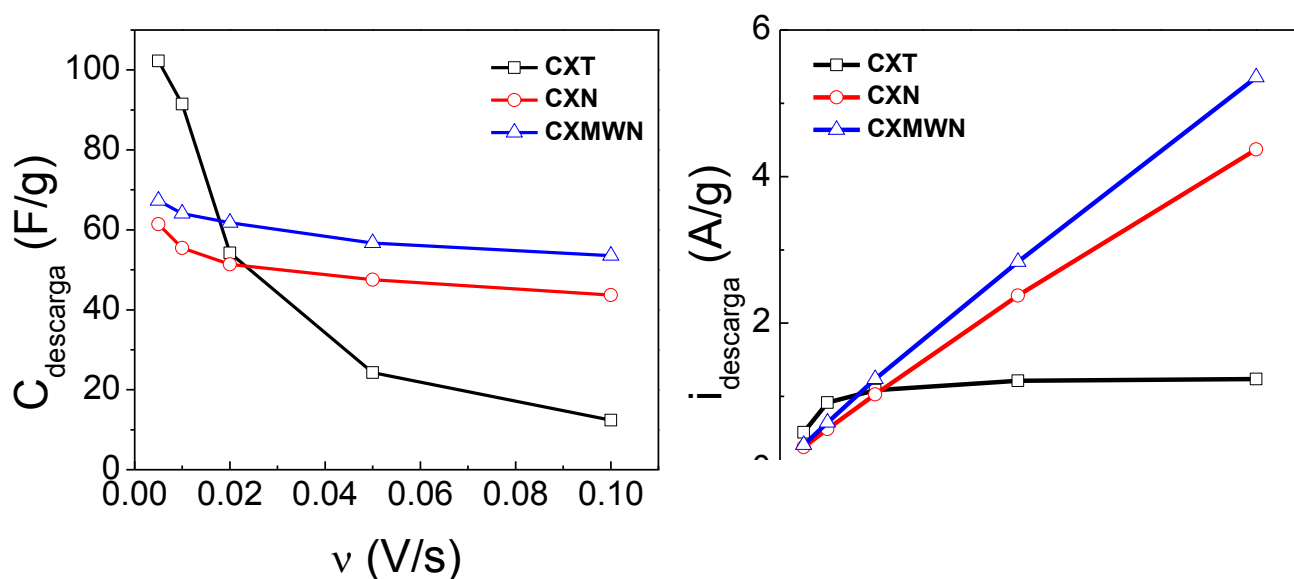


Figura 6.17. Variación de la capacitancia específica (a) y de la corriente específica (b) obtenida a diferentes velocidades de barrido de los electrodos: CXT, CXN y CXMWN en el medio NaCl 2M. Capacitancia normalizada por masa del xerogel de carbono.

Posiblemente la disminución de la capacitancia específica se deba a que al incrementarse la velocidad de barrido se excede la velocidad a la cual el proceso difusional se lleva a cabo. Bélanger y col.¹⁷⁴ atribuyen la disminución de la capacitancia a una difusión lenta de los iones hacia los poros y grietas del material. Reddy y col.¹⁷⁵ afirman que las altas

velocidades de barrido evitan que los iones puedan migrar hacia el interior de los poros, quedando disponible solamente el área superficial externa del material, por lo que disminuye la capacitancia. A bajas velocidades de barrido los iones tienen tiempo de migrar y de utilizar toda el área superficial del material (interna y externa) por lo que la capacitancia es mayor.

Tabla 6.8. Capacitancias normalizadas por masa de xerogel de carbono de los nanocarbones obtenidas a diferentes velocidades de barrido.

2 M NaCl Electrodo	v mV/s	C _{carga} F/g	C _{descarga} F/g
CXT	5	98	102
	10	89	91
	20	53	54
	50	24	24
	100	12	12
CXN	5	51	61
	10	50	55
	20	49	51
	50	48	48
	100	44	44
CXMWN	5	63	67
	10	60	64
	20	58	62
	50	57	57
	100	53	54

En la Figura 6.18 se muestra la capacitancia específica de los tres nanocompositos en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Al extrapolar la velocidad de barrido hacia el infinito¹⁷⁴⁻¹⁷⁵ se obtiene la capacitancia específica externa del material (C_e), que es la carga almacenada en el área específica externa del material. Los resultados para CXT no parecen seguir este modelo dado que el comportamiento de la capacitancia vs velocidad de barrido es muy irregular.

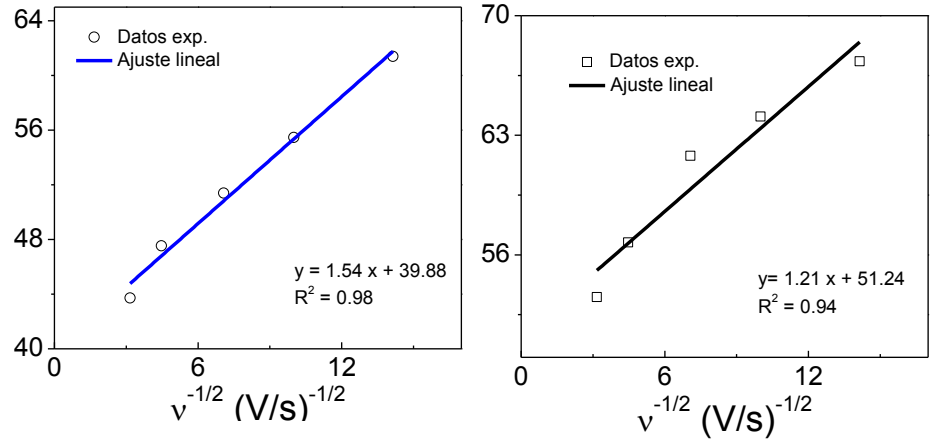


Figura 6.18. Capacitancia vs $v^{-1/2}$ para determinar C_e : (a) CXT, (b) (CXN y (c) CXMWN en el medio NaCl 2M.

La Figura 6.19 muestra la capacitancia específica de los nanocompositos en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Al extrapolar la velocidad de barrido a cero, se obtiene la capacitancia específica total del material (C_T), que es la carga almacenada en toda el área superficial del material. En esta parte la matriz de teflón se ajusta mejor, lo que sugiere que este material necesita de velocidades de barrido bajas para adsorber los iones. La diferencia entre estas dos capacitancias ($C_T - C_e$) es la capacitancia específica interna (C_i), la cual corresponde a la carga almacenada en el área superficial interna y menos accesible para los iones.¹⁷⁴⁻¹⁷⁶ En la Tabla 6.9 se muestra el valor de C_i y como se observa el electrodo CXMWN presenta los menores valores y sugiere que es el mejor para los procesos de electroadsorción. El electrodo CXT no es bueno a altas velocidades de barrido y además es el que se degrada más rápido en las pruebas electroquímicas.

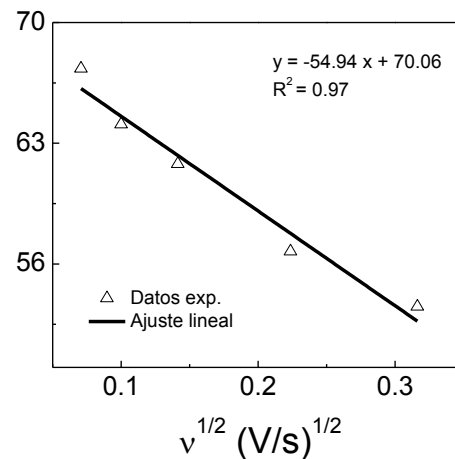


Figura 6.19. Capacitancia vs $v^{1/2}$ para determinar C_T : (a) CXT, (b) CXN y (c) CXMWN en el medio NaCl 2M.

Tabla 6.9. Valores de C_i que corresponde a la carga almacenada en el área superficial interna y menos accesible para los iones.

Electrodo	Etapa	C_T F/g	C_e F/g	$C_i = C_T - C_e$ F/g
CXT	Carga	117	---	117
	Descarga	122	---	121
CXN	Carga	52	43	9
	Descarga	63	40	23
CXMWN	Carga	64	57	7
	Descarga	70	51	19

6.3.3 Ciclos de Carga y Descarga a diferentes Corrientes Específicas

Mediante cronopotenciometría se determinó el desempeño de carga/descarga (adsorción/desorción de iones) al demandar una corriente específica. Para ello se aplicó un pulso doble de corriente en los nanocarbones CXT, CXN y CXMWN por 50 ciclos. La magnitud de la corriente se seleccionó considerando la respuesta voltamperométrica de los electrodos. Para los nanocarbones en el medio NaCl 2M la corriente demandada fue:

- a) $\pm 2 \times 10^{-4}$ A
- b) $\pm 4 \times 10^{-4}$ A
- c) $\pm 6 \times 10^{-4}$ A
- d) $\pm 8 \times 10^{-4}$ A
- e) $\pm 10 \times 10^{-4}$ A

Los ciclos típicos de carga/descarga (voltaje de la celda vs tiempo) a diferentes corrientes se presentan en las Figuras 6.20, 6.21 y 6.22 para los electrodos CXT, CXN y CXMWN, respectivamente. La capacitancia específica como función de la corriente aplicada se muestra en la Figura 6.23; los valores correspondientes para el electrodo CXT no se muestran debido a que no son representativos de la prueba galvanostática y no abarcan la ventana de trabajo establecida en voltamperometría cíclica (-0.25 a 0.45 V). En la Tabla 6.10, se resumen los valores de capacitancia específica de los electrodos CXN y CXMWN obtenidos de las pruebas galvanostáticas de carga y descarga.

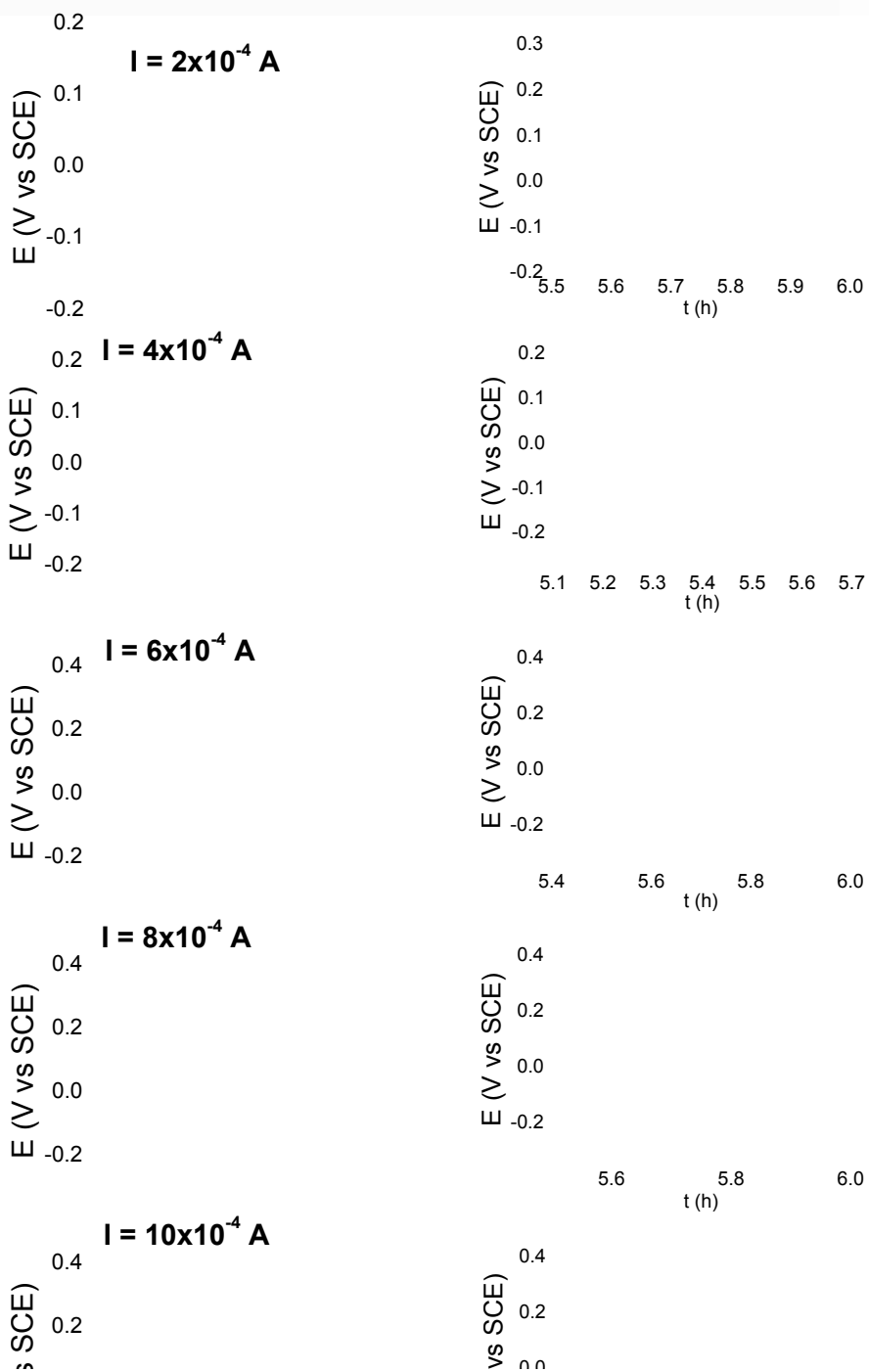


Figura 6.20. Respuesta potencial vs tiempo del electrodo CXT en el medio NaCl 2M.

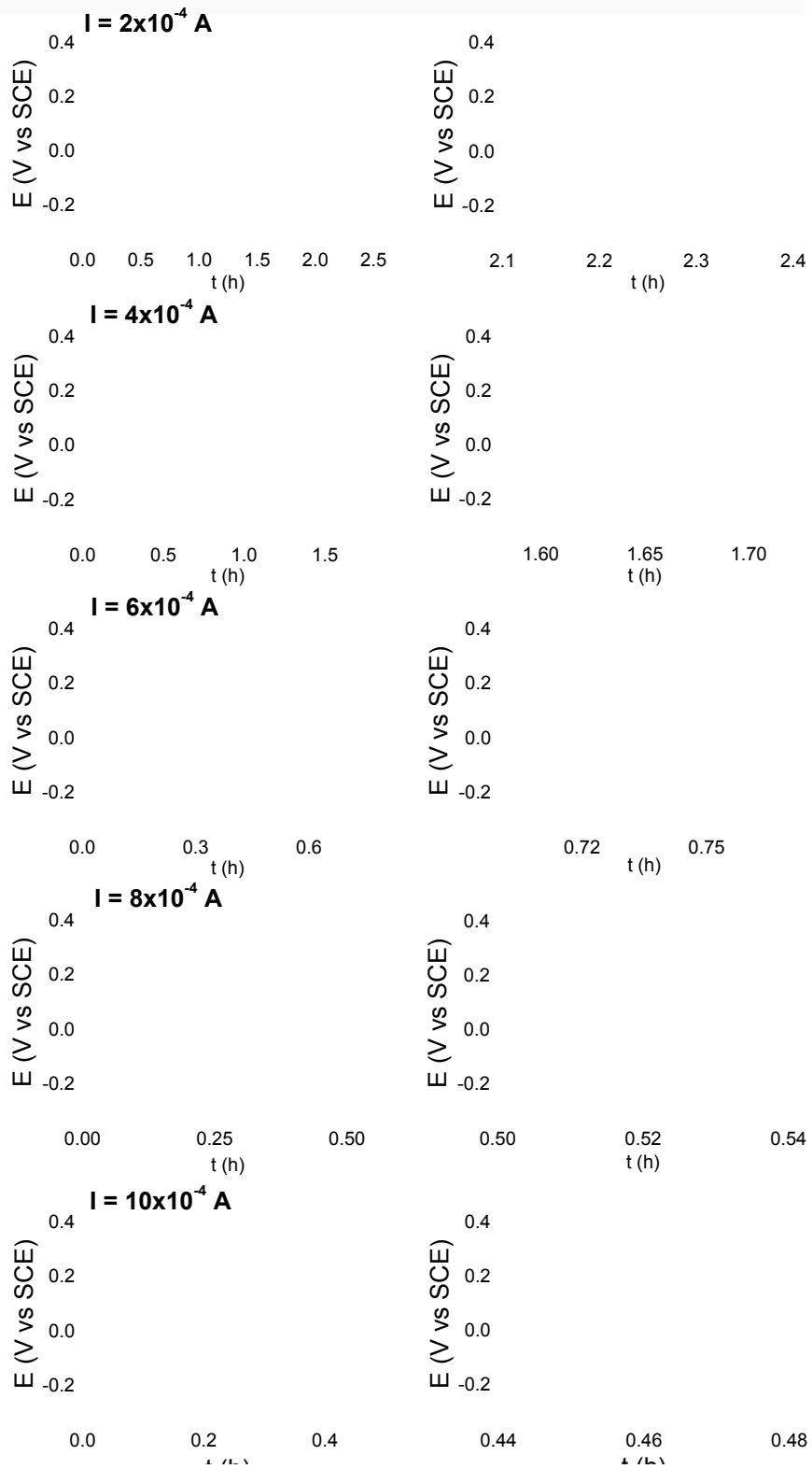


Figura 6.21. Respuesta potencial vs tiempo del electrodo CXN en el medio NaCl 2M.

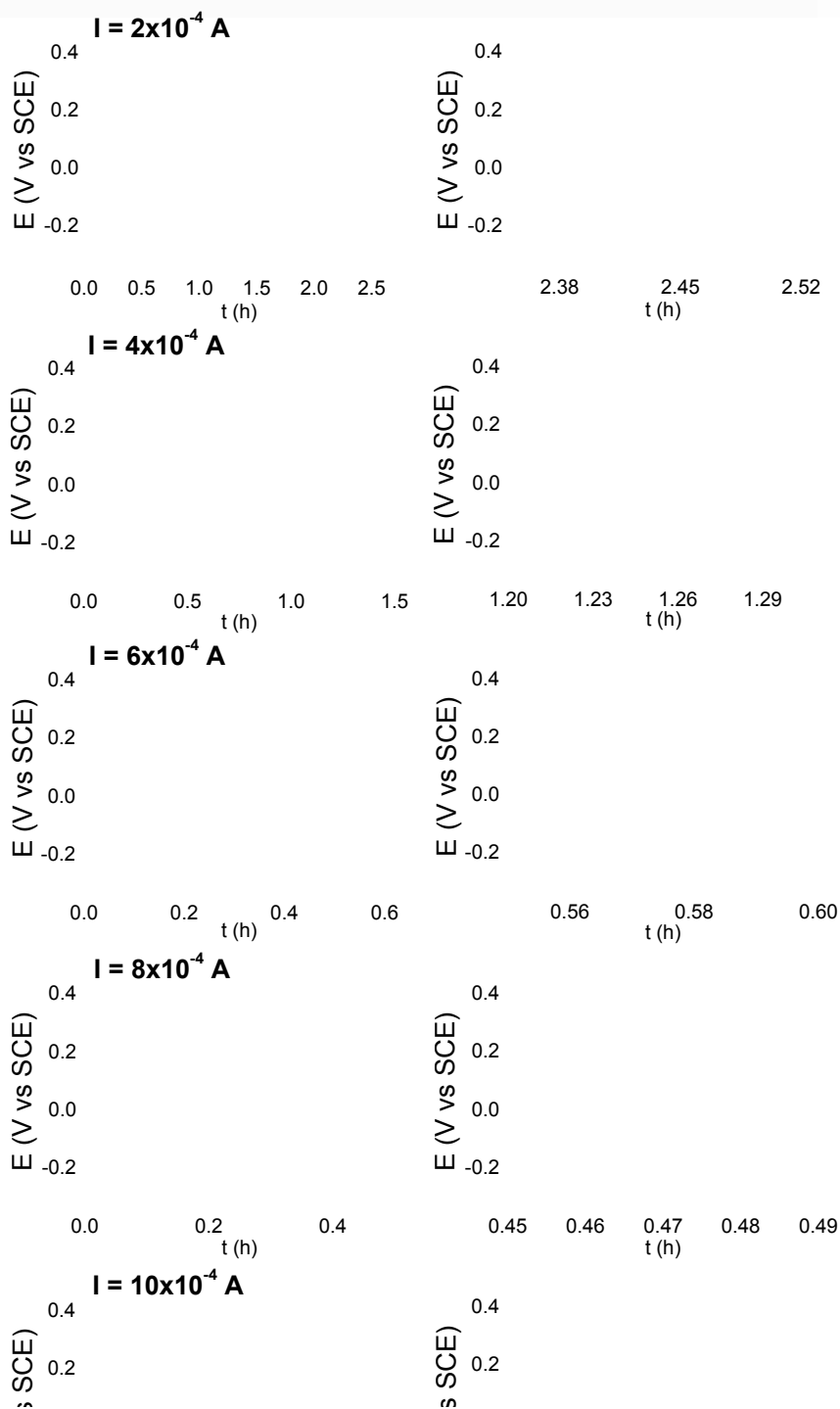


Figura 6.22. Respuesta potencial vs tiempo del electrodo CXMWN en el medio NaCl 2M.

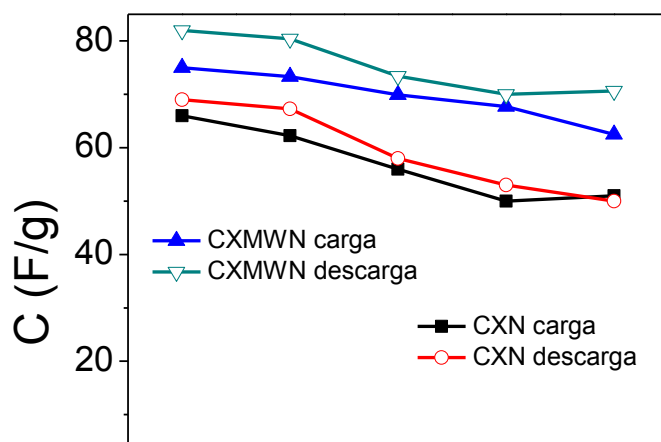


Figura 6.23. Variación de la capacitancia específica (normalizada por la masa del xerogel de carbono) como función de la corriente demandada durante las mediciones galvanostáticas de carga/descarga en el medio NaCl 2M.

Tabla 6.10. Capacitancia (normalizada por masa del xerogel de carbono) de los electrodos CXN y CXMWN a diferentes valores de corriente obtenidos de las pruebas de carga/descarga por cronopotenciometría.

I A	CXN		CXMWN	
	C _{carga} F/g	C _{descarga} F/g	C _{carga} F/g	C _{descarga} F/g
$\pm 2 \times 10^{-4}$	66	69	75	82
$\pm 4 \times 10^{-4}$	62	67	73	80
$\pm 6 \times 10^{-4}$	56	58	70	73
$\pm 8 \times 10^{-4}$	50	53	68	70
$\pm 10 \times 10^{-4}$	51	50	63	71

En la Figura 6.24 se muestra la capacitancia específica vs ciclos de carga/descarga de los electrodos CXN y CXMWN a una $I = 6 \times 10^{-4}$ A (que corresponde a la obtenida en los experimentos de voltamperometría cíclica llevados a cabo a 20 mV/s). Se puede observar la buena estabilidad durante los primeros 50 ciclos en el medio NaCl 2M. De hecho, el electrodo CXMWN presenta un ligero incremento en la capacitancia específica en los últimos ciclos galvanostáticos.

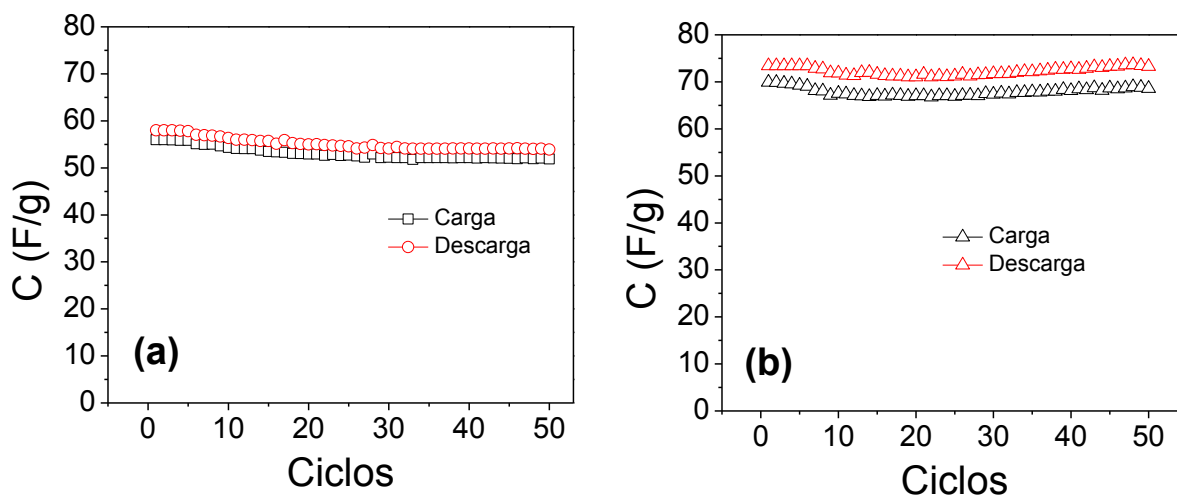


Fig. 6.24. Valores de la capacitancia (normalizada por masa del xerogel de carbono) vs número de ciclos de carga/descarga de los electrodos (a) CXN y (b) CXMWN, ($I=6 \times 10^{-4}$ A) en el medio NaCl 2M.

En la Tabla 6.11 se muestra la capacitancia obtenida por voltamperometría y cronopotenciometría. Como se observa en la Tabla por cronopotenciometría se obtiene una mayor capacitancia específica tanto en la carga como en la descarga de ambos electrodos. Esta variación es debida a que se emplearon dos electrodos diferentes para cada prueba electroquímica. En las pruebas de carga-descarga la capacitancia es mayor en la descarga tanto en CXN y CXMWN, esto es debido a que los iones solvatados de Na^+ tienen mayor afinidad a la matriz de xerogel de carbono a pesar de ser más grandes que los iones solvatados de Cl^- (ver Tabla 6.5).

Tabla 6.11. Comparación de la capacitancia (normalizada por la masa del xerogel de carbono) obtenida por voltamperometría y cronopotenciometría.

2 M NaCl	v	C _{carga}	C _{descarga}	I	C _{carga}	C _{descarga}
Electrodo	mV/s	F/g	F/g	A	F/g	F/g
CXN	5	51	61	$\pm 2 \times 10^{-4}$	66	69
	10	50	55	$\pm 4 \times 10^{-4}$	62	67
	20	49	51	$\pm 6 \times 10^{-4}$	56	58
	50	48	48	$\pm 8 \times 10^{-4}$	50	53
	100	44	44	$\pm 10 \times 10^{-4}$	51	50
CXMWN	5	63	67	$\pm 2 \times 10^{-4}$	75	82
	10	60	64	$\pm 4 \times 10^{-4}$	73	80
	20	58	62	$\pm 6 \times 10^{-4}$	70	73
	50	57	57	$\pm 8 \times 10^{-4}$	68	70
	100	53	54	$\pm 10 \times 10^{-4}$	63	71

De las figuras 6.21 y 6.22 se determinó el valor de la caída iR de las muestras CXN y CXMWN (se descartó la muestra CXT por no abarcar la ventana de potencial fijada en voltamperometría cíclica). En la Figura 6.25 se muestra el comportamiento obtenido en las etapas de carga y descarga de ambos electrodos. La menor caída iR en la etapa de carga y descarga se presenta en la matriz CXMWN, esto es atribuido a la incorporación de los CNTs que brindan al electrodo mesoporosidad y conductividad electrónica. Esta menor caída iR es la que hace que mejore la capacitancia de dicho electrodo. También se observa que al aumentar la corriente eléctrica la caída iR disminuye, lo que significa que los CNTs juegan un rol muy importante en la disminución de la resistencia. Todo lo opuesto se presenta en el electrodo CXN el cual se vuelve más resistivo conforme aumenta la corriente eléctrica.

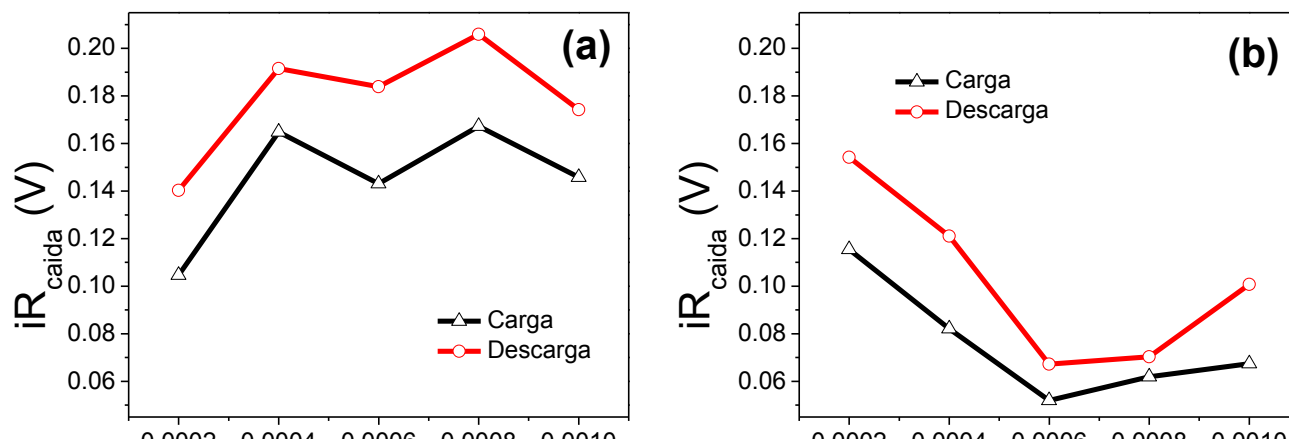


Figura 6.25. Caída iR de (a) CXN y (b) CXMWN a diferentes valores de corrientes, obtenidos de los ciclos de carga/descarga en pruebas galvanostáticas.

6.3.4 Estudios de Impedancia Electroquímica

Para corroborar las tendencias encontradas en los resultados de voltamperometría y cronopotenciometría, se realizó el estudio de impedancia de los dos nanocarbones en NaCl 2M empleando un sistema de tres electrodos y un intervalo de frecuencias de 0.1 a 100,000 Hz. Los barridos de frecuencia se hicieron a potencia de 0 mV.

Los resultados se analizaron con el software Zview, para obtener los mejores circuitos equivalentes. En la Figura 6.26 se muestran los diagramas Nyquist de impedancia de los dos nanocarbones.

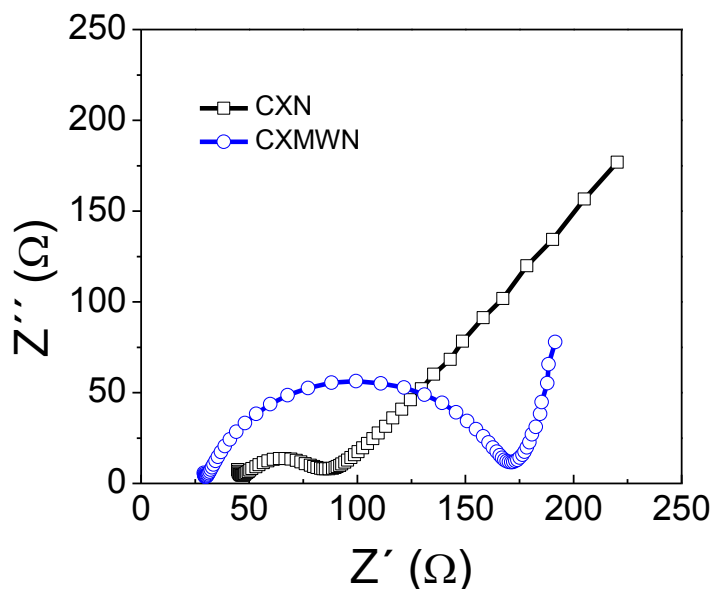


Fig. 6.26. Diagrama de Nyquist de los compositos CXN y CXMWN obtenidos por mezclado.

El espectro de impedancia mostrado en la Figura 6.26 tiene el siguiente comportamiento: i) en la región de alta-media frecuencia aparece un semicírculo cuyo diámetro aumenta en el siguiente orden: CXN, CXMWN; ii) en la región de bajas frecuencias aparece una línea recta a $\sim 45^\circ$ que parece corresponder a una impedancia de Warburg debida a los procesos difusivos dentro de la estructura porosa del electrodo.^{58,177-179} Como ninguna corriente faradaica se observa en las curvas de voltamperometría cíclica (Fig. 6.15), el semicírculo no puede ser atribuido a un proceso de transferencia de carga. La resistencia interna (R_1) de los nanocompositos aumenta en el siguiente orden CXMWN, CXN. La falta de homogeneidad en la superficie del electrodo causado por una distribución porosa no homogénea con dimensiones diferentes da lugar a que el capacitor de la doble capa se ajuste mejor con un elemento de fase constante. La repetitividad de las medidas de impedancia se verificó tres veces, encontrando espectros muy similares. Para cuantificar la magnitud de los cambios observados en la Figura 6.26, las curvas de impedancia se ajustaron con el circuito equivalente mostrado en la Figura 6.27.

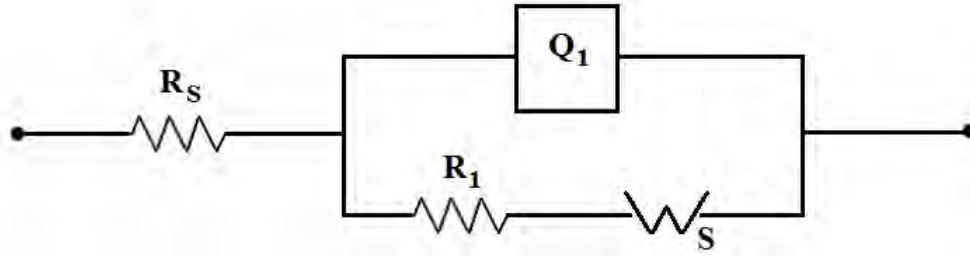


Fig. 6.27. Circuito equivalente empleado para simular la respuesta de impedancia de los nanocarbones.

Los valores de los elementos del circuito equivalente: resistencia en serie o externa (R_s), elemento de fase constante (Q_1), resistencia de poro (R_1) y elemento Warburg (W_s) se presentan en la Tabla 6.12.

Tabla 6.12. Parámetros de ajuste de la simulación de la respuesta de impedancia de los nanocarbones con aglomerantes de teflón y nafion.

Nanocarbon	E mV	R_s Ω	CPE 1		R_1 Ω	$W_s = \frac{RT \tanh(j\omega T)^n}{(j\omega T)^n}$		
			Q_1	n_1		Ws-R	Ws-T	Ws-n
			$\Omega^{-1} \cdot s^n$			Ω	s	
CXN	0	43.11	4.53E-07	0.63	48.24	849.3	15.12	0.59
CXMWN	0	29.52	2.74E-06	0.84	140.4	193.1	5.6	0.71

De los valores de la tabla se observa un aumento en la resistencia en serie y de poro del MWCNT/xerogel-nafion < xerogel-nafion. Esto parece confirmar la hipótesis de trabajo ya que con el nafion y la incorporación de MWCNT se obtiene la mayor capacitancia y la menor resistencia en serie. Dado que todos los materiales presentan un semicírculo en el diagrama de Nyquist, el elemento de fase constante Q_1 se puede convertir a valores de capacitancia utilizando la siguiente relación: $C(F) = Q (\omega_{max})^{n-1}$.

Tomando en cuenta los máximos en la Fig. 6.26, el rango de valores de capacitancia para los nanocarbones es: $8.7 \times 10^{-4} F$ para $C_{CXN} < 5 \times 10^{-3} F$ para CXMWN. Estas son las capacitancias relacionados con la doble capa, de un material compacto dado que el área de

los electrodos estuvieron en el orden de los cm^2 . El capacitor relevante a la desalinización esta determinado por el elemento W_s-T el cual representa la constante de tiempo (τ). A partir de la ecuación 3.10 se puede determinar la capacitancia y los resultados se muestra en la Tabla 6.13.

Tabla 6.13. Capacitancia especifica por unidad de masa de xerogel de carbono de los compositos CXN y CXMWN obtenida a partir de los datos de impedancia (W_s-T) en el medio NaCl 2M.

Electrodo	τ (W_s-T)	R (W_s-R)	m	C
	S	Ω	g	F/g
CXN	15.1	849.3	5.2×10^{-4}	34
CXMWN	5.6	193.1	5.7×10^{-4}	51

6.3.5 Análisis morfológico

Para elucidar las causas de la mayor conductividad de los compositos de CXMWN, se tomaron imágenes de microscopia electrónica de barrido de las matrices CXN y CXMWN. En la Figura 6.28 es posible observar que la porosidad es similar en ambos (o incluso mejor en CXMWN) y congruente con los valores observados de R_1 menor para el composito con MWCNT. Más aún, se observa que los MWCNT están incorporados en todo el bulto de la matriz xerogel de carbono – nafion. La incorporación del 10% en peso de nanotubos de carbono parece estar en el límite de percolación y esto explica el porque la conductividad electrónica aumento.

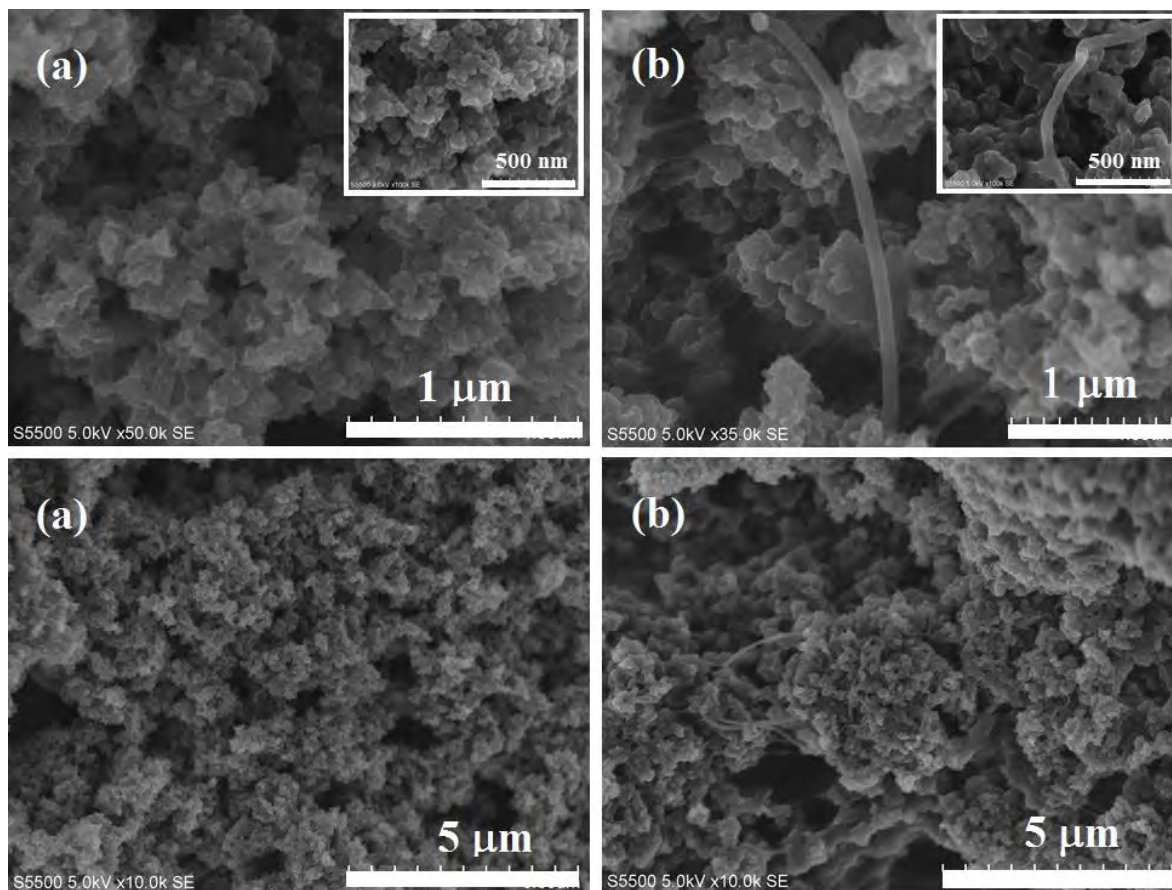


Fig. 6.28. Imágenes SEM de la matriz orgánica de nafion (a) CXN y (b) CXMWN.

Por el método de mezclado se incorporaron los xerogeles de carbono activados térmicamente con los nanotubos de carbono comerciales funcionalizados con tratamientos ácidos. Se seleccionó al aglomerante nafion como el más conveniente para la preparación de los electrodos película por su buen desempeño en un rango amplio de velocidades de barrido. Se estudió mediante diferentes métodos electroquímicos las ventajas de añadir nanotubos de carbono a las matrices de xerogel-nafión. Se validó que la mayor mesoporosidad del nanotubo de carbono permite una menor compactación del electrodo aumentando así el área efectiva y por ende la capacitancia. Por otro lado, se observó el aumento en la conductividad electrónica reportada en numerosos trabajos, y este hecho se validó tanto por la medición de la caída iR en los ciclos galvanostáticos de carga/descarga, como por mediciones de impedancia. Por lo que el compuesto CXMWN fue el electrodo propuesto para estudios de desalinización.

CAPITULO 7. Celda CDI

En este capítulo se presenta el protocolo que se siguió para dimensionar un dispositivo de prueba. Para ello se toma en cuenta tanto las propiedades del material de electrodo y las características de la solución salina. El material de electrodo fue el composito obtenido por mezclado, usando nafion como aglomerante.

7.1 Diseño del dispositivo

7.1.1 Cálculos idealizados

La molécula de NaCl tiene un enlace iónico y cada ión está rodeado por varias moléculas de H₂O, en la Tabla 7.1 se muestran algunas de sus propiedades químicas. Los valores son cercanos a los tabulados en otros capítulos de la tesis, pero dependen de la fuente que se cita. Para calcular el espacio que ocupan en la superficie del adsorbente, se considera que son una esfera y que la proyección de su sombra está dada por $\sigma = \pi r^2$ en m²/átomo.

Tabla 7.1. Propiedades de NaCl y sus iones.

Ion	M g/mol	r _{iónico} Å	r _{hidratado} Å	$\sigma = \pi r^2$ m ² /ion
Cl ⁻	35.45	1.81	3.32	3.46 x 10 ⁻¹⁹
Na ⁺	22.98	0.95	3.58	4.02 x 10 ⁻¹⁹
NaCl	58.43	-----	-----	-----

Para determinar el área de saturación de los electrodos por litro de solución de sal con concentración dada, se hicieron las siguientes simplificaciones:

1. Sodio como el ion limitante dado su mayor radio hidratado:

(a) Determinación del área del ion S_{Na^+} [m^2/mol] donde N es el número de Avogadro (6.023×10^{23} iones/mol)

$$S_{Na^+} = \sigma \cdot N \quad (7.1)$$

$$S_{Na^+} = 242,125 \text{ m}^2/mol_{Na^+}$$

(b) Determinación del área de la sal, S_{sal} [m^2/mol]

Considerando que $S_{Cl^-} = S_{Na^+}$

$$S_{sal} = 2 * S_{Na^+} \quad (7.2)$$

$$S_{sal} = 484,249 \text{ m}^2/mol_{NaCl}$$

$$S_{sal} \approx 8,287 \text{ m}^2/g_{NaCl}$$

2. Concentraciones típicas de interés

$$1 \text{ ppm}_{NaCl} = \frac{1 \text{ mg}_{NaCl}}{L_{disolución}} \quad (7.3)$$

$$[NaCl] = \frac{1 \text{ mg}_{NaCl}}{L_{disolución}} * \left(\frac{1}{M_{NaCl}} \right) \quad (7.4)$$

Salobre 10,000 ppm = 0.17 mol $_{NaCl}/L$

Salina 30,000 ppm = 0.51 mol $_{NaCl}/L$

Marina 50,000 ppm = 0.86 mol $_{NaCl}/L$

3. Relación Área/Volumen requerida para las diferentes concentraciones de sal

$$S/V_{requerida} = S_{sal} * [] \quad (7.5)$$

	S/V _{requerida}
Salobre	82,322 m ² /L
Salina	246,967 m ² /L
Marina	416,454 m ² /L

4. Volumen de saturación del dispositivo

Para un dispositivo con 2 electrodos de xerogel de carbono ($S_{BETmesoporosa} = 305 \text{ m}^2/\text{g}$) con aproximadamente 0.025 g c/u, el área total del dispositivo será:

$$m_{total} = m_{electrodo}n \quad (7.6)$$

$$S_{total} = S_{BET}m_{total} \quad (7.7)$$

Donde m es la masa en g, n es el número de electrodos y S_{total} es el área superficial en m² y S_{BET} el área superficial en m²/g.

$$m_{total} = (0.025 \text{ g/electrodo}) \times 2 \text{ electrodos} = 0.05 \text{ g}$$

$$S_{total} = (305 \text{ m}^2/\text{g}) (0.05 \text{ g}) = 15.25 \text{ m}^2$$

El volumen de saturación se determina a partir de:

$$V_{sat} = \frac{S_{total}}{S/V_{requerida}} \quad (7.8)$$

Por lo tanto, el volumen de saturación de este dispositivo con aproximadamente 25 mg de nanocarbono será:

Salobre	1.8×10^{-4} L
Salina	6.2×10^{-5} L
Marina	3.6×10^{-5} L

7.1.2 Cálculos de capacitancia para electrodos de MWCNT/Xerogel-Nafion

La capacitancia de la doble capa se determina a partir de:

$$C_d = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (7.9)$$

Donde ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío o permitividad del vacío (8.85×10^{-12} F/m), ϵ_r es la permitividad relativa que para soluciones concentradas tiene un valor de 10.13 y d es el radio hidratado del ion sodio (3.58 Å).

$$C_d = \frac{8.85 \times 10^{-12} \frac{F}{m} \times 10.13}{3.58 \times 10^{-10} m} = 0.25 \frac{F}{m^2} \times \left(\frac{1m}{100 cm} \right)^2 = 25.04 \frac{\mu F}{cm^2} \quad (7.10)$$

Como $S_{BETmesoporosa} = 305 \text{ m}^2/\text{g}$, la capacitancia específica de la doble capa queda:

$$C_d = 0.25 \frac{F}{m^2} \times 305 \frac{m^2}{g} = 76.37 \frac{F}{g} \quad (7.11)$$

Como se puede apreciar el valor de la capacitancia de la doble capa obtenido a partir de la ecuación 7.9 es muy parecido a los valores de capacitancia obtenidos por las técnicas de voltamperometría y cronopotenciometría.

7.2 Prototipos de prueba

Anterior a la obtención de composites de MWCNT/Xerogel por impregnación y mezclado, se propuso el uso directo de los monolitos de xerogel de carbono (esto es, sin fragmentación y/o pulverización). Se observó que dada la microporosidad de la superficie, éstos sólo adsorbían agua, lo cual se veía reflejado en el aumento de la lectura de conductividad. El esquema experimental se describe en la Figura 7.1, básicamente consta de un conductímetro, un reservorio de agua salina, un reservorio de agua desalinizada, una bomba peristáltica, el sistema CDI, una fuente poder o batería.

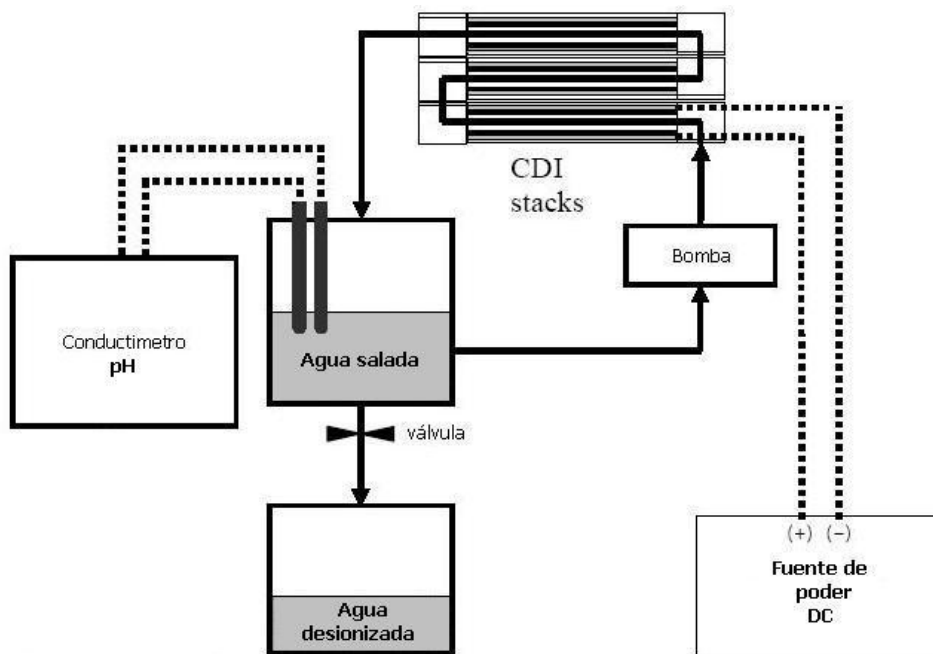


Fig. 7.1. Esquema experimental.

Para el sistema CDI, se construyó un dispositivo de prueba unitario que consta de un arreglo de 2 electrodos de acero inoxidable de 1 mm de espesor. Los electrodos tienen un tamaño de 3 X 5 cm y la separación entre los electrodos es de 5 mm. La pared del dispositivo es de nylacero. En la Figuras 7.2 y 7.3 se muestran los esquemas de dicho dispositivo y en la Figura 7.4 el dispositivo final fabricado.

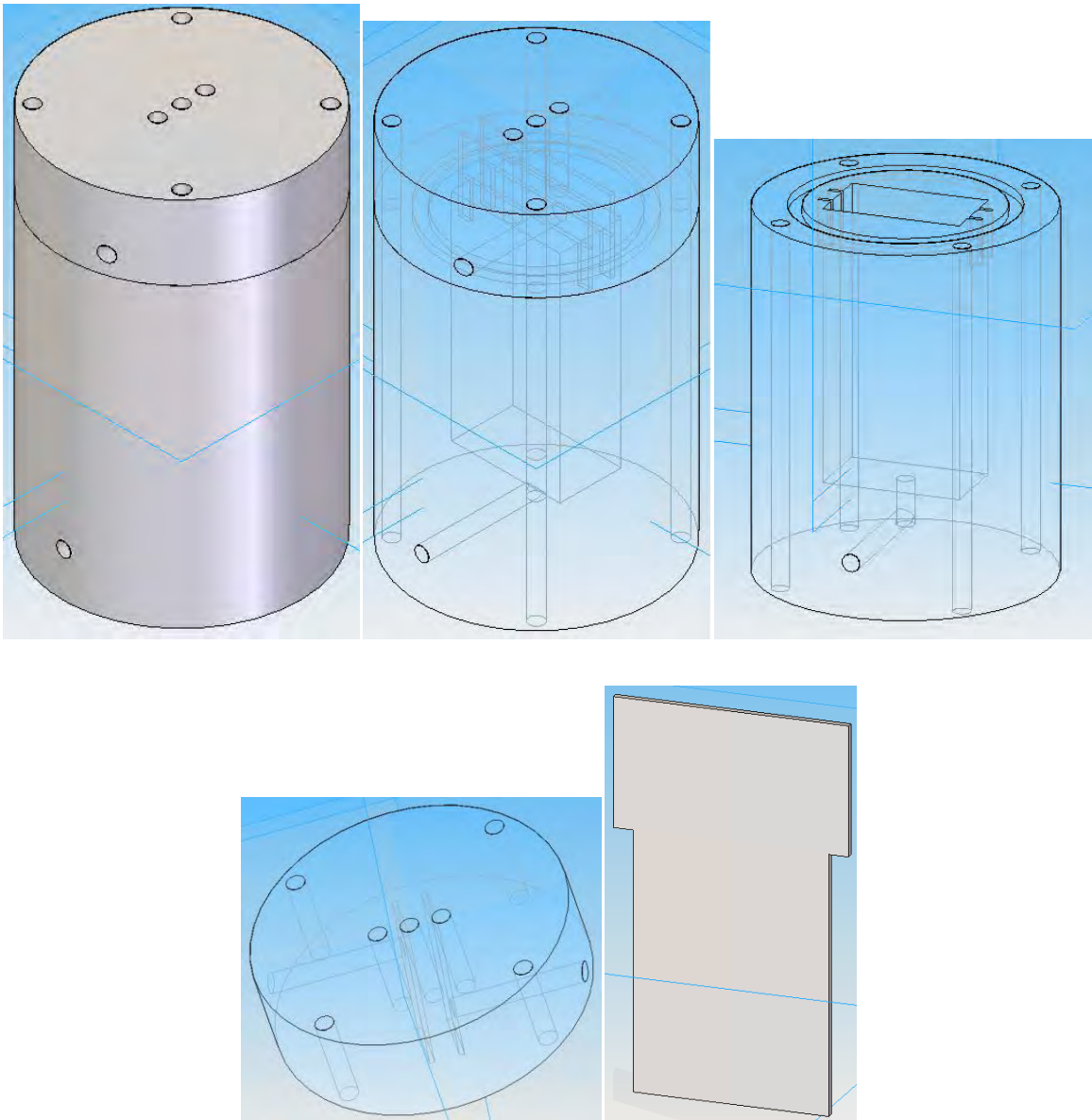


Figura 7.2. Diseño del dispositivo de prueba unitario_1.

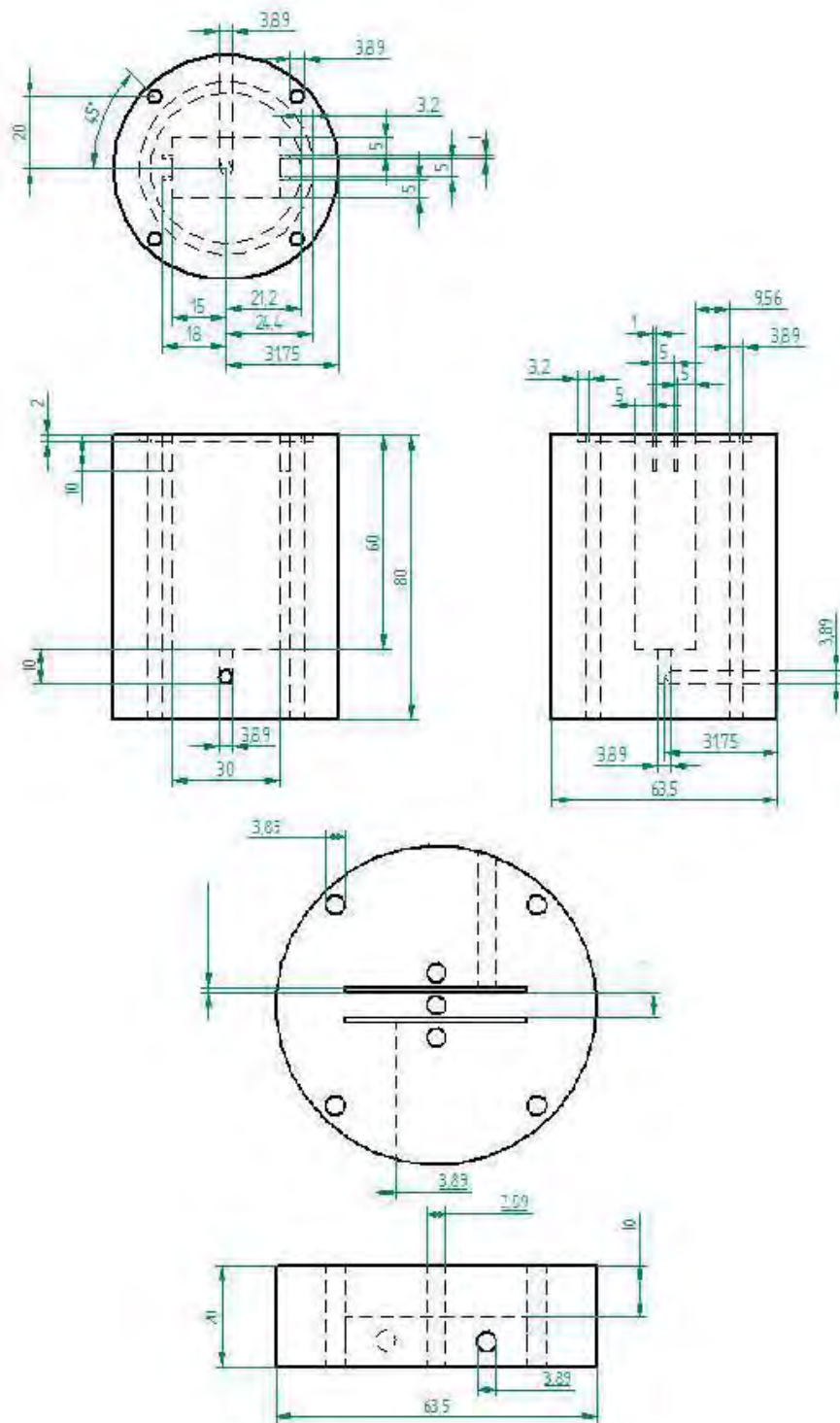


Figura 7.3. Diagramas de la celda unitaria_1 unidades en mm.

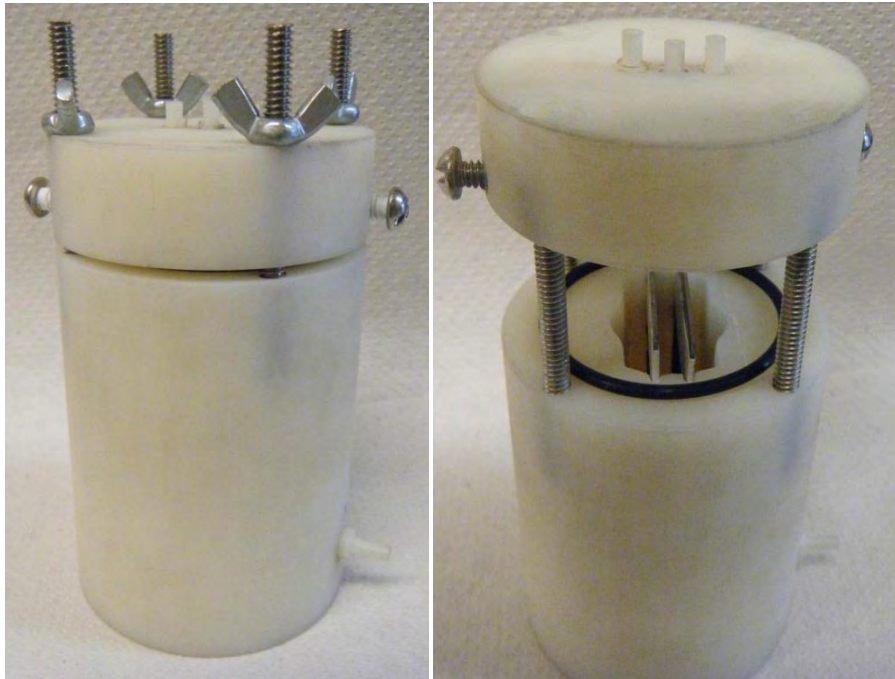


Figura 7.4. Celda unitaria de desalinización_1.

Posteriormente se diseñó una nueva celda de desalinización en acrílico, la cual resultó ser más eficiente desde el punto de vista de intercambio de electrodos, número de electrodos, agitación del electrolito y visualización del experimento. En la Figura 7.5 - 7.7 se muestran los esquemas de este nuevo prototipo. Esta celda tendrá la ventaja de trabajar con una infinidad de materiales de electrodo, acero inoxidable, grafito, tela de carbono, vidrio conductor, titanio, aluminio, etc., sobre el cual se depositará el compuesto CXMWN y nuevos materiales de carbono a estudiar en próximas líneas de investigación.

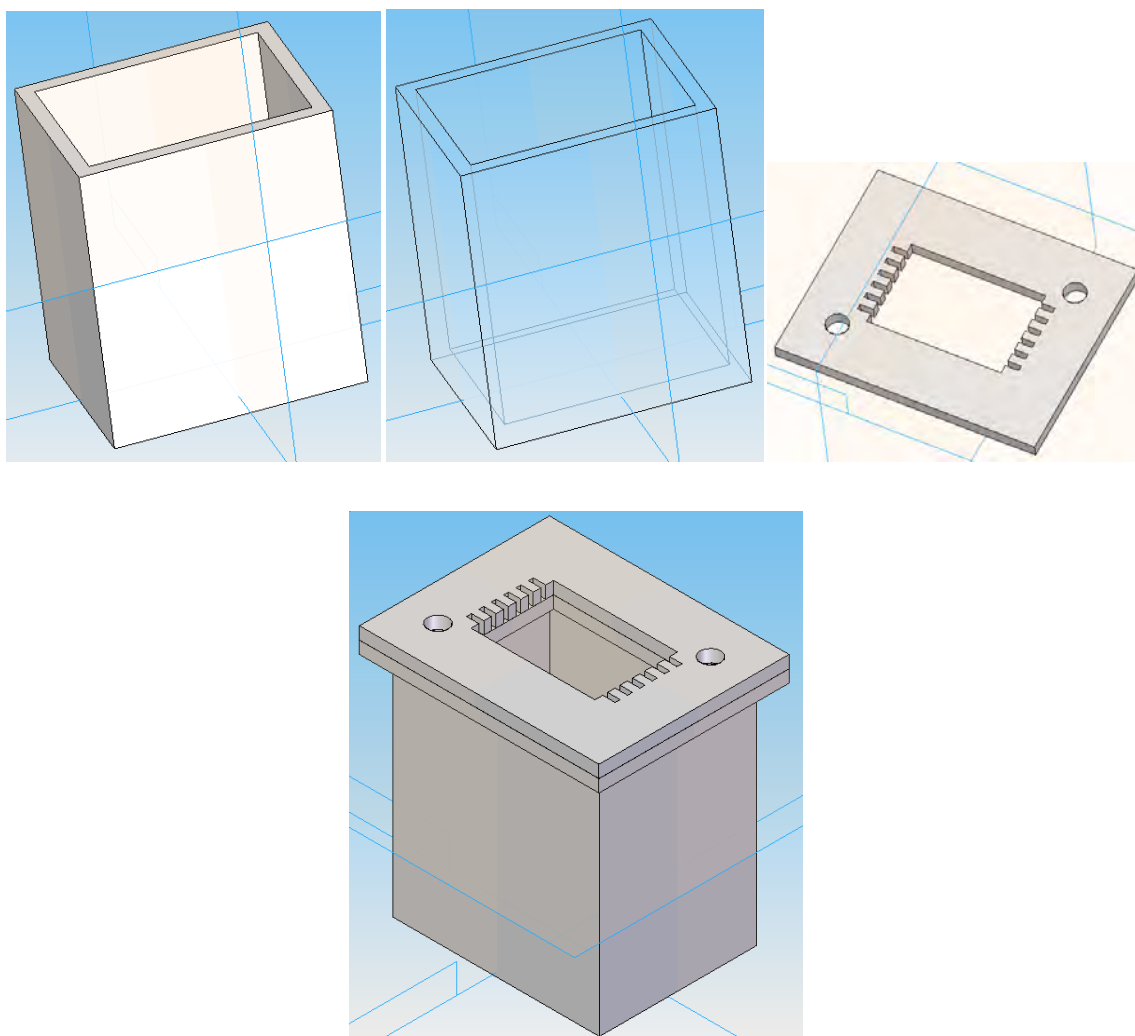


Figura 7.5. Diseño del dispositivo de prueba unitario_2.

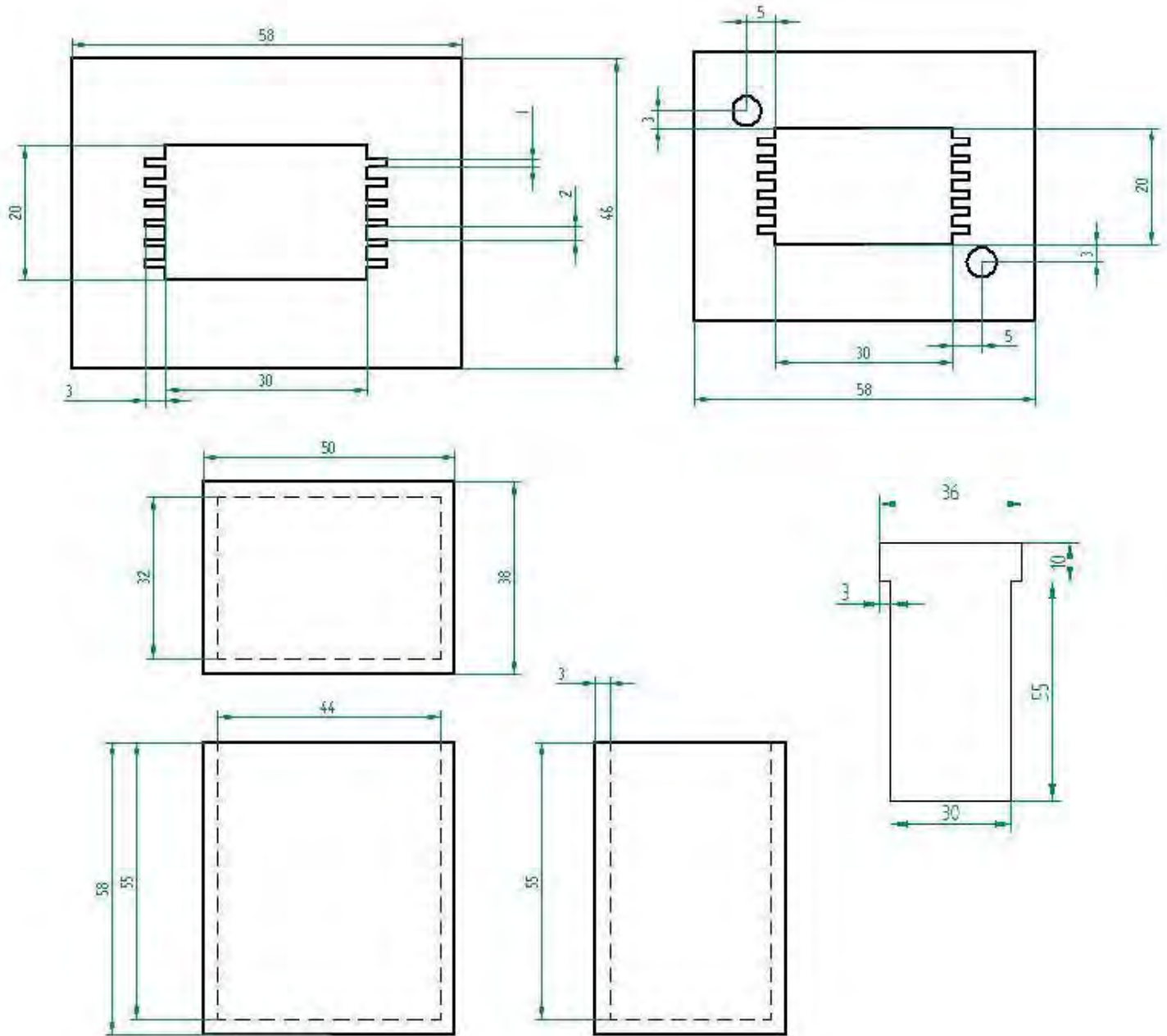


Fig. 7.6. Diagramas del dispositivo de desalinización_2, unidades en mm.

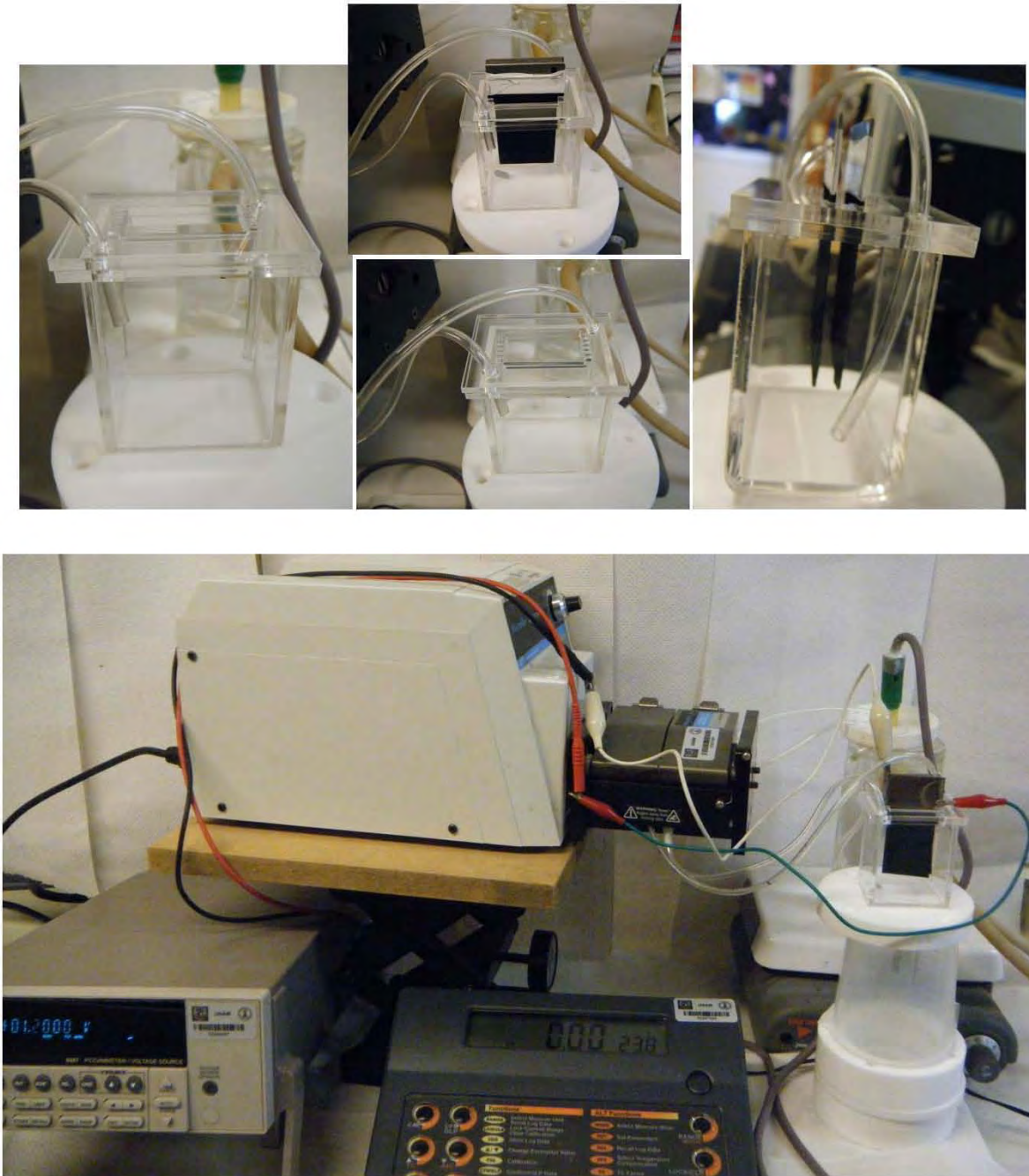


Figura 7.7. Dispositivo de desalinización_2.

CAPÍTULO 8. Conclusiones

De acuerdo a los objetivos específicos las conclusiones más relevantes se enlistan a continuación:

- Se obtuvieron composites de nanotubos de carbono por la técnica de impregnación y mezclado.
- En los composites obtenidos por impregnación se estudio el efecto de gravedad terrestre y de supergravedad en la dispersión y penetración de los CNTs en matrices porosas de titania y xerogeles de carbono.
- En composites obtenidos por mezclado se exploró el uso de diferentes aglomerantes como son resina epóxica, teflón y nafion, sobre la matriz de xerogel de carbono.
- Se encontró que la técnica de impregnación en gravedad modificada ayudó a la penetración de los CNT y compactación de las películas, aumentando la conductividad y capacitancia en los composites de TiO_2/CNT . Mientras que en los composites de xerogel de carbono/MWCNT el aumento solo se observó en la capacitancia y en las propiedades mecánicas.
- Los composites obtenidos en la matriz xerogel de carbono-nafion mostraron capacitancias muy superiores (3 ordenes de magnitud) a los de los composites de la matriz de titania. Esto indica una mayor dispersión de los CNTs en la matriz.
- Por la técnica de mezclado se encontró que el nafion presento la mejor respuesta capacitiva en un intervalo amplio de velocidades de barrido. Con la incorporación de MWCNT se mejoro tanto la capacitancia y la conductividad.
- Se validó que la mayor mesoporosidad del nanotubo de carbono permite una menor compactación del electrodo aumentando así el área efectiva y por ende la capacitancia. Por otro lado, se observó el aumento en la conductividad electrónica reportada en numerosos trabajos, y este hecho se validó tanto por la medición de la caída iR en los ciclos galvanostáticos de carga/descarga, como por mediciones de impedancia. Por lo que el composito CXMWN fue el electrodo propuesto para estudios de desalinización.
- Se diseñaron diferentes prototipos de celdas de desalinización para la validación futura del material.

Recomendaciones para futuras investigaciones

- Validar los resultados obtenidos realizando pruebas de desalinización con el composito CXMWN.
- Realizar la cinética de adsorción del composito CXMWN a diferentes concentraciones de NaCl.
- Realizar un estudio sistemático de la cantidad de MWCNT (1, 3, 5, 10 %) incorporados al xerogel de carbono.
- Sustituir el acero inoxidable por grafito, tela de carbono, titanio, vidrio conductor y realizar pruebas electroquímicas para determinar su capacitancia.
- Optimizar la porosidad del xerogel de carbono y la dispersión de los nanotubos de carbono en la elaboración de tintas.

ANEXO A. Análisis superficial y tamaño de poro

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC los poros se pueden dividir de acuerdo a su tamaño en:

- Microporos 0 – 2 nm
- Mesoporos 2 - 50 nm
- Macroporos > 50 nm

Las isotermas de adsorción-desorción dan información para el entendimiento del área superficial y porosidad del adsorbente. Cuando la cantidad de adsorbato es medida en un amplio intervalo de presiones relativas a una temperatura constante, el resultado es una isoterma de adsorción. La isoterma de desorción se obtiene de la medición del gas removido de la muestra cuando la presión relativa disminuye. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC existen 5 tipos de isotemas (Figura A.1):

Tipo I. Isotermas de Langmuir. Son cóncavas al eje P/P_0 y la cantidad de adsorbato se aproxima a un valor límite $P/P_0 \sim 1$. Son características de materiales microporosos en las cuales sólo se aprecia adsorción de monocapa.

Tipo II. Isotermas típicas de materiales con nanoporos y macroporos, en los que se aprecia adsorción de mono y multicapa.

Tipo III. Isotermas convexas al eje P/P_0 en todo el intervalo de presiones relativas, la ausencia de la distinción de la mono y multicapa se origina por la interacción más fuerte adsorbato-adsorbato que la interacción adsorbato-adsorbente.

Tipo IV. Isotermas con procesos de condensación capilar en el poro asumida por la presencia de histéresis, es decir, la desorción sigue una ruta diferente a la adsorción, este fenómeno es indicativo de mesoporosidad.

Tipo V. Es similar a la del Tipo III con adición de histéresis.

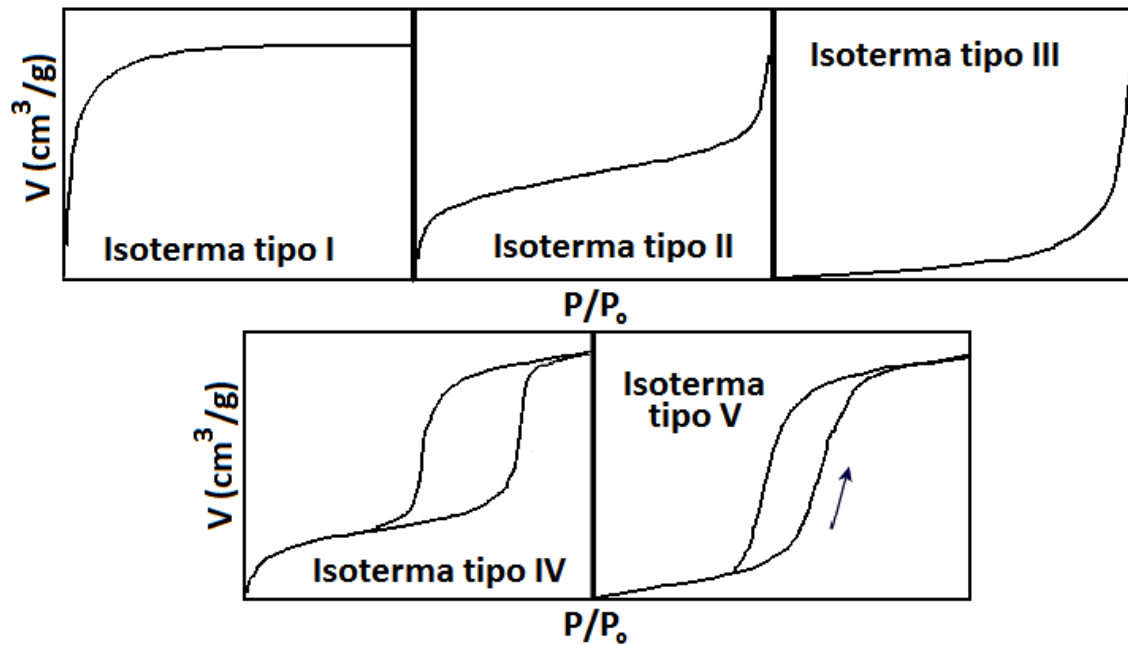


Figura A.1. Isothermas de adsorción (IUPAC).

De acuerdo a la clasificación de IUPAC hay 4 lazos de histéresis (Figura A.2) que dan evidencia del tipo de poro presente en la muestra analizada, es decir, poros cilíndricos, en forma de rendijas o en forma de cuello de botella.

El estudio de área activa y tamaño de poro se enfocó a los nanotubos comerciales (MWNT) y al xerogel de carbono. La desgasificación de las muestras es muy importante y se debe optimizar el tiempo y temperatura de desgasificación, con el fin de evitar que una alta temperatura o tiempo provoque un daño irreversible a la muestra, que puede resultar es una disminución del área específica debido al proceso de sinterización, o a un incremento del área específica debido a una descomposición térmica de la muestra. El tiempo de desgasificación para MWCNT está estandarizado, pero no así para el aerogel de carbono, por lo que se realizaron diferentes pruebas con el fin de optimizar la desgasificación. En la Tabla A.1 se muestran la temperatura y tiempo de desgasificación de los nanocarbones.

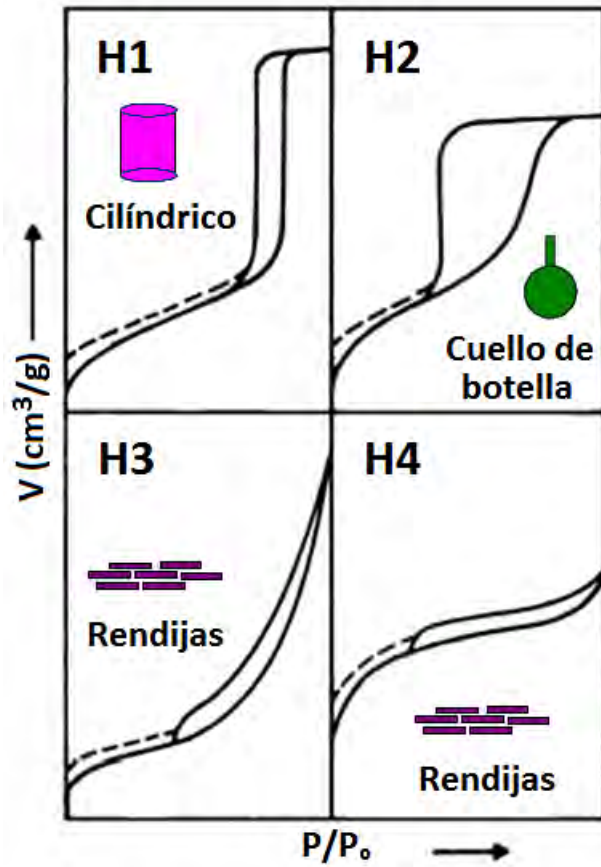


Figura A.2. Lazos de histéresis (IUPAC).

Tabla A.1. Condiciones de desgasificación de las muestras.

Nanocarbon	T °C	t h
Xerogel de carbono (activado termicamente)	200	2
MWCNT (funcionalizados)	200	16

Existen dos técnicas para describir la porosidad de los materiales: la determinación del volumen de poro y la distribución del tamaño de poro.

El metodo BET es empleado para determinar el área superficial específica de un modelo de adsorción que incorpora la cobertura de multicapas, el cual solo es válido para materiales mesoporosos (C_{BET} positiva)

Método de BET para la determinación del Área Superficial

El método Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el procedimiento más ampliamente empleado para la determinación de la superficie específica de materiales sólidos porosos e involucra la ecuación BET (Ecuación 1). El área específica BET se calculó de la isoterma de adsorción en el intervalo de presiones relativas de 0.04 a 0.30.

$$\frac{1}{W\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (A.1)$$

Donde:

W Cantidad del gas adsorbido a una presión relativa.

W_m Cantidad de gas adsorbido en la monocapa.

C_{BET} Constante BET.

P/ P_0 Presión relativa.

Al graficar esta ecuación obtenemos una línea recta en donde:

$$y = mx + b \quad (A.2)$$

$$y = W_m \left(\frac{P_0}{P} - 1\right) \quad (A.3)$$

$$x = \frac{P}{P_0} \quad (A.4)$$

$$m = \frac{C_{BET} - 1}{W_m C_{BET}} \quad (A.5)$$

$$b = \frac{1}{W_m C_{BET}} \quad (A.6)$$

La cantidad de gas adsorbida en la monocapa es:

$$W_m = \frac{1}{m + b} \quad (A.7)$$

y el área específica se calcula a partir de:

$$S_{BET} = \frac{W_m N A_{cs}}{M m_m} \quad (A.8)$$

Donde:

N Número de Avogadro 6.023×10^{23} moléculas/mol

A_{cs} Área de una molécula de N_2 a 77 K 16.20 \AA^2

M Peso molecular del N_2 28.01 g/mol

m_m Masa de la muestra

S_{BET} Area superficial en m^2/g

Método BJH para la Distribución de Tamaños de Poro

El método BJH es un procedimiento para calcular la distribución del tamaño de poro de isotermas experimentales. Sólo aplica para mesoporos y se basa en una modificación de la ecuación de Kelvin (Ecuación 4) que considera que la condensación capilar se lleva a cabo en poros cilíndricos.

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)} \quad (A.9)$$

Donde:

- rk Radio de Kelvin.
- γ Tensión superficial del nitrógeno en su punto de ebullición (8.85 ergs/cm²).
- Vm Volumen molar del nitrógeno líquido (34.7 cm³/mol).
- R Constante de los gases ideales.
- T Punto de ebullición del N₂ 77 K

$$r_p = r_k + t \quad (\text{A.10})$$

Donde:

- r_p radio del poro
- t Espesor de la capa adsorbida

Modelo t de Boer

El modelo t de Boer es comúnmente empleado para determinar el área externa y el volumen de microporo, de materiales micro y meso porosos. Se basa en isothermas estándar y curvas de espesores que describen el espesor estadístico de la película adsorbida sobre una superficie no porosa de referencia.

Este método de análisis de la isoterma fue introducido por de Boer. Se emplea para determinar el área externa y el volumen de microporo de materiales micro y meso porosos. Se basa en isothermas estándar y curvas de espesores que describen el espesor estadístico de la película adsorbida sobre una superficie no porosa de referencia. Supone que en una cierta región de la isoterma, los microporos ya están llenos, mientras que la adsorción en los poros más grandes se produce de acuerdo a una ecuación simple, característica de una gran clase de sólidos. Esta ecuación debe ser aproximadamente de adsorción en mesoporos, macroporos y en una superficie plana en un rango estrecho de presión justo por encima del llenado de microporos, pero por debajo de la condensación de vapor en los mesoporos. Esa hipótesis puede ser válida, si los microporos son pequeños y no hay super-microporos

presentes. Entonces, la adsorción dentro de esta región de presión puede ser descrita por una dependencia lineal simple:

$$a\left(\frac{P}{P_0}\right) = a_{micro,max} + kS_{ext}t_{layer}\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (A.11)$$

Donde:

a	Cantidad adsorbida
$\frac{P}{P_0}$	Presión de saturación
$a_{micro,max}$	Adsorción en los microporos saturados (mol/g)
S_{ext}	Área superficial externa (área superficial de poros más grandes que los microporos) (m ² /g)
t_{layer}	Espesor estadístico estimado de la capa adsorbida (en meso y macroporos)
k	Coefficiente

Los valores de los espesores calculados deben estar entre $t_{mono}=0.354$ nm (espesor de la monocapa de N_{2(g)} a 78K) y 0.5 nm (que corresponde aproximadamente a las presiones relativas de 0.1 y 0.2

$$k = \frac{1}{4.3532t_{mono}} \quad (A.12)$$

El valor de t de Boer se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$t_{deBoer}[\text{Å}] = \left(\frac{13.99}{\log\left(\frac{P_0}{p}\right)+0.034} \right)^{1/2} \quad (A.13)$$

Y se calcula el valor del espesor estadístico de t_{deBoer} para los valores de $\frac{P_0}{P}$ en el intervalo de 3.54 a 5 Å. Se grafica el volumen adsorbido (Vads) vs t_{deBoer} . De la línea recta resultante a partir de la pendiente (m) y de la ordenada (b) se determina:

$$S_{ext} \left[\frac{m^2}{g} \right] = 15.47 m \quad (A.14)$$

$$V_{micro} \left[\frac{cm^3}{g} \right] = 0.001547 b \quad (A.15)$$

$$S_{micro} \left[\frac{m^2}{g} \right] = S_{BET} - S_{ext} \quad (A.16)$$

Si consideramos que en la muestra solo hay micro y mesoporos:

$$S_{ext} = S_{meso} \quad (A.17)$$

Finalmente, si la ordenada tiene un valor de cero o negativo no hay presencia de microporos en la muestra, y por lo tanto la área superficial externa será la área superficial BET que corresponde a mesoporos.

El volumen de poro se calcula tomando el último valor de adsorción del volumen adsorbido de la isoterma de adsorción:

$$V_{poro} = 0.001547 V_{ads} \quad (A.18)$$

El volumen de mesoporo se calcula:

$$V_{meso} = V_{poro} - V_{micro} \quad (A.19)$$

Modelo DFT

El modelo de DFT (Density Functional Theory) proporciona un método por el cual la extensión total de la isoterma experimental puede ser analizada para determinar tanto la microporosidad y mesoporosidad en una distribución continua de volumen de poros con respecto al tamaño del poro.

El método DFT describe correctamente la estructura del fluido cerca de las paredes curvas del sólido. La isoterma de adsorción está basada en potenciales intermoleculares de interacciones fluido-fluido y sólido-fluido. La relación entre la isoterma determinada por estas aproximaciones microscópicas y la isoterma experimental se puede interpretar en términos de una isoterma de adsorción generalizada.

$$N\left(\frac{P}{Po}\right) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N\left(\frac{P}{Po}, W\right) f(W) dW \quad (\text{A.20})$$

Donde:

$N(P/Po)$	datos de isoterma de adsorción experimental
W	ancho del poro
$N(P/Po, W)$	isoterma de un solo poro de ancho W
$f(W)$	función de distribución del tamaño de poro

Esta ecuación asume que la isoterma total consiste de un número de isotermas individuales, multiplicada por su distribución relativa $f(W)$, sobre un intervalo de tamaños de poros. El grupo de isotermas $N(P/Po, W)$ para un sistema dado (adsorbato/adsorbente), puede ser obtenido por la simulación de DFT. La distribución del tamaño de poro se obtiene entonces resolviendo la Ecuación 21 numéricamente.

ANEXO B. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Tanto la resistencia y la impedancia denotan una oposición al flujo de electrones o de corriente. En circuitos de corriente continua (DC) solo las resistencias producen este efecto. Sin embargo, en circuitos de corriente alterna (AC), elementos condensadores impiden el flujo de electrones. La impedancia puede ser expresada como un número complejo, donde la resistencia es el componente real y la capacitancia es el componente imaginario.

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica que se ha establecido para el estudio e investigación de materiales, particularmente en los procesos de transferencia y almacenamiento de carga. En esta técnica el sistema es perturbado eléctricamente por un potencial o corriente sinusoidal de pequeña amplitud, a distintas frecuencias. La respuesta obtenida, también sinusoidal, se compara con la perturbación para conocer la impedancia a cada frecuencia aplicada. La relación perturbación-respuesta expresada como cantidad vectorial está determinada por dos parámetros: la razón de amplitudes de las señales de perturbación y de respuesta, la cual define la magnitud de la impedancia $|Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2}$, y la diferencia de fase entre las mismas, que fija la dirección o ángulo de fase θ del vector de impedancia. Así, si se aplica al sistema un potencial sinusoidal $E = E_0 \sin(\omega t)$, donde E_0 es la amplitud, ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$) y t el tiempo, la respuesta en corriente también sinusoidal es $I = I_0 \sin(\omega t + \theta)$, θ representa la diferencia de fase con respecto a E . En este sistema la magnitud de la impedancia es $|Z| = E_0/I_0$ y el ángulo de fase es θ .

Una forma de obtener información rápida de la medida de impedancia, así como del comportamiento general del sistema, es mediante la representación gráfica de estas medidas. Siendo los diagramas de Nyquist y de Bode los más empleados. Ambas representaciones aprovechan la característica de considerar a la impedancia como un vector, por lo que se puede manejar como un número complejo con componente real Z' e imaginaria Z'' . Los diagramas de Nyquist representan los datos de impedancia en un plano complejo, con la componente real a lo largo del eje X y la componente imaginaria en el eje Y. Estos diagramas muestran un panorama global del comportamiento del sistema, ya que

se puede visualizar de manera rápida el tipo de arreglo de los elementos eléctricos asociados a dicho comportamiento, así como que elemento predomina en una región dada del espectro de frecuencias y la magnitud de los elementos resistivos. Por otro lado, los diagramas de Bode hacen uso del módulo $|Z|$ y el ángulo de fase θ para representar los datos de impedancia en función de la frecuencia. La frecuencia es la variable independiente y de esta forma es posible identificar los fenómenos a altas y bajas frecuencias.

Una forma de obtener información de la respuesta de impedancia es por medio de circuitos eléctricos equivalentes como modelos de ajuste de las medidas de impedancia. Esta técnica requiere del ajuste de las curvas experimentales con circuitos equivalentes, esto es, con circuitos formados por la combinación de resistencias y capacitores describiendo las propiedades electroquímicas de la doble capa.

Un ejemplo típico es la presencia de 2 loop (R y CPE en paralelo) a altas y bajas frecuencias (Figura B.1). Cuando tenemos 2 loops el primer loop (R_1 y CPE_1 obtenido a altas y medianas frecuencias) nos da información de la capacitancia de la doble capa en las paredes del poro, así como de la conductividad iónica en el poro. Mientras que el segundo loop (R_2 y CPE_2 a bajas frecuencias) ha sido asociado a la resistividad y carácter semiconductor de la película compacta que precede al poro.

El elemento constante de fase (CPE) es un elemento no intuitivo del circuito que se descubrió mientras se observó la respuesta en sistemas reales. La impedancia del CPE está dada por $1/Z=Q(j\omega)^n$. Para $n=1$, $Q=C$ (ideal capacitor); $0.8<n<1$ se correlaciona con una distribución espacial de capacitores originada por la rugosidad de los electrodos, y $0.5<n<0.8$ sugiere la presencia de procesos difusivos. En algunos casos la capacitancia puede ser calculada a partir de Q_1 y n . Por la ecuación:

$$C = Q_1 (\omega_{MAX})^{n-1} \quad (B.1)$$

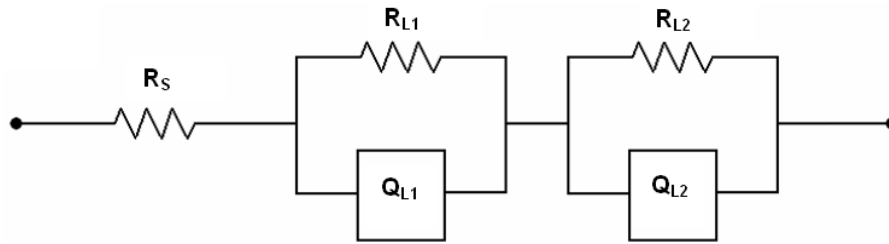


Figura B.1. Circuito equivalente con la presencia de 2 loops.

Otro ejemplo es el circuito equivalente Randles que describe la difusión controlada en el proceso de transferencia de carga (Figura B.2). Donde R_s es la resistencia del electrolito, R_1 es la resistencia debida a la porosidad del material, Q_1 es la capacitancia de la doble capa y W_s es la impedancia de Warburg que da información del proceso de difusión.

$$W_s = \frac{R \tanh(j\omega T)^n}{(j\omega T)^n} \quad (B.2)$$

Donde R es la resistencia, T es la constante de tiempo relacionada con el proceso de difusión y n es el exponente que describe el carácter capacitivo de la impedancia. Por lo que W_s consta de tres términos W_s -R, W_s -T y W_s -n.

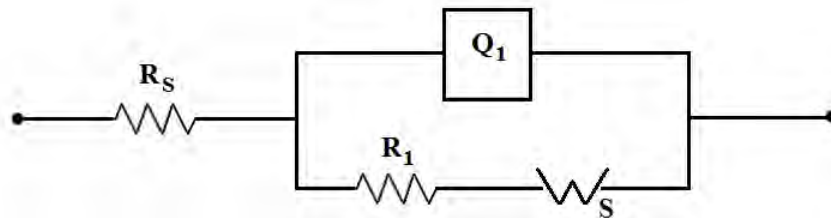


Figura B.2. Circuito equivalente Randles.

La Figura B.3 muestra los diagramas de Nyquist y Bode del circuito de Randles. En la que se muestra una situación en la cual la resistencia R_1 y la impedancia de Warburg (W_s) son de igual tamaño. En el diagrama Nyquist la imagen característica es un semicírculo con la transición de la línea Warburg a 45° a bajas frecuencias.

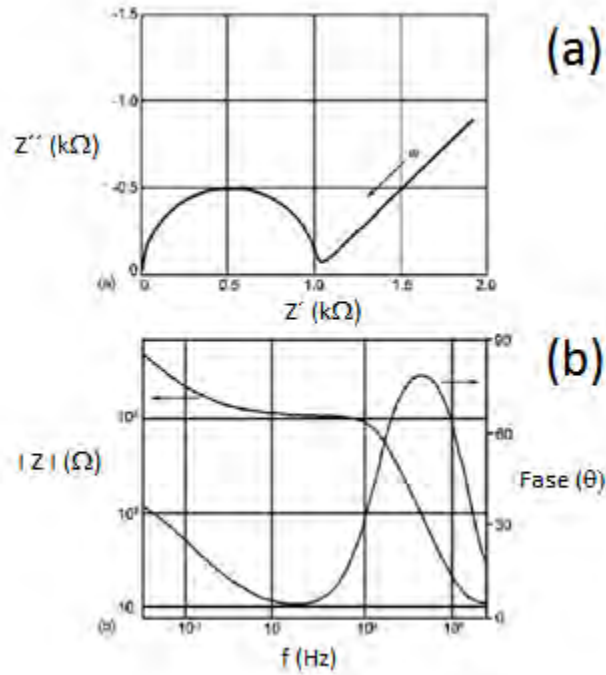


Fig. B.3. Representación del espectro de impedancia del circuito equivalente en la Figura B.2, para el caso cuando W_s y R_1 tiene la misma magnitud.

Así mismo, el uso del barrido en frecuencias permite diferenciar al capacitor relacionado con el almacenamiento de iones en superficies compactas (procesos rápidos observables en alta frecuencia), de otros procesos capacitivos lentos relacionados con difusión en poros.

ANEXO C. Producción científica

Publicaciones:

A.S. Ordeñana-Martínez, M.E. Rincón, M. Vargas, A. Estrada-Vargas, N. Casillas, M. Bárcena-Sotod E. Ramos, “Carbon nanotubes/Carbon xerogel-nafion electrodes: a comparative study of preparation methods”, *Journal of Solid State Electrochemistry* DOI: 10.1007/s10008-012-1819-z

A.S. Ordeñana-Martínez, M. E. Rincón,* , M. Vargas, E. Ramos, “Impedance Response of Carbon Nanotube – Titania Electrodes Dried Under Modified Gravity”, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5403–5407.

Congresos:

A. S. Ordeñana-Martínez. Carbon xerogels doped with carbon nanotubes as film electrode for desalination studies, **13ª Escuela de Investigación en Energía CIE- UNAM**, 9 al 13 de Abril de 2012.

A. S. Ordeñana-Martínez, M. Rincón. Carbon xerogels doped with carbon nanotubes as film electrode for desalination studies, **Nanostructured Materials and Nanotechnology Symposium at the XIX International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 15th to 19th, 2010.

A. S. Ordeñana-Martínez, M. Rincón. Desalación mediante electrosorción en membranas de carbono . **VIII Congreso Internacional, XIV Congreso Nacional y III Congreso del Medio Ambiente**. Tlaxcala 3 al 5 de Junio de 2009.

A. S. Ordeñana-Martínez. Desalación mediante electro-adsorción en membranas de nanocarbonos, **9ª Escuela de Investigación en Energía CIE- UNAM**, 13 al 17 de Abril de 2009.

A. S. Ordeñana-Martínez, M. E. Rincón. Desalación mediante desionización capacitiva en membranas de compositos de nanacarbono. **XIV Simposio en Ciencia de Materiales**. Ensenada, B.C. 10 al 13 de Febrero de 2009.

A. S. Ordeñana-Martínez, M. E. Rincón. Desionización capacitiva en membranas de compositos de nanocarbono. **NANOMEX Encuentro Internacional e Interdisciplinario en Nanociencia y Nanotecnología**. Ciudad Universitaria - UNAM. Noviembre 4 y 5 de 2008.

M. E. Rincón, A. S. Ordeñana-Martínez. Impedance Response of Carbon Nanotubes-Based Films Dried under Super Gravity Condition. **7th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Angèlès-sur-Mer France. June 3-8, 2007.

A. S. Ordeñana-Martínez and M. E. Rincón. Purification and characterization of commercial and Solar-Processed Carbon Nanotubes for Application in Electroadsorption and Desalination Studies. **The Fourth "San Luis" Symposium on Surfaces, Interfaces and Catalysis**. Cuernavaca, México. April 14th to April 23rd, 2007.

REFERENCIAS

- [1] Comisión Nacional del Agua (1998), Definición de una estrategia de abastecimiento de agua para las ciudades de Baja California.
- [2] B.C. Reddy, M. Chidambaram, D.M.K. Al-Gobaisi, Design of centralized controllers for a MSF desalination plant, *Desalination* 113 (1997) 27.
- [3] R. Semiat, Y. Galperin, Effect of non-condensable gases on heat transfer in the tower MED seawater desalination plant, *Desalination* 140 (2001) 27.
- [4] M. Yehia, El-Sayed, Thermoeconomics of some options of large mechanical vapor-compression units, *Desalination* 125 (1999) 251.
- [5] A. Grundisch, B. Schneider, Optimizing energy consumption in SWRO systems with brine concentrators, *Desalination* 138 (2001) 223.
- [6] M. Demircioglu, N. Kabay, I. Kurucaovali, E. Ersoz, Demineralization by electrodialysis (ED)-separation performance and cost comparison for monovalent salts, *Desalination* 153 (2003) 329.
- [7] T.J. Welgemoed, C.F. Schutte, Capacitive Deionization TechnologyTM: An alternative desalination solution, *Desalination* 183 (2005) 327.
- [8] H. Jung, S. Hwang, S. Hyun, K. Lee, G. Kim, Capacitive deionization characteristics of nanostructured carbon aerogel electrodes synthesized via ambient drying, *Desalination* 216 (2007) 377.
- [9] T. Ying, K. Yahg, S. Yiacoumi, C. Tsouris, Electrosorption of Ions from Aqueous Solutions by Nanostructured Carbon Aerogel, *Journal Colloid and Interface Science* 250 (2002) 18.
- [10] C.M. Yang, W.H. Choi, B.K. Na, B.W. Cho, W.I. Cho, Capacitive deionization of NaCl solution with carbon aerogel-silicagel composite electrodes, *Desalination* 174 (2005) 125.
- [11] K. Yang, S. Yiacoumi, C. Tsouris, Electrosorption capacitance of nanostructured carbon aerogel obtained by cyclic voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 540 (2003) 159.
- [12] M. Haro, G. Rasines, C. Macias, C.O. Ania, Stability of a carbon gel electrode when used for the electro-assisted removal of ions from brackish water, *Carbon* 49 (2011) 3732.
- [13] C.J. Gabelich, T.D. Tran, I.H.M. Suffet, Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels. *Environmental Science Technology* 36 (2002) 3010.
- [14] H. Oda, Y. Nakagawa, Removal of ionic substances from dilute solution using activated carbon electrodes, *Carbon* 41 (2003) 1037.

- [15] L. Zou, G. Morris, D. Qi, Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water, *Desalination* 225 (2008) 329.
- [16] J. Lim, N. Park, J. Park, J. Choi, Fabrication and characterization of a porous carbon electrode for desalination of brackish water, *Desalination* 238 (2009) 37.
- [17] H. Oh, J. Lee, H. Ahn, Y. Joeng, Y. Kim, C. Chi, Nanoporous activated carbon cloth for capacitive deionization of aqueous solution, *Thin Solid Films* 515 (2006) 220.
- [18] J. Lee, K. Park, H. Eum, C. Lee, Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization, *Desalination* 196 (2006) 125.
- [19] K. Park, J. Lee, P. Park, S. Yoon, J. Moon, H. Eim, C. Lee, Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination, *Desalination* 206 (2007) 86.
- [20] C. Hou, C. Liang, S. Yiacoumi, S. Dai, C. Tsouris, Electrosorption capacitance of nanostructured carbon-based materials, *Journal of Colloid and Interface Science* 302 (2006) 54.
- [21] P. Xu, J.E. Drewes, D. Heil, G. Wang, Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology, *Water Research* 42 (2008) 2605.
- [22] J.C. Farmer, D. Fix, G.V. Mack, R.W. Pekala, F.P. Poco, Capacitive Deionization of NaCl and NaNO₃ Solutions with Carbon Aerogel Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 159.
- [23] J.C. Farmer, D. Fix, G.V. Mack, R.W. Pekala, F.P. Poco, Capacitive deionization of NH₄ClO₄ solutions with carbon aerogel electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (1996) 1007.
- [24] P. Rana, N. Mohan, C. Rajagopal, Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes, *Water Research* 38 (2004) 2811.
- [25] R.W. Pekala, J.C. Farmer, C.T. Alviso, T.D. Tran, S.T. Mayer, J.M. Miller, B. Dunn, Carbon aerogels for electrochemical applications, *Journal of Non-Crystalline Solids* 225 (1998) 74.
- [26] S.T. Mayer, R.W. Pekala, J.L. Kaschmitter, The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-Layer Energy-Storage Device, *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993) 446.
- [27] R. Saliger, U. Fischer, C. Herta, J. Fricke, High surface area carbon aerogels for supercapacitors, *Journal of Non-Crystalline Solids* 225 (1998) 81.
- [28] H. Probstle, C. Schmitt, J. Fricke, Button cell supercapacitors with monolithic carbon aerogels, *Journal of Power Sources* 105 (2002) 189.
- [29] Y. Hanzawa, K. Kaneko, R.W. Pekala, M.S. Dresselhaus, Activated carbon aerogels, *Langmuir* 12 (1996) 6167.

- [30] R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, T. Tillotson, S. Geis, J. Fricke, Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde, *Journal of Non-Crystalline Solids* 221 (1997) 144.
- [31] R. Petricevic, G. Reischenauer, V. Bock, E. Emmerling, J. Fricke, Structure of carbon aerogels near the gelation limit of the resorcinol–formaldehyde precursor, *Journal of Non-Crystalline Solids* 225 (1998) 41.
- [32] Y.Z. Wei, B. Fang, S. Iwasa, M. Kumagai, A novel electrode material for electric double-layer capacitors, *Journal of Power Sources* 141 (2005) 386.
- [33] J. Wang, X. Yang, D. Wu, R. Fu, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, The porous structures of activated carbon aerogels and their effects on electrochemical performance, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 589.
- [34] Y. Zhu, H. Hu, W.C. Li, X. Zhang, Cresol–formaldehyde based carbon aerogel as electrode material for electrochemical capacitor, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 738.
- [35] L. Zhang, H. Liu, M. Wang, L. Chen, Structure and electrochemical properties of resorcinol–formaldehyde polymer-based carbon for electric double-layer capacitors, *Carbon* 45 (2007) 1439.
- [36] B. Fang, L. Binder, Enhanced surface hydrophobisation for improved performance of carbon aerogel electrochemical capacitor, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6916.
- [37] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56.
- [38] M.M. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature* 381 (1996) 678.
- [39] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature* 382 (1996) 54.
- [40] J.K. Holt, H.G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A.B. Artyukhin, C.P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes, *Science* 312 (2006) 1034.
- [41] S.Wang, D. Wang, L. Ji, Q. Gong, Y. Zhu, J. Liang, Equilibrium and kinetics studies on the removal of NaCl from aqueous solutions by electrosorption on carbon nanotube electrodes, *Separation and Purification Technology* 58 (2007) 12.
- [42] A.T. Nasrabadi, M. Foroutan, Ion-separation and water-purification using single-walled carbon nanotube electrodes, *Desalination* 277 (2011) 236.
- [43] M.A. Tofighy, T. Mohammadi, Salty water desalination using carbon nanotube sheets, *Desalination* 258 (2010) 182.
- [44] M.A. Tofighy, Y.S. Shirazi, T. Mohammadi, A. Pak, Salty water desalination using carbon nanotube membrane, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1064.

- [45] D. Zhang, L. Shi, J. Fang, K. Dai, X. Li, Preparation and desalination performance of multiwalled carbon nanotubes, *Materials Chemistry and Physics* 97 (2006) 415.
- [46] K. Dai, L. Shi, J. Fang, D. Zhang, B. Yu, NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotubes, *Materials Letters* 59 (2005) 1989.
- [47] D. Zhang, L. Shi, J. Fang, K. Dai, J. Liu, Influence of carbonization of hot-pressed carbon nanotube electrodes on removal of NaCl from saltwater solution, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 140.
- [48] C. Ku, Water purification of removal aqueous copper (II) by as-grown and modified multi-walled carbon nanotubes, *Desalination* 249 (2009) 781.
- [49] I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Ebrahim, Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Saudi Chemical Society* (2011), doi:10.1016/j.jscs.2011.09.006
- [50] C. Kuo, H. Li, Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment, *Desalination* 249 (2009) 792.
- [51] C. Li, D. Wang, T. Liang, X. Wang, J. Wu, X. Hu, J. Liang, Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by air: benefits for electric double layer capacitors, *Powder Technology* 142 (2004) 175.
- [52] D. Tashima, K. Kurosawatsu, M. Uota, T. Karashima, M. Otsubo, C. Honda, Y.M. Sung, Space charge distributions of an electric double layer capacitor with carbon nanotubes electrode, *Thin Solid Films* 515 (2007) 4234.
- [53] M. Seo, S. Park, Influence of air-oxidation on electric double layer capacitances of multi-walled carbon nanotube electrodes, *Current Applied Physics* 10 (2010) 241.
- [54] J. Ye, X. Liu, H. Cui, W. Zhang, F. Sheu, T. Lim, Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 249.
- [55] A.K. Chatterjee, M. Sharon, R. Banerjee, M. Neumann-Spallart, CVD synthesis of carbon nanotubes using a finely dispersed cobalt catalyst and their use in double layer electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3439.
- [56] J.H. Chen, W.Z. Li, D.Z. Wang, S.X. Yang, J.G. Wen, Z.F. Ren, Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors, *Carbon* 40 (2002) 1193.
- [57] C. Hu, J. Su, T. Wen, Modification of multi-walled carbon nanotubes for electric double-layer capacitors: Tube opening and surface functionalization, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 2353.

- [58] T. Bordjiba, M. Mohamedi, L.H. Dao, Charge storage mechanism of binderless nanocomposite electrodes formed by dispersion of CNTs and carbon aerogels, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008) A115.
- [59] T. Bordjiba, M. Mohamedi, L.H. Dao, Synthesis and electrochemical capacitance of binderless nanocomposite electrodes formed by dispersion of carbon nanotubes and carbon aerogels, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 991.
- [60] G. Lv, D. Wu, R. Fu, Z. Zhang, Z. Su, Electrochemical properties of conductive filler/carbon aerogel composites as electrodes of supercapacitors, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 4567.
- [61] K. Dai, L. Shi, D. Zhang, J. Fang, NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotube/active carbon combination electrode, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 428.
- [62] X.Z. Wang, M.G. Li, Y.W. Chen, R.M. Cheng, S.H. Huang, L.K. Pan, Z. Sun, Electrosorption of ions from aqueous solutions with carbon nanotubes and nanofibers composite film electrodes, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 053127.
- [63] H. Li, Y. Gao, L. Pan, Y. Zhang, Y. Chen, Z. Sun, Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes, *Water Research* 42 (2008) 4923.
- [64] L. Pan, X. Wang, Y. Gao, Y. Zhang, Y. Chen, Z. Sun, Electrosorption of anions with carbon nanotube and nanofibre composite film electrodes, *Desalination* 244 (2009) 139.
- [65] L.M. Chang, X.Y. Duan, W. Liu, Preparation and electrosorption desalination performance of activated carbon electrode with titania, *Desalination* 270 (2011) 285.
- [66] M. Ryoo, J. Kim, G. Seo, Role of titania on activated carbon cloth for capacitive deionization of NaCl solution, *Journal of Colloid and Interface Science* 264 (2003) 414.
- [67] M. Ryoo, G. Seo, Improvement in capacitive deionization function of activated carbon cloth by titania modification, *Water Res.* 37 (2003) 1527.
- [68] S.W. Hwang, S.H. Hyun, Synthesis and characterization of tin oxide/carbon aerogel composite electrodes for electrochemical supercapacitors, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 451.
- [69] C. Schmitt, H. Pröbstle, J. Fricke, Carbon cloth-reinforced and activated aerogel films for supercapacitors, *Journal of Non-Crystalline Solids* 285 (2001) 277.
- [70] S. Nadakatti, M. Tendulkar, M. Kadam, Use of mesoporous conductive carbon black to enhance performance of activated carbon electrodes in capacitive deionization technology, *Desalination* 268 (2011) 182.
- [71] Gaceta del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), La desalación del agua, número 6, octubre 2007, <http://www.imta.mx/gaceta/anteriores/g06-10-2007/desalacion.html>

- [72] J. Farmer, R.W. Pekala, D.V. Fix, G.V. Mack, J.F. Poco, W.J. Grant, C.L. Ponernacki, C.F. Savoye, Capacitive deionization with carbon aerogel electrodes (1996), Internet: <http://lnl.gov./tid/lof/documents/pdf/226878.pdf>
- [73] P. Simon, Tapped Out: The Coming World Crisis in Water and What We Can Do About It. New York. Welcome Rain Publishers (1998).
- [74] C. Heald, A. C. K. Smith, Applied. Physical Chemistry, Macmillan (1974) 391.
- [75] Y. Kim, J. Choi, Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane, Separation and Purification Technology 71 (2010) 70.
- [76] Y. Oren, Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment—past, present and future (a review), Desalination 228 (2008) 10.
- [77] Y. Gao, L. Pan, H.B. Li, Y. Zhang, Z. Zhang, Y. Chen, Z. Sun, Electrosorption behavior of cations with carbon nanotubes and carbon nanofibres composite film electrodes, Thin Solid Films 517 (2009) 1616.
- [78] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene, Nature 318 (1985) 162.
- [79] R.W. Pekala, Organical aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, Journal of Materials Science 24 (1989) 3221.
- [80] Y. Oren, H. Tobias and A. Soffer, The electrical double layer of carbon and graphite electrodes, part I: Dependence on electrolyte type and concentration, Journal of Electroanalytical Chemistry 162 (1984) 87.
- [81] Y. Oren and A. Soffer, The electrical double layer of carbon and graphite electrodes, part II: Fast and slow charging processes, Journal of Electroanalytical Chemistry 186 (1985) 63.
- [82] Y. Oren and A. Soffer, The electrical double layer of carbon and graphite electrodes, part III: Charge and dimensional changes at wide potential range, Journal of Electroanalytical Chemistry 206 (1986) 101.
- [83] K. Kinoshita, Carbon-Electrochemical and Physicochemical Properties, Wiley, New York, 1988.
- [84] A. Ban, A. Schafer and H. Wendt, Fundamental of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents, Journal of Applied Electrochemistry 28 (1998) 227.
- [85] E. Ayranci and B.E. Conway, Adsorption and electrosorption of ethyl xanthate and thiocyanate anions at high area carbon cloth electrodes studied by in situ UV spectroscopy: Development of procedures for wastewater purification, Analytical Chemistry 73 (2001) 1181.

- [86] E. Ayranci and B.E. Conway, Adsorption and electrosorption at high area carbon felt electrodes for wastewater purification: System evaluation with inorganic S-containing anions, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 257.
- [87] E. Ayranci and B.E. Conway, Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from wastewater by adsorption and electrosorption at high area carbon felt electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 513 (2001) 100.
- [88] Y. Oren, A. Soffer, Electrochemical parametric pumping, *Journal of The Electrochemical Society* 125 (1978) 869.
- [89] Y. Oren and A. Soffer, Water desalting by means of electrochemical parametric pumping. I The equilibrium properties of a batch unit cell, *Journal of Applied Electrochemistry* 13 (1983) 473.
- [90] Y. Oren and A. Soffer, Water desalination by means of electrochemical parametric pumping II: Separation properties of a multistage column, *Journal of Applied Electrochemistry* 13 (1983) 484.
- [91] M.D. Andelman, Non-fouling flow-through capacitor system. US Patent 5, 779, 891, 1998.
- [92] R.W. Pekala and C.T. Alviso, Carbon aerogels and xerogels, *Materials Research Society symposia proceedings* 270 (Novel Forms of Carbon) (1992) 3.
- [93] J.C. Farmer, Method and apparatus for capacitive deionization, electrochemical purification, and regeneration of electrodes, US 5,425,858, June 20, Assignee: The Regents of the University of California (Oakland, CA), 1995.
- [94] S.Y. Kim, D.H. Yeo, J.W. Lim, K. Yoo, K. Lee, H. Kim, Synthesis and characterization of resorcinol-formaldehyde organic aerogel, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 34 (2001) 216.
- [95] R.W. Pekala, Low density, resorcinol-formaldehyde aerogels, U.S. patent #4873218 (1989).
- [96] E.J. Zanto, S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, Sol-gel-derived carbon aerogels and xerogels: Design of experiments approach to materials synthesis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 3151.
- [97] C. Lin, J.A. Ritter, Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels, *Carbon* 35 (1997) 1271.
- [98] R.C. Cook, S.A. Letts, G.E. Overturf, S.M. Lambert, G. Wilemski, D. Schroen-Carey, Final report, UCRL-LR-105821-97-1, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 1997.
- [99] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels, *Advanced Materials* 15 (2003) 101.

- [100] N. Job, F. Panariello, J. Marien, M. Crine, A. Léonard, Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol–formaldehyde gels, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 24.
- [101] N. Job, F. Sabatier, J.P. Pirard, M. Crine, A. Léonard, Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions, *Carbon* 44 (2006) 2534.
- [102] C. Lin, J.A. Ritter, Carbonization and activation of sol–gel derived carbon xerogels, *Carbon* 38 (2000) 849.
- [103] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.P. Pirard, Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process, *Carbon* 42 (2004) 619.
- [104] S.W. Hwang, S.H. Hyun, Capacitance control of carbon aerogel electrodes, *Journal of Non-Crystalline Solids* 347 (2004) 238.
- [105] O. Czakkel, K. Marthi, E. Geissler, K.László, Influence of drying on the morphology of resorcinol–formaldehyde-based carbon gels, *Microporous and Mesoporous Materials* 86 (2005) 124.
- [106] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.N. Rouzaud, F. Béguin, J.P. Pirard, Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials, *Carbon* 43 (2005) 2481.
- [108] C. Liang, G. Sha, S. Guo, Resorcinol–formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying, *Journal of Non-Crystalline Solids* 271 (2000) 167.
- [10] F.J. Maldonado-Hódar, M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives, *Carbon* 37 (1999) 1199.
- [110] H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami, M. Okazaki, Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *Carbon* 35 (1997) 791.
- [111] X. Lu, R. Caps, J. Fricke, C.T. Alviso, R.W. Pekala, Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids* 188 (1995) 226.
- [112] J. Kuhn, R. Brandt, H. Mehling, R. Petričević, J. Fricke, In situ infrared observation of the pyrolysis process of carbon aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids* 225 (1998) 58.
- [113] B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, B. Sahouli, S. Brouers, Freeze-dried resorcinol–formaldehyde gels, *Journal of Non-Crystalline Solids* 212 (1997) 250.
- [114] R. Kocolenberg, B. Mathieu, S. Blacher, R. Picard, J.P. Picard, R. Sobry, G. Van den Bossche, Texture control of freeze-dried resorcinol–formaldehyde gels, *Journal of Non-Crystalline Solids* 225 (1998) 8.

- [115] H. Tammon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, T. Suzuki, Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors, *Carbon* 38 (2000) 1099.
- [116] T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Susuki, H. Tamon, Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying, *Journal of Non-Crystalline Solids* 288 (2001) 46.
- [117] T. Yamamoto, T. Sugimoto, T. Susuki, S.R. Mukai, H. Tamon, Preparation and characterization of carbon cryogel microspheres, *Carbon* 40 (2002) 1345.
- [118] R.W. Pekala, C.T. Alviso, F.M. Kong, S.S. Hulse, Aerogels derived from multifunctional organic monomers, *Journal of Non-Crystalline Solids* 145 (1992) 90.
- [119] S.Q. Zhang, J. Wang, J. Shen, Z.S. Deng, Z.Q. Lai, B. Zhou, S.M. Attia, L.Y. Chen, The investigation of the adsorption character of carbon aerogels, *Nanostructured Materials* 11 (1999) 375.
- [120] M.T. Martinez, M.A. Callejas, A.M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, J.L.G. Fierro, W.K. Mase, Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalization, *Carbon* 41 (2003) 2247.
- [121] S. Park, D. Srivastava, K. Cho, Generalized chemical reactivity of curved surfaces: carbon nanotubes, *Nano Letters* 3 (2003) 1273.
- [122] Y. Jamal, M.L. Wyszynski, On-board generation of hydrogen-rich gaseous fuels—a review, *International Journal of Hydrogen Energy* 19 (1994) 557.
- [123] V. Gayathri, N.R. Devi, R. Geetha, Hydrogen storage in coiled carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1313.
- [124] R. Orinákova, A. Orinák, Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage, *Fuel* 90 (2011) 3123.
- [125] S. Niyogi, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M.E. Itkis, R.C. Haddon, Chemistry of single-walled carbon nanotubes, *Accounts of Chemical Research* 35 (2002) 1105.
- [126] W. Li, H. Wang, Z. Ren, G. Wang, J. Bai, Co-production of hydrogen and multiwall carbon nanotubes from ethanol decomposition over Fe/Al₂O₃, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 433.
- [127] H.M. Cheng, Q.H. Yang, C. Liu, Hydrogen storage in carbon nanotubes, *Carbon* 39 (2001) 1447.
- [128] F.L. Darkrim, P. Malbrunot, G.P. Tartaglia, Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 193.

- [129] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. Heer, Carbon nanotubes – the route toward applications, *Science* 297 (2002) 787.
- [130] D.M. Guldi, G.M.A. Rahman, F. Zerbetto, M. Prato, Carbon nanotubes in electron donor–acceptor nanocomposites, *Accounts of Chemical Research* 38 (2005) 871.
- [131] V.N. Popov, Carbon nanotubes: properties and application, *Materials Science and Engineering: R* 43 (2004) 61.
- [132] P.X. Hou, C. Liu, H.M. Cheng, Purification of carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 2003.
- [133] H. Dai, Carbon nanotubes: opportunities and challenges, *Surface Science* 500 (2002) 218.
- [134] K. Mizuno, K. Hata, T. Saito, S. Ohshima, M. Yumura, S. Iijima, *Journal of Physical Chemistry B* 109(2005) 2632.
- [135] H. Dai, *Accounts of Chemical Research* 35 (2202) 1035.
- [136] F. Valentini, A. Amine, S. Orlanducci, M. L. Terranova, G. Palleschi, *Analytical Chemistry* 75 (2003) 5413.
- [137] Y. Kim, J. Choi, Improvement of desalination efficiency in capacitive deionization using a carbon electrode coated with an ion-exchange polymer, *Water Research* 44 (2010) 990.
- [138] D.D. Caudle, J.H. Tucker, J.L. Cooper, B.B. Arnold, A. Papastamataki, Electrochemical demineralization of water with carbon electrodes, Research Report, Oklahoma University Research Institute, 1966.
- [139] A.M. Johnson, J. Newman, Desalting by means of porous carbon electrodes, *Journal of Electrochemical Society* 118 (1971) 510.
- [140] H.L. F. von Helmholtz, *Annalen der Physik*, 7 (1979) 337.
- [141] G. Gouy, *Journal de Physique et Le Radium*, 9 (1910) 457.
- [142] G. Gouy, *Journal de Physique et Le Radium*, 149 (1910) 654.
- [143] D.L. Chapman, *Philosophical Magazine*, 25 (1913) 475.
- [144] O. Stern, *Z. Electrochemie*, 30 (1924) 508.
- [145] E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, J. Penciner, *Interfacial Chemistry: An Experimental Approach*, Addison-Wesley, 1975.
- [146] D.C. Grahame, *Chemical Reviews*, 41 (1947) 441.
- [147] M. Winter, R. J. Brod, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chemical Reviews* 104 (2004) 4245.
- [148] A.S. Ordeñana-Martínez, M.E. Rincón, M. Vargas, E. Ramos, Impedance response of carbon nanotube–titania electrodes dried under modified gravity, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5403.

- [149] M. Vargas, M.E. Rincón, E. Ramos, Formation and characterization of TiO₂/CNT nanomaterials dried under supergravity conditions, *Journal of Nanomaterials* Volume 2009, Article ID 879016, doi:10.1155/2009/879016
- [150] M. Vargas, E. Ramos, G. Ascanio, R. Espejel, G. Hernández-Cruz, A centrifuge for studies of fluid dynamics phenomena in a rotating frame of reference, *Revista Mexicana de Física* 48 (2002) 255.
- [151] P. Vincent, A. Brioude, C. Journet, S. Rabaste, S.T. Purcell, J. Le Brusq, J.C. Plenet, Inclusion of carbon nanotubes in a TiO₂ sol–gel matrix, *Journal of Non-Crystalline Solids* 311 (2002) 130.
- [152] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, S. Delpoux, F. Béguin, S. Bonnamy, Synthesis and characterization of carbon nanotubes–TiO₂ nanocomposites, *Carbon* 42 (2004) 1147.
- [153] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, M.-H. Berger, R. Benoit, F. Béguin, S. Bonnamy, New carbon multiwall nanotubes – TiO₂ nanocomposites obtained by the sol–gel method, *Journal of Non-Crystalline Solids* 345 & 346 (2004) 596.
- [154] Q. Huang, L. Gao, Immobilization of rutile TiO₂ on multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Materials Chemistry Communication* 7 (2003) 1517.
- [155] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria, Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol–gel method, *Applied Catalysis B* 56 (2005) 305.
- [156] S. Lee, W.M. Sigmund, Formation of anatase TiO₂ nanoparticles on carbon nanotubes, *Chemical Communication* 6 (2003) 780.
- [157] K. Hernadi, E. Ljubovi, J.W. Seo, L. Forró, Synthesis of MWNT-based composite materials with inorganic coating, *Acta Materialia* 51 (2003) 1447.
- [158] G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota, E. Frackowiak, Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1197.
- [159] B.-J. Yoon, S.-H. Jeong, K.-H. Lee, H.S. Kim, C.G. Park, J.H. Han, Electrical properties of electrical double layer capacitors with integrated carbon nanotube electrodes, *Chemical Physics Letters* 388 (2004) 170.
- [160] Y. Yu, J.C. Yu, J.-G. Yu, Y.-C. Kwok, Y.-K. Che, J.-C. Zhao, L. Ding, W.-K. Ge, P.-K. Wong, Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes *Applied Catalysis A* 289 (2005) 186.

- [161] Ricardo A. Guirado-López, Marciano Sánchez, Marina E. Rincón, Interaction of acetone molecules with carbon-nanotube-supported TiO₂ nanoparticles: possible applications as room temperature molecular sensitive coatings, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 57.
- [162] E.H. Espinosa, R. Ionescu, B. Chambon, G. Bedis, E. Sotter, C. Bittencourt, A. Felten, J.-J. Pireaux, X. Correig, E. Llobet, Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing, *Sensors and Actuators B* 127 (2007) 137.
- [163] S. Carrara, V. Bavastrello, D. Ricci, E. Stura, C. Nicolini, Improved nanocomposite materials for biosensor applications investigated by electrochemical impedance spectroscopy, *Sensors and Actuators B* 109 (2005) 221.
- [164] H.N. Choi, J.-Y. Lee, Y.-K. Lyu, W.-Y. Lee, Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) electrogenerated chemiluminescence sensor based on carbon nanotube dispersed in sol-gel-derived titania-Nafion composite films, *Analytica Chimica Acta* 565 (2006) 48.
- [165] M. Wu, W. Shi, N. Liu, Y. Ou, F. Wu, Z. Jiao, Study of the catalytic characteristics of nanooxide decorated carbon nanotubes for waste water processing, *Colloids and Surfaces A* 313–314 (2008) 264.
- [166] G. An, W. Ma, Z. Sun, Z. Liu, B. Han, S. Miao, Z. Miao, K. Ding, Preparation of titania/carbon nanotube composites using supercritical ethanol and their photocatalytic activity for phenol degradation under visible light irradiation, *Carbon* 45 (2007) 1795.
- [167] T.Y. Lee, P.S. Alegaonkar, J.-B. Yoo, Fabrication of dye sensitized solar cell using TiO₂ coated carbon nanotubes, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5131.
- [168] A. Kongkanand, R. Martínez Domínguez, P.V. Kamat, Single wall carbon nanotube scaffolds for photoelectrochemical solar cells. Capture and transport of photogenerated electrons, *Nano Letters* 7 (2007) 676.
- [169] G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells, *Nano Letters* 6 (2006) 215.
- [170] M.E. Rincón, M.E. Trujillo-Camacho, M. Miranda-Hernández, A.K. Cuentas-Gallegos, G. Orozco, Raman and electrochemical impedance studies of sol-gel titanium oxide and single walled carbon nanotubes composite films, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7 (2007) 1.
- [171] C.-W. Huang, H. Teng, Influence of carbon nanotube grafting on the impedance behavior of activated carbon capacitors, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008) A739.

- [172] C. Peng, J. Jin, G.Z. Chen, A comparative study on electrochemical co-deposition and capacitance of composite films of conducting polymers and carbon nanotubes, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 525.
- [173] M.A. Worsley, P.J. Pauzauskie, S.O. Kucheyev, J.M. Zaug, A.V. Hamza, J.H. Satcher Jr., T.F. Baumann, Properties of single-walled carbon nanotube-based aerogels as a function of nanotube loading, *Acta Materialia* 57 (2009) 5131.
- [174] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 3946.
- [175] R.G. Reddy, R. Reddy, Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitor electrode material, *Journal of Power Sources* 132 (2004) 315.
- [176] P. Soudan, J. Gaudet, D. Guay, D. Bélanger, R. Schul, Electrochemical properties of ruthenium-based nanocrystalline materials as electrodes for supercapacitors, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 1210.
- [177] R. de Levie, On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects, *Electrochimica Acta* 8 (1963) 751.
- [178] H. Keiser, K.D. Beccu, M.A. Gutjahr, Abschätzung der Porenstruktur poröser Elektroden aus Impedanzmessungen, *Electrochimica Acta* 21 (1976) 539.
- [179] D. D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, S. D. Bhakta, and B. G. Pound, The electrochemical impedance of porous nickel electrodes in alkaline media, *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1991) 1359.