



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

GENERACIÓN, ALMACENAMIENTO
Y CONVERSIÓN DE ENERGÍA EN
NANODISPOSITIVOS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

PRESENTA:
NICOLÁS PALMA ARAMBURU

TUTOR PRINCIPAL
DR. IVÁN SANTAMARÍA HOLEK
FACULTAD DE CIENCIAS

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. ROSALÍO FERNANDO RODRÍGUEZ ZEPEDA
INSTITUTO DE FÍSICA
DR. CARLOS IGNACIO MENDOZA RUIZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Iván Santamaría Holek por haber dirigido mi trabajo doctoral, por todo lo que aprendí de él y por todo el apoyo que me brindó. También agradezco al Dr. Rosalío Fernando Rodríguez Zepeda y al Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz por formar parte de mi comité tutorial, así como el apoyo y el seguimiento que tuvieron con mi proyecto doctoral. Quiero expresar mi gratitud a todos los sinodales: Dr. Carlos Amador Bedolla, Dr. José Antonio Moreno Razo, Dr. Héctor Domínguez Castro y al Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila, quienes contribuyeron con sus comentarios a mejorar el contenido de este trabajo.

Agradezco al posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales, a la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación Campus Juriquilla así como a la UNAM por haberme otorgado la oportunidad de realizar mi doctorado. A su vez, al CONACYT por haberme proporcionado una beca doctoral y al programa UNAM-DGAPA por el apoyo brindado dentro del proyecto PAPIIT-IN116617.

Por último, pero no menos importante, agradezco a mi familia, amigos y de manera muy especial a mi esposa, Cecilia, quien ha sido una gran fuente de apoyo.

Índice

Índice	1
1. Introducción	2
2. Almacenamiento y conversión de energía	4
2.1. Capacitancia y pseudocapacitancia	8
2.1.1. Capacitancia	11
2.1.2. Pseudocapacitancia	17
2.2. Equilibrio en las celdas electroquímicas	22
2.3. Cinética química en los electrodos	25
3. Termodinámica irreversible de las reacciones electroquímicas	32
3.1. Ecuaciones estocásticas	35
3.2. Histéresis	40
3.2.1. Modelo de Preisach	41
3.2.2. Histéresis dinámica	43
4. Equilibrio y no equilibrio en celdas electroquímicas	44
4.1. Equilibrio en celdas electroquímicas	44
4.2. Generalización de la ecuación de corriente -sobrepotencial	48
5. Modelo de un supercapacitor simétrico	54
5.1. Actividad química	58
5.2. Ecuación de la corriente-sobrepotencial	60
5.3. Ajuste de datos experimentales	63
5.4. Disipación de energía	67
5.5. Extensiones del modelo	70
5.5.1. Electrodos dependientes del voltaje	71
5.5.2. Procesos no faradáicos	72
6. Conclusiones y perspectivas	75
Bibliografía	79

1. Introducción

La demanda energética actual y la necesidad de mejorar los dispositivos de almacenamiento y de conversión de energía ha impulsado un intenso desarrollo científico con miras de aumentar tanto la eficiencia, capacidad, desempeño y seguridad; así como de reducir los costos, tamaño e impacto ambiental. En ese sentido, dispositivos como las baterías, celdas de combustible, capacitores y supercapacitores se encuentran bajo un constante desarrollo tecnológico.

Los dispositivos de almacenamiento y conversión de energía se encuentran sujetos a múltiples tendencias de mejora, como lo son: síntesis de nuevos materiales para electrodos, nuevos electrolitos así como el diseño de nanoestructuras en metales, polímeros, semiconductores y materiales orgánicos. El principal atractivo de este tipo de materiales es que poseen propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas inusuales debido a que se manifiestan efectos de bulto y de superficie. Existen múltiples ventajas de este tipo de nanomateriales, entre los que se encuentran: mejor acomodo de los cationes en el proceso de inserción/extracción (mejorando el ciclo de vida de la celda electroquímica), mayor área de contacto entre el electrodo y el electrolito (aumentando la razón de carga/descarga) y menor desplazamiento del transporte electrónico (permitiendo mayor conductividad). Entre las desventajas se encuentran reacciones indeseables entre el electrolito y el electrodo (con la consecuencia de autodescarga y menor vida de celda) y menor empaquetamiento (menor almacenamiento de carga) [1].

El tamaño de estos sistemas representa un nuevo reto debido a la aparición de una nueva gama de fenómenos experimentales que son consecuencia del tamaño finito y que no son explicados en términos de la termodinámica clásica; los cuales tienen que ser tratados mediante la termodinámica de no equilibrio [2].

En este trabajo se estableció un modelo para estudiar los ciclos de carga/descarga supercapacitor redox simétrico, así como la energía disipada durante dicho proceso. Esta formulación parte de la teoría de la termodinámica irreversible de sistemas pequeños, que ha sido utilizada para describir diferentes sistemas, entre los que se encuentran la dinámica de plegamiento de ARN [3, 4], el colapso de poros en vesículas [5] y motores moleculares [6, 7]. La virtud de dicha teoría es que permite obtener ecuaciones estocásticas de las variables termodinámicas de los sistemas en presencia de fuerzas externas. En el caso de las celdas electroquímicas, la teoría irreversible de sistemas pequeños puede ser usada para describir la cinética química de los electrodos y por ende, los procesos de carga y descarga.

La primera parte de la tesis, capítulo 2, tiene como objetivo explicar algu-

nos aspectos generales de las celdas electroquímicas, entre los que se encuentran: los mecanismos por los que dichos sistemas almacenan energía, las condiciones necesarias para que alcancen el equilibrio termodinámico, ecuación de Nernst, o suministren corriente, ecuaciones de corriente-sobrepotencial y de Butler-Volmer.

En el capítulo 3 se establecen las herramientas con las que se describieron los ciclos de carga/descarga de un supercapacitor simétrico redox. Primero, se establecieron los rasgos principales de la termodinámica irreversible de las reacciones químicas y la manera, mediante la teoría de la termodinámica irreversible de sistemas pequeños, en que es posible obtener ecuaciones estocásticas de las variables que caracterizan al sistema electroquímico. Segundo, se hizo una mención de como dichas ecuaciones pueden ser resueltas numéricamente y se explicaron algunas propiedades cuando dichas ecuaciones estocásticas presentan histéresis dinámica.

En el capítulo 4 se verificó que la termodinámica irreversible de sistemas pequeños es consistente con los formalismos clásicos, que corresponden a la ecuación de Nernst en equilibrio y a las ecuaciones de corriente-sobrepotencial y Butler-Volmer cuando el sistema se encuentra fuera de él. Una virtud de este enfoque, es que la teoría irreversible de sistemas pequeños puede ser utilizada para describir celdas electroquímicas más generales, que incluyan otros efectos como difusión, doble capa, así como otras interacciones no ideales.

Una vez sentadas las bases, en el capítulo 5 se presentan los resultados principales, que son: la descripción de los ciclos de carga/descarga del supercapacitor y el comportamiento de la energía disipada. Un aspecto relevante, es que es posible estudiar celdas electroquímicas más generales; en ese sentido, la última parte del capítulo está dedicada a posibles extensiones del modelo. Por último, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones y perspectivas.

2. Almacenamiento y conversión de energía

Los dispositivos de almacenamiento y conversión de energía pueden ser comparados entre sí en términos de su *energía específica* (Wh/kg) y *potencia específica* (W/kg). Por ejemplo, las baterías tienen una mayor energía específica que los capacitores pero estos poseen mayor potencia específica; es decir, las baterías almacenan mayor energía pero no la liberan tan rápido como un capacitor. A pesar de tener propiedades distintas, cada uno satisface diferentes necesidades tecnológicas y son utilizados en un sinnúmero de dispositivos. Sin embargo, sistemas como los supercapacitores y las celdas de combustible todavía no alcanzan un uso comercialmente extendido y la razón se debe a que se encuentran lejos de los valores de energía y potencia específica deseados [8, 9, 10, 11].

Originalmente, las celdas de combustible habían sido concebidas para reemplazar los motores de combustión pero todavía están lejos en términos de desarrollo, costo, impacto ambiental y potencia específica de los motores de combustión, fig. (1). En cambio, los supercapacitores se encuentran, en términos de energía y potencia específica, en un estado intermedio entre capacitores y baterías; esto significa que en el estado actual de desarrollo, tanto supercapacitores como celdas de combustible compiten por el mismo nicho de mercado que las baterías [12, 13].

El funcionamiento de cada dispositivo de almacenamiento eléctrico depende de cada uno de los elementos que los constituyen y en la medida en que estos se alejan, o preservan, su comportamiento ideal. Por ejemplo, el electrolito en una batería puede limitar la difusión de iones, así como solvatarlos, limitar la reacción en el electrodo e inducir auto descarga. Todos estos procesos limitan la vida útil de una batería, esto se traduce en diferentes tendencias de mejora como lo es el desarrollo de nuevos electrolitos, así como la síntesis y diseño de nuevos materiales para electrodos [1], tales que han llevado a los materiales a sus límites de estabilidad.

Todos los dispositivos de almacenamiento y conversión de energía poseen elementos que los caracterizan así como propiedades en común. Por ejemplo, tanto en las baterías como en las celdas de combustible, la energía se almacena al convertir la energía química de una reacción de reducción-oxidación, o simplemente redox, en los electrodos; la diferencia entre estos dos sistemas radica en que las baterías son un sistema cerrado y las celdas de combustible no lo son y son alimentadas por reactivos para que la reacción continúe.

Los supercapacitores poseen varias similitudes tanto con los capacitores como con las baterías; sin embargo, estos últimos dos son muy diferentes entre sí. Las baterías almacenan energía al convertir energía química a través de

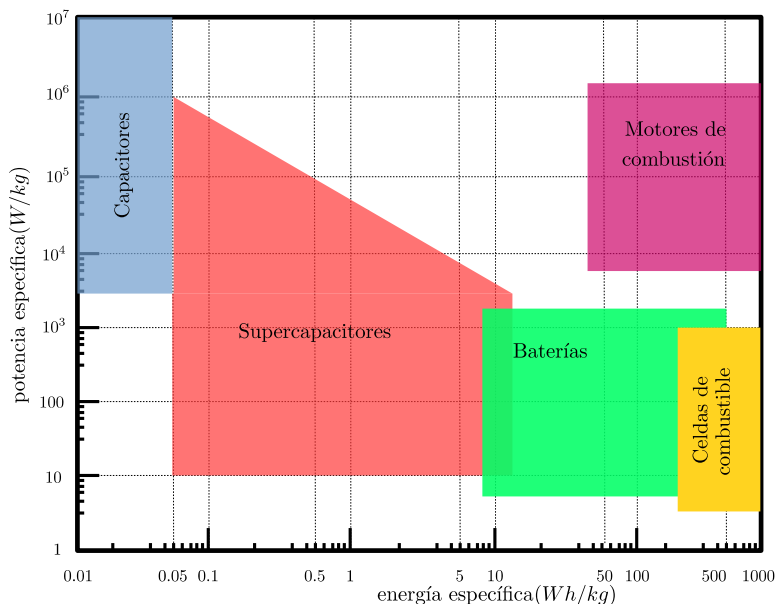


Figura 1: Comparación de la energía y potencia específica de varios dispositivos electroquímicos, adaptado de [12].

una reacción redox llevada a cabo en los electrodos; llamados ánodo en aquél donde sucede una oxidación y cátodo donde sucede la reducción. En cambio, los capacitores almacenan energía eléctrica a través de un campo eléctrico entre las placas que lo constituyen separadas por un elemento no conductor, como lo es un dieléctrico. En ese sentido, el funcionamiento de las baterías se encuentra limitado por varios procesos como lo es la difusión de los iones en el electrolito, la velocidad de la reacción química, interacciones superficiales con el electrodo así como otros procesos no ideales que limitan su operación y que se traducen en mayores tiempos para realizar la carga/descarga de energía. En cambio, los capacitores pueden realizar los procesos de carga/descarga con mucha mayor rapidez, de ahí que tengan mayor potencia específica que las baterías pero que éstas tengan mayor energía específica.

Los supercapacitores, también conocidos como ultracapacitores o capacitores electroquímicos, se encuentran divididos en tres clases, en los que son faradáicos, no faradáicos y los que presentan ambos fenómenos. Los sistemas en los que no existe una transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo, por lo que no hay cambio en la composición química, se conocen como no faradáicos. En este tipo de sistemas, la capacitancia proviene de la aparición de una doble capa (por eso también se les conoce como ca-

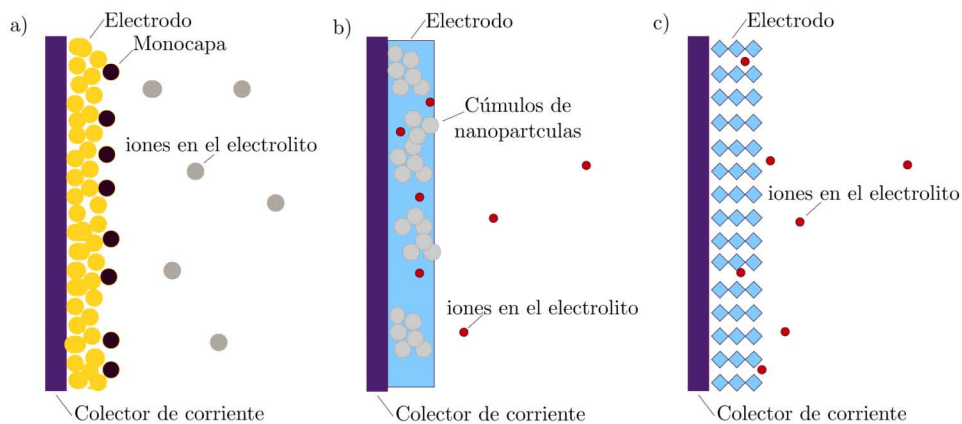


Figura 2: a) Pseudocapacitancia debido electrosorción, b) debido a reacción redox y c) intercalación.

pacitores electroquímicos de doble capa) y debido a que poseen una área superficial grande pueden alcanzar capacitancias varios órdenes mayores que los capacitores convencionales [14]. Ejemplos de este tipo de sistemas son los supercapacitores de carbón activado, los de nanotubos de carbono y los aerogeles de carbón.

Los supercapacitores que son faradáicos son en los que existe transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo, que se puede llevar a cabo mediante tres diferentes procesos: por una reacción redox en la superficie, una inserción de iones o por electrosorción [15]. A diferencia de un capacitor convencional, la energía en un supercapacitor se almacena de manera similar a como lo hace una batería (de manera química), así que estrictamente hablando, estos sistemas no poseen capacitancia debido a que la energía no se almacena electrostáticamente (como en un capacitor usual) y por eso se llama a esta subclase de supercapacitores como pseudocapacitores, dado que exhiben pseudocapacitancia [16].

Procesos faradáicos y no faradáicos pueden estar presentes simultáneamente en supercapacitores, en los llamados capacitores híbridos. En estos sistemas, cuando se aplica un voltaje entre las terminales de un supercapacitor, los iones que se encuentran en el electrolito tenderán a acumularse cerca del electrodo de carga opuesta formando lo que se conoce como una doble capa (constituido por la capa de Stern y la capa difusiva), de manera tal que el sistema almacena energía electrostática; entonces algunos iones, que se encuentran desolvatados, pueden permear a la superficie del electrodo en donde sucede una transferencia de carga por alguno de los tres procesos

ya mencionados, fig(2). Todos estos procesos se llevan a cabo de manera reversible; por ejemplo, la intercalación de los iones sucede sin un cambio de fase y de manera similar, las reacciones de intercalación y redox son completamente reversibles. En la tabla (1) se muestra la reacción tipo de cada pseudocapacitancia con algunos ejemplos.

Pseudocapacitancia	Ejemplos de reacciones
Redox: $Ox + xe^- \rightleftharpoons Red$	$RuO_x(OH)_y + zH^+ + ze^- \rightleftharpoons RuO_{x-z}(OH)_{y+z}$ $MnO_2 + xA^+ + xe^- \rightleftharpoons A_xMnO_2$
Intercalación: $M + A^+ + xe^- \rightleftharpoons A_xM$	$Nb_2O_5 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons Li_xNb_2O_5$ $Li^+ + e^- + V^VOPO_4 \rightleftharpoons LiV^{IV}OPO_4$
Electrosorción: $M^{z+} + S + ze^- \rightleftharpoons SM$ (S \equiv sitios de adsorción)	$Au + xPb^{2+} + 2xe^- \rightleftharpoons Au \cdot xP_{ads}$ $H_3O^+ + M + e^- \rightleftharpoons M \cdot H_{ads}H_2O$

Tabla 1: Ejemplos de tipos de pseudocapacitancia, con base en [15, 17, 18]

Los supercapacitores poseen un amplio espectro de futuras aplicaciones en la industria dado que sobresalen en varios aspectos tales como su potencia específica superior a las baterías y su alta eficiencia energética (debido a la poca pérdida de energía). Quizá, el aspecto más distintivo, en comparación con las baterías, es que los ciclos de carga/descarga se llevan a cabo mediante procesos que son completamente reversibles; esto se traduce en una mayor vida útil y que son capaces de mantener su voltaje operativo (inclusive sin ser usados por periodos largos de tiempo) debido a que reducen los procesos indeseables como corrosión y la auto descarga (donde reacciones irreversibles entre el electrolito y el electrodo descargan la batería). A diferencia de las baterías, que generalmente están constituidas por elementos tóxicos y cuyo manejo de desechos irresponsable puede tener un alto impacto ambiental; los supercapacitores, en cambio, están hechos de materiales que no significan un riesgo para la salud ni para el ambiente, lo que se refleja en su alto costo [19].

Los supercapacitores todavía no alcanzan todos los estándares necesarios para ser comerciales, o en otros términos, todavía no pueden competir con los productos ya existentes en el mercado. Esto se refleja en las múltiples tendencias que existen para mejorar cada uno de los elementos que los constituyen, de manera tal que incrementen su energía específica [20]. Por ejemplo, en el caso de los electrodos, entre estas vertientes se encuentran las relacionadas con el uso de nanopartículas en los electrodos, para incrementar su área específica (de forma que tengan mayor número de sitios activos), mejorar sus propiedades porosas (en términos de distribución y de tamaño de

poro), para eliminar las reacciones químicas que suceden entre el electrodo y el electrolito, para el uso de materiales híbridos [21], entre muchas más [19, 22].

2.1. Capacitancia y pseudocapacitancia

El almacenamiento de energía en los supercapacitores puede tener un origen tanto capacitivo como pseudocapacitivo. Comúnmente alguna de estas contribuciones puede ser despreciada, en el caso más general es necesario incluirlas a ambas y la forma de hacerlo es describiendo el circuito equivalente del supercapacitor. Antes de hablar del origen y la manera en que se realiza el cálculo de la capacitancia total es necesario describir algunas propiedades generales respecto a la capacitancia.

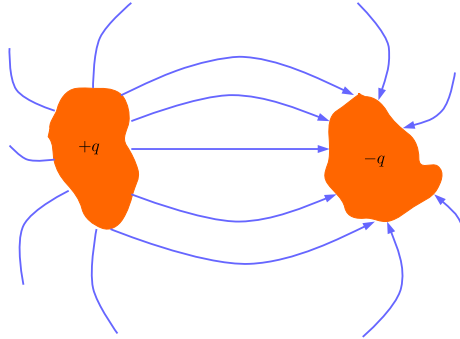


Figura 3: Dos materiales conductores de cargas q opuestas y aisladas almacenan energía eléctrica mediante un campo electrostático.

La capacitancia es la capacidad de un sistema de almacenar energía eléctrica mediante un campo electrostático entre dos materiales conductores aislados entre sí y separados por un material dieléctrico o el vacío, fig. (3). Al ser materiales conductores, cada uno se encuentra a un potencial dado y la diferencia de voltaje entre ellos es simplemente ϕ . El campo eléctrico entre los materiales es proporcional a la carga q del sistema y, por ende, el voltaje también lo es. La constante de proporcionalidad entre la carga y el voltaje se conoce como capacitancia

$$q \equiv C\phi. \tag{1}$$

El valor de la capacitancia depende de las propiedades geométricas del sistema, es decir, de su forma, tamaño, de la separación entre los materiales

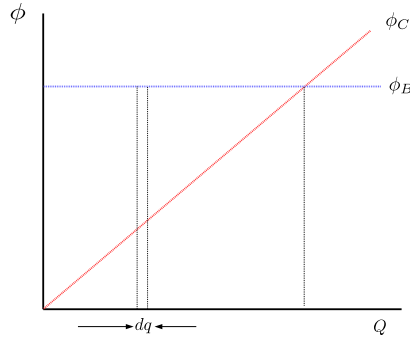


Figura 4: Comparación de la energía almacenada entre un capacitor y una batería ideal.

conductores y del dieléctrico entre estos¹. La energía almacenada en el capacitor corresponde al trabajo requerido para traer desde el infinito las cargas que lo constituyen, así que el diferencial de trabajo es

$$dW = \phi(q)dq, \quad (2)$$

y el trabajo total es

$$W = \int_0^Q \phi(q)dq = \int_0^Q \frac{q}{C}dq = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C}. \quad (3)$$

Es posible comparar la energía almacenada en una batería ideal siguiendo el mismo razonamiento que hicimos para un capacitor con la salvedad que el proceso se realiza a un voltaje constante, por lo que se necesita el doble de trabajo para almacenar la misma carga, fig. (4).

Los capacitores son utilizados como elementos en circuitos eléctricos, dado que pueden ser diseñados de múltiples formas, tamaños y materiales pueden adquirir diferentes capacitancias. Una de sus propiedades más relevantes es la de que la capacitancia total de un circuito con varios capacitores, que pueden estar en serie o en paralelo, puede obtenerse como la suma de dichas contribuciones capacitivas individuales, fig. (5). Cuando los capacitores se encuentran en paralelo cada uno tiene el mismo potencial y dado que la carga total es la suma de las cargas de cada uno de los capacitores, se obtiene

$$q_{total} = \sum_i q_i = \sum_i C_i \phi = C_{eq} \phi \quad \implies \quad C_{eq} = \sum_i C_i. \quad (4)$$

¹La capacitancia depende de las propiedades puramente geométricas del capacitor; sin embargo, podría suceder que estos elementos del capacitor dependieran del voltaje, como es el caso de sistemas constituidos por monocapas de lípidos [23], donde se encontró una dependencia de la capacitancia en el voltaje.

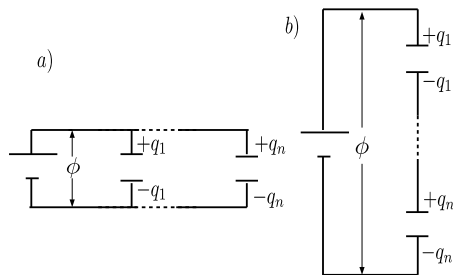


Figura 5: a) Circuito en paralelo y b) circuito en serie

En el caso en que los capacitores se encuentran en serie, como en la fig. (5.b)), el potencial total es la suma de las caídas individuales de voltaje y dado que la carga almacenada es igual para cada uno de los capacitores, entonces podemos escribir

$$\phi = \sum_i \phi_i = \sum_i \frac{q}{C_i} = \frac{q}{C_{eq}} \quad \Longrightarrow \quad \frac{1}{C_{eq}} = \sum_i \frac{1}{C_i}. \quad (5)$$

Existen muchas técnicas experimentales para caracterizar la capacitancia de los dispositivos electroquímicos, la razón para hacerlo es que el electrodo puede ser un compuesto de muchos materiales o inclusive nanoestructurado. Uno de los métodos electroanalíticos más usados es la voltamperometría, que consiste en describir la corriente del electrodo como función del cambio del potencial en el tiempo, esto se puede ver al derivar la ec. (1) respecto al tiempo,

$$I(t) = \frac{dq(t)}{dt} = C \frac{d\phi}{dt}. \quad (6)$$

Generalmente el voltaje sigue una onda triangular, de manera que la velocidad de barrido es constante, $\nu = d\phi/dt$. La curva experimental que se obtiene al graficar la corriente contra el potencial se llama voltograma y permite obtener información sobre la reversibilidad de la reacción, la existencia de reacciones secundarias, si el sistema se encuentra limitado por difusión; así como las contribuciones capacitivas y pseudocapacitivas a la corriente. Al respecto de este último punto, la técnica de voltametría cíclica puede distinguir el aporte de cada una de dichas contribuciones a la corriente. Esto se hace notando que el término capacitivo² es de la forma $i \propto \nu$ y considerando

²Acorde con la ec. (6), la corriente se encuentra dada por $i = CA\nu$

que la contribución pseudocapacitiva³ a la corriente es de la forma $i \propto \nu^{1/2}$. Bajo estas consideraciones, es razonable asumir que la corriente total es la suma de dichas contribuciones [24], es decir

$$i(V) = k_1\nu + k_2\nu^{1/2}, \quad (7)$$

donde las constantes k_1 y k_2 pueden ser determinadas experimentalmente al graficar las curvas

$$i(V)/\nu^{1/2} = k_1\nu^{1/2} + k_2, \quad (8)$$

donde k_1 es la pendiente y k_2 es la ordenada al origen. Identificar el valor de estas constantes permite conocer las contribuciones capacitivas y pseudocapacitivas a la corriente: un elemento importante es que estas contribuciones dependen de la velocidad de barrido.

La reversibilidad del proceso se extrae del voltograma en términos de como se comporta el sistema electroquímico ante velocidades de barrido de igual magnitud pero de signo opuesto y se espera que la curva sea un reflejo de sí misma; salvo que el proceso de carga/descarga se encuentre limitado por difusión. Los máximos de la corriente en el voltograma corresponden a las corrientes anódicas y catódicas, denotadas por I_{pA} e I_{pC} , picos secundarios denotarían otras reacciones que se llevan a cabo en el dispositivo electroquímico. Mientras más grande sea la separación entre los picos ánodo y cátodo, el proceso se aleja más de la reversibilidad⁴; en la fig.(6) se muestra el proceso esquemático para una batería sujeta a un proceso irreversible.

2.1.1. Capacitancia

Los electrodos se encuentran sujetos a varios fenómenos de superficie y en la interfase del electrolito puede acumularse un exceso de carga, σ_M ; que en general, depende del potencial externo. Conocer la forma funcional de σ_M permite obtener la capacitancia diferencial al derivar respecto al potencial ϕ ,

³La inserción de los iones se encuentra dominada por la difusión, tal que la corriente satisface la ecuación de Randles-Sevcik, dada por

$$i = 0.4463nFAc \left(\frac{nF\nu D}{RT} \right)^{1/2}$$

⁴Un proceso es reversible si cumple

$$\Delta V = |V_{pA} - V_{pC}| = 2.303 \frac{RT}{nF} \quad (9)$$

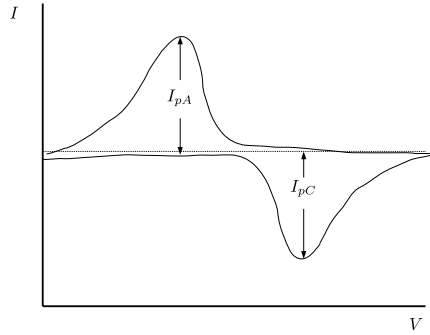


Figura 6: Dibujo esquemático del voltograma para una batería.

es decir

$$C_d = \left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial \phi} \right), \quad (10)$$

sin embargo, el detalle es que el exceso de carga, así como la estructura de la interfase, tiene que ser modelado. Históricamente el primer modelo fue el de Helmholtz, le siguió el de Gouy-Chapman y después Stern combinó estos dos últimos. A pesar de que en la actualidad existen nuevos modelos para describir la distribución de carga en la superficie; sólo haremos mención de estos tres, ya que engloban las propiedades más generales.

El modelo de Helmholtz considera que el exceso de carga en la superficie es contrarrestado por carga del signo opuesto, que también reside en la superficie; ambas capas se encuentran separadas por un espesor de tamaño d . La carga de exceso corresponde a la de un capacitor de placas paralelas y se encuentra dada por

$$\sigma_M = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} \phi \quad (11)$$

donde ε es la constante dieléctrica y ε_0 es la permitividad del vacío. La capacitancia se obtiene al derivar la ecuación anterior respecto a ϕ , tal que se tiene

$$C_H = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d}. \quad (12)$$

La capacitancia del modelo de Helmholtz permanece constante para cualquier voltaje y concentración, lo cual no reproduce las observaciones experimentales a concentraciones bajas. El modelo de Gouy-Chapman considera en ese caso, que los iones que se encuentran en el electrolito siguen una distribución de Poisson-Boltzmann para el número de cada ion, n_i , dada por [25]

$$n_i = n_i^{\text{bulto}} \exp\left(\frac{-z_i e \phi(x)}{k_B T}\right), \quad (13)$$

donde z_i es el número de carga, k_B es el factor de Boltzmann, e es la carga del electrón, T es la temperatura, n_i^{bulk} es la concentración del ion i en el bulto y ϕ es el voltaje medido desde la solución en el bulto. De manera que cerca de la superficie los iones tienden a acumularse y conforme se alejan la distribución de iones tiende a la concentración del bulto.

La capacitancia diferencial del modelo de Gouy-Chapman se puede conocer obteniendo el comportamiento de la carga de exceso en la superficie como función del voltaje, bajo la consideración de que los iones satisfacen la distribución de Poisson-Boltzmann. Siguiendo la discusión de [25], primero escribimos la relación de la carga con el campo eléctrico a través de la ley de Gauss, de la siguiente manera

$$q = \varepsilon\varepsilon_0 \oint_S \vec{E} \cdot d\vec{s}, \quad (14)$$

si consideramos que la superficie de Gauss corresponde a un volumen rectangular con una de sus caras paralela al electrodo; todas las contribuciones al campo en las demás caras se anulan (es equivalente a pensar que las contribuciones de los iones se anulan entre sí). De forma que la ley de Gauss se reduce a

$$q = \varepsilon\varepsilon_0 E_S \int_S dS \implies \sigma_S = \varepsilon\varepsilon_0 E_S, \quad (15)$$

donde $\sigma_S = q/A$ es la densidad superficial. El valor del campo eléctrico en la superficie, E_S , se puede conocer a través de la ecuación de Poisson

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (16)$$

donde $\rho(x)$ se escribe usando la distribución de Poisson-Boltzmann, tal que se tiene

$$\rho(x) = \sum_i z_i e n_i = \sum_i z_i e n_i^{\text{bulto}} \exp\left(\frac{-z_i e \phi(x)}{k_B T}\right), \quad (17)$$

de manera que la ec. (16) se puede escribir como

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i z_i n_i^{\text{bulto}} \exp\left(\frac{-z_i e \phi(x)}{k_B T}\right), \quad (18)$$

considerando que el lado izquierdo de la ec. (18) puede escribirse de la forma

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\phi(x)} \left(\frac{d\phi(x)}{dx} \right)^2, \quad (19)$$

podemos escribir la expresión

$$d \left(\frac{d\phi(x)}{dx} \right)^2 = -\frac{2e}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i z_i n_i^{\text{bulto}} \exp \left(\frac{-z_i e \phi(x)}{k_B T} \right) d\phi \quad (20)$$

e integrarla, de manera que se tiene

$$\left(\frac{d\phi(x)}{dx} \right)_{\text{elec}}^2 - \left(\frac{d\phi(x)}{dx} \right)_{\text{bulto}}^2 = \frac{2k_B T}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i n_i^{\text{bulto}} \left[\exp \left(\frac{-z_i e \phi(x)}{k_B T} \right) - 1 \right], \quad (21)$$

donde el término $\exp(-z_i e \phi_{\text{bulto}}/k_B T) = 1$, debido a que el potencial se mide respecto al bulto; con el mismo razonamiento, $(d\phi/dx)_{\text{bulto}}$ es despreciable. Si ahora consideramos que el electrolito es simétrico⁵ podemos escribir explícitamente la suma de la ec. (21), de manera que se tiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\phi(x)}{dx} \right)_{\text{elec}}^2 &= \frac{2k_B T n_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \left[\exp \left(\frac{-ze\phi(x)}{k_B T} \right) + \exp \left(\frac{ze\phi(x)}{k_B T} \right) + 2 \right] \\ &= \frac{2k_B T n_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \left[\exp \left(\frac{-2ze\phi}{2k_B T} \right) + 2 \exp \left(\frac{-ze\phi}{k_B T} \right) \exp \left(\frac{ze\phi(x)}{k_B T} \right) + \exp \left(\frac{2ze\phi}{2k_B T} \right) \right], \end{aligned} \quad (22)$$

de donde se puede identificar la forma del binomio, para así escribir

$$\left(\frac{d\phi(x)}{dx} \right)_{\text{elec}}^2 = \frac{2k_B T n_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(\exp \left(\frac{-ze\phi(x)}{2k_B T} \right) - \exp \left(\frac{ze\phi(x)}{2k_B T} \right) \right)^2, \quad (23)$$

que puede ser reescrito de la siguiente forma

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{\text{elec}}^2 = \frac{8k_B T n_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \sinh^2 \left(\frac{-ze\phi_{\text{elec}}}{2k_B T} \right). \quad (24)$$

La expresión anterior representa el valor del campo eléctrico en la superficie, así que sustituyendo la ec. (24) en la ec. (15) (e invirtiendo el signo, dado que $\sigma_M = -\sigma_S$), se tiene

$$\sigma_M = (8\varepsilon\varepsilon_0 k_B T n_0)^{1/2} \sinh \left(\frac{ze\phi_{\text{elec}}}{2k_B T} \right), \quad (25)$$

donde ϕ_{elec} representa el potencial en el electrodo. La capacitancia diferencial se encuentra dada por

$$C_d = \frac{d\sigma_M}{d\phi_{\text{elec}}} = \left(\frac{2z^2 e^2 \varepsilon\varepsilon_0 n_0}{2k_B T} \right)^{1/2} \cosh \left(\frac{ze\phi_{\text{elec}}}{2k_B T} \right). \quad (26)$$

⁵Que existen igual número de cationes que de aniones con igual magnitud de carga z .

El modelo de Gouy-Chapman reproduce el comportamiento experimental en concentraciones bajas, en particular en el plano de cero carga (PZC); sin embargo, conforme la concentración aumenta el comportamiento esperado de la capacitancia tiene que seguir el modelo de Helmholtz, que describe una capacitancia constante, en total contraste con el modelo de Gouy-Chapman que muestra una divergencia a valores grandes de ϕ_{elec} . Stern combinó ambos modelos para reproducir tanto el comportamiento a bajas como altas concentraciones.

En el modelo de Stern existe un plano de máxima aproximación para los iones que se encuentra a una distancia x_2 del electrodo, se conoce como plano exterior de Helmholtz (OHP) y separa la capa compacta de la difusa. Esta hipótesis es consistente con el hecho de que los iones no son partículas puntuales y no se pueden acercar infinitamente al electrodo. El modelo de Stern considera que los iones que se encuentran fuera del plano OHP satisfacen la distribución de Poisson-Boltzmann y por lo tanto, es una expresión equivalente a la ec. (24) del modelo de Gouy-Chapman, pero en referencia al punto x_2 , es decir

$$\left(\frac{d\phi_{x_2}}{dx}\right)_{x=x_2} = \left(\frac{8k_B T n_0}{\varepsilon \varepsilon_0}\right)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\phi_{x_2}}{2k_B T}\right), \quad (27)$$

y que por lo tanto, el exceso de carga se encuentra dado por

$$\sigma_M = (8\varepsilon\varepsilon_0 k_B T n_0)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\phi_{x_2}}{2k_B T}\right). \quad (28)$$

La capacitancia diferencial corresponde a la derivada del exceso de carga respecto al potencial en el electrodo, esto se puede hacer reescribiendo el potencial en el plano OHP en términos del potencial en el electrodo a través de una relación lineal de la forma

$$\phi_{x_2} = \phi_{\text{elec}} - \left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_2} x_2 = \phi_{\text{elec}} - \frac{\sigma_M}{\varepsilon \varepsilon_0} x_2. \quad (29)$$

Sustituyendo la ec. (29) en la ec. (28), se tiene que el exceso de carga satisface

$$\sigma_M = (8\varepsilon\varepsilon_0 k_B T n_0)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze}{2k_B T} \left(\phi_{\text{elec}} - \frac{\sigma_M x_2}{\varepsilon \varepsilon_0}\right)\right), \quad (30)$$

que puede ser derivada implícitamente respecto a ϕ_{elec} . La capacitancia diferencial se encuentra dada por

$$C_d = (8\varepsilon\varepsilon_0 k_B T n_0)^{1/2} \cosh\left(\frac{ze}{2k_B T} \left(\phi_{\text{elec}} - \frac{\sigma_M x_2}{\varepsilon \varepsilon_0}\right)\right) \left[\frac{ze}{2k_B T} \left(1 - C_d \frac{x_2}{\varepsilon \varepsilon_0}\right)\right] \quad (31)$$

de donde es posible factorizar C_d y sustituir una vez más la ec. (29), para obtener

$$C_d = \frac{(2z^2 e^2 \varepsilon \varepsilon_0 n_0 / 2k_B T)^{1/2} \cosh(z e \phi_{x_2} / 2k_B T)}{1 + \left(\frac{x_2}{\varepsilon \varepsilon_0}\right) (2z^2 e^2 \varepsilon \varepsilon_0 n_0 / 2k_B T)^{1/2} \cosh(z e \phi_{x_2} / 2k_B T)}. \quad (32)$$

Existe una manera equivalente de obtener la expresión anterior y consiste en considerar que la capacitancia en el modelo de Stern es la contribución de la capacitancia de cada una de las capas, de la compacta y la difusa, como capacitores en serie, así que escribimos

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_d} &= \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \\ &= \frac{x_2}{\varepsilon \varepsilon_0} + \frac{1}{(2z^2 e^2 \varepsilon \varepsilon_0 n_0 / 2k_B T)^{1/2} \cosh(z e \phi_{x_2} / 2k_B T)}. \end{aligned} \quad (33)$$

La fig. (7) muestra de manera esquemática todos los elementos del modelo de Stern; por un lado, para concentraciones bajas y cerca del plano de cero carga⁶, la contribución dominante de la capacitancia es C_{GC} de la capa difusa; análogamente, en concentraciones altas, la capacitancia total debe ser constante y tender a C_H .

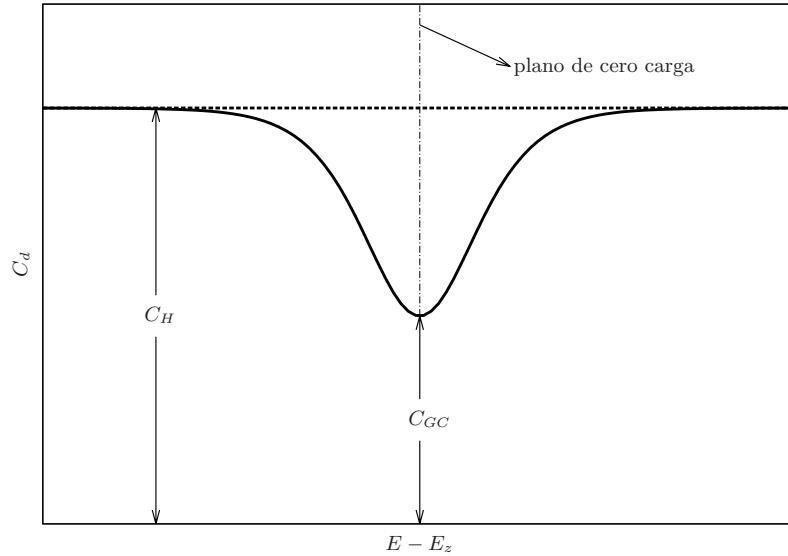


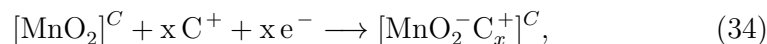
Figura 7: Capacitancia en el modelo de Stern.

⁶Denotado como PZC y corresponde al potencial en el cual $\sigma_M = \sigma_S = 0$.

En los modelos de Hemholtz, Gouy-Chapman y Stern la energía es almacenada de manera electrostática, es decir, sin transferencia de carga; por lo que es un proceso no faradáico. En la siguiente sección hablaremos del origen de la pseudocapacitancia en los electrodos, que corresponde a procesos donde se realiza transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito mediante alguno de los procesos de electrosorción, reacciones redox o intercalación, fig. (2).

2.1.2. Pseudocapacitancia

La energía puede ser almacenada no sólo de manera electrostática sino también electroquímica, de manera similar a una batería, por procesos de transferencia de carga en la superficie del electrodo. Es decir, los iones que se encuentran en el electrolito (o en la doble capa) pueden cruzar hacia la superficie del electrodo; en este proceso, los iones no reaccionan químicamente con los átomos de los electrodos. Por ejemplo, en pseudocapacitores basados en MnO_2 el proceso de carga/descarga se da a través de una reacción redox en el que Mn cambia su estado de oxidación de +4 a +3 mediante una reacción reversible [26, 27], de la forma



donde C^+ representa algún ion como Na^+ , Li^+ o K^+ , x es la fracción de electrones transferidos y el superíndice C denota que la reacción sucede en el cátodo. Durante la reacción química es el manganeso el que cambia su estado de oxidación y el ion preserva su número de valencia, y por ende, el sistema es capaz de almacenar carga que no se encuentra asociada a una capacitancia de doble capa; para hacer distinción entre estos dos tipos de mecanismos, a esta última propiedad se le llama pseudocapacitancia.

La capacitancia asociada a procesos faradáicos, ya sea por electrosorción, intercalación o reacciones redox, se encuentra definida acorde con la ec. (10), es decir

$$C_\Phi = \left(\frac{\partial \sigma_L}{\partial \phi} \right), \quad (35)$$

donde $\sigma_L = q_L \xi$, q_L es la carga máxima que el sistema puede tener y ξ representa el grado de avance de la reacción química⁷. La forma típica en

⁷Por ejemplo, en un proceso de electrosorción q_L es la carga correspondiente al llenado completo de la monocapa; de manera, que un estado de carga arbitrario del sistema se encuentra dado por $\sigma_L = q_L \theta$, donde θ es la fracción de ocupación superficial. De una forma análoga, un proceso de redox se puede escribir $\sigma_L = q_L \mathcal{R}$ y $\sigma_L = q_L X$ para una reacción de intercalación. Utilizamos ξ debido a que cualquiera de las otras variables θ , \mathcal{R} y X puede ser reescrita en términos del grado de avance de reacción.

la que el voltaje ϕ y las variables que definen cada sistema se encuentran relacionadas es mediante la relación de Nernst, que se encuentran englobadas en la tabla (2).

Tipo de sistema	Relación con el voltaje
Redox:	$\phi = \phi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\mathcal{R}}{1-\mathcal{R}} \right]$ $\mathcal{R} = C_{ox}/(C_{red} + C_{ox}), C_i \equiv \text{concentración}$
Intercalación:	$\phi = \phi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{X}{1-X} \right]$ $X \equiv \text{fracción de ocupación de la red}$
Electrosorción:	$\phi = \phi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\theta}{1-\theta} \right]$ $\theta \equiv \text{fracción de ocupación superficial}$

Tabla 2: Relación del voltaje para cada mecanismo de pseudocapacitancia en términos de sus respectivas variables del sistema, adaptado de [15].

Conway, en [15], establece que el elemento necesario para que un material exhiba pseudocapacitancia es que las variables termodinámicas del sistema (la concentración o el grado de avance de la reacción química) se encuentren relacionados con el voltaje a través de una función del tipo $\xi/(1-\xi)$. A manera de ejemplo, consideremos el caso de pseudocapacitancia para un proceso de electrosorción que puede ser obtenida al derivar implícitamente la relación del voltaje ϕ con θ de la tabla (2), tal que se tiene

$$C_{\Phi} = q_L \frac{\partial \theta}{\partial \phi} = q_L \frac{nF}{RT} \theta(1 - \theta), \quad (36)$$

y considerando que las variables se encuentran relacionadas entre sí mediante Nernst (tabla (2)), es posible despejar θ en términos de ϕ para reescribir la pseudocapacitancia de la siguiente manera

$$C_{\Phi}(\phi) = q_L \frac{nF}{RT} \frac{e^{(\phi-\phi_0)F/RT}}{[1 - e^{(\phi-\phi_0)F/RT}]^2}, \quad (37)$$

que corresponde a la pseudocapacitancia asociada a una isoterma de Langmuir.

El cálculo de la pseudocapacitancia puede ser generalizado a sistemas más realistas al tomar en cuenta que el número de átomos que pueden adsorberse por sitio y el tipo de interacción con la superficie; una forma de hacerlo, consiste en considerar que la relación entre la fracción de ocupación y el voltaje externo satisface alguna isoterma de electrosorción, entre las que se encuentran: las isotermas de Langmuir, Frumkin, Temkin, Flory-Huggins,

Tipo de sistema	Isoterma de adsorción	$C(\theta)$
Langmuir	$\frac{\theta}{1-\theta} = Kce^{VF/RT}$	$\frac{q_L F}{RT} \cdot \theta(1-\theta)$
Frumkin	$\frac{\theta}{1-\theta} = Kce^{-g\theta} e^{VF/RT}$	$\frac{q_L F}{RT} \cdot \frac{\theta(1-\theta)}{1-g\theta(1-\theta)}$
Repulsión de carga	$\frac{\theta}{1-\theta} = Kce^{-g\theta^{-1/2}} e^{VF/RT}$	$\frac{q_L F}{RT} \cdot \frac{\theta(1-\theta)}{1-g\theta^{-1/2}(1-\theta)/2}$
Repulsión dipolar	$\frac{\theta}{1-\theta} = Kce^{-g\theta^{3/2}} e^{VF/RT}$	$\frac{q_L F}{RT} \cdot \frac{\theta(1-\theta)}{1+3g\theta^{1/2}(1-\theta)/2}$
Flory-Huggins	$\frac{\theta}{(1-\theta)^x} = Kce^{-g\theta} e^{VF/RT}$	$\frac{q_L F}{RT} \cdot \frac{\theta(1-\theta)}{[(1-\theta+x\theta)-g\theta(1-\theta)]}$
Temkin	$e^{g\theta} = Kce^{VF/RT}$	$\frac{q_L F}{RT} \cdot \frac{1}{g}$

Tabla 3: Pseudocapacitancia asociada a diferentes isothermas de electrosorción en función del voltaje, $V = \phi - \phi_0$, [28].

etc. En la tabla (3) se muestra la pseudocapacitancia asociada a diferentes isothermas de electrosorción.

El término $exp(-g\theta^\alpha)$ en cada una de las isothermas de electrosorción corresponde una corrección al coeficiente de adsorción de Langmuir, que proviene de modelar diferentes tipos de interacción entre los átomos y la superficie⁸. Cuando el valor de la interacción es $g = 0$ y el cociente entre el área del adsorbato y el solvente, x , es $x = 1$ todas las isothermas se reducen al caso de Langmuir; este es también el caso de la isoterma de Temkin, cuando se interpreta como una isoterma de Frumkin con $g \gg 1$. En la fig. (8) se ilustra el comportamiento cualitativo de la pseudocapacitancia para las isothermas de Langmuir, Frumkin y Flory-Huggins.

La pseudocapacitancia, al igual que la capacitancia, puede ser interpretada como la suma de pseudocapacitores en serie; es decir, como la suma de un pseudocapacitor ideal (Langmuir) más contribuciones no ideales. Por ejemplo, un supercapacitor cuya isoterma de electrosorción corresponde a la de Flory-Huggins, puede ser escrita como la suma en serie de un pseudocapacitor ideal, Langmuir, más las contribuciones debidas a las interacciones, $C_I(\theta)$, tal como se muestra en la fig. (9), de forma que la pseudocapacitancia total, C_{FH} , es la suma en serie de las capacitancia de Langmuir, $C_L(\theta)$, más las contribuciones debidas a las interacciones, $C_I(\theta)$,

$$\frac{1}{C_{FH}(\theta)} = \frac{1}{C_L(\theta)} + \frac{1}{C_I(\theta)}, \quad (38)$$

⁸El término $RT \ln(\theta/(1-\theta))$ representa una contribución a la energía libre de Gibbs configuracional y $g\theta^\alpha$ a una energía de interacción. Conforme el valor de g sea más grande, más grande tiene que ser el valor de la energía potencial para incrementar la fracción de llenado [15, 28]

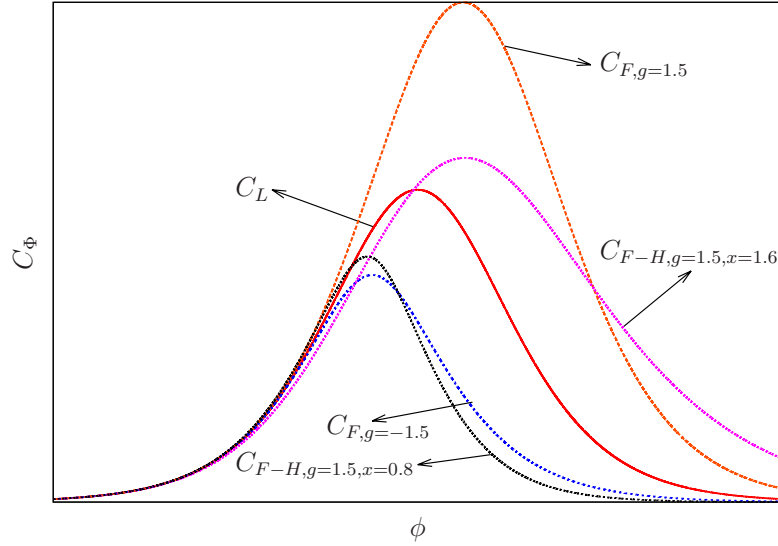


Figura 8: Comportamiento cualitativo para las isothermas de Langmuir, C_L ; Frumkin, C_F , para $g = 1.5$ y $g = -1.5$; Flory-Huggins, C_{F-H} , con $g = 1.5$, $x = 0.8$ y $x = 1.2$.

donde

$$C_I(\theta) = \frac{q_L F}{RT} \frac{\theta(1-\theta)}{\theta(1-x) - g\theta(1-\theta)}. \quad (39)$$

Antes de explicar la manera en la se suman las contribuciones capacitivas y pseudocapacitivas, es necesario hacer énfasis en como se realiza el cálculo de la pseudocapacitancia en esquemas más generales. En equilibrio ésta se puede calcular usando la relación de Nernst (o al asumir una relación más general entre el voltaje y la fracción de llenado, como una isoterma de electroSORCIÓN). Estas ideas pueden ser generalizadas al caso fuera de equilibrio al utilizar la afinidad electroquímica.

En general, en la descripción de las celdas electroquímicas es necesario incluir tanto los procesos faradáicos como los no-faradáicos. En algunos casos es posible despreciar alguna de estas dos contribuciones; por ejemplo, las baterías pueden llegar a tener una contribución entre el 5 y el 10 por cierto de capacitancia de doble capa. En el caso de los supercapacitores híbridos, ninguna contribución puede ser despreciada ya que este tipo de sistemas están diseñados para obtener el máximo beneficio de ambos mecanismos.

La capacitancia total se puede obtener como la suma de las contribuciones faradáicas y no faradáicas del circuito equivalente de la celda electroquímica [29]. Las capacitancia de doble capa, denotada por C_d , es la suma de las

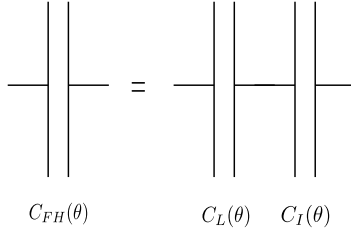


Figura 9: Pseudocapacitancia total como la suma de un pseudocapacitor ideal, Langmuir, más las contribuciones debidas a interacciones, $C_I(\theta)$.

contribuciones de la capa de Helmholtz, C_H , y la capa difusa C_{GC} , que se suman en serie; análogamente, C_Φ corresponde a la suma en serie de todas las contribuciones pseudocapacitivas de la celda. Dado que los procesos capacitivos y pseudocapacitivos suceden simultáneamente, la capacitancia total corresponde a la suma en paralelo de C_d y C_Φ .

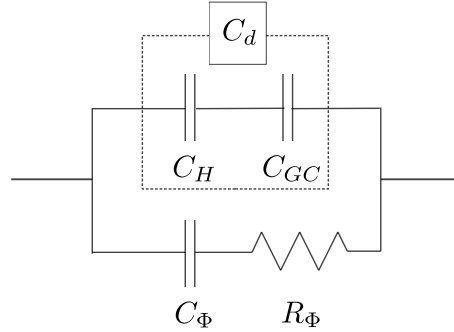


Figura 10: Dibujo esquemático del circuito equivalente para la capacitancia total de un supercapacitor híbrido.

El término R_Φ representa una resistencia faradéica que corresponde a una pérdida de energía debido a la reacción química, que en el circuito equivalente se denota como una caída de potencial. En ese sentido, es posible agregar más elementos al circuito para modelar efectos no ideales, entre los que se encuentra la difusión de los iones dentro del electrolito (o inclusive también se puede usar para describir el proceso de intercalación dentro de la red cristalina del material). Cuando la celda electroquímica se encuentra limitada por la difusión de los iones, ya sea porque se encuentran a concentraciones altas o existen interacciones eléctricas con el electrolito, éstos no se pueden

desplazarse rápidamente, dicho efecto se traduce en una caída de potencial (y un desfaseamiento entre el voltaje y la corriente). Este fenómeno puede ser modelado mediante un elemento de Warburg⁹ en el circuito.

La capacitancia total, dada por la suma de la capacitancia y la pseudocapacitancia de la celda electroquímica, cuyo circuito equivalente corresponde al de la fig. (10) se encuentra dada por la suma de la ec. (32) más la ec. (37); el resultado, más las contribuciones independientes puramente faradáicas y no faradáicas se muestra en la fig. (11), donde se escogieron valores de ϕ_0 y E_z diferentes, por razones ilustrativas.

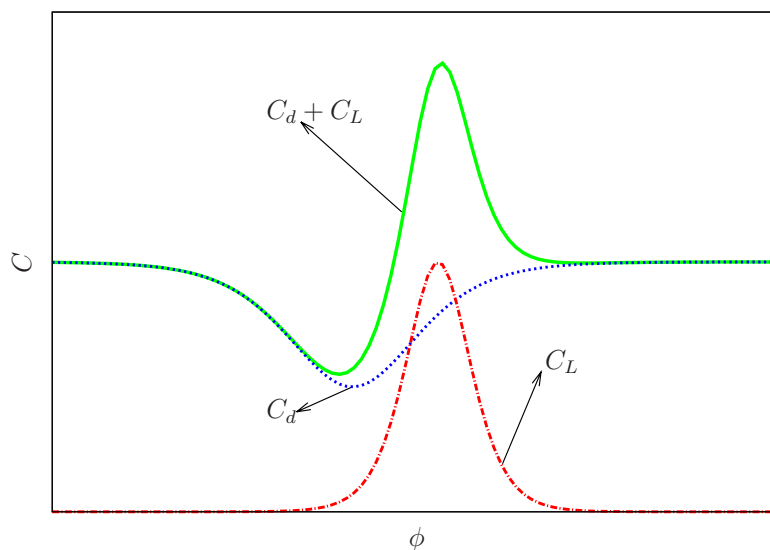


Figura 11: Representación esquemática de la capacitancia total como la suma de la capacitancia de doble capa y la pseudocapacitancia (para una isoterma de Langmuir).

2.2. Equilibrio en las celdas electroquímicas

La relación que existe entre el voltaje entre los electrodos de una celda electroquímica y las concentraciones en equilibrio se conoce como la ecuación de Nernst, para deducirla seguimos la discusión de [30, 31]. Las celdas electroquímicas se encuentran constituidas por diferentes materiales en diferentes fases que se encuentran a distintos potenciales eléctricos, así que escribimos

⁹Representa la impedancia de la celda debido a la difusión de los iones y se encuentra definida a través del ancho de la capa difusa y el coeficiente de difusión.

para cada determinada fase α e i sustancias, el cambio en la energía interna se encuentra dado por

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i + \phi^\alpha dQ_i^\alpha, \quad (40)$$

donde $dQ_i^\alpha = z_i F dn_i^\alpha$, con $F = N_A e$ donde N_A es el número de Avogadro, de manera que la ecuación anterior se escribe

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum_i (\mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha) dn_i^\alpha. \quad (41)$$

El potencial electroquímico, $\tilde{\mu}_i^\alpha$, para cada sustancia, i en la fase α puede ser identificado de la ec. (41), de manera que se tiene

$$\tilde{\mu}_i^\alpha \equiv \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha, \quad (42)$$

tal que dos fases en equilibrio electroquímico, en un sistema cerrado, satisfacen que $\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta$ para cada sustancia i presente en cada una de las fases. A su vez, la condición de equilibrio para la reacción química en un sistema cerrado está dada por

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0, \quad (43)$$

donde los términos ν_i corresponden a los coeficientes estequiométricos de la reacción.

La ec. (43) para reacción de la celda electroquímica se puede descomponer en dos sumas, la contribución de los potenciales químicos de los electrones en los electrodos más los de las demás especies, es decir

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i^\alpha = 0 = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i^\alpha + \sum_{e^-} \nu_{e^-} \tilde{\mu}_{e^-}, \quad (44)$$

si ahora tomamos el segundo término y lo desarrollamos, tenemos que

$$\sum_{e^-} \nu_{e^-} \tilde{\mu}_{e^-} = n \tilde{\mu}_{e^-}(T_I) - n \tilde{\mu}_{e^-}(T_D), \quad (45)$$

donde el subíndice I corresponde a la terminal izquierda, que de acuerdo a la convención, es el lugar donde se pierden los electrones (o donde se lleva a cabo la oxidación) y análogamente D corresponde a la terminal donde sucede la reducción; n corresponde al número de electrones transferidos durante la reacción. Si ahora escribimos explícitamente el potencial electroquímico al sustituir $z = -1$, tenemos

$$\sum_{e^-} \nu_{e^-} \tilde{\mu}_{e^-} = n \mu_{e^-}(T_I) - n \mu_{e^-}(T_D) + n F (\phi_D - \phi_I), \quad (46)$$

donde $E = \phi_D - \phi_I$ corresponde a la diferencia de potencial entre las terminales, los términos $\mu_{e^-}(T_I)$ y $\mu_{e^-}(T_D)$ son iguales; así que podemos escribir,

$$\sum_{e^-} \nu_{e^-} \tilde{\mu}_{e^-} = nF(\phi_D - \phi_I). \quad (47)$$

Si regresamos a la expresión (44) y sustituimos el resultado anterior tenemos

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i^\alpha = -nF(\phi_D - \phi_I) = nFE \implies \Delta G = -nFE, \quad (48)$$

si desarrollamos ahora el término de la izquierda al sustituir el potencial electroquímico

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i^\alpha = \sum_i \nu_i \mu_i^\alpha + F\phi^\alpha \sum_i \nu_i z_i. \quad (49)$$

Debido a que la carga total no cambia durante la reacción, el término $\sum_i \nu_i z_i$ es igual a cero. Ahora podemos escribir los potenciales químicos en términos de las actividades; es decir, que $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$, así que tenemos

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_i. \quad (50)$$

Si identificamos que $\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$ y utilizamos el resultado de (48), podemos escribir

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod_i (a_i)^{\nu_i}. \quad (51)$$

A su vez, podemos escribir que $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = RT(\ln K)$, donde E° es el potencial normal de la reacción y K es la constante de equilibrio, de manera que tenemos

$$E = E^\circ - RT \ln \prod_i (a_i)^{\nu_i}. \quad (52)$$

El cociente de actividad se encuentra definido mediante $Q \equiv \prod_i (a_i)^{\nu_i}$ y la constante de equilibrio se encuentra dada por $K \equiv \prod_i (a_i)_{eq}^{\nu_i}$, así que la ecuación de Nernst que relaciona a E con las actividades está dada por

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K}{Q}. \quad (53)$$

La ecuación de Nernst permite vincular el voltaje aplicado con las actividades, que a su vez se encuentran vinculadas con las concentraciones de la siguiente manera

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (54)$$

donde γ_i indica qué tanto se aleja la mezcla del escenario ideal. En el caso en que la mezcla sea muy diluida o sustancias puras el valor de γ_i es aproximadamente 1. Existen varias maneras de modelar la parte no ideal de una mezcla, entre las que se encuentran los modelos de Wilson y van Laar. El modelo de Margules para una mezcla, que puede ser binaria o inclusive ternaria, considera que el coeficiente de actividad es una exponencial de un polinomio cuadrático de los productos de las concentraciones y es dependiente de varios parámetros [32], para una mezcla binaria se encuentra dada por las siguientes expresiones

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= x_2^2[A_{12} + 2x_1(A_{21} - A_{12})] \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2[A_{21} + 2x_2(A_{12} - A_{21})]\end{aligned}\tag{55}$$

donde los términos x_i representan las concentraciones de cada una de las mezclas y los coeficientes A_{ij} son las constantes de interacción. En particular, la elección $A_{12} = A_{21}$ el modelo de Margules se reduce al caso de una mezcla regular¹⁰.

2.3. Cinética química en los electrodos

Los electrodos en una celda electroquímica se encuentran fabricados de un material conductor y cumplen la función de extraer o suministrar electrones de una fase a otra. La corriente producida por la celda puede, en general, estar limitada por procesos no ideales, como lo son transferencia de masa (de los reactivos) desde el bulto hacia la superficie del electrodo, así la transferencia de electrones hacia la superficie del electrodo, reacciones químicas secundarias y efectos de superficie.

En general, es complicado estudiar la cinética química de un sólo electrodo y para hacerlo es necesario incluir un tercer electrodo de referencia donde sucede una reacción conocida un potencial previamente establecido. Este tipo de arreglo experimental se conoce como celda de tres electrodos, fig (12), en el electrodo de trabajo se coloca el sistema bajo estudio, el electrodo auxiliar se encuentra constituido por un material inerte y su función es la de completar el circuito. Dado que en el electrodo de referencia no hay corriente, el potencial aplicado, \mathcal{E} , representa la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, como si estos formaran una semicelda.

La fuente de voltaje externa puede inducir un grado de avance en la reacción química en el electrodo de trabajo, haciendo que la celda se cargue o descargue. Cuando en el electrodo se produce una reacción de oxidación, se produce una corriente anódica; análogamente, cuando sucede una reacción de

¹⁰La entropía de mezclado para una mezcla ideal y una regular es la misma; la diferencia radica en que la entalpía de mezclado en el caso regular no es cero [33].

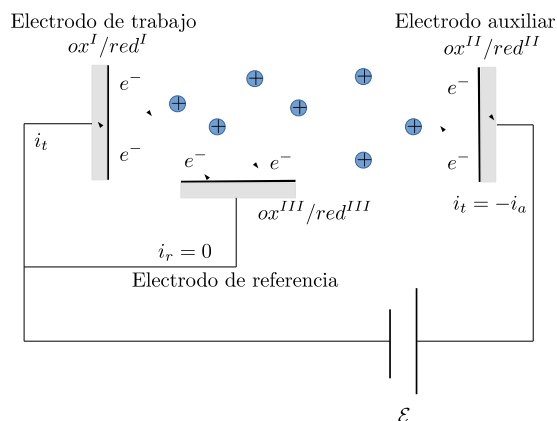


Figura 12: Diagrama de una celda de tres electrodos

reducción, se produce una corriente catódica. Dado un potencial arbitrario, en el electrodo de trabajo se podría presentar ambas contribuciones a la corriente, el valor del voltaje en el que no se produce corriente se llama voltaje de equilibrio, \mathcal{E}_{eq} , la diferencia entre el voltaje aplicado y el voltaje de equilibrio se conoce como sobrepotencial¹¹, η , definido de la siguiente manera

$$\eta = \mathcal{E} - \mathcal{E}_{eq}. \quad (56)$$

En ausencia de procesos no ideales, la corriente sólo se encuentra limitada por la cinética química de las reacciones en el electrodo de trabajo, las reacciones en los electrodos de referencia y auxiliar no influyen en el potencial. La relación que existe entre las concentraciones (de reactivos y productos) en el electrodo de trabajo, la corriente y el sobrepotencial se conoce como la ecuación de corriente-sobrepotencial[25, 34, 31]; esta relación se deduce utilizando la teoría de transición de estados [35].

La teoría de transición de estados considera que las concentraciones entre reactivos y productos cambian entre sí a un determinado ritmo de reacción. Estos ritmos dependen tanto del ancho como la altura de la barrera de la energía de Gibbs, fig. (13); a su vez, estos ritmos no tienen que ser necesariamente iguales en ambas direcciones de la reacción química. Durante la reacción química los reactivos cruzan la barrera energética para convertirse en productos y de manera similar los productos se convierten en reactivos; la diferencia relativa entre los mínimos de la energía libre de Gibbs establece la dirección de avance de la reacción química. Sin embargo, en presencia de un

¹¹también sobrevoltaje.

voltaje externo, los mínimos podrían cambiar y por lo tanto las concentraciones de equilibrio como la dirección de la reacción también podrían hacerlo.

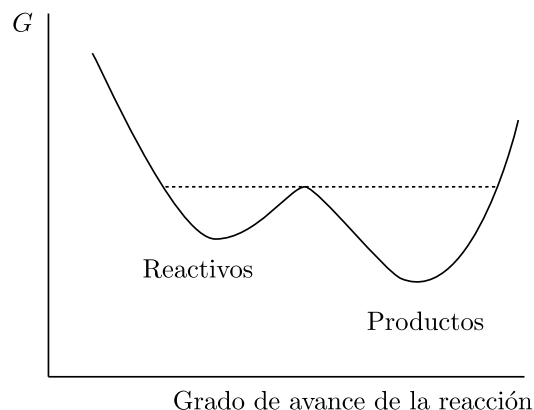
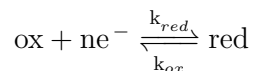


Figura 13: Energía libre de Gibbs para una reacción redox.

Consideremos que en el electrodo de trabajo, a un potencial dado, sucede una reacción redox definida por las constantes de reducción y oxidación, k_{red} y k_{ox} , de la siguiente forma



Las concentraciones de las especies involucradas en la reacción redox, C_{ox} y C_{red} , cambian acorde de sus respectivas velocidades de reacción dadas por $v_{red} = k_{red}C_{ox}$ y $v_{ox} = k_{ox}C_{red}$ ¹². La conversión neta es la resta de ambas velocidades, dada por

$$v_{neta} = v_{red} - v_{ox} = k_{red}C_{ox} - k_{ox}C_{red}, \quad (57)$$

para obtener la corriente, multiplicamos la expresión anterior por nFA , donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday¹³ y A es el área. La corriente es

$$i_{neta} = nFA[k_{red}C_{ox} - k_{ox}C_{red}] = i_c - i_a, \quad (58)$$

donde i_c corresponde a la contribución catódica de la corriente e i_a es la anódica. En el equilibrio electroquímico las corrientes anódicas y catódicas

¹²Las unidades de k dependen del grado de la reacción para reacciones homogéneas; en el caso de las reacciones heterogéneas, aquellas que suceden entre reactivos y productos en diferentes fases, la constante de reacción tiene unidades de $[k] = \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

¹³ $F = eN_A = 96485.3328 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ donde e es la carga del electrón y N_A es el número de Avogadro.

son iguales en magnitud pero diferentes en signo, de manera que la corriente total es cero.

La descripción termodinámica de la celda electroquímica queda completamente descrita en términos de las variables \mathcal{E} , T , P y las concentraciones de los reactivos y productos. Supongamos ahora que el voltaje aplicado cambia a un nuevo valor \mathcal{E} , entonces la corriente neta, dada por la ec. (58), cambiará debido a que tanto las concentraciones como las constantes de reacción dependen de los mínimos y anchos relativos de la energía de Gibbs, fig. (13).

La forma en que el cambio de la energía se encuentra relacionado con la constante de reacción se conoce como la ecuación de Arrhenius, dada por

$$k = A e^{E_A/RT}, \quad (59)$$

donde E_A representa la energía de activación. En el caso de una reacción redox, el cambio del potencial está dado por $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E} - \mathcal{E}_0$ donde \mathcal{E}_0 el potencial estándar.¹⁴ El valor de la energía de activación en el cátodo está dado por

$$\Delta G_c = \Delta G_c^o + \alpha F(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0), \quad (60)$$

donde α es el cociente de transferencia, cuando el valor de la barrera en la dirección catódica aumenta (o disminuye) el valor de la barrera anódica tiene que disminuir (o aumentar); así que el valor de la energía de activación del ánodo está dada por

$$\Delta G_a = \Delta G_a^o - (1 - \alpha)F(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0). \quad (61)$$

Sustituyendo las respectivas energías de activación, las constantes de reacción quedan dadas de la siguiente forma

$$k_c = A_a e^{\Delta G_a^o/RT} e^{-\alpha \frac{F}{RT}(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)} \quad \text{y} \quad k_a = A_c e^{-\Delta G_c^o/RT} e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT}(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)}, \quad (62)$$

Consideremos el caso especial, para algún valor del potencial \mathcal{E} , en que las barreras energéticas catódica y anódica son iguales, de manera que las constantes de reacción son iguales, de manera que se satisface

$$A_a e^{\Delta G_a^o/RT} = A_c e^{-\Delta G_c^o/RT} = k_0, \quad (63)$$

dado que k_0 es una constante para cualquier potencial, podemos escribir

$$k_a = k_0 e^{-\alpha \frac{F}{RT}(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)} \quad \text{y} \quad k_c = k_0 e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT}(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)}. \quad (64)$$

¹⁴En principio es posible escoger un potencial arbitrario como referencia; el valor del potencial estándar para un electrodo de trabajo se fija usando la convención de medirlo mediante un electrodo estándar de hidrógeno de referencia donde $\mathcal{E}_0 = 0$.

Si ahora insertamos los valores de las constantes de reacción en la ec. (58) podemos escribir la corriente neta de la siguiente manera

$$i_{neta} = F A k_0 \left[C_{ox} e^{-\alpha \frac{F}{RT} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)} - C_{red} e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)} \right]. \quad (65)$$

Todavía es posible hacer varias modificaciones a la ecuación anterior al reescribirla en términos de las concentraciones de equilibrio, dadas por C_{ox}^* y C_{red}^* . Esto se puede hacer al aplicar un voltaje $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{eq}$ al cual la corriente se anula, de manera que la ec. (65) implica la ecuación de Nernst, es decir

$$\frac{C_{ox}^*}{C_{red}^*} = e^{\frac{F}{RT} (\mathcal{E}_{eq} - \mathcal{E}_0)}, \quad (66)$$

si reescribimos la ec. (65) de la siguiente forma

$$i_{neta} = F A k_0 \left[C_{ox} e^{-\alpha \frac{F}{RT} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{eq} + \mathcal{E}_{eq} - \mathcal{E}_0)} - C_{red} e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{eq} + \mathcal{E}_{eq} - \mathcal{E}_0)} \right], \quad (67)$$

podemos elevar a las potencias $-\alpha$ y $(1-\alpha)$ la ec. (66) para sustituirlas en la ec. (124), de manera que se tiene

$$i_{neta} = F A k_0 \left[C_{ox} \left(\frac{C_{ox}^*}{C_{red}^*} \right)^{-\alpha} e^{-\alpha \frac{F}{RT} \eta} - C_{red} \left(\frac{C_{ox}^*}{C_{red}^*} \right)^{(1-\alpha)} e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT} \eta} \right], \quad (68)$$

finalmente, podemos obtener la ecuación de corriente-sobrepotencial al reescribir la ec. (68) de la siguiente manera

$$i_{neta} = i_c - i_a = i_0 \left[\frac{C_{ox}}{C_{ox}^*} e^{-\alpha F \eta / RT} - \frac{C_{red}}{C_{red}^*} e^{(1-\alpha) F \eta / RT} \right], \quad (69)$$

donde i_0 es la corriente de intercambio, definida por

$$i_0 = F A k_0 C_{ox}^{*(1-\alpha)} C_{red}^{*\alpha}. \quad (70)$$

La ecuación de corriente-sobrepotencial tiene varios casos límites: soluciones uniformes en la que las concentraciones superficiales no difieren en mayor medida de las de bulto, sobrepotenciales altos y bajos. El primer caso corresponde a $C_{ox}/C_{ox}^* \simeq C_{red}/C_{red}^* \simeq 1$, donde la ec. (69) se reduce a

$$i_{neta} = i_0 \left[e^{-\alpha F \eta / RT} - e^{(1-\alpha) F \eta / RT} \right], \quad (71)$$

que se conoce como la ecuación de Butler-Volmer, fig.(14).

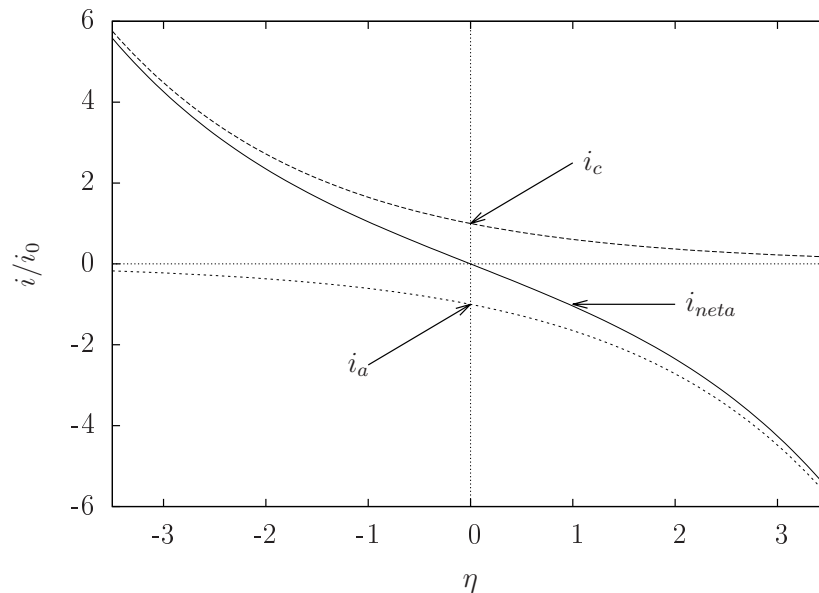


Figura 14: Ecuación de Butler-Volmer en términos del sobrepotencial

La ecuación de Butler-Volmer tiene dos límites relevantes, el primero es que verifica la ley empírica de Tafel para valores del sobrepotencial altos; para obtener la expresión se considera que $|\eta| \gg 1$, de manera que la corriente en la ec. (71) sólo se encuentra descrita por una de las exponenciales, así que es posible despejar el sobrepotencial para obtener la expresión del tipo

$$\eta = \alpha + \beta \ln |i| \quad (72)$$

donde α y β son constantes.

El otro límite corresponde a valores del sobrepotencial pequeños, donde al hacer una expansión en Taylor de la ec. (71) se obtiene

$$i = -i_0 \frac{F\eta}{RT}, \quad (73)$$

que es la ley de Ohm¹⁵.

Las ecuaciones de corriente-sobrepotencial, así como las ecuaciones de Butler-Volmer y la ley de Ohm serán obtenidas en el siguiente capítulo a través de la termodinámica irreversible lineal. Este enfoque representa un

¹⁵En esta sección seguimos la convención de signos de [25, 34]; sin embargo, si hubiéramos utilizado la convención de [31], en donde la corriente está definida como $i_{neta} = -nFA[k_{red}C_{ox} - k_{ox}C_{red}]$ habríamos obtenido $i = i_0 F\eta/RT$

marco teórico que puede ser usado para generalizar la ecuación de corriente-sobrepotencial más allá de la pura cinética química para incluir otros efectos como difusión, deformaciones mecánicas, efectos superficiales, etc.

3. Termodinámica irreversible de las reacciones electroquímicas

La termodinámica centra su estudio en la descripción de las variables de estado que definen un sistema termodinámico y la manera en que éstas evolucionan en el tiempo. La sucesión de estados termodinámicos por la que transita un sistema se conoce como proceso termodinámico. Un sistema alcanza el equilibrio termodinámico cuando no experimenta ningún cambio espontáneo de sus variables de estado cuando se encuentra sujeto a condiciones fijas de sus alrededores. Es decir, que su estado macroscópico no cambia ante fluctuaciones y que cualquier fluctuación que exista es atenuada; por lo que el sistema preserva su estado. Cuando el sistema transita por una sucesión de estados de equilibrio, decimos que el proceso es cuasi-estático o reversible; y cuando no, el proceso es irreversible.

Un elemento distintivo de los sistemas fuera de equilibrio es su comportamiento ante fluctuaciones, ya que éstas pueden amplificarse y propagarse por todo el sistema, llevando al sistema hacia estados inestables o metaestables. En el régimen no muy lejos del equilibrio, la teoría de la termodinámica fuera de equilibrio lineal considera que el sistema alcanza el equilibrio localmente; esto permite escribir ecuaciones de conservación para la masa, el momento, la energía y la entropía.

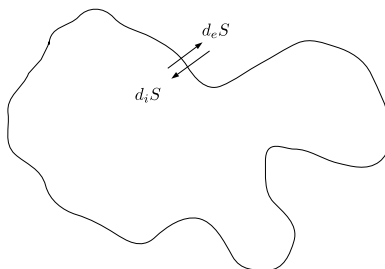


Figura 15: El cambio de la entropía tiene dos contribuciones, una reversible $d_e S$ y una irreversible $d_i S$.

Pensemos ahora en una región del sistema en donde se satisface el equilibrio local fig. (15), tal que es posible describirlo en términos de sus variables termodinámicas. El cambio de la entropía total del sistema tiene una contri-

bución reversible y una irreversible,

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (74)$$

el término $d_e S$ representa el cambio de la entropía debido al intercambio de masa y energía del sistema con el exterior y $d_i S$ representa el cambio en la entropía debido a procesos irreversibles, tal que satisface la condición $d_i S \geq 0$. El cambio irreversible de la entropía puede relacionarse con algún potencial termodinámico (como Helmholtz o Gibbs en función de las variables que constriñen al sistema); por ejemplo, si estas variables son la presión, temperatura y número de partículas, como en el caso de sistemas donde suceden reacciones químicas, el potencial termodinámico corresponde a la energía libre de Gibbs, dada por

$$G = U + pV - TS, \quad (75)$$

cuya diferencial se encuentra dada a su vez por

$$dG = dU + Vdp + pdV - TdS - SdT, \quad (76)$$

sustituyendo dU por la primera ley, la ec. (74) y usando el hecho de que en sistemas cerrados $dQ = Td_e S$, se obtiene

$$dG = Vdp - Td_i S - SdT, \quad (77)$$

si el sistema se encuentra a presión y temperatura constante, entonces se tiene

$$dG = -Td_i S \leq 0. \quad (78)$$

Entonces, se puede escribir la producción de entropía de la siguiente manera

$$d_i S = -\frac{1}{T}dG = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k dN_k = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k \nu_k d\xi, \quad (79)$$

si ahora derivamos la ecuación anterior respecto al tiempo, obtenemos la siguiente expresión

$$\frac{dG}{dt} = -T \frac{d_i S}{dt} = -\sum_l \mathcal{A}_l \frac{d\xi_l}{dt} \leq 0, \quad (80)$$

donde $\mathcal{A}_l \equiv \sum_k \mu_k \nu_{kl}$ es la afinidad química de la l -ésima reacción química.

Dado que las variables termodinámicas se encuentran definidas localmente, el cambio de la densidad de entropía local, $ds(\vec{x}, t)$, también puede ser escrita como la suma del cambio reversible más el irreversible, de la forma

$$ds = d_e s + d_i s, \quad (81)$$

con $d_i s \geq 0$. La producción de entropía local se encuentra definida por

$$\sigma(\vec{x}, t) \equiv \frac{d_i s}{dt} \quad (82)$$

En la termodinámica de no equilibrio lineal de Onsager, no muy lejos del equilibrio, la producción de entropía tiene una forma bilineal, como el producto de fuerzas termodinámicas por flujos (o corrientes), dada por la siguiente expresión

$$d_i S = \sum_k F_k J_k. \quad (83)$$

La expresión anterior se verifica para el cambio en la entropía de una reacción química, ec. (79), que se encuentra dada por

$$d_i S = \sum_k F_k dX_k = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k \nu_k d\xi, \quad (84)$$

de donde podemos identificar a la fuerza termodinámica como la afinidad química y al flujo con la velocidad de reacción. En el caso más general, dX representa un flujo arbitrario, así que sí el sistema se encuentra sujeto a k fuerzas termodinámicas, se cumple que

$$d_i S = \sum_k F_k dX_k \quad \implies \quad \frac{d_i S}{dt} = \sum_k F_k J_k \quad (85)$$

donde los flujos se encuentran definidos como $J_k = dX_k/dt$.

En tabla (4) se muestran algunos flujos y fuerzas termodinámicas correspondientes. Cuando un sistema experimenta alguna fuerza termodinámica éste puede a su vez desestabilizarse y producir otros tipos de gradientes que contrarresten los efectos externos. Por ejemplo, supongamos que en sistema experimenta un gradiente de temperatura, entonces el sistema puede experimentar flujos de masa o de corriente.

En el caso más general, cada flujo, J_k , puede estar acoplado con una o varias fuerzas termodinámicas, de manera que $J_k = J_k(F_1, \dots, F_N)$; sin embargo, la termodinámica irreversible lineal considera que el acoplamiento entre estas fuerzas es lineal, que de manera matricial se escribe

$$\vec{J} = \mathbb{L} \vec{F} \quad (86)$$

con la propiedad de reciprocidad de Onsager, que garantiza que los coeficientes satisfagan $L_{ij} = L_{ji}$. Un elemento importante dentro de la teoría de no equilibrio es el principio de Curie-Prigogine, que establece que el acoplamiento de flujos y fuerzas se establece entre cantidades que tienen el mismo grado tensorial.

Tipo de proceso	flujo	fuerza
Transferencia de calor	\vec{J}_q	$\nabla(1/T)$
Transferencia de masa	\vec{J}_{masa}	$\nabla(-\mu/T)$
Reacciones químicas	\vec{J}_{quim}	\mathcal{A}/T
Disipación viscosa	\vec{J}_v	$-\nabla(\vec{v})/T$
Corriente eléctrica	I	\vec{E}/ρ

Tabla 4: Algunos ejemplos de fuerzas y flujos termodinámicos.

El formalismo de la termodinámica irreversible permite escribir ecuaciones para la conservación de la masa, energía, entropía y momento; de ahí, es posible describir la evolución de las variables características del sistema. En la siguiente sección se discutirá la manera en que este formalismo también puede ser usado para obtener ecuaciones estocásticas de las variables que describen el sistema.

3.1. Ecuaciones estocásticas

El formalismo de la termodinámica irreversible lineal de Onsager puede ser usado para obtener ecuaciones estocásticas de las variables del sistema. El estado termodinámico de un sistema se define a través de las variables extensivas, A_i ; sin embargo, dichas cantidades pueden fluctuar y la entropía depende en la forma en la que dichas variables se alejan de sus valores de promedio, es decir

$$\alpha = A_i - \langle A_i \rangle, \quad (87)$$

en ese sentido, el sistema termodinámico queda completamente caracterizado mediante las variables $\alpha_1, \dots, \alpha_n$, de forma que podemos escribir la entropía de la siguiente manera

$$S = S(\alpha_1, \dots, \alpha_n) = S(\vec{\alpha}). \quad (88)$$

En equilibrio, los valores de las variables termodinámicas corresponden con sus valores promedios y cualquier fluctuación, de acuerdo con el principio de Le Chatelier-Braun, es contrarrestada por una fluctuación en la variable conjugada de forma que el sistema permanece en equilibrio. En ese caso, la entropía es máxima y se encuentra dada por

$$S_0 = S(0). \quad (89)$$

Cuando el sistema se encuentra no muy lejos del equilibrio, el valor de la entropía se aleja del valor S_0 y depende de las fluctuaciones, así que si ahora

consideramos que la derivada de la entropía respecto a una variable extensiva puede relacionarse con la derivada respecto a dichas fluctuaciones, notamos que

$$\frac{\partial S}{\partial A_i} = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} \frac{\partial \alpha_i}{\partial A_i} = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} = F_i(\alpha_i), \quad (90)$$

que corresponde a una ecuación de estado. Dicho lo anterior, es importante enfatizar que dada una fluctuación α_i en la variable extensiva A_i , induce una respuesta del sistema en la variable conjugada. En el equilibrio, acorde con el principio Le Chatelier-Braun, dicha respuesta busca regresar al sistema al equilibrio pero en el caso más general no tendría por que ser.

En el formalismo de Onsager-Machlup [36], no muy lejos del equilibrio, se considera que las fuerzas termodinámicas restituyen al sistema al equilibrio termodinámico, considerando que la fuerza es una función lineal de las fluctuaciones, α_i . La manera más general de escribirla es la siguiente

$$F_i = - \sum_j s_{ij} \alpha_j, \quad (91)$$

donde j representa el índice sobre todas las fluctuaciones y s_{ij} corresponden a los coeficientes de restitución asociados a cada una de las fluctuaciones.

Acorde con el formalismo de la termodinámica irreversible lineal, flujos y fuerzas termodinámicas se encuentran relacionadas de manera lineal, ec. (86), a través de los coeficientes de Onsager, es decir

$$\vec{J} = \dot{\vec{\alpha}} = \mathbb{L} \vec{F}, \quad (92)$$

o de forma equivalente

$$\mathbb{R} \dot{\vec{\alpha}} = \vec{F}, \quad (93)$$

donde \mathbb{L} y \mathbb{R} son mutuamente recíprocas. Sustituyendo la ec. (91) en la ec. (93), se tiene

$$\sum_j^n [R_{ij} \dot{\alpha}_i + s_{ij} \alpha_i] = 0, \quad (94)$$

que representa una ecuación determinista para la evolución de las fluctuaciones del sistema. Sin embargo, la ec. (94) puede volverse estocástica al añadir un término que representa una fuerza aleatoria, \vec{f} , que modela las fluctuaciones térmicas del sistema, de manera que ahora escribimos

$$\sum_j^n [R_{ij} \dot{\alpha}_i + s_{ij} \alpha_i] = f_i, \quad (95)$$

donde la fuerza aleatoria satisface que tiene promedio cero y que se encuentra delta correlacionada. Análogamente, añadiendo un flujo aleatorio, \vec{j}_σ , a la ec. (92) es posible escribir una ecuación estocástica para el flujo, es decir

$$\mathbb{L}\vec{F} = \vec{J} + \vec{j}. \quad (96)$$

El formalismo de la termodinámica irreversible lineal dado por Onsager constriñe la descripción de los sistemas a su comportamiento cerca del equilibrio y su evolución hacia él. Este esquema fue generalizado, en un subsecuente artículo por Onsager y Machlup [37], para incluir términos no inerciales, que corresponden, por ejemplo, a flujos de corriente o contribuciones cinéticas en el sistema. La ecuación estocástica, en este modelo, queda entonces dada por

$$M\ddot{\alpha} + \mathbb{R}\dot{\alpha} = \vec{F} + \vec{f}. \quad (97)$$

En la teoría termodinámica de procesos irreversibles, formulada por Prigogine [38], flujos y fuerzas termodinámicas se encuentran acoplados por coeficientes de Onsager pero la diferencia radica en que las fuerzas termodinámicas no son necesariamente de restitución y pueden ser, en general, de naturaleza no lineal, tabla (4).

Los procesos termodinámicos irreversibles han sido modelados mediante otras teorías, entre las que se encuentran la teoría de la termodinámica irreversible extendida [39] y la termodinámica mesoscópica de no equilibrio [40]. En particular, la teoría termodinámica irreversible de sistemas pequeños (TISP), que ha sido utilizada para modelar la dinámica de plegamiento de ARN [3, 4], el colapso de poros en vesículas [5] y motores moleculares [6, 7]. La virtud de esta descripción es que permite obtener ecuaciones estocásticas de las variables termodinámicas de sistemas en presencia de fuerzas externas.

Consideremos, una vez más, la energía libre dada por la ec. (76), la ec. (74) y que en presencia de una fuerza externa, la energía interna se encuentra dada por

$$dU = Td_e S + pdV + \sum_i \mu dN + d\mathcal{W}, \quad (98)$$

donde $d\mathcal{W}$ es el trabajo suministrado al sistema, dado por

$$d\mathcal{W} \equiv \Psi d\langle Y \rangle, \quad (99)$$

tal que Y representa la variable extensiva del sistema, cuyo comportamiento se encuentra sujeto a una fuerza externa, Ψ . Entonces, en condiciones de presión, temperatura y número de partículas constante, la energía libre de Gibbs se encuentra dada por

$$Td_i S = -dG + \Psi d\langle Y \rangle. \quad (100)$$

Antes de continuar con la discusión, es importante ilustrar el tipo de sistemas que satisfacen la ec. (100); por ejemplo, una molécula de ARN sujeta por un par de pinzas ópticas se encuentra a presión, temperatura y número de partículas constantes. Sin embargo, las pinzas ópticas pueden ser utilizadas para estirar la molécula del ARN, suministrando una fuerza externa sobre el sistema que se encuentra sujeto a fluctuaciones externas [3, 4]. La virtud de este método es que permite obtener una ecuación estocástica para la elongación de la molécula de ARN.

La ecuación estocástica de la variable extensiva, Y , puede ser obtenida de la ec. (100), para lo cual seguimos la discusión presentada en [41, 42]. La ec. (100) puede ser escrita de la forma

$$Td_iS = -\frac{\partial G_{\langle Y \rangle}}{\partial \langle Y \rangle} d\langle Y \rangle + \Psi d\langle Y \rangle, \quad (101)$$

y al tomar la derivada en el tiempo, se tiene

$$T \frac{d_i S}{dt} = \left[-\frac{\partial G_{\langle Y \rangle}}{\partial \langle Y \rangle} + \Psi \right] \frac{d\langle Y \rangle}{dt}. \quad (102)$$

La derivada de la energía libre de Gibbs respecto a la variable extensiva, es una variable intensiva que corresponde a una respuesta del sistema al estímulo externo, así que si identificamos

$$\Psi_{int} \equiv \frac{\partial G_{\langle Y \rangle}}{\partial \langle Y \rangle}, \quad (103)$$

de manera que podemos escribir

$$T \frac{d_i S}{dt} = [\Psi - \Psi_{int}] \frac{d\langle Y \rangle}{dt}. \quad (104)$$

El lado izquierdo de la ec. (104), que corresponde a la producción de entropía del sistema, satisface la condición impuesta por la termodinámica lineal de Onsager, donde la producción de entropía es el producto de fuerzas por flujos termodinámicos. Además, aunado a que la producción de entropía siempre es una cantidad positiva y que los flujos pueden escribirse en términos de las fuerzas, a través de una constante de Onsager, γ , finalmente obtenemos

$$\frac{d\langle Y \rangle}{dt} = \gamma [\Psi - \Psi_{int}]. \quad (105)$$

La ec. (105) representa una ecuación determinista para la variable extensiva del sistema, y al seguir el razonamiento de Onsager-Machlup, puede

convertirse en una ecuación estocástica al añadir un término de ruido, f , es decir

$$\frac{d\langle Y \rangle}{dt} = \gamma [\Psi - \Psi_{int}] + f. \quad (106)$$

Una vez obtenida la ecuación estocástica para un sistema dado, el siguiente paso es resolver la ecuación para obtener el comportamiento promedio del sistema y conocer la evolución del sistema en presencia de diferentes tipos de ruido. La forma más general en la que podemos escribir una ecuación diferencial estocástica se conoce como ecuación de Ito, y se encuentra dada por

$$dx = a(x, t)dt + b(x, t)\delta W, \quad (107)$$

tal que $\delta W \equiv W(t + dt) - W(t)$, donde $W(t)$ es un proceso de Wiener, que satisface (casi siempre o con probabilidad uno) las siguientes propiedades:

- $W(0) = 0$
- Dada una sucesión de tiempos que satisfacen $0 \leq t_0 < t_1 < \dots < t_m$ los incrementos $W(t_1) - W(t_0)$, $W(t_2) - W(t_1)$, \dots , $W(t_m) - W(t_{m-1})$ son estadísticamente independientes.
- Los incrementos $\delta W = W(t) - W(s)$ para cualquier pareja arbitraria de tiempos tales que $0 \leq s < t$ satisfacen una distribución normal con promedio cero y varianza $t - s$.

Una elección de δW que es consistente con las propiedades de un proceso de Wiener es $\delta W = \sigma\sqrt{dt}$, donde σ representa la magnitud del ruido (o volatilidad) y satisface una distribución normal con promedio cero y varianza uno; esta elección garantiza la aleatoriedad del proceso de Wiener¹⁶.

¹⁶En [43] ilustran que otras elecciones de la forma del ruido pueden volver al proceso determinista; para mostrar esa idea podemos tomar uno de sus ejemplos con $\delta W = \sigma dt$, si además, por simplicidad, tomamos que el término de arrastre es cero, $a(x, t) = 0$, entonces la ecuación de Ito es la siguiente

$$dx = \sigma dt$$

La ecuación anterior puede ser integrada para obtener una versión discreta, que al tiempo t_1 tiene la siguiente forma

$$x_1 - x_0 = \sigma_1 \Delta t,$$

de manera similar, al tiempo t_n tenemos

$$x = x_n = x_0 + \sigma^* \Delta t \quad \text{con} \quad \sigma^* = \sigma_1 + \dots + \sigma_n.$$

Debido a que σ_i es un número gaussiano (que satisface una distribución gaussiana), σ^* también lo es y su varianza es de orden \sqrt{n} ; así que podemos considerar que $\sigma^* = \sqrt{n}\sigma$, donde σ es un número gaussiano. La ecuación que obtenemos es

$$x = x_0 + \sqrt{n}\sigma \Delta t.$$

Tipo de proceso	$a(x, t)$	$b(x, t)$
Wiener	μ	σ
Ornstein-Uhlenbeck	$-\beta(x - \alpha)$	σ
Caminante aleatorio logarítmico	μx	σx
Trampa browniana	$-\beta(x - \alpha)$	$\sigma(x - \alpha)$
Feller	$-\beta(x - \alpha)$	$\sigma\sqrt{x}$

Tabla 5: Algunos ejemplos de procesos estocásticos [43].

El valor de $a(x, t)$ se conoce como el término de arrastre y $b(x, t)$ como la magnitud del ruido; la función asociada a cada una de estas cantidades da origen a diferentes tipos de procesos, en la tabla (3.1) se muestran sólo algunos.

En general, cuando $a(x, t)$ y $b(x, t)$ tienen valores arbitrarios se dice que se trata de un proceso de Ito. Obtener soluciones analíticas puede ser difícil, comúnmente es posible obtener soluciones numéricas. La solución se puede obtener de manera iterativa por algún algoritmo como el de Milstein o Euler-Murayama [44], dado por la siguiente expresión

$$x_{i+1} = x_i + a(x_i, t_i)dt + b(x_i, t_i)\sqrt{dt}. \quad (108)$$

Si, por ejemplo, x_i representa el desplazamiento de una partícula sujeta a una fuerza externa, que a su vez, puede tener dependencia espacial y temporal, el diferencial de trabajo puede ser calculado mediante $dW = Fdx_i$. Sin embargo, diferentes realizaciones del ruido implican diferentes trayectorias, y por ende, el trabajo en cada una es diferente. Teniendo esto en cuenta, es posible calcular el trabajo promedio para cualquier trayectoria; en particular, cuando el sistema exhibe histéresis.

3.2. Histéresis

La histéresis se encuentra en muchos sistemas y dispositivos, generalmente se traduce en diferentes tipos de dificultades técnicas y limita su posible uso industrial; es un fenómeno presente en una gran variedad de áreas tanto

El tiempo total es $t = n\Delta t$, así que podemos sustituir en la ecuación anterior y tomar el límite $\Delta t \rightarrow 0$; es decir,

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} x = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} (x_0 + \sqrt{t\Delta t}) = x_0.$$

Un proceso con ruido de la forma $\delta W = \sigma dt$ es determinista y la solución final tiende a la condición inicial

dentro de la física (materiales ferromagnéticos, ferroeléctricos, plásticos, etc) como fuera (economía, biología, etc) y emerge bajo diferentes condiciones físicas. Uno de los grandes inconvenientes es que no existe una definición formal. Sin embargo, existen modelos sencillos, como el de Preisach, que permiten describir la esencia del fenómeno de histéresis.

Supongamos que el estado de un sistema se encuentra descrito por las variables u y v , así que (u, v) representa un punto en el espacio de estados; u es la variable de entrada o de control y v es la variable de estado o de salida. Si pensamos que estamos estudiando un material plástico, u sería la fuerza suministrada al sistema y v sería la deformación del material. Dado que la variable de control cambia en el tiempo, $(u(t), v(t))$ representa una trayectoria en el espacio de estados; si el valor de $v(t)$ depende en el valor previo de u entonces decimos que el sistema posee memoria. Cuando el sistema realiza una trayectoria cerrada en el espacio $(u(t), v(t))$, dejando encerrada una región del espacio de estados, decimos que el sistema realiza un ciclo de histéresis.

Es posible que exista dependencia con la frecuencia con la que cambia la variable de control, en ese caso decimos que el sistema tiene efectos de memoria dependiente a la razón de cambio (algunos autores la llaman histéresis dinámica); o en su defecto, independiente. Por último, los ciclos de histéresis también se encuentran influenciados en la manera en que el sistema relaja térmicamente (cómo llega al equilibrio y el efecto de fluctuaciones en el sistema). Estos tres factores moldean el ciclo de histéresis; sin embargo, los elementos que dan su origen son: metaestabilidad, memoria, disipación de energía y retraso (que es el desfaseamiento entre la variable de estado y la de control; que matemáticamente corresponde a una fase ϕ entre las variables $u(t)$ y $v(t)$). El modelo de Preisach recobra todos estos elementos y su importancia no es sólo histórica sino que describe la esencia del fenómeno de histéresis.

3.2.1. Modelo de Preisach

El modelo de Preisach está construido bajo tres hipótesis. La primera es que el material de estudio se encuentra constituido por dominios; la segunda, consiste en que cada dominio puede estar en dos estados posibles y que existe un tiempo de transición entre estos y la tercera, la histéresis surge como la superposición del efecto colectivo de todos los dominios.

Originalmente Preisach uso su modelo para describir materiales ferromagnéticos pero sus ideas pueden ser generalizadas a otros tipos de sistemas. Cada dominio que constituye al material se encuentra en un estado, que puede corresponder con una orientación magnética o un estado de deformación para materiales plásticos, y se modela con un operador $R_{\alpha,\beta}$ que incluye los

efectos de memoria. La variable de control es x y y representa la variable de estado, cuando x es menor que α decimos que el estado está desactivado y activado cuando es mayor que β . En el intervalo $\alpha < x < \beta$ la variable de estado depende de la historia previa del sistema; si el sistema se encontraba desactivado, seguirá desactivado y viceversa.

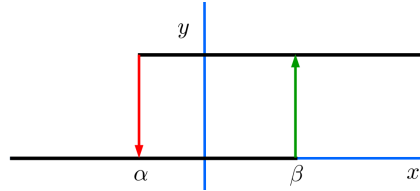


Figura 16: Representación del operador de Preisach.

A manera de ejemplo, pensemos en un material plástico lineal cuyos dominios corresponden a secciones lineales que pueden estar en dos estados, estiradas o contraídas; donde la variable de control es la tensión y la de estado es la elongación. Conforme la tensión aumenta (o disminuya) los dominios del sistema cambian su estado pero no lo hacen todos de manera simultánea, debido a que cada dominio satisface su propio operador de Preisach; así que el efecto colectivo permite reproducir un ciclo de histéresis, fig. (17).

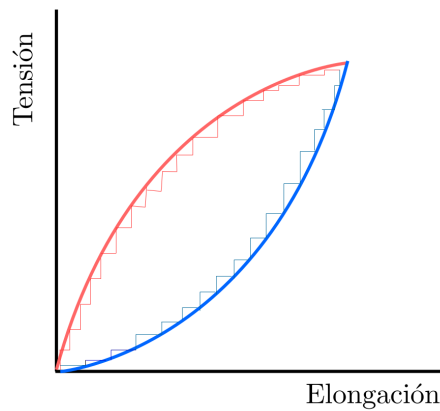


Figura 17: Representación del ciclo de histéresis en el modelo de Preisach.

El modelo de Preisach ha sido generalizado y utilizado en una gran variedad de fenómenos [45] y es toda un área de matemáticas aplicadas por sí misma [46, 47]; además se utiliza en una gran variedad de aplicaciones de ingeniería y sistemas bajo el efecto de ruido [48]. No todos los sistemas se encuentran constituidos por dominios, así que en una primera aproximación

pareciera que el modelo de Preisach no puede ser generalizado a todos los sistemas; como lo son los macrosistemas (como el clima o ciclos económicos), que pueden ser modelados mediante otras herramientas. A grandes rasgos, existen dos categorías de sistemas que exhiben histéresis, los que no dependen de la frecuencia de la fuerza externa y los que sí; sistemas en esta última categoría presentan histéresis dinámica.

3.2.2. Histéresis dinámica

El elemento característico de los sistemas que exhiben histéresis dinámica es la dependencia del área encerrada durante el ciclo de histéresis con la frecuencia angular de la fuerza externa; la relación que guardan entre sí estas variables satisfacen una ley de escalamiento que depende de la clase de universalidad a la que pertenece el sistema.

El primer sistema donde se hizo una descripción apropiada de la ley de escalamiento para el área en un ciclo de histéresis fue para un modelo de Ising en dos dimensiones con interacciones a primeros vecinos y encontraron que el área escala en términos de la intensidad del campo magnético, H_0 , y la frecuencia, w , de la forma $H_0^\epsilon w^\beta$ con $\epsilon = 2/3$ y $\beta = 1/3$ en el régimen $H_0 \rightarrow 0$ y $w \rightarrow 0$; análogamente en el régimen de frecuencias altas encontraron una ley diferente de la forma $H_0^2 w^{-1}$ [49]. Cuando se reduce la dimensión espacial a 2, en [50] encontraron una ley de potencia con exponentes $\epsilon \simeq 1/2$ y $\beta \simeq 1/3$ en simulaciones de Monte Carlo. La diferencia entre estos exponentes se debe a que pertenecen a clases de universalidad diferentes [51], hecho que ha sido verificado mediante los métodos de renormalización [52].

Las leyes de escalamiento para el área también están presentes en otros sistemas físicos que no tienen una naturaleza magnética. En [53] encontraron que para un diodo láser, descrito mediante un potencial cuártico sujeto a una fuerza externa sinusoidal, con magnitud A_0 , la ley de escalamiento del tipo $A_0^{2/3} w^{2/3}$; en un potencial Ginzburg-Landau, las leyes de escalamiento dependen de si el sistema se encuentra en los regímenes de amplitudes bajas, altas y de intensidad alta del ruido [54].

En general, respecto a la histéresis dinámica se puede decir que ha sido observada tanto experimental como numéricamente y que existen algunas soluciones analíticas para modelos teóricos; la conexión entre sistemas dinámicos, histéresis dinámica y ecuaciones estocásticas también ha sido extensamente estudiada [55].

En el último capítulo obtendremos una ecuación estocástica para el estado de carga de un supercapacitor simétrico redox; una característica esencial de nuestro modelo es que exhibe histéresis dinámica. Esta propiedad fue utilizada para escribir la energía disipada en términos de una ley de potencia.

4. Equilibrio y no equilibrio en celdas electroquímicas

Las ecuaciones de Nernst y de Butler-Volmer, que corresponden a los casos de equilibrio químico y cinética química, respectivamente, son ampliamente conocidas en la literatura. La ecuación de Butler-Volmer ha sido generalizada en otros contextos para incluir, por ejemplo, reacciones secundarias [25], transiciones de fase [56], histéresis [57, 58], electrodeposición [59], electrocatálisis [60], inserción de iones en baterías [61, 62], soluciones concentradas [63], adsorción [64], efectos de doble capa [65, 66, 67], condiciones de no equilibrio [63, 68], entre muchos otros más.

El formalismo de la termodinámica irreversible representa un marco teórico que unifica la descripción de los procesos electroquímicos y establece una base teórica para deducir la ecuaciones de Butler-Volmer y Nernst [69]. Además, permite generalizar la ecuación de corriente-sobrepotencial e incorporar efectos no ideales en sistemas electroquímicos. En las siguientes secciones se verificará que la termodinámica irreversible de sistemas pequeños es consistente con las ecuaciones clásicas de Nernst y Butler-Volmer [70].

4.1. Equilibrio en celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas se encuentran constituidas por dos semiceldas, cada una constituida por un electrodo y un electrolito (que podría ser del mismo material). En cada interfase de los electrodos sucede una reacción química (que se conocen como semireacciones), si sucede una reducción al electrodo se le llama cátodo y si es de oxidación, ánodo. Las celdas se clasifican en varios subtipos, las celdas voltáicas transforman energía almacenada químicamente en corriente eléctrica y en función de si las reacciones suceden de manera irreversible se les conoce como celdas primarias y secundarias si lo hacen de forma reversible; a su vez, cuando se utiliza una corriente eléctrica para inducir una reacción química, a través de una diferencia de potencial en la celda, se conocen como celdas electrolíticas.

Las reacciones químicas en los electrodos pueden estar acompañadas de otros procesos, que limiten la conversión de energía en corriente eléctrica (o inclusive que la faciliten), también pueden coexistir diferentes fases, efectos de superficie, de transporte, capacitivos, pseudocapacitivos, inhomogeneidades en el electrolito, así como otros efectos no ideales. Las celdas electroquímicas se encuentran constituidas por materiales a diferentes fases y potenciales eléctricos; así que la concentración puede cambiar de una región a otra, siempre y cuando el sistema alcance el equilibrio electroquímico.

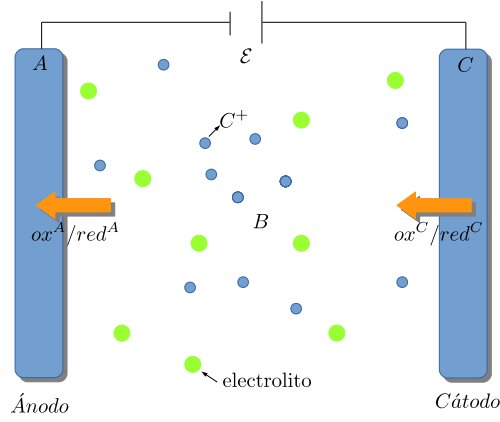


Figura 18: Diagrama de una celda electroquímica.

El cambio total de entropía en la celda electroquímica está dado por

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (109)$$

donde el subíndice e denota el intercambio de entropía con el exterior e i la producción de entropía de la celda; la ec. (109) es válida para cada una de las regiones de la celda, que son el ánodo, cátodo y el bulto; así que escribimos

$$dS = dS^A + dS^B + dS^C. \quad (110)$$

donde cada región satisface que

$$dS^A = d_e S^A + d_i S^A, \quad dS^C = d_e S^C + d_i S^C \quad (111)$$

y

$$dS^B = d_e S^B + d_i S^B, \quad (112)$$

Si consideramos que los procesos irreversibles se realizan exclusivamente en los electrodos, es razonable considerar que la producción de entropía del bulto es despreciable, es decir $d_i S^B \simeq 0$, de manera que el intercambio de entropía con los electrodos satisface $d_e S^A + d_e S^C = -d_e S^B$. Bajo esta hipótesis, el cambio total de entropía corresponde a las contribuciones de cada electrodo, dada por

$$dS = d_i S^A + d_i S^C. \quad (113)$$

Si el sistema opera a temperatura y presión constante, la energía libre de Gibbs y la producción de entropía se encuentran relacionadas por [71]:

$$T d_i S = -dG \geq 0, \quad (114)$$

donde $dG = \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i$, donde el subíndice i denota la suma sobre especies en la reacción química. Reescribiendo en términos del grado de avance de la reacción química, n_i , mediante $d\xi = dn_i/\nu_i$, donde n_i es el número de moles y ν_i es el coeficiente estequiométrico, se tiene

$$dG = \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i d\xi, \quad (115)$$

donde la afinidad electroquímica se encuentra definida por

$$\mathcal{A} \equiv - \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i. \quad (116)$$

El potencial electroquímico, $\tilde{\mu}_i^\alpha$, de cada sustancia i permite relacionar las concentraciones con el potencial eléctrico en cada fase, α , a través de la expresión

$$\tilde{\mu}_i^\alpha \equiv \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha, \quad (117)$$

donde z_i es la electrovalencia y F es la constante de Faraday, definida como $F = N_A e$, con N_A el número de Avogadro y e la carga del electrón, tal que $z_i F$ es una carga molar. A su vez, el potencial químico, μ_i , se encuentra definido en términos de las actividades químicas, a_i ,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (118)$$

donde μ_i^0 es el potencial químico estándar. La actividad química de la i -ésima especie se encuentra definida en términos de las fracciones molares, x_i , de la siguiente manera

$$a_i(x_i) = x_i \cdot \gamma_i(x_i) \quad (119)$$

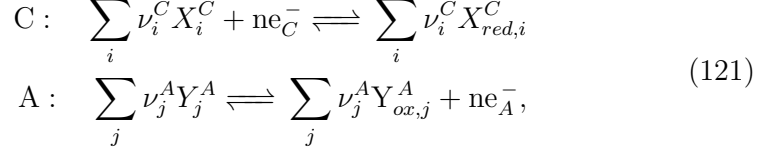
tal que $x_i \equiv \frac{c_i}{c_\ominus}$, donde c_i es la concentración de la i -ésima especie y c_\ominus es la concentración estándar de referencia. El coeficiente de actividad, $\gamma_i(x_i)$ se utiliza para modelar el comportamiento no ideal de una mezcla; por ejemplo, el efecto de la interacción iónica. Mezclas ideales se modelan con coeficientes de actividad igual a uno y sustancias puras con $a_i(x_i) = 1$.

En el equilibrio electroquímico, en la celda se establece un balance entre las concentraciones de cada especie iónica con el potencial electrostático, así que si ahora desarrollamos explícitamente la afinidad electroquímica, tenemos

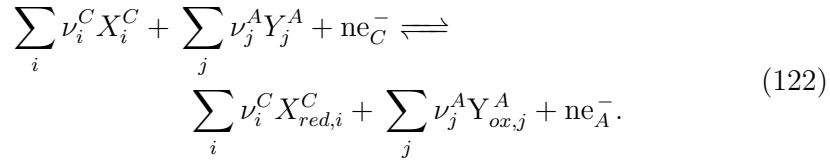
$$-\mathcal{A} = \sum_i^k \nu_i^A \tilde{\mu}_i^A + \sum_j^l \nu_j^C \tilde{\mu}_j^C, \quad (120)$$

donde k y l denotan el número de sustancias en cada electrodo. La afinidad electroquímica de la celda es la suma de las afinidades en cada electrodo, si

ahora escribimos las reacciones químicas en los electrodos



donde n corresponde al número de electrones transferidos en la reacción química y ν_i es el coeficiente estequiométrico, tal que la reacción completa de la celda electroquímica está dada por



La afinidad electroquímica de la reacción completa puede escribirse siguiendo la convención de signos [30] ($\nu_i > 0$ para productos y $\nu_i < 0$ para reactivos), tal que se tiene

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathcal{A}} = & \sum_i \nu_i^C \tilde{\mu}_{X,i}^C + \sum_j \nu_j^A \tilde{\mu}_{Y,j}^A + n \tilde{\mu}_e^C \\
& - \sum_i \nu_i^C \tilde{\mu}_{X_{red},i}^C - \sum_j \nu_j^A \tilde{\mu}_{Y_{ox},j}^A - n \tilde{\mu}_e^A.
\end{aligned} \tag{123}$$

La afinidad electroquímica puede ser simplificada al sustituir las ec. (117) y (118), de manera que se obtiene

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathcal{A}} = & -\mathcal{A}_0 - nF\mathcal{E} + RT \left[\ln \left| \frac{a_C^{ox}}{a_C^{red}} \right| - \ln \left| \frac{a_A^{ox}}{a_A^{red}} \right| \right] \\
& + F \sum_{q=C}^A \left[\sum_i z_i^q \nu_i^q \psi_i^q - \sum_j z_j^q \nu_j^q \psi_j^q \right].
\end{aligned} \tag{124}$$

El primer término \mathcal{A}_0 corresponde a la afinidad electroquímica estándar, tal que $\mathcal{A}_0 \equiv \sum_q \sum_r \nu_r \mu_r^{0,q}$, donde el subíndice r representa las contribuciones de todos los reactivos en el electrolito con $q = A, C$. El segundo término corresponde a la diferencia de potencial de toda la celda, $\mathcal{E} \equiv \psi_C - \psi_A$. El tercer término representa las actividades de oxidación, a_q^{ox} , y reducción, a_q^{red} , para ambos electrodos, definidos de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
a_C^{ox} = \prod_i a_{X,i}^{\nu_i^C}, \quad a_A^{red} = \prod_j a_{Y,j}^{\nu_j^A} \\
a_C^{red} = \prod_i a_{X_{red},i}^{\nu_i^C} \quad \text{and} \quad a_A^{ox} = \prod_j a_{Y_{ox},j}^{\nu_j^A}.
\end{aligned} \tag{125}$$

El último término de la ec. (124) corresponde a escribir explícitamente $\sum_{q,r} z_r^q \nu_r^q \psi_r^q$ para ilustrar la convención de signos entre productos (i) y reactivos (j). Hacer la separación de la contribución al potencial de los iones puede ser necesario en situaciones fuera del equilibrio o cerca de la doble capa. Sin embargo, en el equilibrio electroquímico (o cerca de él), todos los reactivos en el electrolito se encuentran al mismo potencial, tal que $\psi_b = \psi_r^q$. Entonces es posible escribir

$$\sum_{q,r} z_r^q \nu_r^q \psi_r^q = \psi_b \sum_{q,r} z_r^q \nu_r^q = 0, \quad (126)$$

que implica que todo el bulto se encuentra en equilibrio electroquímico.

El potencial de equilibrio, \mathcal{E}_{eq} , corresponde al valor en el que la afinidad electroquímica se anula, de manera que

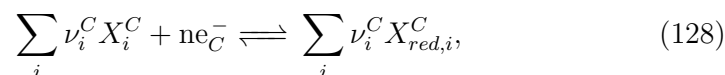
$$\mathcal{E}_{eq} = \mathcal{E}_0 - \frac{RT}{nF} \left[\frac{a_{C,eq}^{ox} a_{A,eq}^{red}}{a_{C,eq}^{red} a_{A,eq}^{ox}} \right] \quad (127)$$

donde $\mathcal{A}_0 = -nF\mathcal{E}_0 = -nF(\mathcal{E}_0^C - \mathcal{E}_0^A)$ y $a_{i,eq}$ corresponde a las actividades de equilibrio. La relación que existe entre el potencial de equilibrio y las actividades de equilibrio se conoce como ecuación de Nernst.

4.2. Generalización de la ecuación de corriente -sobrepotencial

Consideremos un sistema dominado por la cinética química de las reacciones que suceden en los electrodos, como el de la fig. (18); esto significa que la corriente eléctrica proporcionada por la celda electroquímica no se encuentra limitada por la difusión de los iones en el electrolito, ni por las interacciones con él; es decir, no se solvatan-desolvatan (o si lo hacen, la cinética química es muy rápida) ni ejercen fuerzas electrostáticas muy fuertes entre ellos. Además, la interacción con la de doble capa, si es que existe, no limita el acceso de los iones a la superficie. En resumen, en esta sección deduciremos una generalización de la ecuación de corriente-sobrepotencial en ausencia de efectos no ideales y dominado por una cinética química rápida.

Generalmente, en los sistemas electroquímicos, el material de interés es colocado en el cátodo; en el ánodo se coloca un material que sirve como referencia (en donde sucede una reacción química conocida a un voltaje conocido). La corriente entregada por una celda electroquímica está determinada por la reacción que sucede en el cátodo, que es una reducción y tiene la siguiente forma general



de donde podemos escribir la afinidad electroquímica de la reacción del cátodo, $\tilde{\mathcal{A}}^C$, de la siguiente forma

$$\tilde{\mathcal{A}}^C = -\Delta G_0^C + RT \ln a_C^{ox} - RT \ln a_C^{red} - nF\mathcal{E}^C, \quad (129)$$

donde hemos usado las definiciones dadas en la ec. (125), n el número de electrones transferidos, con $\Delta G_0^C = \sum_r \nu_r \mu_r^{0,C} = -nF\mathcal{E}_0^C$ y el potencial del cátodo dado por $\mathcal{E}^C = \psi^C$. En el desarrollo de la ec. (129) despreciamos el potencial químico de los electrones transferidos, μ_e ; esta cantidad puede ser incluida al estudiar soluciones concentradas [63], así como los efectos cuánticos debido a la transferencia de carga [35, 63, 72].

La afinidad electroquímica de la reacción en el cátodo satisface la ec. (80), es decir,

$$-\frac{dG}{dt} = \frac{\tilde{\mathcal{A}} d\xi}{T dt} = \frac{\tilde{\mathcal{A}}}{T} J_\xi > 0, \quad (130)$$

donde por simplicidad, quitamos el superíndice C . Fuerzas y flujos termodinámicos son proporcionales entre sí, a través de un coeficiente de Onsager [71, 73], tal que escribimos [74]

$$J_\xi = \beta \tilde{\mathcal{A}}(\xi), \quad (131)$$

de manera que la producción de entropía siempre es positiva. El coeficiente de Onsager tiene unidades de $[\beta^{-1}] = J \cdot s/mol$ y, en general, puede ser una función de las variables de estado como la temperatura, T , las actividades químicas $a(x)$ y el potencial eléctrico ψ [71].

La forma explícita en la que la afinidad electroquímica se relaciona con el grado de avance de la reacción química, ξ , depende de el tipo de reacciones que se lleven a cabo en el electrodo. Una vez definido el sistema es posible obtener una ecuación para el grado de avance, dado que la ec. (131) implica

$$\frac{d\xi}{dt} = \beta \tilde{\mathcal{A}}(\xi), \quad (132)$$

de manera que la solución de la ecuación anterior es de la forma $\xi(t)$ y representa un grado de carga (o descarga) del sistema electroquímico como función del voltaje externo, $\mathcal{E}(t)$; es una ecuación de carga-voltaje.

La corriente eléctrica se relaciona con el número de faradays transferidos en el electrodo y la velocidad de reacción [15, 73], de manera que definimos la corriente eléctrica como el producto de la carga transferida, q_{tr} , por la ecuación de carga-voltaje, es decir

$$I \equiv q_{tr} k_0 \frac{\tilde{\mathcal{A}}}{RT}, \quad (133)$$

donde tomamos el valor del coeficiente de Onsager como $\beta = k_0/RT$, con k_0 definida como la constante de reacción; el valor de k_0 y su dependencia explícita tiene que ser determinada en términos de la teoría de transición de estados [35]. La corriente se obtiene al sustituir la afinidad electroquímica, ec. (129), en la ec. (133)

$$\frac{I}{I_{tr}} = \frac{-\Delta G_0}{RT} + \ln \left[\frac{a^{ox} e^{-nF\mathcal{E}/RT}}{a^{red}} \right], \quad (134)$$

donde hemos definido la corriente de transferencia como $I_{tr} = q_{tr}k_0$. Finalmente, sustituyendo el valor de $\mathcal{E}_0 = -\Delta G_0/nF$ la ecuación anterior se transforma en

$$\frac{I}{I_{tr}} = \ln \left[\frac{a^{ox}}{a^{red}} \cdot e^{-\frac{nF(\mathcal{E}-\mathcal{E}_0)}{RT}} \right]. \quad (135)$$

La ec. (135) representa la forma más general de escribir la corriente y es consistente con la ecuación de corriente-sobrepotencial, Butler-Volmer y Nernst. Primero, cuando la celda electroquímica se encuentra sujeta a condiciones de equilibrio, el valor del voltaje externo es $\mathcal{E} = \mathcal{E}_q$ y la corriente es cero; de manera que el argumento del logaritmo de la ec. (135) vale uno, así que despejando

$$\frac{a^{ox}}{a^{red}} \cdot e^{-\frac{nF(\mathcal{E}_q-\mathcal{E}_0)}{RT}} = 1 \quad \implies \quad \mathcal{E}_q = \mathcal{E}_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^{red}}{a^{ox}}, \quad (136)$$

de donde se obtiene la ecuación de Nernst. Segundo, para verificar que la ec. (135) es consistente con la ecuación de corriente-sobrepotencial, es necesario escribirla de la siguiente manera

$$\frac{I}{I_{tr}} = \ln \left[\frac{a^{ox}}{a^{red}} \cdot \frac{e^{-\alpha \frac{nF(\mathcal{E}-\mathcal{E}_0)}{RT}}}{e^{(1-\alpha) \frac{nF(\mathcal{E}-\mathcal{E}_0)}{RT}}} \right], \quad (137)$$

donde introducimos el coeficiente de transferencia, α , que mide la fracción del potencial interfacial entre el electrodo y el electrolito que se reduce para favorecer el avance de la reacción química (en detrimento de la otra dirección) [25]. Si ahora separamos los logaritmos de la ec. (137), tenemos

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_{tr}} = \ln & \left[a^{ox} \cdot e^{-\alpha \frac{nF(\mathcal{E}-\mathcal{E}_0)}{RT}} \right] \\ & - \ln \left[a^{red} e^{(1-\alpha) \frac{nF(\mathcal{E}-\mathcal{E}_0)}{RT}} \right]. \end{aligned} \quad (138)$$

Finalmente, podemos introducir el valor del potencial de equilibrio, \mathcal{E}_q , de manera que la ecuación anterior queda dada por

$$\frac{I}{I_{tr}} = \ln \left[a^{ox} \cdot e^{-\alpha \frac{nF(\mathcal{E}-\mathcal{E}_q+\mathcal{E}_q-\mathcal{E}_0)}{RT}} \right] - \ln \left[a^{red} e^{(1-\alpha) \frac{nF(\mathcal{E}-\mathcal{E}_q+\mathcal{E}_q-\mathcal{E}_0)}{RT}} \right]. \quad (139)$$

La ec. (139) representa la forma más general de la corriente, ahora veremos que es posible hacer una expansión alrededor de los argumentos de los logaritmos, que es equivalente a asumir que la celda electroquímica se encuentra cerca del equilibrio termodinámico, al considerar que

$$\begin{aligned} a^{ox} \cdot e^{-\alpha \frac{nF(\mathcal{E}-\mathcal{E}_q+\mathcal{E}_q-\mathcal{E}_0)}{RT}} &\approx 1, \\ a^{red} \cdot e^{(1-\alpha) \frac{nF(\mathcal{E}-\mathcal{E}_q+\mathcal{E}_q-\mathcal{E}_0)}{RT}} &\approx 1. \end{aligned} \quad (140)$$

Las expresiones anteriores son consistentes con condiciones cerca del equilibrio, una forma de verlo es despejando el coeficiente de transferencia de ambas expresiones, de manera tal que se tiene

$$\alpha \approx \frac{RT}{nF} \frac{1}{\mathcal{E}_q - \mathcal{E}_0} \ln a^{ox} \quad (141)$$

$$(1 - \alpha) \approx -\frac{RT}{nF} \frac{1}{\mathcal{E}_q - \mathcal{E}_0} \ln a^{red} \quad (142)$$

dado que el coeficiente de transferencia tiene que satisfacer ambas ecuaciones simultáneamente, las podemos sumar para obtener la siguiente expresión

$$1 \approx \frac{RT}{nF} \frac{1}{\mathcal{E}_q - \mathcal{E}_0} [\ln a^{ox} - \ln a^{red}], \quad (143)$$

que implica,

$$\frac{a^{red}}{a^{ox}} \approx e^{-\frac{nF}{RT}(\mathcal{E}_q-\mathcal{E}_0)} = \frac{a_{eq}^{red}}{a_{eq}^{ox}} \quad (144)$$

Las condiciones dadas por las ecs. (140) son consistentes con condiciones cerca del equilibrio termodinámico, dado que tanto las actividades como el potencial eléctrico tienen valores cercanos a los de equilibrio. Es importante enfatizar que las expresiones dadas por las ecs. (140) tienen una importancia experimental, ya que permiten obtener el valor del coeficiente de transferencia en términos de cantidades medibles.

Tomando una expansión a primer orden de los logaritmos [$\ln x \sim (x - 1) + O(x^2)$] de la ec. (139) se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_{tr}} &= a^{ox} \cdot e^{-\alpha \frac{nF(\mathcal{E}-\mathcal{E}_q)}{RT}} \cdot e^{-\alpha \frac{nF(\mathcal{E}_q-\mathcal{E}_0)}{RT}} \\ &\quad - a^{red} \cdot e^{(1-\alpha) \frac{nF(\mathcal{E}-\mathcal{E}_q)}{RT}} \cdot e^{(1-\alpha) \frac{nF(\mathcal{E}_q-\mathcal{E}_0)}{RT}}, \end{aligned} \quad (145)$$

la ecuación anterior puede ser simplificada si elevamos la ecuación de Nernst, ec. (136), a las potencias α y $1 - \alpha$, para obtener las expresiones

$$e^{-\alpha \frac{nF}{RT}(\mathcal{E}_q-\mathcal{E}_0)} = \left[\frac{a_{eq}^{red}}{a_{eq}^{ox}} \right]^{-\alpha} \quad \text{y} \quad e^{(1-\alpha) \frac{nF}{RT}(\mathcal{E}_q-\mathcal{E}_0)} = \left[\frac{a_{eq}^{red}}{a_{eq}^{ox}} \right]^{(1-\alpha)}, \quad (146)$$

y las sustituimos en la ec. (147), para obtener

$$\frac{I}{I_{tr}} = a^{ox} \cdot e^{-\alpha \frac{nF(\varepsilon - \varepsilon_q)}{RT}} \cdot \left[\frac{a_{eq}^{red}}{a_{eq}^{ox}} \right]^{-\alpha} - a^{red} \cdot e^{(1-\alpha) \frac{nF(\varepsilon - \varepsilon_q)}{RT}} \cdot \left[\frac{a_{eq}^{red}}{a_{eq}^{ox}} \right]^{(1-\alpha)} \quad (147)$$

la cual puede ser simplificada, para obtener la generalización de la ecuación de Butler-Volmer, dada por

$$\frac{I}{\tilde{I}_0} = \frac{a^{ox}}{a_{eq}^{ox}} e^{-\alpha \frac{nF\eta}{RT}} - \frac{a^{red}}{a_{eq}^{red}} e^{(1-\alpha) \frac{nF\eta}{RT}}, \quad (148)$$

donde hemos identificado a la corriente de intercambio generalizada, \tilde{I}_0 , de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \tilde{I}_0 &= I_{tr} [a_{eq}^{ox}]^{1-\alpha} [a_{eq}^{red}]^{\alpha} \\ &= nFAk_0 [\gamma^{ox}]^{1-\alpha} [\gamma^{red}]^{\alpha} [c_{eq}^{ox}]^{1-\alpha} [c_{eq}^{red}]^{\alpha}, \end{aligned} \quad (149)$$

donde utilizamos que la carga de transferencia se encuentra dada por $q_{tr} = c^{\ominus} nFA$, bajo la definición de c^{\ominus} que representa la concentración de iones en el electrodo en la superficie del electrodo.

La ecuación de Butler-Volmer se recupera en el caso ideal al tomar que los coeficientes de actividad son cercanos a uno, de manera que $\gamma^q \simeq 1$ implica que $a^q/a_{eq}^q \simeq c^q/c_{eq}^q \simeq 1$ para cualquier concentración, $q = ox, red$. Comúnmente, cuando en la literatura se busca una generalización de la ecuación de Butler-Volmer, generalmente lo que se hace es generalizar la corriente de intercambio, como lo es el caso de efectos de volumen excluido [61] o la transferencia electrónica [63]; pensando en esa dirección, es posible obtener toda una gama de generalizaciones al incluir fenómenos de superficie, volumen, presión y demás al incluir dichos efectos en la actividad química.

Antes de utilizar el modelo en el ajuste de datos experimentales para un supercapacitor simétrico es necesario hacer un comentario a manera de resumen. La ec. (134) representa la forma más general de escribir la corriente en procesos controlados por una cinética química rápida y en ausencia de efectos cuánticos debido a la transferencia de los electrones en el electrodo. Además, es consistente con la ecuación de Butler-Volmer así como con los límites de sobrepotencial grandes (ecuación de Tafel) y sobrepotenciales pequeños (ecuación de Ohm).

Quizá, el aspecto más importante de la termodinámica irreversible lineal de sistemas pequeños es que brinda un marco teórico que permite generalizar la ecuación de Butler-Volmer por dos caminos: el primero, al incluir efectos no ideales en la actividad química; y el segundo, al hacer expansiones de la

ec. (134) más allá del primer orden de la serie de Taylor. En particular, este último punto no es explotado en esta discusión pero es posible que hacer una expansión a segundo orden, o inclusive, a tercer orden para ajustar de datos experimentales.

5. Modelo de un supercapacitor simétrico

En este capítulo utilizaremos la ecuación generalizada de la corriente-sobrepotencial, ec. (133), para describir los ciclos de carga/descarga de un supercapacitor redox simétrico con electrodos hechos a base de MnO_2 , fig. (19). Este sistema se encuentra dominado por una cinética química rápida en los electrodos y los efectos no ideales como los de transporte (la difusión de los iones en el electrolito y en la superficie del electrodo), así como los de superficie, doble capa, interacciones eléctricas con el electrolito son despreciables.

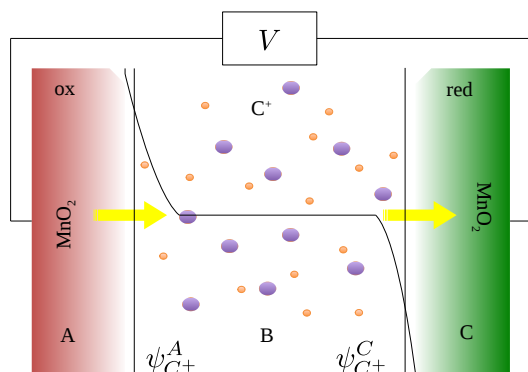
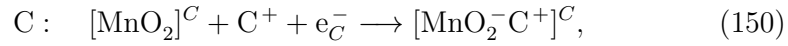


Figura 19: Representación esquemática de un supercapacitor simétrico redox.

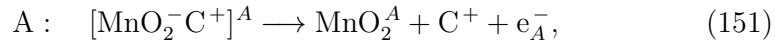
La corriente queda completamente determinada por la ec. (133) y el marco teórico de la sección anterior. Sin embargo, es necesario conocer la forma explícita de la afinidad electroquímica con el grado de avance de reacción, es decir, $\tilde{A}(\xi)$. Cualquier estado de carga en la que se encuentra el supercapacitor está completamente determinado por el valor de ξ con $\xi \in [0, 1]$, donde $\xi = 1$ representa un estado de carga completa y $\xi = 0$ de descarga; de manera que obtener una ecuación para la evolución de ξ es equivalente a describir el proceso de carga/descarga del supercapacitor. El grado de avance de la reacción química depende, en general, del voltaje externo y de la reacción química que se lleva a cabo en la superficie del electrodo; además, es una cantidad sujeta a fluctuaciones de las concentraciones de los reactivos en el plano de reacción.

En un supercapacitor ideal el proceso de carga (descarga) se lleva a cabo mediante una reacción reversible que es la suma de las reacciones de media

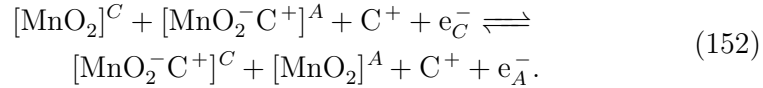
celda de cada electrodo. Esta hipótesis es razonablemente válida durante la vida media de la celda electroquímica; sin embargo, un efecto no deseado es el surgimiento de reacciones secundarias con el electrolito, que genera auto descarga y termina con la vida útil de la celda. Consideremos que el supercapacitor es simétrico y que los electrodos están hechos de un material a base de MnO_2 , que es un material que exhibe pseudocapacitancia vía una reacción redox, fig. (2). Durante el proceso de carga (o descarga) el Mn cambia su estado de oxidación de +4 a +3 (o viceversa) siguiendo un reacción reversible en el cátodo [17, 27]



donde C^+ representa un catión alcalino como Na^+ , Li^+ o K^+ ¹⁷. En el ánodo, que se encuentra constituido por el mismo material, sucede la misma reacción pero avanza en la dirección contraria



de manera que la reacción completa del supercapacitor simétrico se encuentra dada por



La afinidad electroquímica del supercapacitor simétrico se obtiene al escribir explícitamente la ec. (123) para la reacción de la celda completa, de donde se obtiene

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{A}} = & \tilde{\mu}_{\text{MnO}_2}^{\text{C}} + \tilde{\mu}_{\text{MnO}_2^-\text{C}^+}^{\text{A}} + \tilde{\mu}_{\text{C}^+}^{\text{C}} + \tilde{\mu}_\text{e}^{\text{C}} \\ & - \tilde{\mu}_{\text{MnO}_2^-\text{C}^+}^{\text{C}} - \tilde{\mu}_{\text{MnO}_2}^{\text{A}} - \tilde{\mu}_{\text{C}^+}^{\text{A}} - \tilde{\mu}_\text{e}^{\text{A}}, \end{aligned} \quad (153)$$

que puede ser simplificada al desarrollar el potencial electroquímico de cada

¹⁷En otros sistemas pseudocapacitivos sucede un mecanismo similar; por ejemplo, en las baterías de ion de litio, en el cátodo de LiFePO_4 sucede una reacción de inserción



donde el hierro se reduce, pasando de Fe_{III} a Fe_{II} . El ion de litio preserva su valencia y queda unido a la red cristalina de manera electrostática y no químicamente. Esto tiene dos consecuencias principales: la primera, es que los iones pueden difundirse dentro del material (en el caso del LiFePO_4 sucede por canales unidimensionales dentro de la estructura cristalina); segundo, los iones de litio pueden ser extraídos en presencia de un campo externo. Todas estas propiedades son atractivas en términos de perspectivas de uso industrial, ya que hacen a las baterías de LiFePO_4 altamente reversibles y les otorgan una mayor vida útil.

uno de los términos, la ec. (117), para obtener

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{A}} = & -\mathcal{A}_0 + [\mu_{MnO_2}^C + F\psi_{MnO_2}^C] + [\mu_{MnO_2C^+}^A + F\psi_{MnO_2C^+}^A] \\ & + [\mu_{C^+}^C + F\psi_{C^+}^C] + [\mu_{e^-}^C - F\psi_{e^-}^C] - [\mu_{MnO_2C^+}^C + F\psi_{MnO_2C^+}^C] \\ & - [\mu_{MnO_2}^A + F\psi_{MnO_2}^A] - [\mu_{C^+}^A + F\psi_{C^+}^A] - [\mu_{e^-}^A - F\psi_{e^-}^A].\end{aligned}\quad (154)$$

La afinidad electroquímica del supercapacitor simétrico puede ser simplificada al notar que los potenciales eléctricos en cada electrodo son iguales; es decir, satisfacen: $\psi_{MnO_2}^A = \psi_{MnO_2^-C^+}^A$ y $\psi_{MnO_2}^C = \psi_{MnO_2^-C^+}^C$. Además, los potenciales químicos de los electrones, en cada electrodo, así como los potenciales químicos de los electrodos son iguales debido a que representan el mismo material a iguales proporciones, tal que $\mu_{e^-}^A = \mu_{e^-}^C$ y $\mu_{MnO_2}^C = \mu_{MnO_2}^A$. Tomando estas consideraciones en cuenta, la ec. (154) se reduce a la siguiente expresión

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{A}} = & -\mathcal{A}_0 + [\mu_{MnO_2^-C^+}^A + \mu_{C^+}^C] - [\mu_{MnO_2^-C^+}^C + \mu_{C^+}^A] \\ & - F\psi_{e^-}^C + F\psi_{e^-}^A + F\psi_{C^+}^C - F\psi_{C^+}^A.\end{aligned}\quad (155)$$

La afinidad electroquímica, tal como está en la ec. (155), puede ser usada para describir el estado de carga de el supercapacitor al insertarla en la ec. (133); sin embargo, existe una dificultad. La concentración de iones en el plano de reacción en cada electrodo, fig. (19) pueden ser medidos experimentalmente pero los potenciales eléctricos $\psi_{C^+}^C$ y $\psi_{C^+}^A$ no. Una forma de resolver este problema es considerar que las diferencias $\psi_{C^+}^C - \psi_{C^+}^A$ y $\psi_{e^-}^C - \psi_{e^-}^A$ representan una fracción (o mejor dicho, un parámetro extra por determinar) del voltaje externo. Sin embargo, la mejor forma de proceder es seguir el enfoque de Frumkin [75], que considera que los iones en el electrolito siguen una distribución de Poisson-Boltzmann, ec. (13), de forma que las concentraciones de los iones en el plano de reacción se encuentran dadas por

$$\begin{aligned}c_{C^+}^C &= c_{bulk} e^{-F(\psi_{C^+}^C - \psi_{bulk})/RT} \\ c_{C^+}^A &= c_{bulk} e^{-F(\psi_{bulk} - \psi_{C^+}^A)/RT}.\end{aligned}\quad (156)$$

Conocer las concentraciones es equivalente a conocer sus potenciales químicos, así que usando las ec. (118) y ec. (119) se obtienen las siguientes expresiones

$$\begin{aligned}\mu_{C^+}^C &= RT \ln \gamma^+ c_{bulk} e^{-F(\psi_{C^+}^C - \psi_{bulk})/RT} \\ \mu_{C^+}^A &= RT \ln \gamma^+ c_{bulk} e^{-F(\psi_{bulk} - \psi_{C^+}^A)/RT},\end{aligned}\quad (157)$$

donde γ^+ representa el coeficiente de actividad de los iones, que es el mismo para ambas concentraciones.

Si suponemos entonces que los potenciales químicos de las concentraciones de iones en el plano de reacción del supercapacitor se encuentran dados por las ecs. (157), podemos sustituirlas en la afinidad electroquímica, de manera que se tiene

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{A}} = & -\mathcal{A}_0 + \left[\mu_{MnO_2^- C^+}^A - \mu_{MnO_2^- C^+}^C \right] - F\psi^C + F\psi^A + F\psi_{C^+}^C - F\psi_{C^+}^A \\ & + RT \ln \gamma^+ c_{bulk} e^{-F(\psi_{C^+}^C - \psi_{bulk})/RT} - RT \ln \gamma^+ c_{bulk} e^{-F(\psi_{bulk} - \psi_{C^+}^A)/RT}, \end{aligned} \quad (158)$$

simplificando un poco la expresión anterior, llegamos a

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{A}} = & -\mathcal{A}_0 + \left[\mu_{MnO_2^- C^+}^A - \mu_{MnO_2^- C^+}^C \right] - F \overbrace{(\psi^C - \psi_{C^+}^C)}^{\Delta V_S^C} \\ & - F \underbrace{(\psi_{C^+}^C - \psi_{bulk})}_{\Delta V_{DL}^C} - F \underbrace{(\psi_{C^+}^A - \psi_{bulk})}_{\Delta V_{DL}^A} - F \underbrace{(\psi^A - \psi_{C^+}^A)}_{\Delta V_S^A}, \end{aligned} \quad (159)$$

donde ΔV_S^q representa la caída de potencial de la capa de Helmholtz y ΔV_{DL}^q corresponde a la capa difusa para cada uno de los electrodos con $q = A, C$, fig. (20).

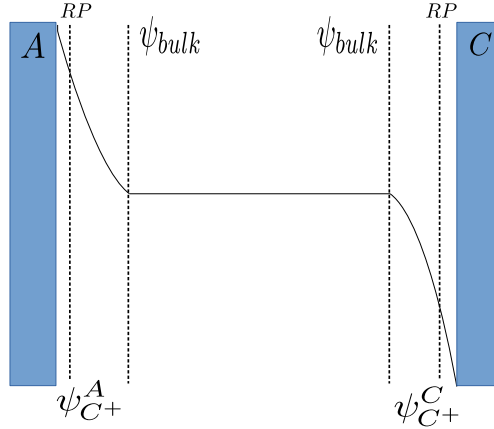


Figura 20: Diagrama esquemático de las caídas de potencial del supercapacitor; RP representa el plano de reacción.

La afinidad electroquímica, escrita como está en la ec. (159), permite ilustrar dos casos límites: Helmholtz cuando $\Delta V_S^A \approx \Delta V_S^C \approx 0$; y el límite Gouy-Chapman, o de capa difusa, cuando $\Delta V_{DL}^A \approx \Delta V_{DL}^C \approx 0$. El circuito equivalente, que denota las contribuciones capacitivas como pseudocapacitivas, de un supercapacitor corresponde al de la fig. (10); la capacitancia de

la capa de Helmholtz y Gouy-Chapman se suman en serie y a su vez, estos se suman en paralelo con el término pseudocapacitivo para obtener la capacitancia total.

El término pseudocapacitivo fue calculado en la sección 2.1.2 a través de la ecuación de Nernst; también vimos que es posible calcularlo al considerar relaciones más generales entre el voltaje y la fracción de llenado, como lo es una isoterma de electrosorción. En ese sentido, la forma más general de calcular la pseudocapacitancia es mediante la afinidad electroquímica, ya que establece una relación entre el voltaje y las variables del sistema¹⁸. Esto se logra en dos pasos: primero, estableciendo un modelo que relaciona la afinidad electroquímica con la variable del sistema¹⁹ y segundo, derivando implícitamente la afinidad electroquímica para despejar el término pseudocapacitivo, acorde con la ec. (35).

En la siguiente sección introduciremos un modelo para relacionar la afinidad electroquímica en términos de la variable del sistema, al escribir tanto las fracciones molares como las actividades en términos del grado de avance de reacción. Antes de continuar, podemos notar que la ec. (159) puede ser simplificada a la forma

$$\tilde{\mathcal{A}} = -\mathcal{A}_0 + RT \ln \left[\frac{a_{MnO_2^-}^A}{a_{MnO_2^-}^C} \right] - F\mathcal{E}, \quad (160)$$

con $\mathcal{E} = \psi^C - \psi^A$, de donde finalmente se obtiene

$$\tilde{\mathcal{A}} = RT \ln \left[\frac{a_{MnO_2^-}^A}{a_{MnO_2^-}^C} \right] - \kappa F(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0), \quad (161)$$

donde hemos introducido κ , que representa la fracción efectiva de transferencia de carga y tiene un valor entre $\kappa \in [0, 1]$. Lo único que falta para tener una descripción completa de la corriente del supercapacitor es escribir el coeficiente de actividad en términos del grado de avance de la reacción química, lo cual haremos en la siguiente sección.

5.1. Actividad química

La actividad química de cada uno de los electrodos se encuentran dados por la ec. (119), dado que la composición de los electrodos cambia durante

¹⁸que puede ser, por ejemplo, el grado de avance de la reacción química, tabla (2).

¹⁹La variable acorde con el proceso pseudocapacitivo; ya sea inserción, intercalación o electrosorción.

los procesos de carga y descarga, el coeficiente de actividad no puede ser una constante sino que también debe ser función del grado de avance de reacción. Cuando el supercapacitor se encuentra completamente cargado, la composición del ánodo es $\text{MnO}_2^- \text{C}^+$; conforme la reacción avanza, su composición cambia hasta que alcanza un estado de descarga completa, con una composición MnO_2 . El mismo proceso, pero en dirección contraria, se lleva a cabo en el cátodo donde la la composición pasa de MnO_2 a $\text{MnO}_2^- \text{C}^+$.

La composición de cada uno de los electrodos se puede modelar como una mezcla sólida de las sustancias puras MnO_2 y $\text{MnO}_2^- \text{C}^+$, donde el material pasa de una composición a la otra como función del voltaje externo. El número de moles de cada electrodo $n_{[\text{MnO}_2^- \text{C}^+]^{A,C}}$ de composición $[\text{MnO}_2^- \text{C}^+]^{A,C}$ cambia conforme la reacción química avanza pero el número total, n_T , de las cantidades puras MnO_2 y $\text{MnO}_2^- \text{C}^+$ se mantiene constante durante los procesos de carga o descarga, tal que siempre se satisface

$$n_T = n_{\text{MnO}_2} + n_{\text{MnO}_2^- \text{C}^+}. \quad (162)$$

Las fracciones molares de las composiciones de cada electrodo, durante los procesos de carga/descarga se pueden escribir de la siguiente manera

$$\begin{aligned} x_{\text{MnO}_2^- \text{C}^+}^A &= \frac{n_{[\text{MnO}_2^- \text{C}^+]^A}}{n_T}, \\ x_{\text{MnO}_2^- \text{C}^+}^C &= \frac{n_{[\text{MnO}_2^- \text{C}^+]^C}}{n_T}. \end{aligned} \quad (163)$$

Si consideramos que el estado inicial del supercapacitor corresponde al estado de descarga completa, el número de moles de cada electrodo puede ser escrito en términos del grado de avance de reacción, acorde con las siguientes expresiones

$$n_{[\text{MnO}_2^- \text{C}^+]^A} = \xi n_T, \quad \text{and} \quad n_{[\text{MnO}_2^- \text{C}^+]^C} = (1 - \xi) n_T, \quad (164)$$

tal que las fracciones molares quedan dadas de la siguiente manera

$$x_{\text{MnO}_2^- \text{C}^+}^A = \xi \quad \text{and} \quad x_{\text{MnO}_2^- \text{C}^+}^C = 1 - \xi, \quad (165)$$

y satisfacen para cualquier tiempo y voltaje la siguiente relación

$$x_{\text{MnO}_2^- \text{C}^+}^A + x_{\text{MnO}_2^- \text{C}^+}^B = 1. \quad (166)$$

Los coeficientes de cada uno de los electrodos, que se encuentran en la ec. (161), pueden escribirse explícitamente a través de la ec. (119), quedando de la forma

$$\begin{aligned} a_{\text{MnO}_2^- \text{C}^+}^A &= x_{\text{MnO}_2^- \text{C}^+}^A \cdot \gamma_{\text{MnO}_2^- \text{C}^+}^A, \\ a_{\text{MnO}_2^- \text{C}^+}^C &= x_{\text{MnO}_2^- \text{C}^+}^C \cdot \gamma_{\text{MnO}_2^- \text{C}^+}^C, \end{aligned} \quad (167)$$

donde los coeficientes de actividad $\gamma_{MnO_2^-C^+}^{A,C}$ cuantifican la manera en la que el sistema se aleja de un comportamiento ideal. En el caso en que la mezcla sea muy diluida o sustancias puras el valor del coeficiente de actividad es aproximadamente 1.

Comúnmente, en el modelado de mezclas, el procedimiento estándar consiste en establecer un modelo y luego recabar el valor de los parámetros de manera experimental. En nuestro caso podemos proceder de manera distinta al utilizar el hecho de que el coeficiente de actividad depende del avance de la reacción química; dado que la composición de los electrodos cambia, durante el ciclo de carga/descarga, los coeficientes de actividad tienen que reproducir dos casos límites que corresponden a las sustancias puras dadas por $\gamma_{MnO_2^-C^+}$ y γ_{MnO_2} .

Los coeficientes de actividad pueden ser modelados al asumir que satisfacen la ley de Vegard [76], estableciendo una relación lineal entre los coeficientes de actividad de cada electrodo en términos de los casos límites de las sustancias puras, es decir

$$\begin{aligned}\ln \gamma_{MnO_2^-C^+}^A &= (1 - \xi) \ln \gamma_{MnO_2^-C^+} + \xi \ln \gamma_{MnO_2} \\ \ln \gamma_{MnO_2^-C^+}^C &= \xi \ln \gamma_{MnO_2^-C^+} + (1 - \xi) \ln \gamma_{MnO_2}.\end{aligned}\tag{168}$$

En el estado de carga completa el valor del grado de avance de reacción es $\xi = 0$, de manera que la composición del ánodo es $MnO_2^-C^+$ y del cátodo es MnO_2 ; de manera similar $\xi = 1$ reproduce el estado de descarga. Aunque la ley de Vegard se utiliza para describir el cambio de volumen en mezclas sólidas [77] también ha sido generalizada a otros contextos [78].

5.2. Ecuación de la corriente-sobrepotencial

En esta sección obtendremos la corriente para un supercapacitor, pero antes que nada es necesario escribir la afinidad electroquímica en términos del grado de avance de la reacción química. Sustituyendo las ec. (165) y (168) en la ec. (167) y el resultado en la ec. (161), se obtiene

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{A}} &= -\mathcal{A}_0 + RT \ln \left[\frac{x_{MnO_2^-C^+}^A}{x_{MnO_2^-C^+}^C} \right] + RT \left[(1 - \xi) \ln \gamma_{MnO_2^-C^+} + \xi \ln \gamma_{MnO_2} \right] \\ &\quad - RT [\xi \ln \gamma_{MnO_2^-C^+} + (1 - \xi) \ln \gamma_{MnO_2}] - \kappa F (\mathcal{E} - \mathcal{E}_0),\end{aligned}\tag{169}$$

que se puede simplificar, para obtener

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{A}} = & -\mathcal{A}_0 + RT \ln \left[\frac{x_{MnO_2^- C^+}^A}{x_{MnO_2^- C^+}^C} \right] - RT(1 - 2\xi) \left[\ln \gamma_{MnO_2} - \ln \gamma_{MnO_2^- C^+} \right] \\ & - \kappa F(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0). \end{aligned} \quad (170)$$

Si ahora definimos al cociente de los logaritmos de las actividades de las sustancias puras, como $\Omega = \ln \left| \gamma_{MnO_2} / \gamma_{MnO_2^- C^+} \right|$, podemos escribir a la afinidad electroquímica de la siguiente manera

$$\tilde{\mathcal{A}}(\xi) = RT \left[\ln \left(\frac{\xi}{1 - \xi} \right) - \Omega(1 - 2\xi) \right] - \kappa F(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0). \quad (171)$$

La ley de Vegard y el modelo de mezcla regular son completamente equivalentes, ya que permiten obtener las mismas expresiones; en lo que concierne a este punto, Ω puede ser identificado como el parámetro regular de la mezcla binaria. La equivalencia entre ambos modelos se da al considerar que la relación entre las actividades de las sustancias puras es lineal, una forma de obtener posibles generalizaciones es considerar que la relación entre estas cantidades es no lineal. El parámetro puede interpretarse también en términos energéticos al integrar la afinidad electroquímica como función del grado de avance, ec. (115), de donde se obtiene que la energía libre de Gibbs está dada por

$$G(\xi) = RT[(1 - \xi) \ln(1 - \xi) + \xi \ln \xi + \Omega(1 - \xi)\xi + \epsilon \mathcal{E}_c \xi] + G_0, \quad (172)$$

donde \mathcal{E}_c corresponde a un valor fijo del voltaje externo, G_0 es una constante de integración y $\epsilon = \kappa F / RT$. La fig.(21) muestra que el parámetro regular, Ω , controla la altura de la energía libre de Gibbs así como la aparición de un par de mínimos y un máximo en la ec. (172). El valor del voltaje fijo, \mathcal{E}_c , inclina la energía hacia uno de los mínimos; dado que en general el voltaje externo es una función oscilante, estos mínimos se alternarán entre uno y otro. El valor de los parámetros Ω , \mathcal{E} , κ y el valor de la frecuencia de oscilación del voltaje definen el comportamiento de la corriente.

La ecuación para la evolución del grado de avance de la reacción del supercapacitor puede ser obtenida al sustituir la afinidad electroquímica, ec. (171), en la ec. (132), de donde se obtiene

$$\frac{d\xi}{dt} = k_0 \left[\ln \left(\frac{\xi}{1 - \xi} \right) - \Omega(1 - 2\xi) - \frac{\kappa F}{RT}(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0) \right] + \zeta(t). \quad (173)$$

La ecuación anterior describe la evolución del grado de avance como función del voltaje externo del supercapacitor. El término $\zeta(t)$ se incluye para

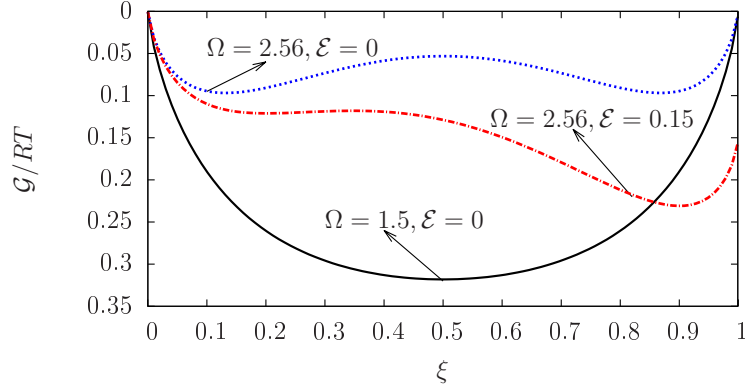


Figura 21: Comparación esquemática entre tres curvas de la energía de Gibbs.

describir las fluctuaciones de los reactivos en la superficie del electrodo; que asumiremos son térmicas, caracterizadas por ruido blanco con media cero y que satisfacen la función de correlación dada por: $\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = 2k_b T k_0 \delta(t-t')$.

Las soluciones numéricas de la ec. (173) para $\xi(t)$ pueden ser obtenidas por el método de Euler-Maruyama; para evitar divergencias en los valores en el que el logaritmo es cero, se hizo una expansión de Padè de orden (8,8). La fig. (22) ilustra el comportamiento de varias soluciones de la ec. (173) para un ciclo de oscilación del voltaje externo cuando éste se encuentra dado $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_1 \sin(\omega t)$, donde ω representa una frecuencia angular.

Dado un conjunto de parámetros, Ω , \mathcal{E} , κ , $\zeta(t)$ y ω , es posible integrar para obtener una trayectoria de la evolución del grado de avance como función de la variable temporal, tal que $\xi(t) = \xi[\mathcal{E}(t)]$. El voltaje externo oscila entre el estado de carga y descarga conforme se lleva a cabo la dinámica de Langevin; es decir, en ningún momento $\xi(t)$ alcanza un valor de equilibrio. La histéresis sucede cuando la evolución del grado de avance de reacción, en términos del voltaje externo, recorre un camino diferente durante los procesos de carga y descarga, fig. (22). La forma de obtener el ciclo de histéresis consiste en graficar la solución de la ec. (173) a un tiempo dado contra el voltaje correspondiente; es decir $\xi(t)$ vs $\mathcal{E}(t)$, omitiéndose así la variable temporal, fig. (23.a)).

La corriente se obtiene al sustituir la afinidad electroquímica, dada por ec. (171), en la ec. (133) para obtener la expresión

$$\frac{I}{I_\rho} = \ln \left[\frac{\xi(t)}{1 - \xi(t)} \right] - \Omega [1 - 2\xi(t)] - \kappa \frac{F [\mathcal{E}(t) - \mathcal{E}_0]}{RT}, \quad (174)$$

donde hemos definido la densidad de corriente $I_\rho \equiv q_{tr} k_0 / m$ (Ag^{-1}), con m

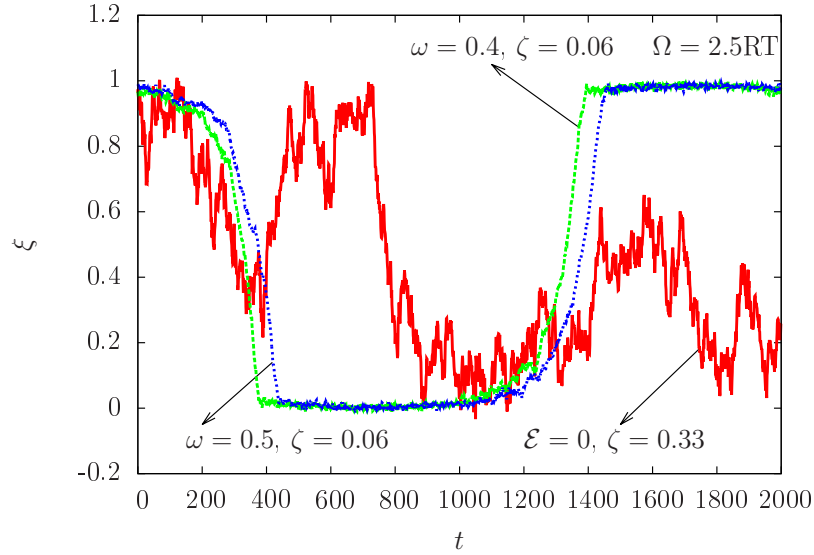


Figura 22: Comparación esquemática entre tres curvas de la energía de Gibbs.

la masa del material activo en los electrodos. Un razonamiento similar, al utilizado para construir las ciclos de histéresis para el grado de avance de la reacción, se puede utilizar para obtener los voltagramas al sustituir el valor de $\xi(t)$ en la ec. (174) y graficar las curvas de $I(t)$ vs $\mathcal{E}(t)$, fig. (23.b)).

Antes de terminar esta sección es importante enfatizar que la ec. (173) relaciona las variables del grado de avance con el voltaje externo; de manera tal que un cambio instantáneo en $\mathcal{E}(t)$ se refleja instantáneamente en $\xi(t)$, este comportamiento es consistente con nuestra hipótesis de cinética química rápida. Cabe resaltar que en otros sistemas, como las baterías, que se encuentran bajo efectos difusivos y de doble capa, un cambio en el voltaje tarda un tiempo característico en reflejarse en el grado de avance de la reacción química y el estado de carga del sistema. Con miras de realizar un ajuste de datos experimentales, podemos considerar que el voltograma asociado a un conjunto de parámetros experimentales, Ω , \mathcal{E} , κ , $\zeta(t)$ y ω , puede interpretarse como el promedio de varias trayectorias de Langevin.

5.3. Ajuste de datos experimentales

El proceso de carga/descarga de un supercapacitor puede ser resultado del acoplamiento de varios fenómenos físicos que limiten el desempeño. Por ejemplo, por un lado la cinética química de los electrodos puede ser muy rápida, tanto que los iones que se encuentran en el electrolito no alcanzan a

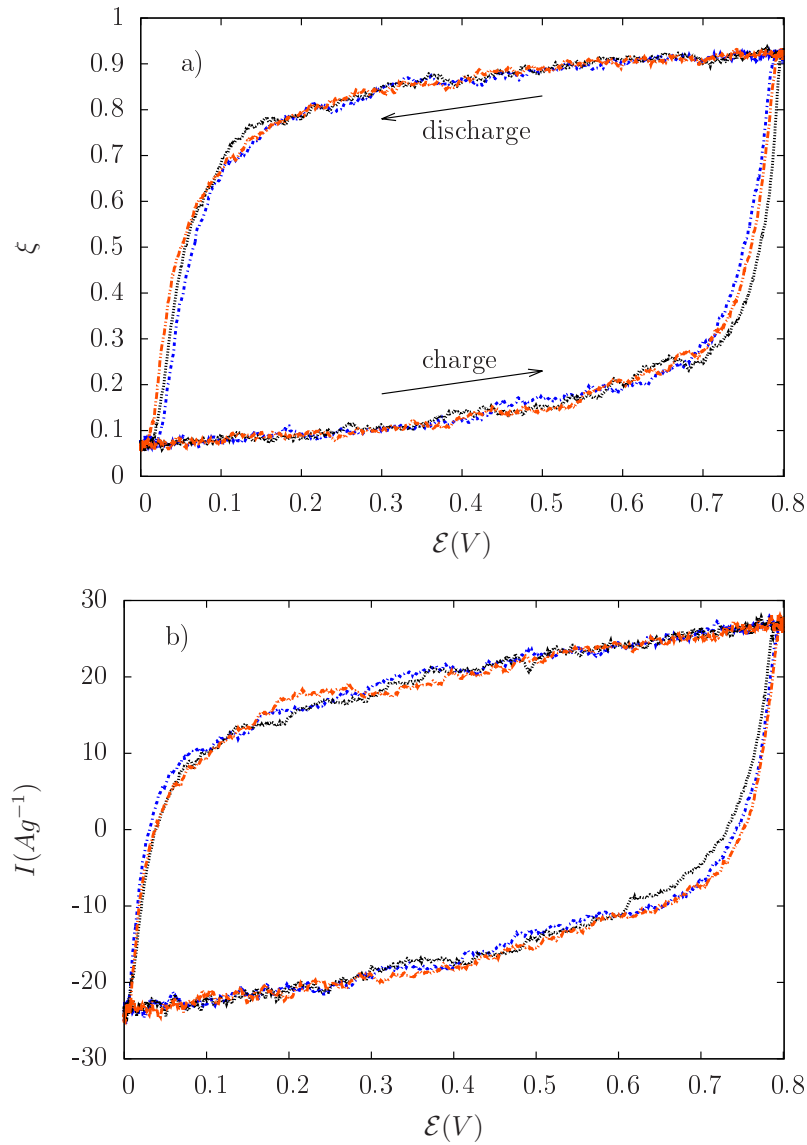


Figura 23: a) Tres trayectorias sobrepuestas de Langevin para los valores $\mathcal{E}_1 = 0.4V$, $\Omega = 2.56$, $\omega = 0.2748s^{-1}$, $k_0 = 0.077s^{-1}$, and $\kappa = 0.025$; b) Tres voltogramas para los mismos parámetros.

llegar a la superficie del electrodo; ya sea por efectos de difusión o porque interactúan con otros iones, o inclusive, el electrolito. En la práctica, cada uno de estos efectos contribuye a la corriente y pueden ser discernidos uno del otro en términos de la relación que satisface la corriente con la velocidad de barrido, ν [24].

Los datos experimentales corresponden a voltagramas cíclicos de un supercapacitor simétrico con electrodos hechos de esferas de MnO_2 decoradas por gotas de cobalto recubiertos con carbono ($\text{MnO}_2\text{-NPs@Co/C}$) para un rango de potencial de 0-0.8 V y velocidades de barrido $\nu = 0.03\text{Vs}^{-1}$ (diamantes), 0.05Vs^{-1} (cruces) and 0.07Vs^{-1} (círculos) [79]. El ajuste experimental se hizo para los correspondientes velocidades de barrido y parámetros del sistema; primero resolviendo para $\xi(t)$ de la ec. (173) y calculando el valor del promedio como función del voltaje, $\bar{\xi}[\mathcal{E}(t)]$. Después, el valor promedio es sustituido en la ecuación para la densidad de corriente

$$\frac{I}{I_\rho} = \ln \left(\frac{\bar{\xi}}{1 - \bar{\xi}} \right) - \Omega(1 - 2\bar{\xi}) - \frac{\kappa F}{RT} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_0). \quad (175)$$

En el ajuste de los datos experimentales es necesario considerar el protocolo de entrada del voltaje externo; es decir, a pesar del que el voltaje cambia de manera cíclica entre los valores de 0-0.8 V, los voltagramas cambian si el ajuste se hace con un protocolo sinusoidal o uno triangular. En general, por lo que se puede ver en la literatura experimental, el protocolo del voltaje no corresponde con ninguno de los dos. En la fig. (27.a)) se muestra el ajuste usando un protocolo sinusoidal de la forma $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_1 \sin(\omega t)$ es razonablemente bueno, usando los parámetros correspondientes para cada velocidad de barrido: $\nu = 0.03\text{Vs}^{-1}$ (diamantes) usando $I_\rho = 2 \text{Ag}^{-1}$, $\Omega = 2.75$; $\nu = 0.05\text{Vs}^{-1}$ (cruces) con $I_\rho = 3.6 \text{Ag}^{-1}$ y $\Omega = 2.62$; $\nu = 0.07\text{Vs}^{-1}$ (círculos), con $I_\rho = 4.95 \text{Ag}^{-1}$ y $\Omega = 2.56$. El resto de los demás parámetros son: $\kappa = 0.025$, $\mathcal{E}_1 = 0.4 \text{V}$ y $\mathcal{E}_0 = 0.4 \text{V}$. En la fig. (27.b)) se muestra que el ajuste con ambos protocolos del voltaje externo.

Un resultado inesperado del ajuste de los datos experimentales es la dependencia del parámetro regular con el voltaje externo. Acorde con nuestro modelo, debería ser una cantidad constante definida en términos las actividades de las sustancias puras, este hecho sugiere que futuras generalizaciones del modelo deben incluir este efecto al considerar que el parámetro regular tiene dependencia explícita con el voltaje externo, $\Omega(\mathcal{E}(t)) = \ln \left| \frac{\gamma_{\text{MnO}_2}(\mathcal{E}(t))}{\gamma_{\text{MnO}_2^-} \gamma_{\text{C}^+}(\mathcal{E}(t))} \right|$.

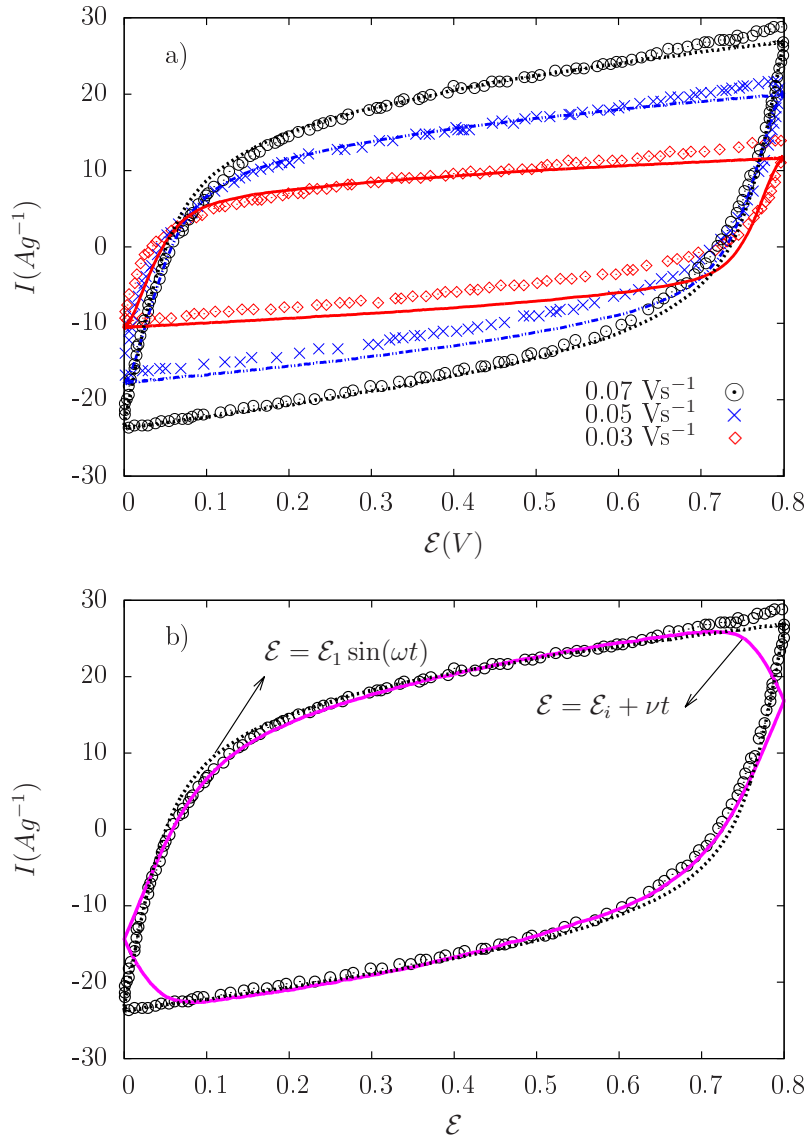


Figura 24: Ajuste de voltagramas cíclos para las velocidades de barrido $\nu = 0.03 \text{ V s}^{-1}$ (diamantes), $\nu = 0.05 \text{ V s}^{-1}$ (cruces), and $\nu = 0.07 \text{ V s}^{-1}$ (círculos) con el valor de los parámetros dados en el texto; b) Comparación del ajuste de un voltagrama con velocidad de barrido $\nu = 0.07 \text{ V s}^{-1}$ (círculos) por un protocolo sinusoidal (puntos) y uno triangular (línea continua) del voltaje.

5.4. Disipación de energía

La mayor consecuencia de la manifestación de la histéresis se traduce en diversos problemas técnicos en aplicaciones y limita el desempeño de estos sistemas. Un elemento característico de las baterías y supercapacitores que exhiben histéresis dinámica es la relación del área encerrada durante el ciclo con la frecuencia del voltaje externo a través de una ley de potencia. Los demás parámetros, como la amplitud del voltaje y Ω , también influyen en el tamaño del área encerrada; por ejemplo, el parámetro regular cambia la altura de la energía libre de Gibbs, así que mientras más grande es Ω más grande es el área encerrada.

Pensemos ahora en el área encerrada durante el ciclo, A_c , cuando todos los parámetros se mantienen fijos y se cambia la frecuencia angular del sistema. Si analizamos el sistema en términos de la energía de Gibbs y una condición inicial dada para el grado de avance de la reacción química. Cuando ω es muy grande, el sistema no tiene el suficiente tiempo para cambiar de mínimo (o no se aleja lo suficiente de su condición inicial en un ciclo), así que el área decrece conforme $\omega \rightarrow \infty$; de manera análoga, $\omega \rightarrow 0$ implica que el área tiende a cero. Entre estos dos regímenes existe un valor ω_{max} en el que el área encerrada es máxima

El área encerrada, así como la energía disipada del sistema, puede ser relacionada en términos de los parámetros ω , Ω y la amplitud del voltaje externo, \mathcal{E} , a través de la primera ley de la termodinámica, que para este sistema es

$$dU = \delta Q + \mathcal{E}(t)dq, \quad (176)$$

donde $\mathcal{E}(t)dq$ representa el diferencial de trabajo suministrado por el voltaje externo, $\mathcal{E}(t)$, para transferir un diferencial de carga, dq . Entonces la ec. (176) puede ser sustituida en la energía disipada por ciclo, dada por

$$E_d = - \oint \delta Q = \oint (\mathcal{E}(t)dq - dU), \quad (177)$$

que puede ser simplificada al notar que la energía interna, U , es una ecuación de estado, que satisface $\oint dU = 0$, tal que podemos escribir

$$E_d = \oint \mathcal{E}(t)dq. \quad (178)$$

Considerando las ec. (131) y ec.(133), tenemos $dq = q_{tr}d\xi$ y de esa forma podemos identificar que el área encerrada, A_c , del ciclo de histéresis satisface la relación

$$\frac{E_d^\Omega}{\mathcal{E}_1 q_{tr}} = \oint \frac{\mathcal{E}(t)}{\mathcal{E}_1} d\xi = A_c(\omega, \Omega, \mathcal{E}_1). \quad (179)$$

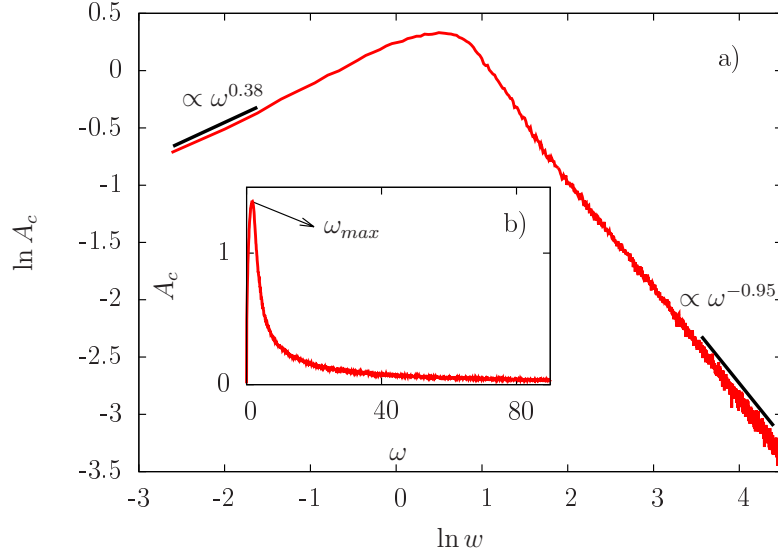


Figura 25: a) Comportamiento del área vs ω en escala log-log para los parámetros: $\Omega = 2.56$, $\mathcal{E}_1 = 1$ y $\zeta = 0.06$; b) Comportamiento del área vs ω para los mismos parámetros. Las curvas, en ambos casos, corresponden al promedio de 50 trayectorias de Langevin.

donde $\mathcal{E}_1 q_{tr}$ representa un valor de referencia de la energía. Tomando la ec. (179) se sigue que la energía disipada tiene una fuerte dependencia en la frecuencia externa ω , la altura de la barrera Ω y la amplitud del voltaje externo, \mathcal{E}_1 . La fig. (25) muestra el comportamiento típico del área como función de ω en escala log-log, denotando una ley de potencia para los regímenes $w \ll w_{max}$ y $w \gg w_{max}$; los exponentes de cada una de las leyes depende de los parámetros del sistema.

En general, la dependencia de la energía disipada, o el área encerrada $A_c(\omega)$ con los parámetros del sistema es no monótonico; y sólo con la frecuencia del voltaje externo se encontraron leyes de potencia. En la fig. (26) se muestra el efecto cualitativo en el ajuste de los datos cambiar los parámetros Ω y ω . El valor para el cual la frecuencia y el área son máximas, dependen de la elección de parámetros, por conveniencia, tomaremos el cociente con el valor de máxima energía disipada $E_{d,max}^\Omega(\omega_{max}^\Omega)$ con miras de normalizar la energía. Notando primero que

$$\frac{E_{d,max}^\Omega}{\mathcal{E}_1 q_{tr}} = A_{c,max}^\Omega, \quad (180)$$

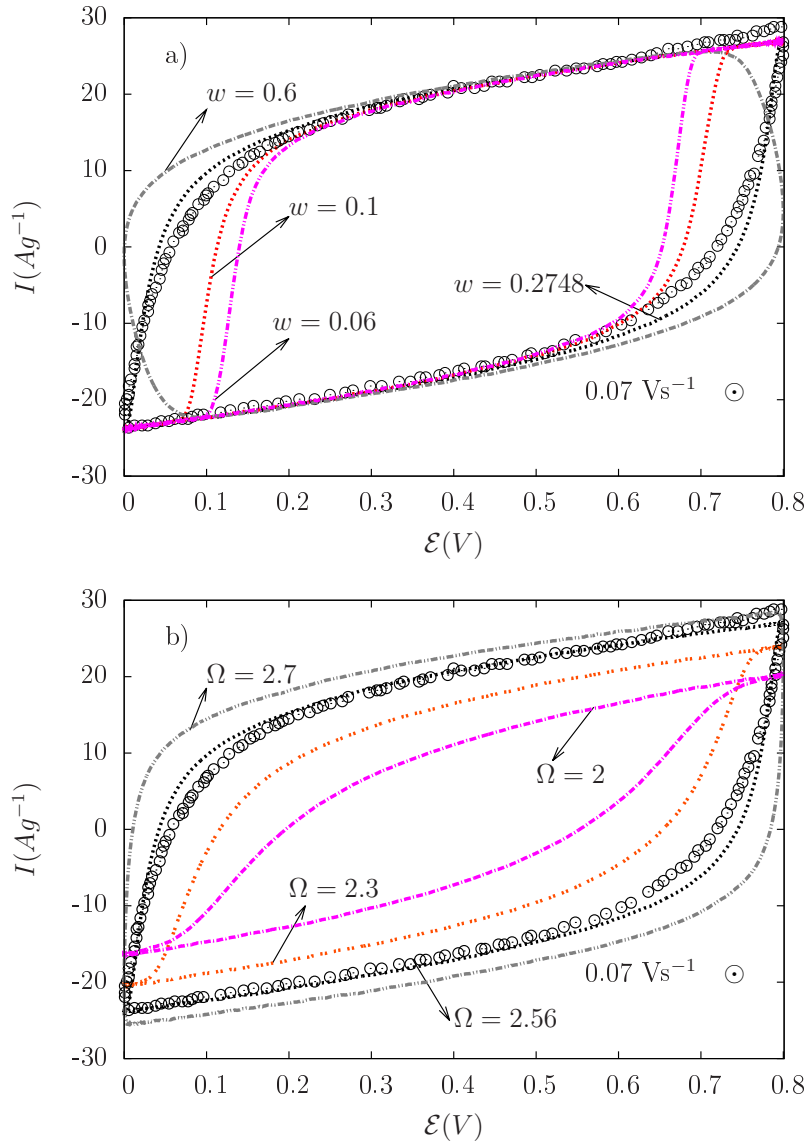


Figura 26: Ajuste experimental para $\nu = 0.07 \text{ Vs}^{-1}$ (círculos) con parámetros: $I_\rho = 4.95$, $\omega = 0.2748$, $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_0 = 0.4$, $\kappa = 0.025$, $\zeta = 0.025$, and $\Omega = 2.56$. a) Comparación del ajuste de los datos experimentales dejando fijos todos los parámetros y variando ω ; b) Comparación del ajuste de los datos experimentales dejando fijos todos los parámetros y variando Ω .

de forma que se obtiene la expresión más general

$$\frac{E_d}{E_{d,max}^\Omega} = \frac{A_c}{A_{c,max}^\Omega}. \quad (181)$$

La dependencia de la normalización de la energía disipada $E_d/E_{d,max}^\Omega$ con la frecuencia del voltaje externo puede ser obtenida numéricamente como el promedio sobre muchas trayectorias de Langevin de la ec. (173) con los valores de Ω y \mathcal{E}_1 fijos al calcular $A_c(\omega)$ como un promedio de áreas sobre estas trayectorias. La energía disipada aumenta hasta llegar a un valor máximo en $E_{d,max}^\Omega$ para ω_{max}^Ω ; para $\omega > \omega_{max}^\Omega$ la tendencia es decrecer hacia cero.

Un enfoque similar se puede tomar al dejar fijos los parámetros ω y \mathcal{E}_1 , variando Ω ; de forma que incrementar el parámetro regular aumenta la altura de la barrera de la energía de Gibbs, así que el área también aumenta (fig.(26.b)). Sin embargo, al hacer las gráficas log-log no se encontró ningún tipo del ley de potencia.

En el régimen de frecuencias $0 < \omega < \omega_{max}$, la energía disipada puede relacionarse con el área encerrada, siguiendo la siguiente ley

$$\frac{E_d}{E_{d,max}^\Omega} \simeq \left[\frac{\omega}{\omega_{max}^\Omega} \right]^\gamma, \quad (182)$$

donde el área se encuentra normalizada respecto al área máxima $A_{max}^\Omega(\omega_{max}^\Omega)$, que depende de la elección de los parámetros del sistema. Las leyes de escalamiento para las curvas de los datos experimentales con $\Omega = 2.56$ (negro), $\Omega = 2.62$ (azul), $\Omega = 2.75$ (rojo) se muestran en fig. (27).

5.5. Extensiones del modelo

En la descripción de sistemas electroquímicos más generales es necesario acoplar la cinética química con otros efectos, entre los que se encuentran: difusión (que puede suceder en el electrolito, en la superficie o inclusive de manera intersticial a lo largo de la red cristalina del electrodo), doble capa, solvatación, reacciones químicas secundarias, entre muchos efectos no ideales. En algunos casos, dichas contribuciones pueden ser despreciables; sin embargo, el escenario más común es que determinen la energía y la potencia específica que el sistema puede alcanzar. En otras palabras, dichos efectos no ideales pueden ser englobados, y usados para comparar con otros dispositivos, mediante una gráfica de Ragone, fig. (1).

La manera en que los efectos no ideales son estudiados es a través de generalizaciones de la ecuación de corriente-sobrepotencial. En esta sección mostraremos que la termodinámica irreversible de sistemas pequeños también puede ser utilizada para describir celdas electroquímicas más generales.

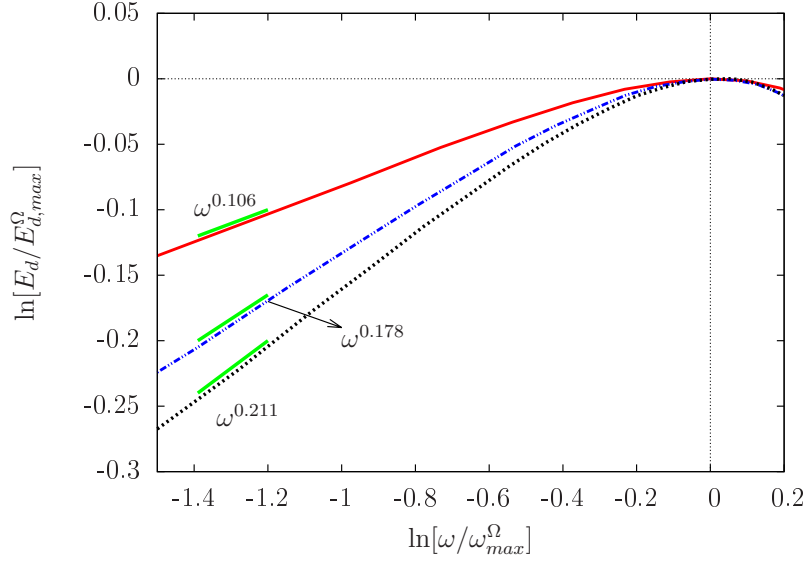


Figura 27: Valores normalizados de la energía disipada para los parámetros: $\Omega = 2.75$ (línea continuas), $\omega_{max} = 0.302$ y $A_{max} = 0.6$; $\Omega = 2.62$ (línea discontinua), $\omega_{max} = 0.46$ y $A_{max} = 0.57$; $\Omega = 2.56$ (puntos), $\omega_{max} = 0.52$ y $A_{max} = 0.55$. Los parámetros fijos son: $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_0 = 0.4$, $k_0 = 0.077s^{-1}$, $\kappa = 0.025$ y $\zeta = 0.025$.

5.5.1. Electrodo dependientes del voltaje

En la sección 5.3 durante el ajuste de los datos experimentales, identificamos que los voltagramas fueron ajustados usando diferentes parámetros regulares, a pesar de tratarse del mismo material. La explicación de este resultado se debe a la dependencia del parámetro regular, Ω , con el voltaje externo (en particular con ω). A pesar de que la diferencia entre los parámetros regulares no es mayor al 10%, en otros sistemas podría ser un efecto apreciable; en particular, para explicar la asimetría del ciclo de histéresis durante los procesos de carga y descarga.

En miras de conocer la forma explícita de la dependencia del parámetro regular con el voltaje, que a su vez se encuentra dado por el cociente de las actividades puras, es necesario realizar un modelo o recurrir a datos experimentales. Sin embargo, es posible ilustrar dos casos límites que corresponden a materiales que se oponen o facilitan el proceso de carga. En un material que se opone al proceso de carga se esperaría que $\Omega(\mathcal{E}_1)$ fuera máxima cuando el voltaje es cero y cero cuando $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_{1,max}$, $\mathcal{E}_{1,min}$, que puede ser modelada por una función tipo tienda $\Omega_{\wedge}(\mathcal{E}_1)$; análogamente, en uno que lo favorece sería

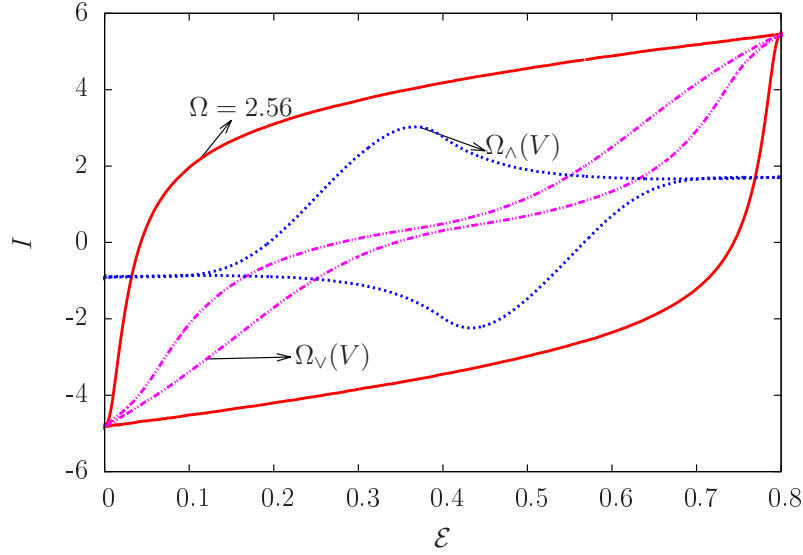


Figura 28: Ciclos de histéresis para $\Omega_\wedge(V)$ y $\Omega_\vee(V)$ comparada contra la curva experimental $\Omega = 2.56$; todas las curvas fueron hechas con los parámetros $\mathcal{E}_1 = 0.4$, $w = 0.2748$, $\zeta = 0.025$ y $\Omega_{max} = 2.56$.

máxima en $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{1,max}$, $\mathcal{E}_{1,min}$ y cero $\mathcal{E}_1 = 0$, que denotamos con $\Omega_\vee(\mathcal{E}_1)$.

En la fig. (28) se muestra el efecto que tiene la dependencia del parámetro regular en el voltaje impacta en la energía que disipa la celda electroquímica para los casos $\Omega(\mathcal{E}_1)$ y $\Omega_\wedge(\mathcal{E}_1)$. Como es de esperarse, el área encerrada así como la energía disipada es menor cuando el sistema no se opone a los procesos de carga y descarga.

5.5.2. Procesos no faradáicos

En los electrodos de las celdas electroquímicas pueden suceder tanto procesos faradáicos²⁰ como no faradáicos²¹ de manera simultánea durante la carga/descarga del sistema. En general se espera que alguna de estas dos contribuciones a la corriente puede ser despreciada, como en el caso de las baterías, donde los procesos pseudocapacitivos (faradáicos) no contribuyen con más del 5% de la carga almacenada por el sistema [15].

En una descripción integral de este tipo de sistemas es necesario incluir tanto las contribuciones faradáicas como las que no lo son, principalmente por

²⁰El almacenamiento de carga se lleva a cabo por transferencia de electrones que cambian el estado de oxidación del material.

²¹La acumulación de carga se hace de manera electrostática.

que el diseño actual de las celdas electroquímicas aspira a obtener ventaja de ambos tipos de contribuciones; es decir, mayor potencia y energía específica. En esta categoría se encuentran los materiales híbridos, que son materiales prometedores y que se encuentran sujetos a varios retos de investigación y desarrollo. Entre los principales desafíos se encuentra el diseño de electrodos hechos con compuestos que combinen diferentes materiales que poseen distintas propiedades tanto electroactivas como conductoras; por ejemplo, materiales inorgánicos (como MnO_2 y LiFePO_4 que exhiben pseudocapacitancia), materiales conductores (como el grafeno y otros materiales de carbón) y polímeros conductores orgánicos [80].

Los sistemas en el que alguno de los electrodos se encuentra hecho de algún material híbrido son denominados supercapaciterías²². Aunado a las prácticamente infinitas formas de sintetizar materiales híbridos, también hay que considerar las diferentes posibilidades de arreglos en las celdas electroquímicas, al combinar electrodos con propiedades faradáicas opuestas; como es el caso de supercapacitores asimétricos (el electrodo positivo exhibe pseudocapacitancia y el otro no). Respecto a este punto, el espectro de sistemas que exhiben tanto procesos faradáicos como no faradáicos es muy extenso y tiene un amplio interés debido a futuras aplicaciones tecnológicas [81, 82].

La descripción de este tipo de sistemas parte de que la corriente total es la suma de las contribuciones faradáica, I_F , y la no faradáica, I_C , es decir [15]

$$I = I_F + I_C, \quad (183)$$

la contribución de la corriente faradáica se obtiene siguiendo la discusión de la sección 5.2; es decir, resolviendo la ec. (173) para el grado de avance, obteniendo su promedio sobre varias realizaciones y sustituyéndolo en la ec. (175). La corriente total es entonces la suma de la ec. (175) más el término capacitivo, o no faradáico, que se encuentra dado por la ec. (6). La suma directa de estas dos ecuaciones es equivalente a pensar que los procesos faradáicos y capacitivos son independientes entre sí²³.

Los valores típicos de C_{DL} para la mayoría de los sistemas no supera el orden de Farads; por ejemplo: capacitores cerámicos son del orden de pF- μF , de película de plástico nF-mF, de carbón μF y de electrolitos μF -F. En todos esos casos, la contribución capacitiva a la corriente puede ser despreciada, ya que la pseudocapacitancia típica de un supercapacitor se encuentra en el

²²Sistemas electroquímicos que poseen una alto rendimiento de conversión de energía (tal como las baterías) con una alta potencia (tal como los supercapacitores).

²³En caso de que hubiera dependencia entre estas variables, se podría asumir que la carga en la doble capa es proporcional al grado de avance de la reacción química o inclusive alguna relación funcional más compleja entre sí; lo que modificaría la ec. (173).

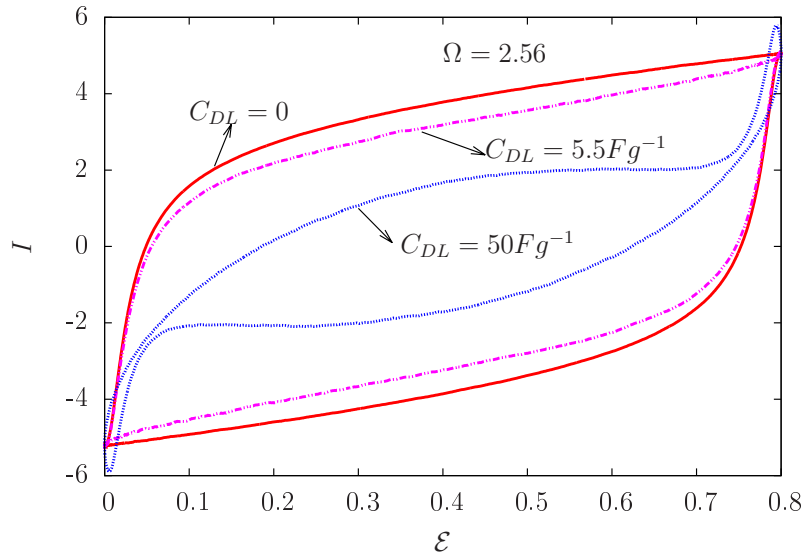


Figura 29: Comparación entre voltagramas en presencia y ausencia de efectos faradáicos con los parámetros $\mathcal{E}_1 = 0.4$, $w = 0.2748$, $\zeta = 0.025$ y $\Omega = 2.56$.

orden 1Fg^{-1} - kFg^{-1} . En la fig. (29) se ilustra que el voltagrama no cambia mucho cuando la contribución capacitiva es pequeña; sin embargo, cuando las contribuciones faradáicas y no faradáicas son del mismo orden, el voltagrama sugiere que es necesario modificar la hipótesis de la independencia de las cantidades I_F e I_C y realizar un modelo más general.

6. Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se realizó un modelo para describir la corriente de un supercapacitor simétrico redox en términos de la termodinámica irreversible de sistemas pequeños, lo que a su vez se usó para ajustar datos experimentales y predecir el comportamiento de la energía disipada por ciclo.

Comúnmente, en la literatura científica, la descripción de las celdas electroquímicas se realiza mediante las ecuaciones de corriente-sobrepotencial y Butler-Volmer, que son expresiones para sistemas dominados por la cinética química de los reactivos en los electrodos; o en su defecto, también son comunes las generalizaciones de éstas ecuaciones para sistemas en condiciones no ideales. En ese sentido, la termodinámica irreversible de sistemas pequeños, representa un marco teórico que también puede utilizarse para describir la corriente y es consistente con las ecuaciones de corriente-sobrepotencial y Butler-Volmer.

La descripción del supercapacitor, en términos de la termodinámica de sistemas pequeños, parte de la relación que existe entre la corriente y la afinidad electroquímica. La virtud de este enfoque radica en que generaliza la expresión de la corriente, de forma tal, que cuando se hace una expansión a primer orden cerca de equilibrio ($\mathcal{E} \approx \mathcal{E}_q$), es posible obtener la ecuación de corriente-sobrepotencial; que a su vez, cuando la corriente es pequeña y las concentraciones no difieren mucho respecto a los valores de equilibrio, se reduce a la ecuación de Butler-Volmer. En punto relevante es que sucesivas generalizaciones de la ecuación corriente-sobrepotencial, cerca del equilibrio, pueden ser obtenidas al considerar más términos en la expansión de Taylor; este procedimiento quizá sea un esquema valioso en términos del ajuste de datos experimentales en futuros trabajos.

Una vez que se estableció que el formalismo de la termodinámica irreversible de sistemas pequeños da una descripción completa de la corriente en sistemas electroquímicos y que es consistente con las formulaciones clásicas (ecuación de corriente-sobrepotencial); se realizó un modelo para un supercapacitor simétrico con electrodos a base de MnO_2 . Dicho sistema se encuentra dominado por una cinética química rápida donde los efectos no ideales como la interacción con el electrolito (como la auto-descarga), difusión, solvatación/desolvatación, doble capa, efectos de superficie y otros más son completamente despreciables. El modelo parte de la descripción de la afinidad electroquímica de las reacciones llevada a cabo en los electrodos del supercapacitor.

La afinidad electroquímica permite relacionar las concentraciones en los electrodos con el potencial eléctrico externo dada una reacción química en la

celda. Una vez establecida la relación entre estas variables es posible escribir la afinidad electroquímica en términos del grado de avance de la reacción química; esto se logra al establecer un modelo para las actividades químicas. Nosotros elegimos utilizar la ley de Vegard, que establece una relación lineal entre dichas cantidades. Este procedimiento tiene tres ventajas: la primera, es completamente consistente con el modelo de Margules de una mezcla regular; segundo, permite dar una interpretación física al parámetro regular como función de las actividades químicas de los compuestos puros; tercero, es posible obtener extensiones del modelo más allá de la mezcla regular al establecer relaciones no lineales entre el grado de avance y los compuestos puros. Este último punto es relevante debido a que en la literatura existen muchos modelos de mezclas reales²⁴; en ese sentido, generalizar la ley de Vegard, al establecer una relación no lineal entre las actividades de los compuestos puros y el grado de avance de reacción química representa una forma de modelar mezclas reales. Este enfoque representa una directriz en futuros trabajos.

La ley de Vegard se uso para escribir la afinidad electroquímica como función del grado de avance de la reacción química, lo que nos permitió hacer dos cosas: por un lado, establecer una ecuación de Langevin para el grado de avance de la reacción química de un supercapacitor redox como función de los parámetros del sistema, ec. (173) y, por otro lado, una ecuación para la corriente con la que ajustamos voltagramas experimentales, ec. (175). Una consecuencia del modelo es que la ecuación de Langevin para el grado de avance de la reacción química pertenece a una categoría de sistemas que exhiben histéresis dinámica; la principal implicación, es que tanto la magnitud del voltaje externo como su frecuencia se encuentran relacionados con el área encerrada durante un ciclo de carga/descarga a través de una ley de potencia. Es importante enfatizar que no existe un comportamiento general para caracterizar a todos los sistemas que exhiben histéresis dinámica y que los exponentes asociados a las leyes de potencia dependen tanto de los parámetros del sistema como a la clase de universalidad a la que éste pertenece.

El área encerrada en el ciclo de histéresis es proporcional a la energía disipada del supercapacitor redox, ec. (179); lo que se traduce en la existencia de una frecuencia del voltaje externo en la que disipación es máxima, ω_{max} , y dos regímenes, $\omega \ll \omega_{max}$ y $\omega \gg \omega_{max}$, en los que la energía disipada satisface leyes de potencia. Los exponentes para cada uno de estos intervalos de frecuencias dependen del parámetro regular; es decir, dado un valor de Ω

²⁴Como los modelos de: van Laar, Wilson, NRTL (Non-Random Two-Liquid), UNIAQ (Universal Quasi-Chemical Activity Coefficient), UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient), MOSCED (Modified Separation of Cohesive Energy Density Model), entre muchos más

define cada una de las leyes de potencia y no existe un comportamiento universal. Cuando se fija el valor del parámetro regular y se cambia la amplitud del voltaje o se fija el voltaje y se cambia Ω se encontró que la energía disipada depende de estos parámetros pero no siguen leyes de potencia o alguna relación funcional aparente entre las variables del sistema.

Dado un conjunto de valores experimentales es posible escribir su correspondiente ecuación para la evolución del grado de avance de la reacción química y obtener diferentes realizaciones para un ciclo de carga/descarga; la respuesta del supercapacitor al voltaje externo, se obtiene al sustituir el valor promedio del grado de avance sobre varias trayectorias de Langevin en la ec. (175). El valor del parámetro regular se ajusta directamente con los datos experimentales y se esperaría que no dependiese de la velocidad de barrido; el hecho de que sí lo hace, sugiere una dependencia de los coeficientes de actividad con el voltaje externo. En lo que concierne a este último punto, un modelo más general de un sistema electroquímico debería incluir esta dependencia; en la sección 5.5.1 ilustramos cualitativamente dos casos y su efecto en el voltograma.

Un aspecto relevante durante el ajuste de los voltogramas experimentales es la dependencia de la corriente (o de manera equivalente, el grado de avance de la reacción) en la forma funcional del voltaje externo; es decir, si oscila de manera sinusoidal, triangular o de otra manera. En principio, se podría esperar que no hubiese dependencia, ya que cualquier protocolo representa una parametrización del voltaje en el rango $[0, 0.8]$; a pesar de que los datos experimentales se pueden ajustar bien tanto con una onda sinusoidal como una triangular²⁵, esta no es la regla general en otros sistemas electroquímicos. De hecho, quizá el sistema estudiado representa más bien una excepción debido a que el único efecto dominante es la cinética química.

En términos generales, la histéresis no es un efecto deseado en el diseño de cualquier aplicación tecnológica e inclusive representa una desventaja; ya que el sistema disipa energía durante el ciclo de histéresis y además no permite relacionar la variable de entrada (el voltaje o una fuerza externa) de manera unívoca con la variable de salida (corriente o deformación de un material). En esos términos, el modelo que desarrollamos permite relacionar el voltaje y la corriente para todo tiempo, conocer la energía disipada como función de la frecuencia externa, así como el valor para el cual la energía disipada es máxima.

A lo largo de este trabajo se formuló un modelo para un supercapacitor

²⁵El voltaje externo experimental no es sinusoidal ni triangular, por eso el ajuste de los datos es mejor en algunas secciones del voltograma es mejor con un protocolo y en otras con el otro.

redox simétrico, donde se uso la termodinámica irreversible de sistemas pequeños para describir la cinética química de los electrodos, bajo la hipótesis de que este efecto es el dominante y cualquier otra contribución no ideal a la corriente puede ser despreciada. Un punto relevante de este procedimiento, es que puede ser utilizada para obtener generalizaciones que incluyan otros efectos como difusión, doble capa, así como otras interacciones no ideales. Con respecto a este último punto, el modelo aquí desarrollado puede ser extendido para describir celdas electroquímicas más generales.

Bibliografía

- [1] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, and W. Van Schalkwijk. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 4(5):366–377, 2005.
- [2] C. Bustamante, J. Liphardt, and F. Ritort. The nonequilibrium thermodynamics of small systems. *arXiv preprint cond-mat/0511629*, 2005.
- [3] M. Hidalgo-Soria, A. Pérez-Madrid, and I. Santamaría-Holek. Effect of elastic colored noise in the hopping dynamics of single molecules in stretching experiments. *Physical Review E*, 92(6):062708, 2015.
- [4] I. Santamaría-Holek, N. J. López-Alamilla, M. Hidalgo-Soria, and A. Pérez-Madrid. Nonlinear irreversible thermodynamics of single-molecule experiments. *Physical Review E*, 91(6):062714, 2015.
- [5] L. Martínez-Balbuena, E. Hernández-Zapata, and I. Santamaría-Holek. Onsager’s irreversible thermodynamics of the dynamics of transient pores in spherical lipid vesicles. *European Biophysics Journal*, 44(6):473–481, 2015.
- [6] I. Santamaria-Holek and J. N. López-Alamilla. Determining molecular motors processivity. *Biophysical Journal*, 102(3):367a, 2012.
- [7] N. J. López-Alamilla and I. Santamaría-Holek. Reconstructing the free-energy landscape associated to molecular motors processivity. *Biophysical chemistry*, 167:16–25, 2012.
- [8] R. Elliman, C. Gould, and M. Al-Tali. Review of current and future electrical energy storage devices. In *50th International Universities Power Engineering Conference (UPEC)*. Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2015.
- [9] S. Sabihuddin, A. E. Kiprakis, and M. Mueller. A numerical and graphical review of energy storage technologies. *Energies*, 8(1):172–216, 2014.
- [10] H. Abruña, Y. Kiya, and Jay C. Henderson. Batteries and electrochemical capacitors. *Physics Today*, 61(12):43–47, 2008.
- [11] S. P. S. Badwal, S. S. Giddey, C. Munnings, A. I. Bhatt, and A. F. Hollenkamp. Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies. *Frontiers in Chemistry*, 2, 2014.

- [12] R. J. Winter, M. y Brodd. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104(10):4245–4269, 2004.
- [13] A. K. Shukla, A. Banerjee, M. K. Ravikumar, and A. Jalajakshi. Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets. *Electrochimica Acta*, 84:165–173, 2012.
- [14] M. S. Halper and J. C. Ellenbogen. Supercapacitors: A brief overview. *MITRE Nanosystems Group*, 2006.
- [15] B. E. Conway. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [16] T. Brousse, D. Bélanger, and J. W. Long. To be or not to be pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society*, 162(5):A5185–A5189, 2015.
- [17] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 7(5):1597–1614, 2014.
- [18] Y. Zhu, L. Peng, D. Chen, and G. Yu. Intercalation pseudocapacitance in ultrathin vpo4 nanosheets: toward high-rate alkali-ion-based electrochemical energy storage. *Nano Letters*, 16(1):742–747, 2015.
- [19] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41(2):797–828, 2012.
- [20] J. Zhang and X. S. Zhao. On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance. *ChemSusChem*, 5(5):818–841, 2012.
- [21] D. P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, and P. Gomez-Romero. Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chemical Society Reviews*, 44(7):1777–1790, 2015.
- [22] US DOE. Basic research needs for electrical energy storage. *DOE Report*, 2007.
- [23] O. Alvarez and R. Latorre. Voltage-dependent capacitance in lipid bilayers made from monolayers. *Biophysical Journal*, 21(1):1–17, 1978.

- [24] S. Trasatti and G. Buzzanca. Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. solid state structure and electrochemical behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 29(2):A1–A5, 1971.
- [25] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical methods: principles and applications*. John Wiley and Sons, 2001.
- [26] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 7(5):1597–1614, 2014.
- [27] M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger. Charge storage mechanism of mno₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor. *Chemistry of Materials*, 16(16):3184–3190, 2004.
- [28] B. E. Conway. Electrochemical surface science: The study of monolayers of ad-atoms and solvent molecules at charged metal interfaces. *Progress in Surface Science*, 16(1):1–137, 1984.
- [29] M. Z. Bazant. *Electrochemical Energy Systems*. MIT Open Courses, 2014.
- [30] I. N. Levine. *Physical Chemistry*. McGraw-Hill Companies, 6 edition, 2009.
- [31] R. S. Berry, S. A. Rice, and J. Ross. *Physical chemistry*. 2nd, 2000.
- [32] A. K. Jana. *Chemical process modelling and computer simulation*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2011.
- [33] R. DeHoff. *Thermodynamics in materials science*. CRC Press, 2006.
- [34] A. J. Bard, G. Inzelt, and F. Scholz. *Electrochemical dictionary*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [35] S. Glasstone, H. Eyring, and K. J. Laidler. *The theory of rate processes*. McGraw-Hill, 1941.
- [36] L. Onsager and S. Machlup. Fluctuations and irreversible processes. *Physical Review*, 91(6):1505, 1953.
- [37] S. Machlup and L. Onsager. Fluctuations and irreversible process. ii. systems with kinetic energy. *Physical Review*, 91(6):1512, 1953.

- [38] I. Prigogine. Introduction to thermodynamics of irreversible processes. *New York: Interscience, 1967, 3rd ed.*, 1967.
- [39] D. Jou, J. Casas-Vázquez, and G. Lebon. Extended irreversible thermodynamics. In *Extended Irreversible Thermodynamics*, pages 41–74. Springer, 1996.
- [40] A. Pérez-Madrid, J. M. Rubi, and P. Mazur. Brownian motion in the presence of a temperature gradient. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 212(3-4):231–238, 1994.
- [41] I Santamaría-Holek. Termodinámica irreversible de sistemas pequeños. Comunicación personal.
- [42] N. Palma-Aramburu, A. Ledesma-Durán, and I. Santamaría-Holek. La termodinámica irreversible en la biofísica molecular. In *La termodinámica de los sistemas complejos*, pages 73–103. UNAM, En prensa.
- [43] S. S. Stepanov. *Stochastic world*. Springer, 2013.
- [44] C. Graham and D. Talay. *Stochastic simulation and Monte Carlo methods: mathematical foundations of stochastic simulation*, volume 68. Springer Science & Business Media, 2013.
- [45] G. Bertotti. *Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers*. Academic press, 1998.
- [46] I. D. Mayergoyz. *Mathematical models of hysteresis and their applications*. Academic Press, 2003.
- [47] A. Visintin. *Differential models of hysteresis*, volume 111. Springer Science & Business Media, 2013.
- [48] M. Dimian and P. Andrei. *Noise-driven phenomena in hysteretic systems*. Springer, 2014.
- [49] M. Rao, H. R. Krishnamurthy, and R. Pandit. Hysteresis in model spin systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(45):9061, 1989.
- [50] W. S. Lo and R. A. Pelcovits. Ising model in a time-dependent magnetic field. *Physical Review A*, 42(12):7471, 1990.
- [51] M. Rao. Comment on “scaling law for dynamical hysteresis”. *Physical Review Letters*, 68(9):1436, 1992.

- [52] G. P. Zheng and J. X. Zhang. Determination of dynamical critical exponents from hysteresis scaling. *Physical Review E*, 58(2):R1187, 1998.
- [53] P. Jung, G. Gray, R. Roy, and P. Mandel. Scaling law for dynamical hysteresis. *Physical Review Letters*, 65(15):1873, 1990.
- [54] N. Berglund and B. Gentz. The effect of additive noise on dynamical hysteresis. *Nonlinearity*, 15(3):605, 2002.
- [55] N. Berglund and B. Gentz. *Noise-induced phenomena in slow-fast dynamical systems: a sample-paths approach*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [56] T. R. Ferguson and M. Z. Bazant. Phase transformation dynamics in porous battery electrodes. *Electrochimica Acta*, 146:89–97, 2014.
- [57] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Gohlke, R. Huth, J. Moskon, and M. Gaberscek. The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries. *Nature Materials*, 9(5):448, 2010.
- [58] W. Dreyer, C. Gohlke, and M. Herrmann. Hysteresis and phase transition in many-particle storage systems. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 23(3):211–231, 2011.
- [59] R. D. Engelken and T. P. Van Doren. Ionic electrodeposition of ii–vi and iii–v compounds i. development of a simple, butler–volmer equation-based kinetic model for electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 132(12):2904–2909, 1985.
- [60] A. S. Ioselevich and A. A. Kornyshev. Phenomenological theory of solid oxide fuel cell anode. *Fuel Cells*, 1(1):40–65, 2001.
- [61] M. Doyle, T. F. Fuller, and J. Newman. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(6):1526–1533, 1993.
- [62] A. Latz and J. Zausch. Thermodynamic derivation of a butler–volmer model for intercalation in li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 110:358–362, 2013.
- [63] M. Z. Bazant. Theory of chemical kinetics and charge transfer based on nonequilibrium thermodynamics. *Accounts of Chemical Research*, 46(5):1144–1160, 2013.

- [64] R. Parsons. The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen. *Transactions of the Faraday Society*, 54:1053–1063, 1958.
- [65] V. G. Levich. *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice hall, 1962.
- [66] M. Van Soestbergen. Frumkin-butler-volmer theory and mass transfer in electrochemical cells. *Russian Journal of Electrochemistry*, 48(6):570–579, 2012.
- [67] W. Dreyer, C. Gohlke, and R. Müller. Modeling of electrochemical double layers in thermodynamic non-equilibrium. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(40):27176–27194, 2015.
- [68] W. Dreyer, C. Gohlke, and R. Müller. A new perspective on the electron transfer: recovering the butler–volmer equation in non-equilibrium thermodynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(36):24966–24983, 2016.
- [69] J. M. Rubi and S. Kjelstrup. Mesoscopic nonequilibrium thermodynamics gives the same thermodynamic basis to butler- volmer and nernst equations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(48):13471–13477, 2003.
- [70] N. Palma-Aramburu and I. Santamaría-Holek. Entropy production and energy dissipation in symmetric redox supercapacitors. *Physical Review E*, 96(2):022103, 2017.
- [71] D. Kondepudi and I. Prigogine. *Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures*. John Wiley & Sons, 2014.
- [72] R. A. Marcus. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. i. *The Journal of Chemical Physics*, 24(5):966–978, 1956.
- [73] Y. Demirel. *Nonequilibrium Thermodynamics: Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems*. Elsevier BV, 2014.
- [74] I. Santamaría-Holek and A. Pérez-Madrid. Thermostatistical description of small systems in nonequilibrium conditions: Energy conversion and harvesting. *Physical Review E*, 89(1):012144, 2014.
- [75] A. Frumkin. Wasserstoffüberspannung und struktur der doppelschicht. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 164(1):121–133, 1933.

- [76] L. Vegard. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik*, 5(1):17–26, 1921.
- [77] H. W. King. Quantitative size-factors for metallic solid solutions. *Journal of Materials Science*, 1(1):79–90, 1966.
- [78] A. R. Denton and N. W. Ashcroft. Vegard’s law. *Physical Review A*, 43(6):3161, 1991.
- [79] J. Zhi, O. Reiser, and F. Huang. Hierarchical mno₂ spheres decorated by carbon-coated cobalt nanobeads: low-cost and high-performance electrode materials for supercapacitors. *ACS applied maMaterials & Interfaces*, 8(13):8452–8459, 2016.
- [80] D. P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, and P. Gomez-Romero. Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chemical Society Reviews*, 44(7):1777–1790, 2015.
- [81] L. Guan, L. Yu, and G. Z. Chen. Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage. *Electrochimica Acta*, 206:464–478, 2016.
- [82] G. Z. Chen. Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores. *International Materials Reviews*, 62(4):173–202, 2017.