



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
UNIDAD MORELIA

SÍNTESIS DE REDES NANOESTRUCTURADAS POR
ELECTRODEPOSICIÓN PARA APLICACIONES EN
SUPERCAPACITORES

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

LIC. HIRAM ELI TORRES SOTO

TUTOR PRINCIPAL:

DR. JOAQUÍN DE LA TORRE MEDINA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
UNIDAD MORELIA

COMITÉ TUTOR

DR. MICHEL ALEJANDRO RIVERO CORONA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
UNIDAD MORELIA

DR. JOSÉ NÚÑEZ GONZÁLEZ
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES
UNIDAD MORELIA, UNAM

MORELIA, MICHOACÁN, 8 DE NOVIEMBRE 2023



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.

«The enchanting charms of this sublime science reveal themselves in all their beauty only to those who have the courage to go deeply into it.»

Carl Friedrich Gauss

Agradecimientos Institucionales

- Agradezco al CONAHCYT por la ayuda económica de la Beca con Número de Apoyo 798707 con la cual fue posible el desarrollo de este trabajo.
- Se agradece al proyecto 2021 UNAM-DGAPA-PAPIIT No. IN111922 por el apoyo financiero para el desarrollo de los experimentos en este trabajo.
- Agradezco al Dr. Armando Encinas Oropesa del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) por facilitar los equipos para llevar a cabo la caracterización estructural. Asimismo, agradezco a Ana Iris Peña Maldonado por el apoyo para la obtención de las imagen por microscopia electrónica de los materiales presentados en este trabajo.
- Agradezco al Dr. Omar Novelo Peralta del Laboratorio Universitario de Microscopia Electrónica (LUME) por las atenciones y facilidades brindadas durante las sesiones de caracterización SEM de los materiales presentados en este trabajo.

Agradecimientos Personales

- *Agradezco a Michael Faraday, James Clerk Maxwell y Carl Friedrich Gauss, quienes dedicaron su vida al entendimiento de los fenómenos electromagnéticos.*
- *Agradezco a mi familia. A mi madre Ma. de la Luz por cuidarme y siempre apoyarme. A mi padre Gabriel por enseñarme el significado del trabajo y la dedicación. A mi hermano Jonathan por asegurar siempre mi camino.*
- *A Victoria por escucharme cuando las cosas iban bien y no tan bien.*

Resumen

La dependencia ligada al uso de dispositivos de energía autónomos en el planeta ha generado nuevas líneas de investigación para la transformación y almacenamiento de energía. Dispositivos electroquímicos como baterías, celdas de combustible y capacitores satisfacen la demanda a nivel global. Sin embargo, los requerimientos energéticos son cada día mayores por lo cual se propone una nueva generación de dispositivos para el almacenamiento de energía electroquímica conocida como *supercapacitores*. Para esto las estructuras tridimensionales en escalas nanométricas con arquitecturas novedosas son de gran interés debido a sus propiedades electro-activas como el área superficial, orientación y control preciso de poros. Específicamente las estructuras de ópalo inverso han llamado la atención para emplearse en aplicaciones de almacenamiento de energía debido a su gran área superficial.

En este trabajo se reporta la fabricación económica, sencilla y fácilmente reproducible de redes tridimensionales con estructura de ópalo inverso. Dichas estructuras son útiles para el almacenamiento de energía electroquímica al decorar su superficie con hidróxidos dobles laminares de níquel y cobalto por electrodeposición. Para esto, se emplean nanopartículas poliméricas de poli(metacrilato de metilo) con un diámetro de 582 nm sintetizadas por una polimerización por emulsión a pH controlado y se preparan plantillas por *drop-casting* de las nanopartículas en sustratos conductores pre-pulidos de cobre y níquel a temperatura ambiente. Se realiza el tratamiento térmico de las plantillas para generar la coalescencia parcial entre las esferas y una mayor cohesión con el sustrato. Posteriormente los nanocompositos opalinos se obtienen al rellenar por electrodeposición los huecos intersticiales para finalmente remover el material polimérico y decorar la superficie del ópalo inverso. La caracterización estructural se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. Para determinar los parámetros de rendimiento electroactivo se empleó espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en un rango de frecuencias de 0.1 Hz a 200 KHz, voltamperometría cíclica (CV) a velocidades de escaneo de 10, 20, 50 70 y 100 mV s⁻¹ y carga y descarga galvanostática (GDC) a cinco mil ciclos empleando una densidad de corriente de 10 A g⁻¹ en un ventana de potencial de 0 a 0.6 V.

Abstract

The dependence linked to the use of autonomous energy devices on the planet has generated new lines of research for energy transformation and storage. Electrochemical devices such as batteries, fuel cells and capacitors meet global energy demand. However, energy requirements are increasing every day, which is why a new generation of devices for the storage of electrochemical energy known as *supercapacitors* is proposed. For this, three-dimensional structures on nanometric scales with novel architectures are of interest due to their large surface area, orientation and precise control of pores. Specifically, inverse opal structures have attracted attention for use in electrochemical energy storage applications due to their large surface area.

This work reports the economical, simple and easily reproducible fabrication of three-dimensional networks with an inverse opal structure useful for electrochemical energy storage by functionalizing their surface with layered double hydroxides of nickel and cobalt by electrodeposition. For this, polymeric nanoparticles of poly(methyl methacrylate) with a diameter of 582 nm synthesized by emulsion polymerization at controlled pH are used and templates are prepared by *drop-casting* the colloidal particles on pre-polished conductive substrates of copper and nickel at room temperature. The thermal treatment of the templates is carried out to generate partial coalescence between the spheres and greater cohesion with the substrate. Subsequently, the opaline nanocomposites are obtained by filling the interstitial voids of the spheres by electrodeposition to finally remove the polymeric material and functionalize the surface of the inverse opal. Structural characterization is carried out by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. To determine the electro-active performance parameters, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used in a frequency range of 0.1 Hz to 200 KHz, cyclic voltammetry (CV) at scan speeds of 10, 20, 50, 70 and 100 mV s⁻¹ and galvanostatic charge and discharge (GDC) at five thousand cycles using a current density of 10 A g⁻¹ in a potential window of 0 to 0.6 V.

Introducción

Actualmente la raza humana afronta los problemas relacionados con la alta demanda energética mediante la quema de combustibles fósiles. Si bien, satisfacer esta necesidad es indispensable para el desarrollo de todas las actividades humanas, también lo es la búsqueda de nuevas rutas de obtención energética amigables con el ambiente, eficientes, seguras, económicas y que cumplan con las características para un desarrollo sostenible en donde sea posible satisfacer las demandas actuales sin comprometer a las futuras generaciones. Para realizar este cambio de paradigma energético, a lo largo de los años se han desarrollado varias tecnologías para la obtención de energía limpia en donde la conversión y el almacenamiento desempeñan un rol fundamental para dejar atrás los combustibles fósiles y el daño ambiental ocasionado por estos.

Debido a la dependencia energética de sistemas autónomos en el mundo, los dispositivos electroquímicos son considerados como los más fiables, respetuosos con el medio ambiente y sostenibles para la conversión, almacenamiento y aprovechamiento de los recursos naturales [1, 2]. Estos dispositivos electroquímicos incluyen las baterías, las celdas de combustible y los capacitores electroquímicos. Aunque los mecanismos de conversión y almacenamiento son distintos existen similitudes electroquímicas para los tres sistemas. Por ejemplo, todos estos constan de dos electrodos en contacto con una solución electrolítica en donde los procesos de suministro de energía tienen lugar en el límite de fase de la interfaz electrodo/electrolito y el transporte de iones y electrones está separado. Todos estos cuentan con la capacidad de proporcionar transporte de energía en dispositivos autónomos en micro o macroescala para los distintos sectores energéticos. Para las baterías y las celdas de combustible la energía eléctrica es generada por la conversión de la energía química mediante reacciones redox en el ánodo y el cátodo. Se considera que una batería es un sistema cerrado en donde el ánodo y cátodo son los medios de transferencia de carga y estos toman el rol de masa activa, mientras que una celda de combustible es un sistema abierto al cual se proporciona masa activa y los electrodos positivo y negativo funcionan como medio de conversión [3, 4]. En los capacitores electroquímicos es posible que la energía no se entregue a través de reacciones redox.

Los avances en la ciencia de los materiales, específicamente en nanociencia y nanotecnología, han proporcionado procesos y herramientas para manipular, controlar, fabricar y caracterizar nuevas estructuras, con las cuales se pueden atacar problemas complejos con ideas novedosas. Por ejemplo, una nueva generación de dispositivos de almacenamiento electroquímico denominados *supercapacitores*. Estos tienen como objetivo cerrar la brecha energética entre las baterías y los capacitores convencionales. Estos sistemas además de ser autónomos, también son ideales para un rápido almacenamiento y liberación de energía en fuentes de potencia de vehículos eléctricos, dispositivos móviles y sistemas de protección de memoria en varios dispositivos electrónicos debido a su alta densidad de potencia y su largo ciclo de vida [5, 6, 7]. Como dispositivos comerciales, el desarrollo de los capacitores electroquímicos pretende competir con las baterías y, de ser posible, reemplazarlas en varias áreas de aplicación. Los supercapacitores, también conocidos como capacitores electroquímicos o ultracapacitores, son capaces de almacenar una gran cantidad de energía en comparación con la de un capacitor convencional y pueden entregar más potencia que la de una batería [8]. A diferencia de un capacitor que puede almacenar y liberar una densidad de potencia entre 0.01 y 0.1 W/kg, los supercapacitores ofrecen la liberación inmediata de una densidad de potencia de hasta 10,000 W/kg. Cabe mencionar que estos dispositivos ofrecen una mayor estabilidad cíclica que una batería, pasando de algunos cientos de ciclos de carga y descarga a miles.

El estudio de los supercapacitores en conjunto con metodologías novedosas para su fabricación ha atraído el interés científico en las últimas dos décadas, sin embargo los valores reportados usualmente están muy por debajo de los esperados teóricamente. Para esto, una gran gama de materiales ha sido estudiada, con la cual se ha dividido a los supercapacitores en tres categorías distintas; supercapacitores de doble capa electrónica (EDLC), pseudocapacitores (PC) y supercapacitores híbridos. Cada uno de estos cuenta con un mecanismo distinto para el almacenamiento de carga eléctrica y energía. Por un lado se tiene a los EDLC que aprovechan la doble capa electrónica para almacenar carga electrostática en un proceso no faradáico [9], mientras que los PC emplean reacciones de oxidación-reducción en procesos faradáicos para generar el almacenamiento [10]. En el caso de los supercapacitores híbridos, se tiene la combinación de ambos mecanismos de almacenamiento en donde se aprovechan las ventajas de cada uno de estos para solucionar las deficiencias de cada sistema individual [11].

Uno de los materiales más usados para la fabricación de dispositivos supercapacitivos es el carbono [12]. Los inicios de la investigación científica en el área de los capacitores electroquímicos consistieron en el diseño de electrodos con base en carbón para aumentar el área superficial del ánodo y el cátodo. Posteriormente, se propuso la modificación de los electrodos catalizándolos con rutenio [3], lo que introdujo un par

de estados de oxidación al sistema, dando como resultado una mayor capacitancia para los electrodos de carbono. Esta modificación de los electrodos originó toda una nueva línea de investigación de supercapacitores e introdujo los términos simétricos y asimétricos para capacitores electroquímicos con dos electrodos iguales o distintos [2]. Por lo cual, en conjunto con los avances en nanociencia y nanotecnología, una gran variedad de materiales han sido empleados en la configuración de los electrodos así como diversos electrolitos. Entre los materiales más utilizados actualmente para la fabricación de electrodos se encuentran las diversas formas del carbono. Estos incluyen sus formas en bulto como el carbón activado y los aerogeles así como algunas de sus estructuras nanométricas en cero, una o dos dimensiones como lo son los fulerenos, los nanotubos de carbono y las hojas de graféno, respectivamente [13]. Todos estos cuentan con un gran área superficial, son de bajo costo y de alta disponibilidad y sus tecnologías de producción están bien establecidas. Por otro lado, electrodos fabricados a partir de óxidos de metales de transición también han tomado importancia en la última década. Metales como rutenio, manganeso, cobalto, níquel, vanadio y hierro han sido utilizados de diversas maneras para la fabricación de electrodos supercapacitivos debido a su estructura en capas y múltiples estados de oxidación, proporcionando una alta capacitancia y conductividad. Cabe mencionar que los esfuerzos realizados con estos materiales incluyen geometrías novedosas en escalas nanométricas de columnas, láminas, anillos, multiparedes porosas, flores porosas jerárquicas, nano y microesferas, y nanoesferas huecas [5, 14, 15].

Los resultados favorables en los estudios con óxidos de metales de transición fomentaron la investigación de materiales más complejos dando origen a los estudios realizados en hidróxidos de níquel y cobalto. En estos se han utilizado estructuras nanométricas en una dimensión de nanoalambres, nanotubos y nanorodillos interconectados los cuales han demostrado un alto rendimiento electroquímico [16]. Al igual que los electrodos de carbono que fueron catalizados con óxido de rutenio, en estas estructuras se desea *decorar* la superficie con materiales en escala nanométrica. Sin embargo, esto solo se ha realizado con materiales convencionales como espumas y materiales impresos en 3D, los cuales presentan un gran espesor y, en general, han limitado las propiedades electroquímicas [17].

Recientemente la investigación de geometrías novedosas para la construcción de electrodos supercapacitivos ha tomado mucha importancia debido a los trabajos realizados en donde se ha demostrado que el aglomeramiento de capas y estructuras nanométricas es un problema no resuelto que afecta negativamente el rendimiento electroquímico de los electrodos [18, 19]. Por lo tanto, la fabricación de estructuras jerárquicas en escalas nanométricas como principio para decorar estructuras interconectadas parece ser la mejor solución a este problema. Algunos trabajos han simulado

formas jerárquicas de la naturaleza en la construcción de estructuras heterogéneas, por ejemplo, la forma de un cactus. Esta estructura es fabricada a partir de nanoalambres y nanotubos de níquel los cuales son decorados a lo largo de toda su superficie con hidróxidos dobles laminares de níquel y cobalto [20]. Esto ofrece un aumento en la conductividad y el área superficial específica, lo cual eleva la cantidad de sitios activos para llevar a cabo reacciones redox, resultando en un incremento de la capacitancia y la capacidad para el almacenamiento de energía.

En este trabajo se realizó la fabricación de electrodos nanoestructurados en tres dimensiones con forma de ópalo inverso (IO, por sus siglas en inglés) derivado de su estructura periódica, gran área superficial, espacio de llenado y poros interconectados que al ser decorados con hidróxidos dobles laminares de níquel y cobalto presentan propiedades electro-activas útiles para aplicaciones en supercapacitores. La fabricación de estos materiales consistió en la electrodeposición de hidróxidos dobles laminares (LDH, por sus siglas en inglés) de níquel y cobalto sobre nanoestructuras de ópalos inversos de níquel fabricados dentro de los huecos intersticiales dejados por los poros de membranas de poli(metacrilato de metilo), las cuales están organizadas en estructuras de ópalos de nanopartículas esféricas auto-ensambladas. La combinación de la técnica de electrodeposición para la fabricación y decorado del ópalo inverso en conjunto con el uso de membranas nanoporosas soportadas sobre sustratos conductores de bajo costo representa una metodología novedosa para la síntesis de redes nanoestructuradas en 3-D capaces de presentar comportamientos supercapacitivos útiles para el almacenamiento de energía.

Esta tesis está constituida por cuatro capítulos. El primero de ellos describe brevemente la problemática ambiental y el paradigma energético actual. También se encuentran los antecedentes de los nanocompositos en 3-D utilizados para una nueva generación de dispositivos de almacenamiento energético y la información necesaria para dar sustento al trabajo. En el segundo capítulo se detalla la metodología experimental utilizada para la fabricación de los electrodos supercapacitivos con base en nanoestructuras de ópalos inversos decorados así como las técnicas empleadas para la caracterización de los mismos. En el tercer capítulo se analizan los datos y discuten los resultados obtenidos en la investigación. Por último, en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones y se discuten las perspectivas para trabajos futuros.

Objetivos

Objetivo general

- Sintetizar redes nanoestructuradas e interconectadas con base en metales de transición que sirvan como electrodos supercapacitivos y estudiar sus propiedades electro-activas para aplicaciones en almacenamiento de energía electroquímica.

Objetivos particulares

- Sintetizar membranas nanoporosas con estructuras opalinas de nanopartículas poliméricas de poli(metacrilato de metilo) por técnicas de auto-ensamblado.
- Construir colectores de corriente con arquitecturas de ópalo inverso (IO) por electrodeposición de níquel y remoción de nanopartículas poliméricas.
- Decorar las redes tridimensionales nanoestructuradas con hidróxidos dobles laminares (LDH) de níquel, cobalto y sus aleaciones para obtener sistemas de almacenamiento de energía electroquímica.
- Estudiar los efectos causados por la variación del espesor de los LDH y el colector de corriente en los mecanismos de almacenamiento de energía para la doble capa eléctrica y pseudocapacitancia.
- Caracterizar las propiedades electro-activas para determinar el rendimiento general de los electrodos por técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), ciclos de carga y descarga galvanostática (GCD) y voltamperometría cíclica (CV).

Hipótesis

La síntesis por electrodeposición de electrodos nanoestructurados basados en redes interconectadas con arquitecturas de ópalo inverso será posible mediante el auto-ensamblado de nanopartículas poliméricas sobre sustratos de bajo costo. El uso del electropulido reducirá en gran medida la rugosidad de las películas metálicas para la construcción de los colectores de corriente y el recubrimiento con hidróxidos dobles laminares de níquel, cobalto y sus aleaciones permitirá maximizar el área superficial y sus propiedades para el almacenamiento de energía electroquímica. Con esta estrategia se obtendrán electrodos con valores elevados de eficiencia, capacidad de retención de carga, capacitancia específica y densidades de energía y potencia que serán útiles para aplicaciones en supercapacitores.

Índice general

Introducción	IX
Objetivos	XIV
Hipotesis	xv
1. Antecedentes y marco teórico	1
1.1. Supercapacitores como dispositivos de almacenamiento	1
1.1.1. Comparación entre baterías y supercapacitores	1
1.1.2. Procesos faradáicos y no faradáicos	3
1.1.3. Celda electroquímica	3
1.2. Mecanismos de almacenamiento de carga	4
1.2.1. Doble capa eléctrica	5
1.2.2. Pseudocapacitancia	7
1.3. Tipos de supercapacitores	9
1.3.1. Supercapacitores de doble capa electroquímica	9
1.3.2. Pseudocapacitores	10
1.3.3. Supercapacitores híbridos	11
1.4. Materiales para supercapacitores	12
1.4.1. Electrodo de carbón, óxidos e hidróxidos	14
1.4.2. Tipos de electrolitos	18
1.5. Técnicas de electrodeposición química	19
1.5.1. Cronoamperometría	19
1.6. Técnicas de caracterización electroquímica	21
1.6.1. Voltamperometría cíclica	22
1.6.2. Ciclo de carga y descarga galvanostática	25
1.6.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica	26
1.6.4. Parámetros característicos: Resistencia en serie equivalente, ca- pacitancia, capacidad de retención y densidades de energía y potencia.	28

1.7.	Síntesis coloidal y auto-ensamblado de nanopartículas	32
1.7.1.	Síntesis de nanopartículas coloidales	32
1.7.2.	Auto-ensamblado de nanopartículas y estructura de ópalo inverso	34
2.	Desarrollo experimental	37
2.1.	Síntesis de nanocompositos con base en ópalos inversos	37
2.1.1.	Pulido electroquímico y preparación de sustratos conductores .	37
2.1.2.	Nanopartículas de PMMA y auto-ensamblado	40
2.1.3.	Electrodeposición de ópalos inversos y disolución de membranas porosas	42
2.1.4.	Crecimiento de hidróxidos dobles en capas	43
2.2.	Caracterización estructural	44
2.2.1.	Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X	44
2.3.	Caracterización electroquímica	45
2.3.1.	Voltamperometría cíclica de ópalos inversos con LDH	46
2.3.2.	Carga y descarga en modo galvanostático de ópalos inversos con LDH	47
2.3.3.	Espectroscopía de impedancia electroquímica de ópalos inversos con LDH	47
3.	Resultados y discusión	51
3.1.	Fabricación de nanocompositos de IO	51
3.1.1.	Síntesis de membranas poliméricas nanoporosas	51
3.1.2.	Fabricación de nanocompositos con estructura de ópalo inverso	52
3.2.	Crecimiento de LDH de NiCo de distintos espesores	54
3.2.1.	Morfología e influencia en las propiedades electroquímicas . .	56
3.2.2.	Comparación de parámetros obtenidos por curvas CV	57
3.2.3.	Parámetros característicos electroquímicos	60
3.2.4.	Determinación de R_{ESR} y R_{CT} por EIS	64
3.3.	LDH soportados sobre colectores de corriente (Ni-IO) con distinto espesor	66
3.3.1.	Influencia del espesor del colector de corriente en parámetros CV	66
3.3.2.	Modificación de parámetros electroquímicos de acuerdo al es- pesor del colector de corriente	70
3.3.3.	R_{ESR} y R_{CT} para electrodos con distinto espesor del colector de corriente	73
3.4.	Hidróxidos dobles de $Ni_{1-x}Co_x$ soportados en Ni-IO	75
3.4.1.	Influencia de la composición molar de LDH en parámetros CV	76
3.4.2.	Parámetros característicos y variación molar de LDH	78
3.5.	R_{ESR} y R_{CT} para electrodos con distinta composición molar	81

4. Conclusiones	83
4.1. Conclusiones	83
4.2. Perspectivas	84
Bibliografía	85

Índice de tablas

1.1. Ventajas y limitaciones de supercapacitores.	9
1.2. Características de un electrolito ideal en un supercapacitor.	18
1.3. Distintos tipos de surfactantes, subgrupos y ejemplos utilizados para la síntesis de nanopartículas poliméricas.	34
2.1. Reactivos y cantidades utilizadas en la síntesis de poli(metacrilato de metilo). Tabla adaptada de [21].	40
2.2. Soluciones electrolíticas utilizadas en la fabricación del colector de corriente con estructura de 3D-IO, de la película delgada que lo soporta y de las nanoestructuras LDH de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$ con distintas composiciones con $x=0.25, 0.5$ y 0.75	43

Índice de figuras

1.1. Esquema de Ragone para la comparación de la densidad de potencia contra la densidad de energía de dispositivos de almacenamiento electroquímicos actuales [22].	2
1.2. Circuito equivalente en una celda de tres electrodos [1].	3
1.3. Diagrama esquemático del funcionamiento de un capacitor convencional.	4
1.4. Modelo de Helmholtz para la doble capa electrónica [23].	6
1.5. Representación esquemática de la formación de la doble capa electroquímica en los supercapacitores EDLC. Figura adaptada de [23].	10
1.6. Comparativa de los principios de almacenamiento electroquímico entre a) supercapacitores EDLC y b) pseudocapacitores. Figura adaptada de [1].	11
1.7. Principio de funcionamiento de un supercapacitor híbrido. Combinación de los principios de supercapacitores EDLC y pseudocapacitor. Figura adaptada de [1].	12
1.8. Esquema de los distintos tipos de electrolitos utilizados en supercapacitores [1].	19
1.9. Establecimiento espontáneo de cargas en interfase de un metal inmerso en una solución electrolítica.	20
1.10. Esquema simple para configuración de celda electroquímica de tres electrodos.	22
1.11. Diagrama de voltamperometría cíclica mostrando las diferencias fundamentales entre la capacitancia estática (rectangular punteada) y la pseudocapacitancia (curva negra). Figura adaptada de [2].	24
1.12. Curva galvanostática de carga y descarga. Variación de voltaje contra tiempo al aplicar una corriente constante a través de una celda de supercapacitor [1].	26
1.13. Principio de funcionamiento de EIS en donde una perturbación oscilante en el voltaje de celda da una respuesta de corriente oscilante. Figura adaptada de [24].	27

1.14. Circuito equivalente de Randles (izquierda) y componentes de la impedancia; real e imaginario de las gráficas EIS. Figura adaptada de [2].	29
1.15. Factores de influencia, técnicas analíticas y parámetros de interés para el análisis del rendimiento de un supercapacitor [2].	32
1.16. Estructura opalina y proceso para la obtención de estructura de ópalo inverso (IO). Figura adaptada de [25].	35
2.1. (a) Representación esquemática de celda electroquímica utilizada para el electropulido de piezas metálicas. (b) Proceso de pulido electroquímico en sustrato de cobre a 1.5 V en donde ocurre un proceso de difusión controlada de iones posterior a 900 segundos en pieza de cobre.	39
2.2. a) Representación esquemática del arreglo experimental para la síntesis de partículas de PMMA en suspensión coloidal. Fotografías del arreglo experimental b) enseguida de haber agregado el iniciador (V-50) y c) posterior. a 12 horas de reacción.	41
2.3. a) Representación esquemática del experimento de electrodeposición que consta de una celda electrolítica que contiene la membrana porosa opalina en contacto con su cátodo y el electrolito, el SMU para la aplicación del potencial de deposición de los ópalos inversos y una computadora para el control de este instrumento. b) Representación esquemática de las etapas de llenado por electrodeposición (1-4) de los intersticios opalinos con la estructura metálica.	42
2.4. Componentes y principios de funcionamiento básicos de un microscopio electrónico de barrido. Figura adaptada de [1].	45
2.5. Curvas de voltamperometría cíclica a distintas velocidades de escaneo en una ventana de potencial para muestra nanoestructurada de ópalo inverso con hidróxidos dobles laminares de NiCo.	46
2.6. Ciclos de carga y descarga galvanostática para medición de propiedades electro-activas de electrodos útiles en almacenamiento de energía electroquímica.	47
2.7. Circuito eléctrico equivalente empleado en la simulación de las mediciones por espectroscopía de impedancia electroquímica, en donde R_1 es la resistencia de transferencia de carga, Z_{CPE} es la impedancia del elemento de fase constante y R_{esr} es la resistencia en serie equivalente.	48
2.8. Curvas de espectroscopía de impedancia electroquímica de muestras reales (solido) y simulaciones (punteado) para electrodos con LDH en rangos de frecuencias de 0.01 Hz hasta 200 KHz.	49

3.1. Mejoramiento de membranas opalinas mediante la modificación de precursores y concentración de partículas. Membrana fabricada a partir de coloide de PMMA al a) 80 %, b) 30 % y c) 20 % V/V.	52
3.2. Proceso de fabricación de nanoestructuras de ópalo inverso recubiertas con hidróxidos dobles laminares (LDH@Ni-IO) por electrodeposición. Micrografías SEM de cara superficial de cobre a) antes y b) después de electropulido. c) Recubrimiento de níquel sobre sustrato electropulido de baquelita y cobre. d) Membrana de PMMA auto-ensamblada posterior a tratamiento térmico. Micrografías SEM del colector de ópalo inverso e) antes y f) después de electrodeposición de LDH.	53
3.3. Micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido de un ópalo inverso a) sin el decorado y posterior al decorado por electrodeposición de NiCo-LDH a b) 6s, c) 12s, d) 18s, e) 24s y f) 180 s, respectivamente.	55
3.4. Curva de crecimiento de LDH respecto al tiempo de electrodeposición.	56
3.5. a) Curvas CV para muestras de colector de corriente (Ni-IO) a 100 mV s ⁻¹ y nanoestructura (Ni(OH) ₂ Co(OH) ₂ @Ni-IO) con 12 segundos de hidróxidos dobles laminares. b) Curvas CV de Ni(OH) ₂ Co(OH) ₂ @Ni-IO a 12 segundos a distintas velocidades de escaneo.	57
3.6. Curvas CV para muestras con distintos tiempos de electrodeposición de Ni(OH) ₂ Co(OH) ₂ @Ni-IO.	58
3.7. Representación de la difusión ($I(mA)$ vs $\nu^{1/2}(mV/s)$) para muestras con distintos tiempos de electrodeposición de Ni(OH) ₂ Co(OH) ₂ @Ni-IO en los procesos a) catódico y b) anódico.	59
3.8. Capacitancia específica para electrodos nanoestructurados de Ni(OH) ₂ Co(OH) ₂ @Ni-IO estimada de curvas CV a distintas velocidades de escaneo.	60
3.9. Curvas GCD a distintas densidades de corriente para muestras con tiempos de a) 6 y b) 24 segundos de electrodeposición de Ni(OH) ₂ Co(OH) ₂ @Ni-IO sobre su superficie.	61
3.10. a) Capacidad de retención de la capacitancia tras cinco mil ciclos de carga y descarga para nanoestructuras con distintos tiempos de LDH. b) Capacitancia específica para electrodos Ni(OH) ₂ Co(OH) ₂ @Ni-IO a distintas densidades de corriente.	62
3.11. Densidades iniciales y finales de a) energía y b) potencia para muestras con distintos tiempos de Ni(OH) ₂ Co(OH) ₂ @Ni-IO.	63
3.12. a) Eficiencia coulombica (η) para nanoredes de Ni(OH) ₂ Co(OH) ₂ @Ni-IO a distintos tiempos. b) Ciclo GCD inicial y final para nanoestructura con 12 segundos.	64

3.13. Curvas de espectroscopía de impedancia electroquímica para electrodos supercapacitivos con distintos tiempos de Ni(OH) ₂ Co(OH) ₂ @Ni-IO. En el acercamiento se muestran los valores para la resistencia en serie equivalentes de cada electrodo.	65
3.14. Micrográficas SEM de la vista transversal de a) plantilla porosa de nanopartículas de PMMA y b) espesor del colector de corriente posterior al proceso de electrodeposición por 600 segundos y remoción de nanopartículas.	67
3.15. Curvas de voltamperometría cíclica para muestras con distintos tiempos de electrodeposición del espesor en el colector de corriente (Ni-IO) con a) 120 segundos, b) 240 segundos y c) 420 segundos	68
3.16. Representación de la difusión ($I(mA)$ vs $\nu^{1/2}(mV/s)$) para muestras con distintos espesores del colector de corriente decorado con Ni(OH) ₂ Co(OH) ₂ en los procesos a) catódico y b) anódico.	69
3.17. Capacitancia específica para electrodos con distinto espesor de colector de corriente estimada de curvas CV a distintas velocidades de escaneo.	70
3.18. Curvas GCD para electrodos con distintos tiempos de electrodeposición de su colector de corriente a a) 120 y b) 240 segundos.	71
3.19. Curvas GCD para nanoestructuras con distinto espesor de colector con densidades de corriente de a) 4 y b) 10 A g ⁻¹	72
3.20. a) Capacidad de retención de la capacitancia tras cinco mil ciclos de carga y descarga para electrodos con distinto espesor de colector de corriente y b) capacitancia específica para electrodos Ni(OH) ₂ Co(OH) ₂ @Ni-IO a distintas densidades de corriente.	73
3.21. Densidad inicial y final de a) energía y b) potencia para muestras nanoestructuradas con distintos tiempos de crecimiento del espesor del colector de corriente (Ni-IO).	74
3.22. a) Eficiencia coulombica (η) y b) curvas de espectroscopía de impedancia electroquímica para electrodos de Ni(OH) ₂ Co(OH) ₂ @Ni-IO con distinto espesor del colector de corriente. En el acercamiento se muestran los valores para la resistencia en serie equivalentes de cada electrodo.	75
3.23. a) Curvas CV para electrodos puramente de Ni, Co y Ni-IO. b) Curvas CV para electrodos con aleaciones de hidróxidos dobles en capas de Ni _{1-x} Co _x	76
3.24. Representación de la difusión ($I(mA)$ vs $\nu^{1/2}(mV/s)$) para muestras con distinta composición molar de LDH en los procesos a) catódico y b) anódico.	77
3.25. Capacitancia específica para electrodos con distinta composición molar de LDH a diferentes velocidades de escaneo.	78

3.26. Curvas GCD a 10 A g^{-1} para distintas composiciones molares de LDH de a) metales puros de Ni y Co y b) aleaciones $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ 79

3.27. a) Capacidad de retención de la capacitancia tras cinco mil ciclos de carga y descarga para electrodos con distinta composición molar y b) capacitancia específica para electrodos $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-LDH@Ni-IO}$ a distintas densidades de corriente. 80

3.28. Densidades de a) energía y b) potencia iniciales y finales para electrodos con distintas concentraciones molares de LDH. 80

3.29. a) Eficiencia coulombica (η) y b) diagrama de Ragone de trabajos previos en comparación con los resultados obtenidos en la investigación actual. Los datos de los distintos estudios previos corresponden a sistemas de carbón activado (AC) [1], $\text{NiCo-LDH@Ni-NTNW//AC}$ [20], $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{-LDH//AC}$ [26] y $\text{MnO}_2\text{//AC}$ [22]. 81

3.30. Curvas de espectroscopía de impedancia electroquímica para electrodos con distinta composición molar de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-LDH@Ni-IO}$. En el acercamiento se muestran los valores para la resistencia en serie equivalentes de cada electrodo. 82

1 Antecedentes y marco teórico

1.1. Supercapacitores como dispositivos de almacenamiento

En la actualidad, debido a los distintos patrones de cambio climático, el agotamiento de los combustibles fósiles y la distribución desigual de los recursos energéticos, la raza humana se ha visto en la necesidad de buscar fuentes de energía alternativas y renovables que cumplan con las demandas energéticas del día a día. Para lograr esto, es necesario una transición en el paradigma del almacenamiento energético, profundizando y desarrollando sistemas de almacenamiento eficientes, económicos y seguros. Además, estos sistemas deben tener la capacidad de almacenar energía de fuentes renovables e intermitentes como el sol, el viento o las mareas. Una de las formas para lograr este objetivo es mediante sistemas de almacenamiento eléctrico y, dependiendo de donde provenga la energía, es posible clasificarlos como sistemas de almacenamiento mecánico, térmico, químico y electroquímico [27, 28].

1.1.1. Comparación entre baterías y supercapacitores

El almacenamiento energético, específicamente aquel realizado por sistemas electroquímicos, permiten utilizar de manera cotidiana dispositivos electrónicos como los teléfonos celulares, computadoras portátiles, sistemas de localización, dispositivos de cosecha y almacenamiento, suavizado y regulación de frecuencias. También proporcionan energía para el sector de transporte, siendo insustituibles en vehículos terrestres, aéreos y marítimos de gran escala. Por lo cual existe un incremento en la demanda de fuentes de poder de alto rendimiento para dispositivos autónomos en micro y macro-escala (dispositivos micro electrónicos y macro electroquímicos), razón por la que se ha propuesto la fabricación de una nueva generación de dispositivos electrónicos llamada *supercapacitores*. Estos dispositivos proporcionan una alta densidad de potencia para la carga y descarga en sistemas electrónicos aunado a una mayor estabilidad y durabilidad comparado a una batería convencional [29, 30, 31]. En la Figura 1.1 se puede apreciar la comparativa entre la densidad de potencia y la densidad energía

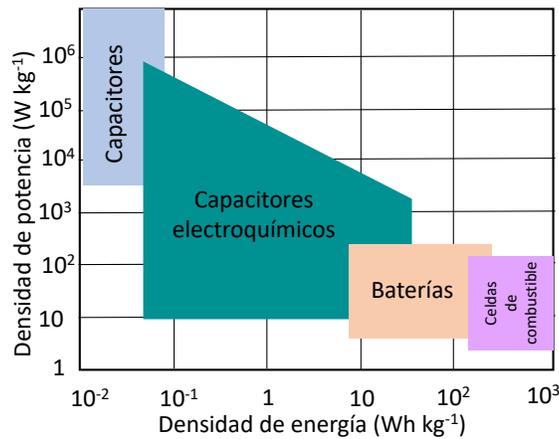


Figura 1.1: Esquema de Ragone para la comparación de la densidad de potencia contra la densidad de energía de dispositivos de almacenamiento electroquímicos actuales [22].

de los sistemas de almacenamiento electroquímico más importantes en la actualidad. Los supercapacitores son señalados como aquellos dispositivos con la mayor rapidez para la liberación de energía.

Históricamente la idea de almacenar carga eléctrica sobre una superficie surgió del fenómeno asociado al frotar el ámbar. A mediados del siglo XVIII, la investigación de este fenómeno físico dio origen al primer capacitor (Botella de Leyden) y posteriormente a la maquina de Wimshurst mediante el uso de la electricidad estática. Sin embargo, aunque la fenomenología experimental de la carga eléctrica de las superficies se entendía bien a mediados y finales del siglo XVIII, la importancia física de los procesos de carga y descarga en las placas de los capacitores no pudo ser completamente definida. Esto se logró aproximadamente 140 años después de manera indirecta por los trabajos de Michael Faraday y posteriormente se formalizó con el desarrollo de las investigaciones de J.J. Thomson y Millikan con las cuales se determinaron directamente las propiedades del electrón [2]. El entendimiento de la electricidad en su nivel molecular y el principio en la separación y almacenamiento de carga en las superficies fomentó el desarrollo de toda una tecnología en electrónica e ingeniería electroquímica, siendo utilizada para el almacenamiento de energía eléctrica por primera vez como un desarrollo original en la patente concedida a Becker en 1957 [32]. Esta patente describía la carga contenida en la doble capa interfacial en un material de carbono poroso y un electrolito acuoso. El principio involucrado fue la carga de capacitancia, que surge en todas las interfaces sólido/electrolito, como superficies metálicas, semiconductoras y coloidales, y también en el límite de fase entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles [32].

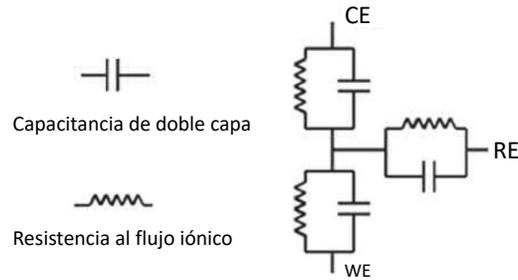


Figura 1.2: Circuito equivalente en una celda de tres electrodos [1].

1.1.2. Procesos faradáicos y no faradáicos

La diferencia fundamental entre los sistemas de operación de los capacitores y las baterías es mediante el almacenamiento de carga. Para los capacitores la carga se realiza mediante procesos no faradáicos donde la transferencia de electrones no toma lugar a través del electrodo y la interfase, en su lugar la carga eléctrica y la energía almacenada es de forma electrostática. Por otro lado, en los procesos de una batería, es esencial el proceso faradáico, en donde la transferencia de electrones toma lugar a través de la doble capa y con ello, se genera un cambio en los estados de oxidación y la química de los materiales electro-activos. Cabe mencionar que existe un caso intermedio en donde ocurre el proceso faradáico únicamente al aplicar una diferencia de potencial, y se logra el almacenamiento de carga en un solo electrodo, a este fenómeno se le conoce como pseudocapacitancia.

De manera general, en los procesos no faradáicos, el almacenamiento de carga es electrostático por cargas positivas y negativas que residen en dos interfaces separadas por un vacío o un material dieléctrico. En los procesos faradáicos, la carga se almacena mediante la transferencia de los electrones lo cual produce cambios en los estados de oxidación de los materiales electro-activos acorde a las leyes de Faraday relacionadas con el potencial del electrodo.

1.1.3. Celda electroquímica

Las celdas electroquímicas se pueden modelar como una red de elementos de circuitos eléctricos pasivos, y tales redes se denominan comúnmente circuitos equivalentes. El circuito equivalente de una celda simple de tres electrodos se muestra en la Figura 1.2. El generador de corriente responde a la reacción química en el electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés). El capacitor representa la capacitancia de doble capa, mientras que la resistencia en el contra-electrodo (CE, por sus siglas en inglés) representa la resistencia de la solución y el electrolito entre el contra-electrodo y la fuente de corriente.

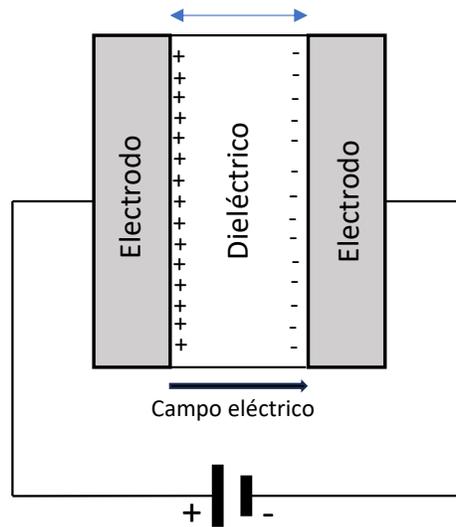


Figura 1.3: Diagrama esquemático del funcionamiento de un capacitor convencional.

1.2. Mecanismos de almacenamiento de carga

En capacitores, dos electrodos son separados por un dieléctrico o material aislante (ver Figura 1.3). Cuando el voltaje es aplicado al capacitor, las cargas opuestas se acumulan en la superficie de cada electrodo y al estar separadas por el aislante, un campo eléctrico es producido permitiendo al capacitor el almacenamiento de energía.

Con lo anterior se puede definir a la capacitancia (C) como la relación entre la carga almacenada (positiva, Q) y el voltaje aplicado (V), mostrado en la ecuación (1.1).

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.1)$$

Para un capacitor convencional, la capacitancia es directamente proporcional al área (A) de cada electrodo e inversamente proporcional a la distancia (D) que los separa, como muestra la ecuación (1.2)

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \cdot A}{D} \quad (1.2)$$

en donde ϵ_0 es la constante dieléctrica en vacío y ϵ_r es la constante dieléctrica del material aislante entre los electrodos.

Los atributos más importantes de un capacitor son su densidad de energía y su densidad de potencia. Estas cantidades se deben calcular como unidades de masa o por unidades de volumen. La energía (E) de un capacitor es directamente proporcional a su capacitancia como se muestra en la ecuación (1.3).

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1.3)$$

Por otra lado, para determinar la potencia de un capacitor se debe considerar a este como un circuito con una carga externa de resistencia como se muestra en la Figura 1.3, en donde los componentes internos tal como los electrodos, los colectores de corriente y dieléctrico contribuyen a la resistencia, representada por la cantidad de resistencia equivalente (R_{ESR}). Además, el voltaje es determinado durante el proceso de descarga, de manera que la potencia máxima (P) está dada por la ecuación (1.4).

$$P = \frac{1}{4}V^2 R_{ESR} \quad (1.4)$$

Los capacitores convencionales tienen densidades de potencia altas, pero densidades de energía bajas en comparación con las baterías electroquímicas y las celdas de combustible. Por lo tanto, una batería puede almacenar más energía total que un capacitor, pero no puede entregarla más rápido. Esto implica que su densidad de potencia es baja. Los capacitores, por otro lado, almacenan menos energía por unidad de masa o volumen, pero la energía eléctrica almacenada se puede descargar rápidamente para producir una potencia significativa, por lo que su densidad de potencia suele ser alta.

Los supercapacitores se rigen por los mismos principios básicos que los capacitores convencionales, pero incorporan electrodos con mayor área superficial y dieléctricos más delgados que disminuyen la distancia entre los electrodos. De esta manera con las ecuaciones mencionadas anteriormente (1.2 y 1.3) se puede observar que las cantidades A y D influyen directamente en el valor de la capacitancia y la energía. Al mantener la característica de baja resistencia de los capacitores convencionales, los supercapacitores son capaces de alcanzar densidades de potencia elevadas.

1.2.1. Doble capa eléctrica

La doble capa eléctrica es una estructura que aparece cuando objetos con carga son introducidos en un electrolito. En este proceso se genera una carga opuesta para equilibrar la superficie cargada y el electrolito, concentrándose principalmente en la superficie de los materiales en contacto. La descripción del fenómeno de la doble capa eléctrica se puede estudiar a través de algunos modelos como se verá a continuación.

El primero de ellos es el modelo de Helmholtz, en 1853 Hermann von Helmholtz fue el primero en descubrir que dos electrodos cargados e inmersos en una solución electrolítica atraían iones de carga contraria, mientras que existía una repulsión entre aquellos con cargas iguales. Dos capas de polaridades opuestas forman una interfase entre los electrodos y el electrolito. El modelo de Helmholtz demuestra que la doble capa eléctrica es un dieléctrico molecular que almacena carga electrostática y es la primer aproximación a la distribución espacial entre las interfaces en donde la carga

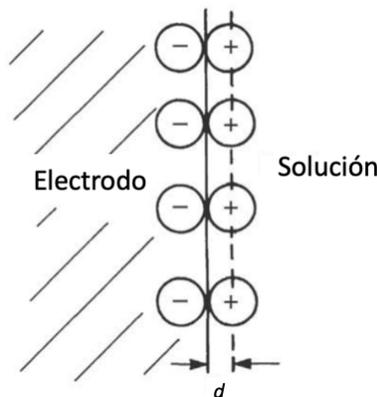


Figura 1.4: Modelo de Helmholtz para la doble capa electrónica [23].

del sólido es neutralizada por iones con carga opuesta a una distancia (d) entre la superficie del electrodo y el centro de los iones.

Este modelo predijo una capacitancia mediante la constante dieléctrica del electrolito y el espesor de la doble capa eléctrica, independiente de la densidad de carga (C_d) como se ve en la ecuación (1.5). En esta la capacitancia no varía con el potencial aplicado a los electrodos. Sin embargo, en este modelo no se consideran factores como la difusión o recombinación de iones en solución, la adsorción en las superficies ni la interacción entre momentos dipolares del electrolito y el electrodo [33, 34].

$$C_d = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}{d} \quad (1.5)$$

No fue hasta 1971 al estudiar dobles capas de óxidos de rutenio que los trabajos realizados por Sergio Trasatti y Giovanni Buzzanca demostraron que el comportamiento electroquímico de los electrodos a bajos voltajes con iones específicamente adsorbidos se comportaban como capacitores. La adsorción específica de los iones involucra una transferencia de carga parcial entre el ion y el electrodo. Este fue el primer paso para el entendimiento de la pseudocapacitancia. Posteriormente entre 1975 y 1980 Brian Conway realizó un trabajo extensivo sobre capacitores con óxido de rutenio dando origen al modelo Trasatti-Buzzanca-Conway. Este modelo describió la diferencia del comportamiento electroquímico para el almacenamiento de energía de una batería y un supercapacitor en 1991. En 1999 acuñó el término *Supercapacitor* para explicar el incremento de capacitancia por reacciones redox en la superficie y con la transferencia de carga faradámica entre los electrodos y los iones. Este tipo de supercapacitor almacena carga eléctrica parcial en la doble capa de Helmholtz así como en las reacciones faradámicas de transferencia de carga de los electrones y protones (pseudocapacitancia) entre electrodo y el electrolito. Por lo que el mecanismo de los pseudocapacitores son reacciones redox, intercalación y electrosorción. Finalmente Rudolph Marcus desarro-

lló los fundamentos físicos y matemáticos de la transferencia de carga electrónica en ausencia de enlaces químicos que conducen a la pseudocapacitancia. El modelo de Marcus indicó la tasa a la cual un electrón se puede mover de una especie química a otra. Esta idea apuntó a como las reacciones de transferencia de un electrón pueden cambiar dos especies químicas únicamente en su carga. En 1992 Marcus recibió el Premio Nobel de Química por sus descubrimientos en las reacciones redox sin la creación o rompimiento de enlaces químicos, sustituyendo las teorías de transición de Eyring en donde las reacciones derivaban a cambios estructurales.

Aunque los modelos discutidos anteriormente provén una descripción satisfactoria de la doble capa electrónica en superficies planas, éstas necesitan una mayor descripción de la distribución de carga real de electrodos nanoporosos empleados en algunos de los supercapacitores actuales. La singularidad de la electrosorción de los iones en los poros genera una descripción del proceso para el almacenamiento de carga muy complicado por lo que existe una falta de comprensión en este comportamiento. Cuando un supercapacitor es cargado, los electrones son forzados a ir del electrodo positivo al negativo a través de un circuito externo, como consecuencia los cationes inmersos en el electrolito se concentran en el electrodo negativo y los aniones en el electrodo positivo en donde se forma la doble capa electrónica para compensar el desbalance de la carga externa. Por otro lado, durante la descarga de los iones se mueven del electrodo negativo al positivo y iones de ambos signos se mezclan en los poros hasta que la celda se descarga por completo.

Cabe mencionar que los iones no se mueven de la misma manera en un material poroso a uno constituido como un sólido. La movilidad se comporta diferente dependiendo el tamaño de los poros y algunos de estos son tan pequeños que se vuelven inaccesibles para los iones por lo que no contribuyen en la capacitancia de doble capa [8]. Debido a esto no existe una relación lineal entre la capacitancia exhibida por un material y su área superficial específica [35, 36, 37, 38]. Algunos estudios siguieron que los poros menores a 0.5 nm y 1 nm no son accesibles para ser hidratados por los iones de electrolitos acuosos y electrolitos orgánicos, respectivamente [37, 39]. Industrialmente los valores de importancia son calculados con bases volumétricas con lo cual los poros que conservan espacio libre no son utilizados en la capacitancia y estos disminuyen la densidad de carga electrónica.

1.2.2. Pseudocapacitancia

La pseudocapacitancia es un mecanismo de almacenamiento de carga de faradéica basado en reacciones óxido-reducción superficiales o cercanas a la superficie, rápidas y altamente reversibles. Es importante destacar que la respuesta eléctrica de un material pseudocapacitivo es idealmente la misma que la de un capacitor de doble capa.

Es decir, el estado de carga cambia continuamente con el potencial, lo que lleva a una constante de proporcionalidad que puede considerarse como capacitancia. Algunos materiales pueden almacenar una carga significativa en una doble capa, como el carbono poroso funcionalizado, combinando así mecanismos de almacenamiento tanto capacitivos como pseudocapacitivos [40, 41].

La importancia del término y el fenómeno referido como *pseudocapacitancia* no ha sido bien entendido en los campos de capacitores electroquímicos y baterías. La capacitancia de doble capa surge de la dependencia de la densidad superficial de las cargas almacenadas electrostáticamente (procesos no faradáicos) en las interfaces de los electrodos del capacitor. En los electrodos del supercapacitor metálico o superficies de carbono, la carga acumulada es una combinación en exceso o déficit de electrones de la banda de conducción en la región cercana a la superficie de la interfaz, junto con densidades de carga compensatorias de cationes acumulados o aniones del electrolito en el lado de la solución de las capas dobles en las interfaces de los electrodos. Sin embargo, un dispositivo supercapacitivo de doble capa debe emplear dos capas dobles, una en cada interfaz de electrodo, trabajando una contra la otra en carga o descarga. La pseudocapacitancia surge en las superficies de los electrodos donde se aplica un mecanismo de almacenamiento de carga completamente diferente. Esta es de origen faradáico, involucrando el paso de carga a través de la doble capa, como en la carga o descarga de una batería, pero la capacitancia surge debido a la relación especial que puede originarse por razones termodinámicas entre el grado de aceptación de carga (ΔQ) y el cambio de potencial (ΔV), de modo que la derivada dQ/dV es equivalente a una capacitancia y esta puede formularse y medirse experimentalmente mediante técnicas de corriente directa (DC), alterna (AC) o transitorias. La capacitancia exhibida por tales sistemas se denomina pseudocapacitancia. Esta se origina de una manera distinta a la correspondiente a la capacitancia electrostática clásica presente por los capacitores de doble capa electrónica. La pseudocapacitancia del material puede ser intrínseca o extrínseca [42]. En el primer caso, los materiales exhiben un comportamiento pseudocapacitivo en una amplia gama de tamaños y morfologías de partículas. La pseudocapacitancia extrínseca solo aparece en condiciones específicas para materiales de tamaño nanométrico, mientras que el mismo material no muestra este comportamiento en bulto.

Cinéticamente los materiales pseudocapacitivos se pueden distinguir de los materiales de tipo batería a través de experimentos electroanalíticos. Su cinética es limitada por un proceso relacionado con la superficie en oposición a las reacciones controladas por difusión que gobiernan la respuesta electroquímica de los electrodos de la batería. Se pueden distinguir diferentes mecanismos de almacenamiento de carga en un electrodo pseudocapacitivo a bajo potencial como las reacciones redox de óxidos de metales de

Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Ciclos de vida mayores (miles o cientos de miles). • Altas potencias específicas e instalaciones de baja resistencia. • Altas corrientes de carga. • Cargas en segundos, no se requiere terminación de fin de carga. • La carga extrae solo lo que necesita y no está sujeta a sobrecarga. • Excelente rendimiento de carga y descarga a baja temperatura. • Seguro y permite extralimitaciones de ser necesario.
Limitaciones	<ul style="list-style-type: none"> • Energía específica baja; fracción de una batería normal. • El voltaje de descarga lineal evita el uso de todo el espectro de energía. • Alta auto-descarga, superior a la mayoría de las baterías. • El bajo voltaje de celda requiere conexiones en serie con equilibrio de voltaje. • Alto costo por vatio.

Tabla 1.1: Ventajas y limitaciones de supercapacitores.

transición, pseudocapacitancia de intercalación y dopaje electroquímico reversible en polímeros conductores [43]. Los materiales utilizados para construir tales electrodos son normalmente carbono, óxidos metálicos y polímeros conductores [44]. Los procesos faradáicos que ocurren junto con el almacenamiento de carga de doble capa electrónica aumentan la capacitancia específica de un electrodo. La capacitancia de un pseudocapacitor puede ser de 10 a 100 veces mayor que la de un supercapacitor de doble capa electrónica (EDLC, por sus siglas en inglés). Sin embargo, el rendimiento de potencia de un pseudocapacitor suele ser menor que el de los EDLC, debido a los procesos faradáicos más lentos involucrados [45]. En polímeros conductores los electrodos que exhiben pseudocapacitancia son más propensos a hincharse y encogerse en los ciclos de carga/descarga, lo que puede conducir a una estabilidad mecánica deficiente y un ciclo de vida más corto [46].

La Tabla 1.1 muestra las ventajas y limitaciones de un supercapacitor comparado con una batería.

1.3. Tipos de supercapacitores

El principio operacional de un supercapacitor se basa en el almacenamiento y distribución de los iones provenientes del electrolito hacia el área superficial de los electrodos. De manera que se pueden clasificar tipos distintos de funcionamiento y con ello diferenciar tres tipos de supercapacitores.

1.3.1. Supercapacitores de doble capa electroquímica

Los supercapacitores de doble capa electrónica (EDLC) son dispositivos basados en dos electrodos de carbono, un electrolito y un dieléctrico. Estos dispositivos pueden

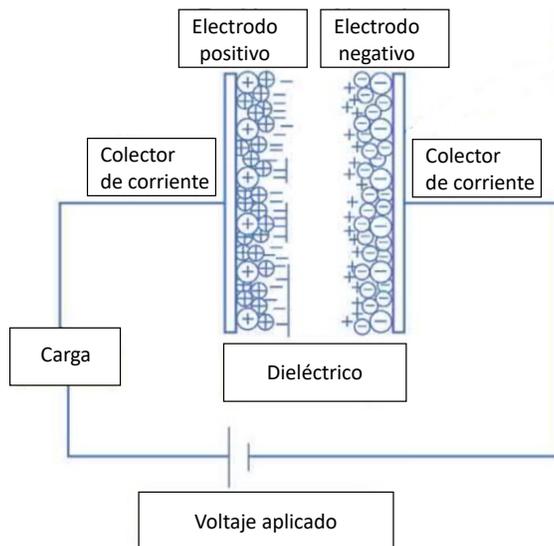


Figura 1.5: Representación esquemática de la formación de la doble capa electroquímica en los supercapacitores EDLC. Figura adaptada de [23].

almacenar carga de manera electrostática y mediante procesos no faradáicos, los cuales no involucran la transferencia de carga entre los electrodos y el electrolito [9]. Cuando se aplica el voltaje existe una acumulación de carga en las superficies de los electrodos, debido a la diferencia de potencial hay una atracción de cargas opuestas, lo que da como resultado que los iones en el electrolito se difundan sobre el dieléctrico y hacia los poros de los electrodos con carga opuesta. Para evitar la recombinación de iones en el electrodo, se forma una doble capa de carga (ver Figura 1.5). La doble capa, combinada con el aumento del área de superficie específica y la disminución de las distancias entre los electrodos, permite que los EDLC's alcancen una mayor densidad de energía [47].

1.3.2. Pseudocapacitores

Los pseudocapacitores almacenan carga a través del proceso faradáico, esto implica la transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito [48]. Cuando se aplica una diferencia de potencial a un pseudocapacitor, se produce una reducción y oxidación en el material del electrodo, lo que implica el paso de carga a través de la doble capa dando como resultado el paso de una corriente faradáica a través de la celda del supercapacitor (ver Figura 1.6). El proceso faradáico implicado en los pseudocapacitores les ayuda a alcanzar densidades de energía y capacitancia específicas mayores que los EDLC como en los óxidos metálicos y los polímeros conductores. Sin embargo, debido a la naturaleza faradáica y tratarse de reacciones óxido-reducción, al igual que en el caso de las baterías, sufren falta de estabilidad durante el ciclo y baja densidad de potencia [11, 12].

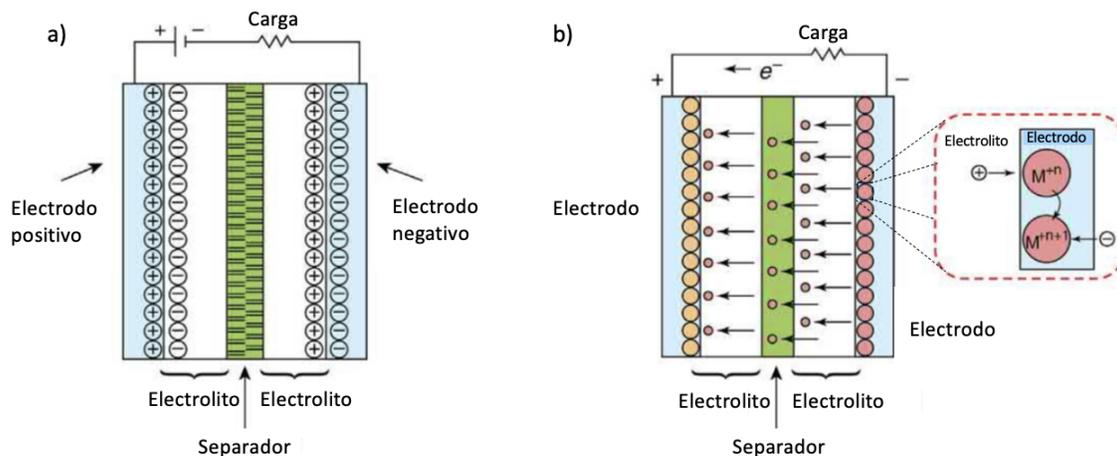


Figura 1.6: Comparativa de los principios de almacenamiento electroquímico entre a) supercapacitores EDLC y b) pseudocapacitores. Figura adaptada de [1].

1.3.3. Supercapacitores híbridos

Mientras que los EDLC ofrecen una buena estabilidad cíclica y un buen rendimiento energético, los pseudocapacitores tienen una mayor capacitancia específica. Una solución a las deficiencias de cada sistema es mediante la combinación de ambos tipos al integrar la fuente de energía de un electrodo similar a una batería, con una fuente de energía de un electrodo de un capacitor en la misma celda (Figura 1.7) [11, 49]. Con la combinación adecuada de electrodos, es posible aumentar el voltaje de la celda, lo que a su vez conduce a una mejora en las densidades de energía y potencia.

En el pasado se han probado varias combinaciones con electrodos positivos y negativos en electrolitos acuosos e inorgánicos. En general, el electrodo faradáico da como resultado un aumento de la densidad de energía donde es imperativo evitar convertir un buen supercapacitor en una batería [44]. Actualmente, las investigaciones se centran en tres tipos diferentes de supercapacitores híbridos, que se pueden distinguir por sus configuraciones de electrodos como se verá a continuación.

Supercapacitores híbridos compuestos

Los electrodos compuestos combinan materiales de carbono con óxidos metálicos o polímeros conductores en un solo electrodo. En este caso un solo electrodo poseerá mecanismos de almacenamiento de carga tanto físicos como químicos. Los materiales con base en carbono ofrecen una doble capa capacitiva de carga y un área superficial específica alta, lo que aumenta el contacto entre los materiales pseudocapacitivos y el electrolito [23]. A través de la reacción faradáica, el material aumenta la capacitancia en el electrodo compuesto. Actualmente, hay dos tipos diferentes de compuestos: binarios y ternarios. Los compuestos binarios involucran el uso de dos materiales de

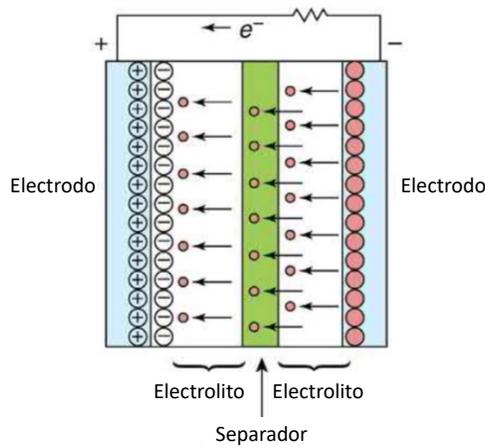


Figura 1.7: Principio de funcionamiento de un supercapacitor híbrido. Combinación de los principios de supercapacitores EDLC y pseudocapacitor. Figura adaptada de [1].

electrodos diferentes, mientras que en el caso del ternario, se usan tres materiales de electrodos diferentes para formar un solo electrodo.

Supercapacitores híbridos asimétricos

En estos sistemas se combinan procesos faradáicos y no faradáicos mediante acoplamiento de un electrodo EDLC con un electrodo pseudocapacitivo. En esta configuración el material de carbono se utiliza como electrodo negativo, mientras que el óxido metálico o el polímero conductor se utilizan como electrodo positivo [23]. Cabe mencionar que pueden existir combinaciones asimétricas de un mismo material de carbono en donde se tengan distintos tipos de microestructuras.

Supercapacitores híbridos tipo batería

El híbrido tipo batería combina dos electrodos diferentes, como en el caso de los híbridos asimétricos pero en estos casos se componen combinando un electrodo de supercapacitor con un electrodo de batería. Esta configuración se estableció para utilizar las propiedades de los supercapacitores y las baterías en una sola celda [23].

1.4. Materiales para supercapacitores

Hoy en día la densidad de energía de las celdas de supercapacitores comerciales se limita a 10 Wh kg^{-1} mientras que las baterías de plomo-ácido comunes alcanzan los $35\text{--}40 \text{ Wh kg}^{-1}$ y las baterías de iones de litio exhiben valores superiores a 100 Wh kg^{-1} . Por lo tanto es necesario la búsqueda de materiales más adecuados para aumentar el rendimiento de esta nueva generación de dispositivos. El requisito de materiales

para electrodos varía según los mecanismos subyacentes en las diferentes aplicaciones del supercapacitor. Los materiales destinados a los EDLC han sido principalmente basados en carbono con una gran área superficial, mientras que la investigación de pseudocapacitores ha estado dominada en gran medida por óxidos de rutenio y manganeso [50]. Para los supercapacitores en la actualidad la mayoría de los electrodos se fabrican a partir de materiales a escala nanométrica que tienen un área superficial y una porosidad alta.

Dado que se espera que los supercapacitores llenen la brecha entre los capacitores convencionales y las baterías en términos de energía, desempeño de potencia y que sean comercialmente viables para aplicaciones a gran escala, es esencial que muestren mayores densidades de energía con una reducción simultánea en el costo. Para lograr mayores densidades de energía existen dos rutas; aumentar la capacitancia del electrodo o ampliar la ventana de operación del electrolito. El primero se logra mediante el uso de materiales de electrodo de alta capacitancia y el segundo mediante el uso de electrolitos no acuosos con una ventana más amplia de estabilidad electroquímica. Esto estimuló la investigación de una gran cantidad de materiales para electrodos alternativos. Entre estos se incluyen los nanocompuestos para el aumento de capacitancia utilizando en gran medida las características de transporte iónico y electrónico más rápido de los sistemas a nanoescala. Como se indicó anteriormente, los problemas no resueltos de los supercapacitores hasta la fecha incluyen baja densidad de energía, costo de producción, bajo voltaje por celda y alta auto-descarga. Uno de los enfoques directos para superar el problema de la baja densidad de energía es desarrollar nuevos materiales para electrodos porque el rendimiento electroquímico de un material de electrodo depende directamente de factores como el área superficial, la conductividad eléctrica, las características de humectación del electrodo y la permeabilidad de las soluciones electrolíticas [51]. Por lo tanto el material del electrodo es un componente clave que determina el rendimiento de la celda de un supercapacitor.

Los avances en la ciencia de los materiales ha descubierto una serie de opciones que ofrecen grandes ventajas para las nanoestructuras de supercapacitores incluyendo aquellos basados en capacitancia electrostática de doble capa, pseudocapacitancia electroquímica y los sistemas híbridos. La capacitancia de estos dispositivos depende principalmente del área superficial específica de los materiales del electrodo. Sin embargo, la capacitancia medida de varios materiales no aumenta linealmente al aumentar el área de superficie específica, ya que no toda el área de superficie específica es accesible electroquímicamente cuando el material está en contacto con un electrolito. Por lo tanto, para aquellas áreas de superficie accesibles el tamaño de poro del electrodo juega un papel importante en el área superficial en donde este tamaño produce la máxima capacitancia de doble capa y esta más cerca del tamaño de

los iones del electrolito. Los poros más grandes provocan una caída significativa de la capacitancia. Aumentar el tamaño del poro también puede aumentar la distancia promedio entre la pared del poro y el centro de un ion y, por lo tanto, hacer que la capacitancia caiga en los materiales con poros más grandes [52].

Para este trabajo los materiales utilizados más representativos son aquellos que se componen de carbono y algunos metales de transición como se verá a continuación.

1.4.1. Electrodo de carbón, óxidos e hidróxidos

El carbono se considera el material más prometedor para la fabricación de electrodos a nivel industrial. En la fabricación de supercapacitores, las distintas formas del carbono son empleadas debido a su gran superficie, bajo costo, disponibilidad y tecnologías de producción de electrodos bien establecidas. El mecanismo de almacenamiento utilizado por los materiales de carbono proviene de la formación de doble capa electroquímica en la interfaz entre el electrodo y el electrolito. Los factores clave que influyen en su rendimiento electroquímico son el área de superficie específica, la distribución del tamaño de los poros así como la forma y estructura, la conductividad eléctrica y la funcionalidad de la superficie [53]. Entre estos, el área de superficie específica y la distribución del tamaño de poro son los dos factores más importantes que afectan el rendimiento de los materiales de carbono, ya que la capacitancia depende principalmente del área de superficie accesible a los iones electrolíticos. En el caso de los materiales de carbono, un área de superficie específica alta eleva la capacidad de acumulación de carga en la interfaz del electrodo y el electrolito. Además, la funcionalización de la superficie juega un papel importante en la mejora de la capacitancia específica. Los ejemplos de materiales de carbono, que se utilizan para la fabricación de electrodos, incluyen carbón activado, aerogeles de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, entre otros [13].

Los desarrollos recientes en los campos de la nanociencia y la nanotecnología han abierto un nuevo panorama para los materiales de carbono mediante la producción de nuevos nanomateriales con múltiples dimensiones. Empezando con el fullereno adimensional (0D), los nanotubos de carbono (CNT) unidimensionales (1D) [54], y las hojas de grafeno bidimensionales (2D) [55, 56]. Estos materiales han sido ampliamente estudiados como electrodos de supercapacitores de doble capa electroquímica, pseudocapacitores y sistemas híbridos debido a su excelente conductividad eléctrica, alta área de superficie específica, actividad electroquímica y la facilidad con la que pueden funcionalizarse en estructuras multidimensionales y multifuncionales con excelentes propiedades eléctricas y mecánicas. Además, se ha demostrado que la capacitancia específica para nanomateriales de carbono puro en EDLC está en el rango de 10 a 300 F g⁻¹. Para los nanomateriales compuestos de carbono, la capacitancia

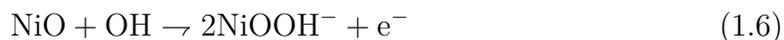
cia específica se puede aumentar en un orden de magnitud generalmente 100–1000 F g^{-1} mediante la composición de nanomateriales de carbono con otros materiales que tienen pseudocapacitancia (polímeros conductores, óxidos metálicos o hidróxidos) así como su densidad de energía aunque su estabilidad cíclica pueden disminuir drásticamente [56].

Por otro lado, los óxidos de metales de transición tienen una alta capacitancia y alta conductividad específica. Estos materiales se consideran adecuados para la fabricación de electrodos en supercapacitores de alta potencia y energía. Especialmente, los óxidos de metales de transición han sido ampliamente explorados para aplicaciones de supercapacitores debido a sus múltiples estados de oxidación. Inherentemente, el comportamiento electroquímico de los óxidos es de naturaleza pseudocapacitiva debido a reacciones químicas superficiales altamente reversibles y a una intercalación extremadamente rápida. Los óxidos metálicos pueden proporcionar una mayor densidad de energía para los supercapacitores que los materiales de carbono convencionales y una mejor estabilidad electroquímica que los materiales poliméricos debido a que no solo almacenan energía como los materiales de carbono electrostático, sino que también exhiben reacciones electroquímicas faradáicas entre los materiales de los electrodos y los iones dentro de las ventanas de potencial adecuadas.

Para que suceda lo antes mencionado, los materiales con base en metales de transición deben cumplir los siguientes requisitos:

1. El óxido correspondiente debe ser un material electrónico semiconductor.
2. El metal debe existir en dos o más estados de oxidación que además coexistan en un rango continuo sin cambios de fase que impliquen modificaciones irreversibles a la estructura tridimensional. Por ejemplo el $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{3+}$.
3. En el caso de emplear electrolitos acuosos los protones pueden intercalarse libremente en las reacciones de óxido-reducción, lo que permite una fácil interconversión de $\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{OH}^-$.

Actualmente los materiales que han sido investigados incluyen óxidos de rutenio, manganeso, cobalto, níquel, vanadio y hierro. El óxido de níquel (NiO) es considerado un material alternativo en la fabricación de electrodos para supercapacitores con comportamiento faradáico y con electrolitos alcalinos debido a la sencillez de su síntesis, alta capacitancia específica (teóricamente de 3750 F g^{-1} [57]), amigable con el medio ambiente y de bajo costo [58]. La reacción involucrada en el óxido de níquel al utilizar un electrolito de hidróxido de potasio (KOH) se puede apreciar en la ecuación (1.6)



Cabe mencionar que las distintas formas de obtención del NiO modifican el valor de

su capacitancia. Por ejemplo para el NiO con estructura cúbica, sintetizado a través de un proceso químico, se tiene una capacitancia específica máxima de 167 F g^{-1} [59], mientras que el NiO poroso obtenido por un método sol-gel exhibió una capacitancia específica de $200\text{--}250 \text{ F g}^{-1}$, y luego de ser recocido a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ su capacitancia específica alcanzó 695 F g^{-1} [60]. Por lo tanto los desafíos utilizando este tipo de materiales se concentran en disminuir la alta resistividad electrónica y aumentar el pobre ciclo de vida. Para esto nanocompositos de óxidos de níquel con materiales de carbono en forma de nanotubos se han empleado para aumentar la conductividad y el área superficial específica. Esto eleva la cantidad de sitios activos para las reacciones redox resultando en una capacitancia de hasta 1000 F g^{-1} [61]. Esta conductividad también puede incrementarse al introducir iones de cobalto en la matriz de NiO como en las estructuras tipo coliflor de óxido de NiCo las cuales exhiben baja resistencia y una capacitancia específica de hasta 330 F g^{-1} con una buena estabilidad cíclica [5, 57]. Los materiales nanoestructurados con óxidos de níquel incluyen nanocolumnas, nanoláminas, nanoanillos, nanoflores porosas jerárquicas, nano y microesferas, arreglos de nanoparedes porosas y nanoesferas huecas [14, 15, 62, 63].

De igual manera que el óxido de níquel (NiO), el óxido cobalto (II, III) ($\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$) es un material de interés en el área de supercapacitores debido a su alta capacitancia teórica, buena estabilidad química y bajo costo. Sin embargo en supercapacitores reales se ha observado que la capacitancia esta muy por debajo de los valores esperados. Por lo cual la investigación se ha centrado en el estudio de la cobaltita de níquel (NiCo_2O_4). Trabajos realizados obtuvieron capacitancia específica de hasta 1400 F g^{-1} con un potencial de barrido de 25 mV s^{-1} en solución de NaOH 1 molar [64]. Este material posee una gran actividad electroquímica y conductividad eléctrica dos ordenes de magnitud mayor que el óxido de cobalto (II, III) con lo que se han realizado estructuras en 1D de nanoalambres con capacitancia de 400 F g^{-1} y pérdidas menores al 10% después de 5000 ciclos [65]. También se han sintetizado estructuras mesoporosas mediante procesos solvotermiales con los cuales la capacitancia obtenida es de 524 y 419 F g^{-1} para densidades de corriente de 0.5 y 10 A g^{-1} respectivamente, con pérdidas menores al 9% posterior a 2500 ciclos [66]. De esta manera, no solo se mejora en gran medida la conductividad de los electrodos, sino también las áreas superficiales específicas. Estos electrodos compuestos pueden convertirse en materiales ideales para mejorar la eficiencia de los pseudocapacitores en donde se cultivan nanoestructuras con formas variadas como agujas mesoporosas de NiCo_2O_4 en redes 3-D de espumas de grafeno-níquel y se utilizan para construir supercapacitores. La capacitancia específica en este sistema es de 1588 F g^{-1} a 1 A g^{-1} y la densidad de energía y la densidad de potencia fueron de 33 Wh Kg^{-1} y 5 KW kg^{-1} , respectivamente [67].

Algunos de los materiales más prometedores son los hidróxidos de níquel $\text{Ni}(\text{OH})_2$

y los compositos de hidróxidos con cobalto $\text{Co}(\text{OH})_2\text{Ni}(\text{OH})_2$ los cuales muestran una capacitancia específica superior a los óxidos puramente de níquel [15]. Algunos trabajos muestran que este tipo de materiales pueden tener capacitancia hasta de 1000 F g^{-1} [68], 1710 F g^{-1} [69] para compositos de $\text{Co}(\text{OH})_2\text{Ni}(\text{OH})_2$ con zeolitas y hasta 1809 F g^{-1} para estructuras de dobles laminares de hidróxidos [70]. Por lo tanto, en términos de capacitancia específica, tanto $\text{Ni}(\text{OH})_2$ como $\text{Co}(\text{OH})_2\text{Ni}(\text{OH})_2$ son materiales de interés para sistemas de supercapacitores aunque la ventana potencial de estos materiales sea estrecha. Debido al bajo costo de las materias primas y la alta capacitancia específica, los compuestos de Co/Ni son prometedores para las aplicaciones siempre que se pueda controlar la composición de los óxidos binarios con precisión.

Finalmente, materiales compuestos de hidróxidos dobles laminares nanoestructurados con metales de transición son los más prometedores para este tipo de dispositivos de almacenamiento electroquímico. Uno de los materiales utilizados en los últimos años son los hidróxidos dobles laminares (LDH, por sus siglas en inglés), entre estos los hidróxidos dobles laminares de níquel y cobalto (NiCo-LDH's) llaman la atención como electrodos en supercapacitores tipo batería [20]. Este material cuenta con una estructuración en capas con alta actividad redox y excelente intercambio aniónico útil para el mejoramiento del almacenamiento de carga. Sin embargo, el aglomeramiento de estas capas es un problema que no ha sido completamente resuelto [71, 72]. Por lo que los distintos grupos de investigación han propuesto arquitecturas racionales en donde se logre tener un mejor ordenamiento del material activo. Utilizando estructuras nanométricas en una dimensión (1-D) interconectadas en estructuras tridimensionales de nanoalambres, nanotubos o nanorodillos que ofrecen un camino de conducción continua y sin perturbaciones para la transferencia electrónica. En forma de redes interconectadas las estructuras 1-D tienden a incrementar su robustez como capas de soporte, aumentar su conductividad eléctrica y ofrecen una plataforma de anclaje para los LDH [73]. Algunos trabajos basados en NiCo-LDH han sido reportados en distintas formas, entre estas los nanoalambres, nanocapas y microflores son de las estructuras más populares [16, 17]. Estas además, han demostrado un alto rendimiento electroquímico debido al colector de corriente. Sin embargo, los materiales que han sido anclados en estas estructuras usualmente son materiales convencionales como espumas y materiales impresos en 3-D, los cuales tienen un gran espesor. De manera que, materiales nanoestructurados como los nanoalambres y nanotubos acomodados en diversas orientaciones han tomado gran parte del crédito en la investigación científica. Trabajos recientes en donde se simulan formas de la naturaleza como las estructuras heterogéneas tipo *cactus* fabricadas a partir de nanoalambres y nanotubos de Ni, siendo los LDH de NiCo los adornos (o *espinas*) anclados a estos han abierto paso a la investigación de geometrías más novedosas [20].

Electrolito ideal	<ul style="list-style-type: none"> • Amplia ventana potencial. • Alta conductividad iónica. • Alta estabilidad química y electroquímica. • Alta inercia química y electroquímica entre los componentes (electrodos, colectores de corriente, etc). • Amplio rango de temperatura de funcionamiento. • Buena combinación con los materiales de los electrodos. • Baja volatilidad e inflamabilidad. • Amigable con el medio ambiente. • Bajo costo.
-------------------	---

Tabla 1.2: Características de un electrolito ideal en un supercapacitor.

1.4.2. Tipos de electrolitos

Al igual que los electrodos, los electrolitos pueden estar constituidos de diversos materiales, cada uno de ellos con propiedades específicas y comportamientos singulares. Estos pueden ser electrolitos acuosos, no acuosos, orgánicos, líquidos iónicos o mezclas entre estos. Cada uno de ellos se desarrolla con el objetivo de aumentar la capacitancia y la ventana de potencial con lo que se genera un incremento en la densidad de energía almacenada como marca la ecuación (1.3). Cabe mencionar que un incremento en la ventana de potencial es más sencillo de lograr mediante la modificación de un electrolito que la reestructuración de un material del electrodo para el aumento de su capacitancia.

Para electrolitos acuosos la ventana de potencial esta entre 1.0 y 1.3 V, lo cual representa un problema debido a la generación de reacciones de evolución de hidrógeno a 1.23 V en condiciones estándar (1 atm y 25 °C) en donde este tipo de electrolitos empiezan a descomponerse poco a poco generando H₂ y O₂ gaseosos. Por otro lado, los electrolitos orgánicos y los líquidos iónicos presentan ventanas de potencial superiores, entre 2.5 - 2.7 y 3.5 - 4.0 V, respectivamente. De igual manera, la concentración del soluto y el solvente determinan un rol fundamental en la estabilidad, resistencia interna, temperatura de operación, ciclo de vida y toxicidad de electrolito en aplicaciones practicas. Las características deseadas de un electrolito se pueden observar en la Tabla 1.2.

Entre los electrolitos acuosos se pueden encontrar aquellos con un pH ácido, como el ácido sulfúrico (H₂SO₄) mientras que para electrolitos acuosos alcalinos los más comunes son los hidróxidos de potasio (KOH), litio (LiOH) y sodio (NaOH). Así mismo, existen electrolitos para supercapacitores dependientes de metales de transición como óxidos de níquel, cobalto, manganeso, níquel-cobalto y algunos de sus hidróxidos Ni(OH)₂ y Co(OH)₂. En la Figura 1.8 se pueden encontrar algunos de los electrolitos acuosos, no acuosos y orgánicos más utilizados en dispositivos de supercapacitores.

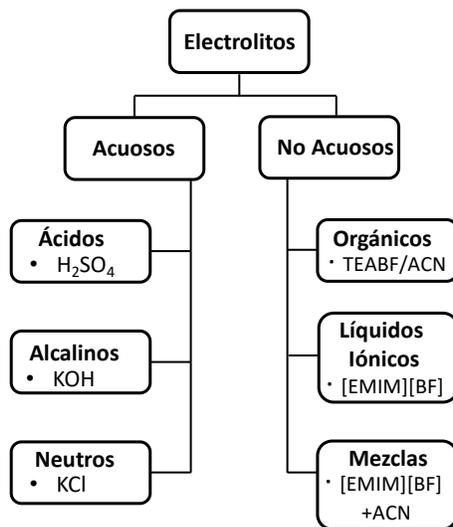


Figura 1.8: Esquema de los distintos tipos de electrolitos utilizados en supercapacitores [1].

1.5. Técnicas de electrodeposición química

1.5.1. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una de las técnicas más simples para llevar a cabo experimentos electroquímicos. Este proceso se realiza al emplear una diferencial de potencial en una celda electroquímica para generar una respuesta de las corrientes faradáicas. Por lo tanto, es la base de todas las técnicas electroquímicas en las cuales se controla el potencial en función de la corriente eléctrica dentro de un intervalo de tiempo [74].

Una de las técnicas para la fabricación de materiales nanoestructurados que utiliza este principio es la electrodeposición. Esta es una técnica simple y económica para la fabricación de materiales nanoestructurados la cual consiste en la reducción de cationes metálicos en solución acuosa sobre una superficie conductora. La reducción de los cationes tiene lugar mediante la aplicación de una corriente eléctrica entre un ánodo y un cátodo inmersos en un electrolito. En la Figura 1.9 se puede observar el comportamiento de un metal que ha sido sumergido en una solución electrolítica, en donde las cargas del electrolito establecen una interfase con el metal. Este fenómeno es aprovechado para realizar el proceso de electrodeposición en donde se experimenta un intercambio de iones metálicos cargados positivamente (M^{z+}) en solución, con una fase metálica de iones (M). El proceso de intercambio puede ocurrir a distintas velocidades, por lo que se asume que las condiciones son tales que más iones M^{z+} abandonan la fase metálica y migran hacia el electrolito a mayor velocidad. Este fenómeno genera una carga negativa ($-Q_M$) en la fase metálica debido al exceso de electrones y como resultado esta carga negativa atrae a los iones positivos de la solución generando una carga opuesta de igual magnitud (Q_S) en la interfase solución-

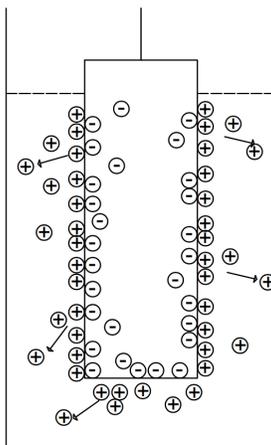


Figura 1.9: Establecimiento espontáneo de cargas en interfase de un metal inmerso en una solución electrolítica.

metal. Esta carga Q_S frena la tasa en que los iones de la fase metálica migran hacia el electrolito y acelera la manera en la que los iones M^{z+} contenidos en la solución entran a la estructura cristalina del metal. Una vez pasado cierto tiempo se produce un equilibrio dinámico entre los iones del metal y la solución, entendiéndose como:



en donde z es el número de electrones involucrados en la reacción. En este caso, la ecuación (1.7) vista de izquierda a derecha es llamada reducción ya que consume electrones, mientras que vista de manera inversa, la reacción libera electrones considerándose entonces como una oxidación. En el equilibrio dinámico, el número de iones M^{z+} que entran a la estructura cristalina es igual al número de iones que salen hacia la solución. De esta manera en la interfase la carga es neutral ($Q_S = -Q_M$), lo que genera una diferencia de potencial ($\Delta\phi$) entre el potencial del metal (ϕ_M) y el potencial de la solución (ϕ_S). Esta diferencia de potencial tiene un valor fijo para cada metal (a temperatura y pH controlado) [75]. Por lo tanto, bajo condiciones de equilibrio no ocurrirá reacción alguna a menos que el sistema sea sometido a un potencial eléctrico negativo, en donde los electrones comenzarán a fluir desde el metal hacia la solución, lo que atraerá a los iones positivos a esta estructura y ocurrirá la electrodeposición. En caso contrario, si el sistema se conecta a un potencial eléctrico positivo, se generará una carga positiva en el metal y se dará una repulsión de los iones positivos de la solución con el metal. Es posible conocer la cantidad de material depositado utilizando las leyes para la electrólisis, descritas por Michael Faraday. La primera ley menciona la relación directamente proporcional entre la masa depositada sobre un electrodo y la cantidad de corriente eléctrica que pasa a través del electrolito, mientras que la segunda ley establece la equivalencia que hay entre el peso molecular

de las sustancias liberadas y la cantidad de corriente eléctrica aplicada [76]. Esto se expresa de forma matemática conforme la ecuación (1.8)

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right) \left(\frac{M}{z}\right) \quad (1.8)$$

en donde m representa la cantidad de masa que se adhiere a la superficie del electrodo, Q es la cantidad de carga total que pasa a través de la solución electrolítica, M la masa molar de la sustancia depositada y F la constante de Faraday, la cual representa la cantidad de carga eléctrica llevada por un mol ($F= 96.485$ C/mol). En el caso en que la corriente aplicada sea una constante, la carga total se puede representar como $Q = I \cdot t$, de manera que la ecuación (1.8) se convierte en la ecuación (1.9)

$$m = \left(\frac{I \cdot t}{F}\right) \left(\frac{M}{z}\right) \quad (1.9)$$

en donde I es la corriente eléctrica y t el tiempo total en que se aplico la corriente. Por otra lado, si la corriente en el proceso de electrodeposición no es constante, se puede determinar la carga integrando al área bajo la curva.

$$Q = \int I dt \quad (1.10)$$

En esta técnica membranas nanoporosas de policarbonato, poliéster, poliamida y óxido de aluminio anodizado han sido utilizadas como medio contenedor en la fabricación de materiales por electrodeposición [77, 78, 79]. Los distintos tipos de membranas son capaces de generar diversos arreglos geométricos. Por ejemplo los nanoalambres y nanotubos debido al diseño interno de los poros [80]. Asimismo, membranas de PS y PMMA han sido utilizadas para la fabricación de nanoredes tridimensionales interconectadas en estructuradas de ópalo inverso [38, 81, 82].

1.6. Técnicas de caracterización electroquímica

Para caracterizar un sistema electroquímico se emplea una celda con una configuración de tres electrodos como se muestra en la Figura 1.10. El sistema de tres electrodos consta de un electrodo de trabajo, un contra-electrodo y un electrodo de referencia (RE). El papel del electrodo de referencia es monitorear la medición y controlar el potencial del electrodo de trabajo, sin influir en el paso de corriente. El electrodo de referencia debe tener un potencial electroquímico constante y baja densidad de corriente. Además, dado que el electrodo de referencia deja pasar una corriente insignificante, la caída de resistencia interna (IR) entre el electrodo de referencia y el de trabajo suele ser muy pequeña. Por lo tanto, con el sistema de tres electrodos, el

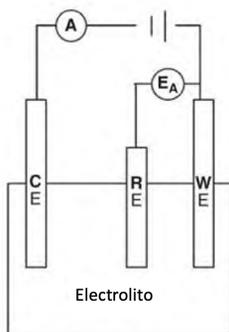


Figura 1.10: Esquema simple para configuración de celda electroquímica de tres electrodos.

potencial de referencia es mucho más estable y ofrece una compensación por la caída de IR en la solución. Esto se traduce en un control superior sobre el potencial del electrodo de trabajo. Los electrodos de referencia de laboratorio más utilizados son los electrodos de calomelanos saturados (SCE) y los electrodos de plata con cloruro de plata ($Ag/AgCl$). En la configuración de tres electrodos, la única función del contra-electrodo es pasar toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo. El contra-electrodo a menudo cambiará a potenciales extremos para realizar esta tarea.

1.6.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente utilizada para el análisis de sistemas electroquímicos potenciodinámicos. Por su versatilidad, es una de las herramientas más explotadas en el análisis electroquímico. Diseñado principalmente para mediciones en celdas de prueba a escala de laboratorio. Esta técnica es precisa y permite determinar el análisis cinético de una amplia gama de velocidades de escaneo dentro de una ventana de potencial. Empleada para obtener información cuantitativa así como cualitativa de la superficie de los electrodos supercapacitivos en conjunto con reacciones electroquímicas que ocurren en los procesos electroquímicos como la reversibilidad, los mecanismos de reacción, los procesos electrocatalíticos y los efectos estructurales de los electrodos.

La caracterización CV usualmente se realiza en una celda electroquímica con una configuración de tres electrodos. Estos son el electrodo de trabajo, el contra-electrodo y el electrodo de referencia. Durante las mediciones, el potencial del electrodo de trabajo es medido contra el electrodo de referencia en un escaneo entre los límites establecidos de un intervalo. La tasa de cambio del potencial se llama velocidad de escaneo (ν) usualmente representada en $[mV s^{-1}]$. La carga total acumulada en la superficie del electrodo se puede calcular integrando la corriente eléctrica con respecto al tiempo. Durante los barridos catódicos y anódicos, la corriente es registrada ins-

tantáneamente y así se pueden caracterizar las reacciones electroquímicas asociadas [83]. Los datos se representan gráficamente como la cantidad de corriente [A o mA] contra el potencial (V).

De manera general, esta técnica consiste en aplicar una rampa de tensión lineal a un electrodo o dispositivo entre los límites de la ventana de potencial y medir la corriente resultante. El voltaje aplicado se representa de la siguiente manera en la ecuación (1.11).

$$\begin{aligned} E &= E_i + \nu t \quad \text{para } 0 \leq t \leq \lambda \\ E &= E_i + 2\nu\lambda - \nu t \quad \text{para } \lambda \leq t \leq 2\lambda \end{aligned} \quad (1.11)$$

en donde E_i es el potencial inicial y λ es el tiempo al máximo potencial indicando que el proceso completo de barrido es 2λ . Estos valores son ajustados independientemente en las mediciones para cada sistema. A menor potencial de escaneo más tiempo se requiere para completar el ciclo CV. En caso de que el potencial de escaneo sea muy rápido las reacciones electroquímicas en el electrodo puede que no sean capaces de seguir el flujo de corriente lo cual se refleja en el análisis.

La capacitancia generalmente se mide a diferentes velocidades de escaneo y se usa para caracterizar el rendimiento del dispositivo de almacenamiento de energía. A velocidades de escaneo más bajas, los valores de capacitancia son más altos en comparación con velocidades de escaneo más altas y se acercan más a la forma ideal. Al cargar el supercapacitor desde el potencial cero, la corriente inicialmente aumenta y luego disminuye al aumentar aún más el potencial eléctrico. Por lo tanto, generalmente se observa una *joroba* en las curvas CV. En el caso de los supercapacitores, la curva CV ideal tiene una resistencia despreciable mostrando una forma rectangular perfecta, como se puede ver en la Figura 1.11 (sombreado verde) y también exhibe un comportamiento dependiente de la velocidad de exploración [84]. Un supercapacitor ideal no pierde potencia ni energía durante la carga o la descarga, por lo que la ecuación (1.11) también se puede usar para describir el proceso de carga. Sin embargo en la realidad, el supercapacitor ideal no existe, ya que estos tienen limitaciones e imperfecciones dando lugar a las desviaciones de la forma rectangular como se observa en la Figura 1.11 (punteado rojo) y se representan como una combinación en serie de resistencia interna y capacitancia general.

Durante el escaneo del potencial se mide la corriente eléctrica que pasa a través del electrodo de trabajo y el contra-electrodo. Esta corriente se gráfica en función del potencial dando origen al análisis CV. En estos procesos se puede observar de manera simultánea la contribución de la corriente de la doble capa electroquímica así como la

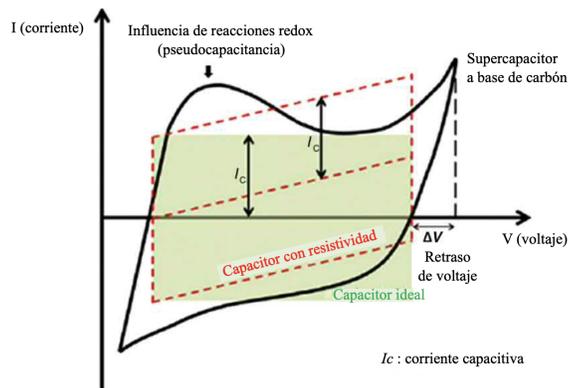


Figura 1.11: Diagrama de voltamperometría cíclica mostrando las diferencias fundamentales entre la capacitancia estática (rectangular punteada) y la pseudocapacitancia (curva negra). Figura adaptada de [2].

corriente de las reacciones de óxido-reducción provenientes de la pseudocapacitancia. Utilizando una celda de tres electrodos para un supercapacitor con contribuciones únicamente de doble capa electrónica, la caracterización CV es la técnica más confiable para determinar su capacitancia.

La capacitancia generalmente es calculada a partir del análisis del proceso de descarga del supercapacitor (o electrodo) del ciclo CV. Cabe mencionar que los dispositivos reales no son ideales, por lo tanto la pendiente de la curva que representa la capacitancia no es lineal. En tal caso, la capacitancia depende del voltaje de manera que la precisión de la regresión lineal no es precisa como se esperaba y se debe considerar la ecuación (1.12) para determinar la capacitancia, en donde E_1 y E_2 son la ventana de operación, C_{sp} la capacitancia específica, i la corriente y E el voltaje aplicado.

$$C_{sp} = \frac{1}{m|E_2 - E_1|} \int_{t(E_1)=0}^{t(E_2)} i(E) dt \quad (1.12)$$

Es importante mencionar que existe una dependencia de la capacitancia específica y la velocidad de escaneo con la cual se realiza la caracterización CV. Conforme la velocidad de escaneo sea más rápida, la capacitancia específica disminuye debido a la limitación de la transferencia iónica de la superficie en donde los poros de la capa del electrodo supercapacitivo se vuelven inaccesibles. Además la velocidad de escaneo está directamente relacionado con la carga y descarga de un supercapacitor.

De acuerdo al análisis de las curvas CV es posible determinar el comportamiento cinético de las reacciones electroquímicas involucradas. Para esto se utiliza la ecuación de Cottrell (1.13), en donde I es el valor de corriente máxima de las curvas CV en los procesos catódicos y anódicos, z el número de electrones transferidos, A la superficie del electrodo, K una constante de la concentración del material en bulto, D el coeficiente de difusión y t el tiempo. Con esta ecuación se indican las limitaciones

de los sistemas electroquímicos debido a las contribuciones controladas por difusión, migración y/o recombinación de los iones durante los procesos de carga y descarga en función de la raíz cuadrada de la velocidad de escaneo [85]. Cualitativamente se observa el aumento o disminución de la pendiente en las curvas I vs $\nu^{1/2}$ conforme aumenta la velocidad de escaneo.

$$I = zFAK\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (1.13)$$

1.6.2. Ciclo de carga y descarga galvanostática

La carga y descarga galvanostática (GCD, por sus siglas en inglés) es un método confiable para evaluar la capacitancia electroquímica de materiales bajo condiciones de corriente controlada. Esta técnica es diferente a la voltamperometría cíclica, porque en esta se controla la corriente y se mide el voltaje. Como esta técnica se puede extender desde una escala de laboratorio a una industrial, se emplea ampliamente en el campo de las baterías. Este método da acceso a diferentes parámetros como la capacitancia, la resistencia y la ciclabilidad de los dispositivos electroquímicos.

Para una corriente constante (I_{cell}), el voltaje de celda (V_{cell}) puede ser determinado por la ecuación (1.14)

$$V_{cell} = I_{cell}R_{esr} + I_{cell}\frac{t}{C_T} \quad (\text{carga}) \quad (1.14)$$

en donde t es el tiempo de carga. Esto significa que el voltaje de la celda máximo ($V_{(cell)max}$) esta relacionando linealmente con el tiempo de carga. De manera que es posible conocer el proceso de descarga de manera inmediata conforme la ecuación (1.15)

$$V_{cell} = -I_{cell}R_{esr} + V_{(cell)max} - I_{cell}\frac{t}{C_T} \quad (\text{descarga}) \quad (1.15)$$

En esta ecuación, la capacitancia de un supercapacitor se puede calcular a partir de la pendiente de la curva GCD. Cuando su gráfica no es lineal como en los casos reales, la capacitancia se puede calcular integrando la corriente durante el tiempo de descarga como muestra la ecuación (1.16) en donde I es la corriente establecida y t es el tiempo de descarga.

$$C = I\frac{\partial t}{\partial V} \quad (1.16)$$

En esta técnica la resistencia en serie equivalente (R_{ESR}) se puede deducir de la caída de tensión que se produce sobre la región de inversión de corriente [86], como se muestra en la Figura (1.12). En este caso, cuando la corriente se invierte o se

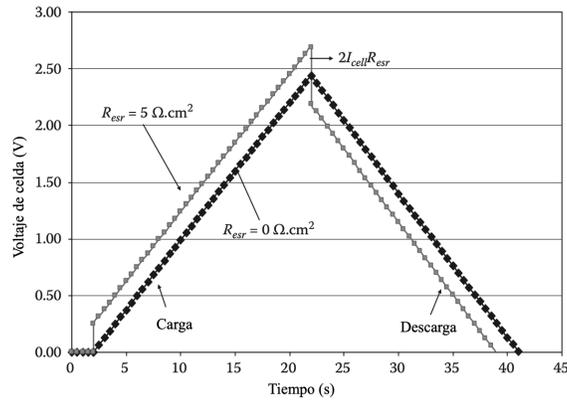


Figura 1.12: Curva galvanostática de carga y descarga. Variación de voltaje contra tiempo al aplicar una corriente constante a través de una celda de supercapacitor [1].

interrumpe, la caída de voltaje está directamente relacionada con la resistencia de la celda. Para llevar a cabo esta caracterización hay que cargar a corriente constante, seguida de una abrupta descarga o cargar a distintos valores de corriente y descargar a través de una carga de resistencia fija (R_L). Con estos se puede determinar la carga (q) y la energía (E) de entrada y salida del supercapacitor conforme a las ecuaciones (1.17) y (1.18), respectivamente.

$$q = \int \frac{V_{cellmax}}{R_L} dt \quad (1.17)$$

$$E = \int \frac{V_{cellmax}^2}{R_L} dt \quad (1.18)$$

1.6.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es una técnica empleada para la caracterización de las propiedades entre la interfase de un electrodo y un electrolito. Con esta técnica se puede analizar el comportamiento de corrosión y electrodeposición en baterías, celdas de combustible y supercapacitores. En el caso de los supercapacitores, esta técnica además puede determinar valores importantes como la capacitancia y la resistencia en serie equivalente (R_{ESR}) y por transferencia de carga (R_{CT}) del sistema [24]. Las características de respuesta de frecuencia de un supercapacitor y su resistencia en serie equivalente son importantes en la evaluación de su comportamiento y dependen de varios factores que incluyen la naturaleza intrínseca del material del electrodo, la distribución del tamaño de los poros del material activo, el área superficial utilizada en la fabricación de los electrodos y los parámetros de ingeniería utilizados en las formulaciones de los electrodos como el grosor del material activo y la naturaleza del contacto entre partículas.

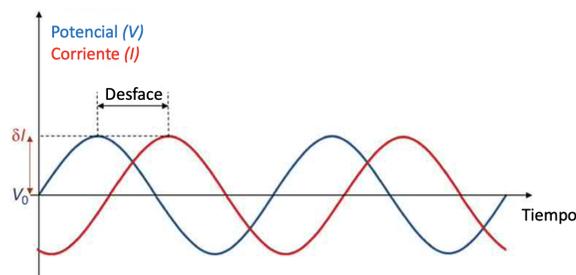


Figura 1.13: Principio de funcionamiento de EIS en donde una perturbación oscilante en el voltaje de celda da una respuesta de corriente oscilante. Figura adaptada de [24].

Esta técnica ofrece un camino conveniente para evaluar las características de respuesta de frecuencia de un material de un supercapacitor, especialmente la resistencia interna que limita la potencia del dispositivo. La espectroscopía electroquímica permite cubrir una amplia escala de tiempo desde microsegundos hasta horas ya que los procesos electroquímicos se clasifican en función de su propia constante de tiempo. Además, dichas mediciones se realizan en condiciones de estado estable que permiten tiempos de adquisición lo suficientemente altos como para obtener mediciones precisas. Una ventaja que ofrece esta técnica es el uso de una pequeña amplitud en la señal de análisis, garantizando la caracterización electroquímica sin la perturbación del sistema electroquímico de manera significativa. Para un supercapacitor la amplitud de esta señal está en un rango de frecuencias desde 1 mHz hasta los 3.6 MHz aplicando un voltaje de perturbación de 5 a 50 mV con lo cual se mide la respuesta de la corriente y se obtiene la impedancia del sistema [24].

A diferencia de las técnicas anteriores, esta funciona polarizando primero la celda a un voltaje fijo y luego aplicando un pequeño voltaje adicional (u ocasionalmente, una corriente) para perturbar el sistema [87]. La entrada perturbadora oscila armónicamente en el tiempo para crear una corriente alterna, como se muestra en la Figura 1.13. De manera que esta técnica se puede llevar a cabo controlando la corriente o el voltaje, midiendo la respuesta entre estas.

Para todo voltaje aplicado existe una amplitud y frecuencia particular para la cual la celda electroquímica responde con cierta amplitud específica de corriente alterna a la misma frecuencia. En sistemas reales, la respuesta puede ser complicada debido a las contribuciones de los componentes con otras frecuencias. La amplitud relativa y la fase entre las señales de entrada y salida cambian con la frecuencia aplicada. Estos factores dependen de las velocidades a las que los procesos físicos en la celda electroquímica responden al estímulo oscilante. Diferentes frecuencias son capaces de separar distintos procesos con diversas escalas de tiempo. Por ejemplo, a frecuencias bajas, hay tiempo para que la difusión o reacciones electroquímicas lentas procedan en respuesta a la polarización alterna de la celda. A frecuencias más altas, el campo

aplicado cambia de dirección más rápido de lo que responde la cinética química, por lo que la respuesta está dominada por la capacitancia de la carga y descarga de la doble capa electrónica. Esta respuesta a la perturbación se encuentra en el dominio del tiempo aunque esta no es la forma correcta de interpretar las amplitudes y cambios de fase dependientes de la frecuencia. Por esta razón, se utiliza un término cuantitativo llamado *impedancia*. Al igual que la resistencia en un sistema estático, la impedancia es la relación entre el voltaje y la corriente con la ventaja de utilizar las partes reales e imaginarias de un número complejo para representar la relación de amplitud y las fases de señal de entrada y salida.

Para la definición matemática de la impedancia se utiliza la ecuación (1.19), siendo Z_{Re} y Z_{Im} las partes real e imaginaria, respectivamente.

$$\mathbf{Z}(\omega) = \mathbf{Z}_{Re} + i\mathbf{Z}_{Im} \quad (1.19)$$

De modo que el modulo de esta cantidad es la ecuación (1.20)

$$|\mathbf{Z}| = \sqrt{(\mathbf{Z}_{Re})^2 + (\mathbf{Z}_{Im})^2} \quad (1.20)$$

mientras que el ángulo de fase es la ecuación (1.21)

$$\Phi = \arctan\left(\frac{\mathbf{Z}_{Im}}{\mathbf{Z}_{Re}}\right) \quad (1.21)$$

Por lo tanto esta técnica es conveniente para la linealización de un sistema electroquímico complejo, permitiendo realizar el análisis eléctrico. Además, brinda la oportunidad de encontrar un circuito eléctrico análogo (también llamado circuito equivalente) que se comporte como la celda electroquímica estudiada para la predicción del comportamiento del sistema. Usualmente el circuito equivalente de Randles es el más utilizado en la descripción de sistemas electroquímicos simples (Figura 1.14). En este, R_S representa la resistencia en serie que se relaciona principalmente con la resistencia del electrolito, mientras que C_{dl} es la capacitancia de doble capa relacionada con la acumulación de carga en la interfaz electrodo/electrolito y R_{CT} es la resistencia de transferencia de carga vinculada en la corriente intercambiada. Del mismo modo, las gráficas de Nyquist son representaciones de circuitos equivalentes (Z_{Im} vs Z_{Re}) y se utilizan para describir el comportamiento del sistema electroquímico a bajas y altas frecuencias.

1.6.4. Parámetros característicos: Resistencia en serie equivalente, capacitancia, capacidad de retención y densidades de energía y potencia.

Un supercapacitor es un dispositivo electroquímico que visto desde la perspectiva de un circuito eléctrico puede ser considerado en forma de una conexión en serie de dos

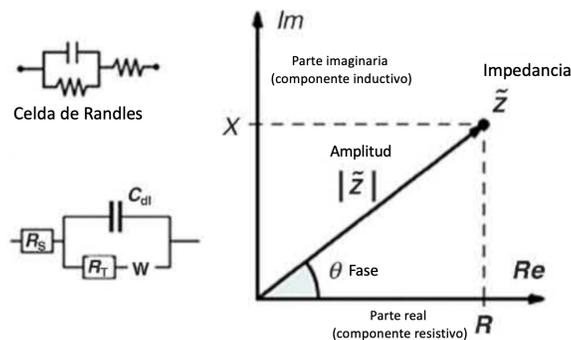


Figura 1.14: Circuito equivalente de Randles (izquierda) y componentes de la impedancia; real e imaginario de las gráficas EIS. Figura adaptada de [2].

capacitores en donde los electrodos y electrolito representan las dos interfaces del capacitor [2]. Si la capacitancia de los dos electrodos es C_1 y C_2 , respectivamente, la capacitancia total del sistema (C_T) es la ecuación (1.22).

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (1.22)$$

Para un sistema simétrico las capacitancias C_1 y C_2 son iguales, por lo tanto la capacitancia total sería la mitad de la capacitancia de cualquier electrodo (C^*) como marca la ecuación (1.23).

$$C_T = \frac{1}{2}C^* \quad (1.23)$$

En el caso de un supercapacitor asimétrico, la capacitancia se ve reducida principalmente por el electrodo de menor capacitancia. Para evaluar la capacitancia únicamente de un electrodo, se utiliza un parámetro nuevo llamado capacitancia específica. Usualmente esta expresada en términos de masa por lo cual también es llamada capacitancia específica gravimétrica (C_s). Esta cantidad se utiliza para caracterizar únicamente un electrodo con unidades de Faradios por gramo ($F\ g^{-1}$) [2]. Esto se expresa matemáticamente conforme la ecuación (1.24)

$$C_s = \frac{C_i}{W_{em}} \quad (1.24)$$

en donde W_{em} es la masa del material empleado en el electrodo (g) y C_i es la capacitancia (F) del electrodo (ánodo o cátodo) correspondiente al análisis. La comparación entre los distintos materiales para electrodos se puede observar con base a su capacitancia específica. Para un supercapacitor, la capacitancia total específica (C_{TS}) debe ser la capacitancia total del dispositivo (C_{TS}) normalizada por su masa total (W_{TM}). La masa total debe incluir todos los componentes utilizados; ánodo, cátodo, solución electrolítica, colector de corriente, entre otros. De manera que la C_{TS} puede ser

expresada conforme la ecuación (1.25)

$$C_{TS} = \frac{C_T}{W_{TM}} \quad (1.25)$$

En esta última ecuación se observa que el peso del electrolito puede generar un impacto negativo en la capacitancia de un supercapacitor por lo que un peso ligero y poco volumen es deseado en las soluciones. Se debe considerar un buen contacto y mojabilidad entre los electrodos y el electrolito para el incremento de la doble capa electrónica sin el incremento de peso.

Al momento de ocurrir la carga del supercapacitor, se genera un voltaje de celda (V) entre los dos electrodos. Este voltaje determina la densidad de energía máxima (E). De manera que la ecuación (1.18) se puede reescribir como la ecuación (1.26) [88], en donde m es la masa en gramos

$$E = \frac{I}{3.6m} \int V dt \quad (1.26)$$

mientras que la densidad de potencia (P) se calcula utilizando la ecuación (1.27) [88]

$$P = \frac{3600E}{t_d} \quad (1.27)$$

en donde t_s es el tiempo en el que ocurre la descarga. La densidad de energía se expresa en unidades de Wh kg⁻¹ y la densidad de potencia como W kg⁻¹.

Por otro lado, la resistencia en serie equivalente (R_{cell}) es un parámetro importante para determinar la densidad de potencia del supercapacitor mostrando un aumento en la densidad de potencia conforme exista una disminución en la resistencia de la celda. Al igual que otros dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, una R_{cell} alta limita la tasa de carga y descarga, lo que lleva a una baja densidad de potencia. Por lo tanto, para algunas aplicaciones de potencia de pulsos, el valor de R_{cell} de un supercapacitor es aún más importante que el valor de capacitancia. Normalmente, la R_{cell} es la suma de varios tipos de resistencias, incluida la resistencia intrínseca del material de los electrodos, la solución electrolítica, la resistencia de transferencia de masa de los iones y la resistencia de contacto entre el colector de corriente y el electrodo [27]. Para lograr una alta densidad de potencia, es necesario utilizar un electrolito con alta conductividad iónica y electrodos con alta conductividad eléctrica. Sin embargo, a menudo existe una compensación entre la conductividad iónica y la ventana de potencial de operación. Cabe mencionar que el rendimiento de un supercapacitor también está determinado por la tasa de auto-descarga relacionada con las pérdidas de potencial almacenado de un electrodo que ha sido cargado durante un período de tiempo [89, 90]. Durante el proceso de auto-descarga, la fuga de corriente

conduce a una disminución del voltaje de la celda, lo que a su vez puede limitar el uso de los dispositivos para algunas aplicaciones que requieren una cantidad fija de retención de energía durante un tiempo relativamente largo. La tasa de auto-descarga y el mecanismo de este fenómeno dependen del tipo de electrolito, impurezas y gases residuales presentes en el dispositivo.

Con todos los parámetros anteriores es posible determinar el ciclo de vida de estos dispositivos. Este es un indicador esencial de la estabilidad electroquímica del supercapacitor, así como uno de los parámetros importantes para medir el rendimiento general. En este análisis, el electrodo se somete a ciclos continuos de carga y descarga para comparar la capacitancia inicial y final. En la realidad, el ciclo de vida depende de muchos factores, como el tipo de celda, el material del electrodo, el electrolito, la tasa de carga/descarga, el voltaje de funcionamiento y la temperatura. Esta última es de gran importancia debido a que la mayoría de las aplicaciones para los supercapacitores están en el rango de temperatura de 30 a 70 °C [91] y expandir el rango de temperatura de trabajo puede ampliar el campo de aplicación de estos dispositivos. Por ejemplo, la electrónica relacionada con las aplicaciones aeroespaciales requiere operar a temperaturas de hasta -55 °C, mientras que los vehículos de celdas de combustible requieren una temperatura de trabajo alta. Por lo tanto, la temperatura de trabajo impacta en varias propiedades de los supercapacitores, como las densidades de energía y potencia, el ciclo de vida y la tasa de auto-descarga. El desempeño dependiente de la temperatura está influenciado principalmente por la naturaleza del electrolito; su concentración, el tipo de sal conductora y las propiedades específicas del solvente, como el punto de congelación, el punto de ebullición y la viscosidad, por mencionar algunas.

Para evaluar el rendimiento de un supercapacitor, es fundamental conocer tres parámetros. 1) La capacitancia total (C_T), 2) el voltaje de operación (V_0) y 3) la resistencia en serie equivalente (R_{cell}). Estos son utilizados para determinar las densidades de energía y potencia, además de ser parámetros aceptados para la descripción de estos sistemas a nivel comercial. No obstante, para la investigación científica existen distintos parámetros que deben ser estudiados para la completa descripción de estos sistemas. En la Figura 1.15 se pueden observar algunos de los parámetros de mayor influencia para describir completamente un supercapacitor. Entre los más importantes se encuentra la capacitancia específica del supercapacitor la cual depende del material activo y de las características del electrodo, como el grosor, la densidad y la masa del material. Para determinar el valor de la capacitancia específica se utilizan las curvas de CV y GCD. La resistencia en serie equivalente depende del colector de corriente, los aditivos utilizados y la naturaleza del material activo y, por lo general, se deriva de las mediciones de caída de la resistencia interna. El voltaje de operación depende

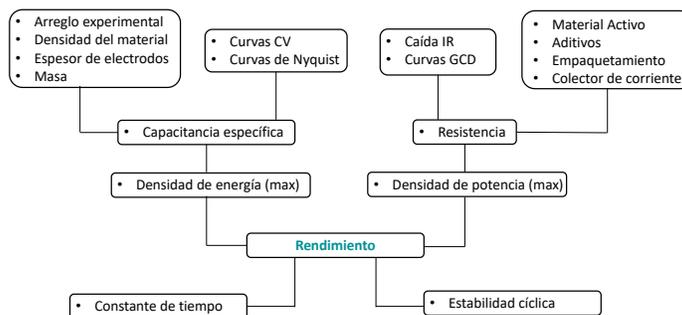


Figura 1.15: Factores de influencia, técnicas analíticas y parámetros de interés para el análisis del rendimiento de un supercapacitor [2].

principalmente de la energía y la densidad de potencia, y el alcance utilizable de estos parámetros define el rendimiento del dispositivo. Debido a las relaciones complejas y múltiples entre ellos, los resultados experimentales son inconsistentes incluso para una celda típica probada en diferentes laboratorios, empleando diferentes métodos de prueba, y también entre institutos académicos e industrias.

Con el objetivo de estandarizar las mediciones realizadas en dispositivos electroquímicos se han implementado estaciones de trabajo electroquímicas las cuales están construidas con tres componentes principales. Un generador de onda de señales, el instrumento potenciostato/galvanostato y el sistema de interfaz a equipo de computo. Al designar todos los parámetros de configuración en la computadora, se transfieren las instrucciones al generador de onda de señales y al bloque de potenciostato/galvanostato. Este último aplica la señal requerida a la celda electroquímica y se realiza la medición. Cada método electroquímico se distingue por su propia forma de onda.

1.7. Síntesis coloidal y auto-ensamblado de nanopartículas

1.7.1. Síntesis de nanopartículas coloidales

El proceso de síntesis de nanopartículas coloidales se realizó por primera vez en el Siglo XIX cuando Michael Faraday empleó esta técnica para la elaboración de nanopartículas coloidales de oro. Hoy en día este proceso se utiliza para elaborar distintos tipos de nanopartículas en medios acuosos y no acuosos [92]. Se debe señalar que este procedimiento es uno de los métodos de síntesis química más sencillos, económicos y con requerimientos tecnológicos más simples debido a las bajas temperaturas de operación y versatilidad en los procedimientos. Por consiguiente es la técnica utilizada en este trabajo para la síntesis de nanopartículas poliméricas para su posterior auto-ensamblado en forma de membranas nanoporosas, convenientes para su uso en

la fabricación de nanocompositos opalinos.

Entre las distintas formas y tamaños de las estructuras obtenidas a partir de este tipo de síntesis se destacan aquellas con formas esféricas, tubulares, de fibras, de rodillos y de placas, aunque también pueden ser encontradas en formas regulares e irregulares [93]. Generalmente la síntesis se realiza dentro de matraces de bola de una o más bocas en donde se introducen los precursores a temperatura, pH y agitación controlada. En algunos casos es necesarios llevar a cabo la reacción en una atmósfera controlada con ayuda de gases inertes como nitrógeno o argón para evitar la oxidación de los precursores. Por otro lado la temperatura de reacción se controla mediante baños térmicos de agua, aceite o arena mientras que la agitación se genera por dispositivos magnéticos o aspas de teflón.

Durante el proceso de síntesis al mezclar los precursores ocurre el fenómeno de nucleación, en donde los átomos o moléculas se unen con el objetivo de formar un sólido. La concentración del soluto, la temperatura, el pH y la atmósfera del reactor son variables que afectan directamente la nucleación y crecimiento de las estructuras [93, 94]. Para la obtención de nanopartículas poliméricas se utilizan emulsiones como medio de síntesis. Estas constan de dos fases líquidas parcialmente miscibles entre ellas en las cuales una fase esta dispersa en la otra, formando glóbulos con tamaños desde los 100 nm hasta algunos pocos micrómetros. A los glóbulos se le conoce como fase dispersa, mientras que el liquido restante es la fase continua [93]. Si la fase dispersa esta constituida con glóbulos menores a los 100 nm de diámetro, entonces se tiene una microemulsión. Estas se utilizan como medios reactantes para la síntesis de nanopartículas dentro de los glóbulos de la microemulsión [95].

Es importante considerar que en los procesos de síntesis coloidal, en la mayoría de los casos, los precursores se deben estabilizar mediante el uso de surfactantes o tenso-activos, los cuales reducen la tensión superficial entre un fluido y otro. De manera general, existen cuatro tipos distintos de surfactantes [96]. Estos se pueden ver en la Tabla 1.3. Estos tenso-activos se han utilizado en la síntesis de nanopartículas poliméricas de latex. Para los surfactantes catiónicos y aniónicos, estos se ionizan una vez inmersos en solución y cuentan con grupos hidrófobos cargados de forma positiva y negativa, respectivamente. En el caso de los tenso-activos anfóteros, estos poseen grupos cargados tanto positivamente como negativamente, y actúan dependiendo el medio en el que se encuentren. Por ejemplo, en medio básico son aniónicos y en medio ácido son catiónicos. Por último, los surfactantes no iónicos se solubilizan mediante un efecto combinado de grupos hidrófilos y producen una ionización que estabiliza la emulsión.

Cabe mencionar que la obtención de nanopartículas de poliestireno (PS), policarbonato (PC) y poli(metacrilato de metilo) (PMMA) es mediante un mecanismo de

Surfactante	Subgrupos	Ejemplo	Acrónimo
Aniónico	Sulfatos Sulfanatos Fosfatos	Dodecilsulfato sódico	SDS
Catiónico	Nitrogenados Heterociclicos Aminas	2,2'-azobis-[(2-metilpropionamidina)-dihidrocloruro]	V-50
Anfótero	Imidazolinias Sulfobetainas Fosfátidos	2,2'-azobis-[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina]	VA-057
No Iónico	Polioxietilenos Poligliceroles	2,2'-azobis-[2-metil-N-(2-hidroxietyl)-propionamida]	VA-086

Tabla 1.3: Distintos tipos de surfactantes, subgrupos y ejemplos utilizados para la síntesis de nanopartículas poliméricas.

reacción por radicales libres. Este es el método más antiguo de síntesis polimérica e implica la adición continua de unidades de monomero a una cadena en crecimiento. Los radicales libres que intervienen en la reacción pueden formarse por medio de diferentes mecanismos que, generalmente, involucran la adición de moléculas iniciadoras [97]. En el caso particular del poli(metacrilato de metilo) (PMMA, por sus siglas en inglés), los iniciadores más adecuados son los componentes del tipo azo, como el iniciador V-50 y VA-057 (ver Tabla 1.3), así como el azobis isobutironitrilo (AIBN) y persulfato de potasio (KPS) por mencionar algunos [98, 99]. Por otro lado, para llevar a cabo el proceso de síntesis las temperaturas de requeridas varían desde los 55 a 85 °C [98].

1.7.2. Auto-ensamblado de nanopartículas y estructura de ópalo inverso

Cuando las nanopartículas son sintetizadas, en algunos casos, es necesario el acomodo específico de estas para aprovechar las propiedades estructurales como la forma y disposición. En las últimas dos décadas el auto-ensamblado de partículas coloidales ha sido ampliamente estudiado para la fabricación de plantillas porosas en dos y tres dimensiones. Las partículas coloidales más utilizadas son esferas monodispersadas de polímeros como poliestireno y poli(metacrilato de metilo) y en algunos casos, nanopartículas inorgánicas de óxido de silicio [100]. En nanotecnología, el auto-ensamblado juega un rol fundamental en la capacidad de fabricar arreglos compactos y novedosos de moléculas orgánicas o nanopartículas útiles para el desarrollo de nuevos dispositivos tecnológicos [93]. Como su nombre lo indica, el auto-ensamblado es la formación espontánea, ordenada y termodinámicamente estable de componentes de igual forma y tamaño. Este fenómeno se produce gracias a las fuerzas de interacción débiles, por

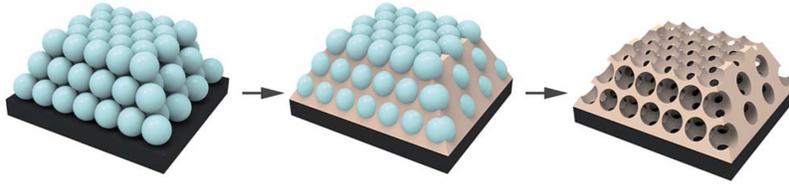


Figura 1.16: Estructura opalina y proceso para la obtención de estructura de ópalo inverso (IO). Figura adaptada de [25].

ejemplo las fuerzas de Van der Waals, las interacciones coloidales y capilares, y de existir, algunas contribuciones electrostáticas y magnetostáticas [25]. Sin embargo, debido a estas fuerzas de interacciones débiles, un sistema puede volver rápidamente a un estado en desorden si se ve afectado por el entorno. No obstante, en algunos casos la presencia de alteraciones externas como temperatura, presión, campos magnéticos y eléctricos, por mencionar algunas, pueden influir de manera positiva en el proceso de auto-ensamblado, permitiendo la fabricación de materiales orgánicos e inorgánicos con propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas únicas.

Para fomentar el auto-ensamblado de partículas coloidales existen distintas metodologías. La más sencilla es la sedimentación gravitacional, en esta técnica se debe esperar que el coloide precipite a lo largo del tiempo. Sin embargo, este proceso puede resultar impráctico ya que la sedimentación puede ocurrir en diversos lapsos de tiempo (horas, días o semanas). No obstante existen procesos en donde, con ayuda de agentes externo, se acelera la tasa de ordenamiento y se reduce drásticamente el tiempo de auto-ensamblado. Entre los procesos más utilizados para el auto-ensamblado de nanopartículas se encuentra la centrifugación, el *spin-coating*, el confinamiento físico, las técnicas de evaporación y los procesos de interferencia agua-aire; siguiendo la ruta de Langmuir-Blodgett [25] por mencionar algunos. Cabe mencionar que las técnicas de evaporación requieren de una menor instrumentación para poder llevarlas a cabo y ofrecen rutas variantes en procesos como el *drop-casting*, en donde se agregan las partículas coloidales gota a gota sobre sustratos y, mediante calentamiento térmico, se obtiene una estructura [25].

En particular la estructura de ópalo inverso (IO, por sus siglas en inglés) ha sido investigada para aplicaciones de almacenamiento y cosecha de energía en capacitores, baterías y componentes en celdas solares debido a su alta porosidad y estructura interconectada [25, 100]. La estructura opalina se define como una red tridimensional de esferas en un arreglo cubico centrado en las caras (FCC, por sus siglas en inglés). Este es generado por el auto-ensamblado de nanopartículas coloidales en donde la distancia entre partículas esta dentro del rango de la luz visible. Estos materiales toman el nombre de cristales fotónicos y su estructura periódica origina la reflexión

selectiva de cierta frecuencia de la luz dentro de su banda prohibida [101]. En la Figura 1.16 se puede observar la estructura de ópalo inverso. Esta es la replica negativa de la estructura opalina, en donde las esferas solidas son sustituidas por espacio vacío mientras que el espacio entre esferas se llena con un nuevo material. Cabe señalar que el máximo factor de empaquetamiento de la estructura opalina es de 74 % [100].

2 Desarrollo experimental

En este capítulo se detalla la metodología y las técnicas utilizadas para la fabricación de las nanoestructuras empleadas como electrodos con propiedades electro-activas. Se inicia describiendo los procesos experimentales para la preparación de los sustratos conductores mediante pulido electroquímico. Seguido a esto se detalla la ruta de síntesis empleada para la obtención de nanopartículas poliméricas así como el auto-ensamblado de las mismas. Posteriormente se describen los procesos electroquímicos necesarios para la fabricación de los nanocompositos con forma de ópalo inverso. Finalmente se encuentra la información referida a las técnicas de caracterización estructural y de las propiedades electroquímicas de los sistemas de estudio.

2.1. Síntesis de nanocompositos con base en ópalos inversos

2.1.1. Pulido electroquímico y preparación de sustratos conductores

El electropulido o pulido electroquímico es definido de manera general como el mejoramiento del acabado superficial de un metal mediante una solución electrolítica y una corriente aplicada. Comúnmente el suavizado superficial de esta técnica se distingue por su brillo. Este brillo resulta de la eliminación de la rugosidad a escalas comparables con la longitud de onda de la luz. En comparación con un pulido mecánico, que utiliza micro y nanopartículas abrasivas para obtener un acabado denominado *macrosmoothing*, el pulido electroquímico utiliza reacciones ácidas y corriente eléctrica con lo cual puede llegar a eliminar rugosidades de menor tamaño logrando un *microsmoothing*. Normalmente es llevado a cabo en medios ácidos concentrados de distintos electrolitos como ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido crómico (H_2CrO_4) [102]. También es posible realizar este proceso en soluciones diluidas de agua o metanol con otros ácidos como el clorhídrico y el acético [103]. Todos estos han demostrado un pulido suave en materiales metálicos de Al, Co, Au, Cu, Ag,

Pd, Pl, Ti, así como Fe, incluyendo aceros aleados, aceros al carbono, hierro fundido, ferrosilicios y aceros inoxidable, por mencionar algunos [104].

Este proceso implica la disolución de la capa superficial de un metal durante la polarización del ánodo en la solución electrolítica. El resultado del pulido es la eliminación de la capa exterior de una superficie metálica y la formación de una nueva superficie con una topografía suave, caracterizada por la ausencia de películas gruesas de óxidos, inclusiones extrañas y defectos formados durante el mecanizado y los tratamientos térmicos a los cuales se somete una pieza para obtener un producto o semiacabado [105].

Particularmente el pulido electroquímico del cobre con ácido fosfórico se usa para modificar su acabado superficial y obtener una superficie plana y de alto brillo. En este proceso se disuelve parcialmente la superficie y se suaviza su topografía [106]. Para esto deben ocurrir dos etapas en el proceso de pulido electroquímico; la nivelación y el brillo anódico. El primero disuelve las características topográficas sobresalientes de 1 mm de altura de una superficie rugosa debido a una concentración local de energía eléctrica mientras que en el segundo ocurre un proceso controlado por difusión en el que los iones metálicos se mueven desde pequeños picos con una capa de difusión localmente más delgada y un potencial más alto a una posición más baja. Experimentalmente se observa como una saturación de la densidad de corriente en el proceso de electropulido a pesar de aplicar un mayor potencial anódico. Por lo tanto, el abrillantamiento anódico suprime el grabado cristalográfico mediante la eliminación de átomos de diferentes posiciones cristalográficas en una superficie. Como la nivelación anódica afecta la topografía macroscópica, se reduce la ondulación de la superficie y se disminuye la magnitud de dispersión de las longitudes de onda, obteniendo una superficie con reflectancia especular nivelada anódicamente [106].

Este proceso puede ser empleado en grandes áreas, utilizando celdas electroquímicas simples en donde la eficiencia del electropulido se determina mediante el valor de corriente límite. Este valor establece la tasa de transferencia de masa de la capa metálica a la solución electrolítica. Además, la transferencia iónica está relacionada directamente con la geometría del ánodo, la temperatura de reacción y movimiento iónico relativo.

En este trabajo se utiliza el electropulido como un proceso de mejora de las propiedades de adherencia entre la cara metálica del sustrato y las nanopartículas poliméricas en el proceso de auto-ensamblado que se verá en secciones posteriores. Por esta razón, el primer paso para llevar a cabo la fabricación de las redes nanoestructuradas consiste en la preparación de un sustrato conductor. Este servirá como soporte, por lo tanto debe contar con las propiedades mecánicas adecuadas para resistir la manipulación, además debe poseer excelentes propiedades eléctricas para facilitar el flujo de corriente

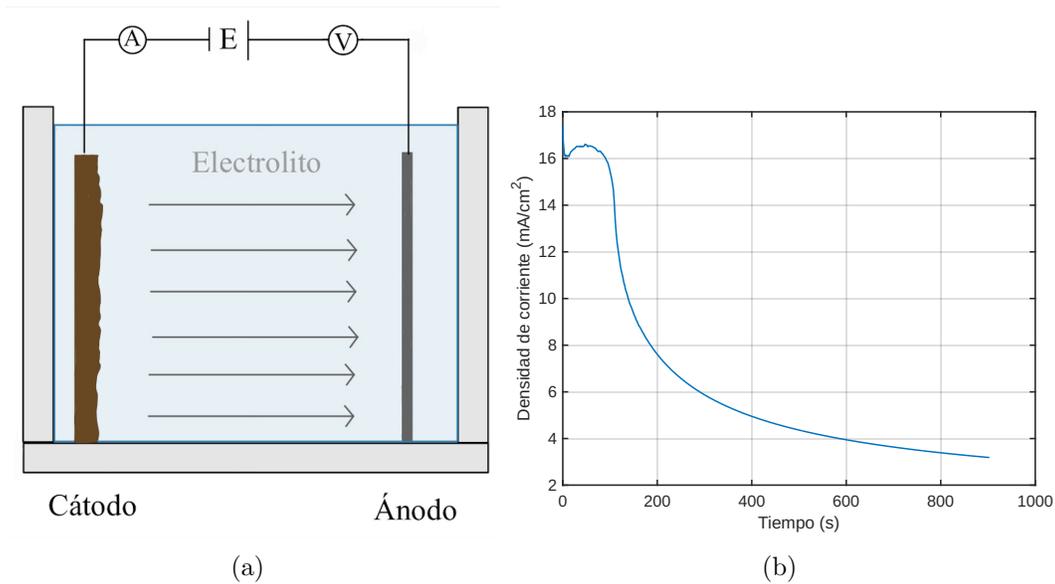


Figura 2.1: (a) Representación esquemática de celda electroquímica utilizada para el electropulido de piezas metálicas. (b) Proceso de pulido electroquímico en sustrato de cobre a 1.5 V en donde ocurre un proceso de difusión controlada de iones posterior a 900 segundos en pieza de cobre.

y ser una opción accesible y económica. En este trabajo se utilizaron placas fenólicas de cobre libres de perforaciones como sustratos. Estas usualmente son empleadas en el sector de la microelectrónica y comúnmente son llamadas *protoboard*s. Para ser utilizadas, las placas son cortadas en cuadrados con dimensiones de 2.5 cm por lado, dejando descubierta su delgada capa de cobre de aproximadamente 30 μm útil como superficie de trabajo. La preparación de las placas fenólica con cobre comienza con la remoción superficial de cualquier material contaminante como grasas o aceites. Para esto se emplea acetona asegurando la eliminación de cualquier tipo de suciedad que pudiera haber entrado en contacto con la cara metálica de cobre. Esto se realiza para garantizar una superficie de contacto limpia y que más tarde será empleada como soporte de películas poliméricas. Enseguida, la placa fonólica es montada en una celda electroquímica para realizar un electropulido en un arreglo a dos puntas con ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85 % peso con un potencial de oxidación de 1.5 V durante 15 minutos. En este proceso, átomos de la cara metálica de cobre son arrancados en una difusión controlada obteniendo una superficie plana, con imperfecciones menores a los 5 μm de largo. La Figura 2.1a muestra el arreglo experimental empleado para realizar el pulido electroquímico, mientras que la Figura 2.1b representa la curva de pulido electroquímico. En esta última se observa la disminución de corriente conforme aumenta el tiempo debido a la migración de los iones del cobre en los puntos más altos del sustrato (picos) a causa de una mayor densidad de corriente en comparación a las zonas más bajas (valles) [107]. En esta etapa, la tasa de disolución del material iguala

Reactivo [g]	Síntesis #1	Síntesis #2
Agua	62.5	62.5
MMA	12.5	12.5
Ácido Itacónico	0.25	0.3125
V-50	0.125	0.125

Tabla 2.1: Reactivos y cantidades utilizadas en la síntesis de poli(metacrilato de metilo). Tabla adaptada de [21].

la tasa de difusión de los iones, limitando la transferencia de material a la solución y dando lugar a una remoción uniforme en toda la superficie del sustrato [108]. Una vez finalizado el pulido electroquímico, los sustratos son lavados con agua destilada en donde se aprecia el acabado análogo a un espejo.

2.1.2. Nanopartículas de PMMA y auto-ensamblado

Para este trabajo la síntesis de nanopartículas esféricas de PMMA se ha llevado a cabo por medio de una polimerización por emulsión a pH controlado, siendo los iniciadores más adecuados los de tipo anfótero y catiónico [109]. Este proceso consiste en la dispersión del monómero en un medio líquido no compatible para formar micelas y, mediante un iniciador catiónico soluble, polimerizar la emulsión hasta formar un coloide de micro y nanopartículas poliméricas. Las partículas resultantes por esta técnica generalmente poseen una baja viscosidad, alto peso molecular y un alto grado de pureza [110, 111]. La síntesis se ha realizado utilizando los precursores de la Tabla 2.1. El monomero empleado fue metacrilato de metilo (MMA, por sus siglas en inglés), mientras que el iniciador catiónico se conoce como 2,2'-azobis-(2-metilpropionamida)-dihidrocloruro ó V-50.

En la Figura 2.2a se puede observar el arreglo experimental empleado en la síntesis de las nanopartículas. El primer paso consiste en disolver el ácido itacónico en 57.5 mL de agua desionizada dentro de un matraz de una boca por medio de un agitador magnético. Enseguida el frasco es sellado con un tapón inerte y se extrae el oxígeno encapsulado con la inyección de una atmósfera de N_2 a una trampa de hidrógeno durante 20 minutos. Posteriormente se retira la entrada del gas de nitrógeno y se procede a inyectar el monomero a través del tapón de goma usando una jeringa. La trampa de hidrógeno evita el acceso de otros gases y al comenzar la agitación se genera la separación de fases en una microemulsión. Una vez que están juntos todos los precursores, comienza la agitación a 650 rpm y se eleva su temperatura en baño térmico hasta alcanzar los 70 °C. El iniciador V-50 es disuelto en 5 mL de agua desionizada y es inyectado a los precursores en solución cuando la mezcla alcanza la estabilidad térmica (ver Figura 2.2b). Se deja que la reacción de polimerización

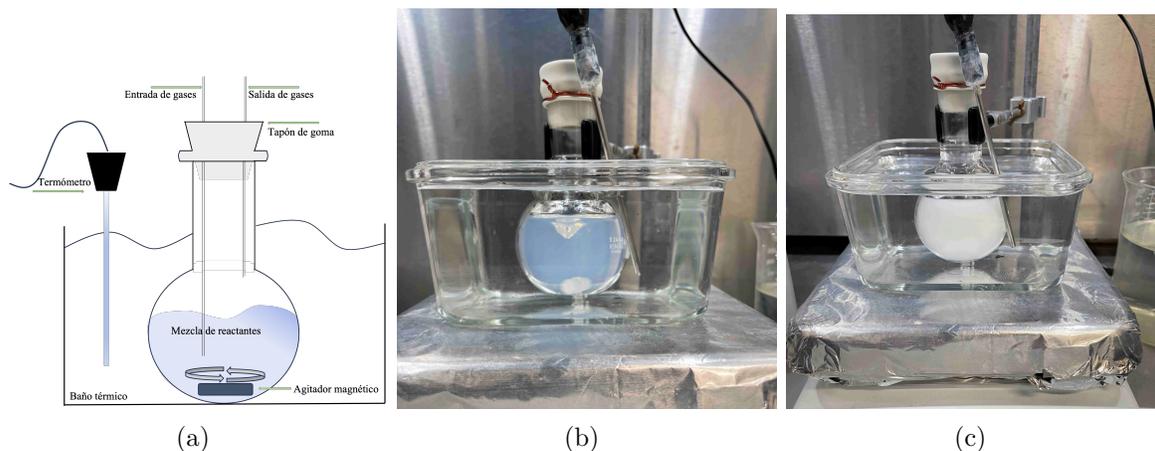


Figura 2.2: a) Representación esquemática del arreglo experimental para la síntesis partículas de PMMA en suspensión coloidal. Fotografías del arreglo experimental b) enseguida de haber agregado el iniciador (V-50) y c) posterior. a 12 horas de reacción.

continué durante 12 horas a temperatura, agitación y atmósfera constante. En la Figura 2.2c se muestra el arreglo experimental transcurrido el tiempo de síntesis.

Una vez obtenidas las nanopartículas poliméricas, el siguiente paso es llevar a cabo el auto-ensamblado de las mismas para fabricar las membranas de PMMA. En este estudio se han seguido tres rutas distintas. Todas ellas utilizan el auto-ensamblado por *drop-casting*.

1. En la primer ruta la construcción de las membranas nanoporosas se realizó utilizando las nanopartículas obtenidas por la Síntesis #1 de la Tabla 2.1.
2. En la segunda ruta se disminuyó la tensión superficial de las nanopartículas empleando un medio más ácido con un aumento del 25% de la cantidad de ácido itacónico, correspondiente a la Síntesis #2 de la Tabla 2.1.
3. En la tercer ruta se utilizaron las nanopartículas de la Síntesis #2 en conjunto con una redispersión en agua desionizada de las mismas al 20% V/V para disminuir la concentración de partículas.

En todos los enfoques se han depositado 30 μL del coloide sobre una superficie con geometría cuadrada confinada a 2.5 cm por lado en la cara de níquel de los sustratos. En este proceso los sustratos son colocados horizontalmente sobre una parrilla de calentamiento a 35 $^{\circ}\text{C}$ con la finalidad de controlar la deshidratación del coloide.

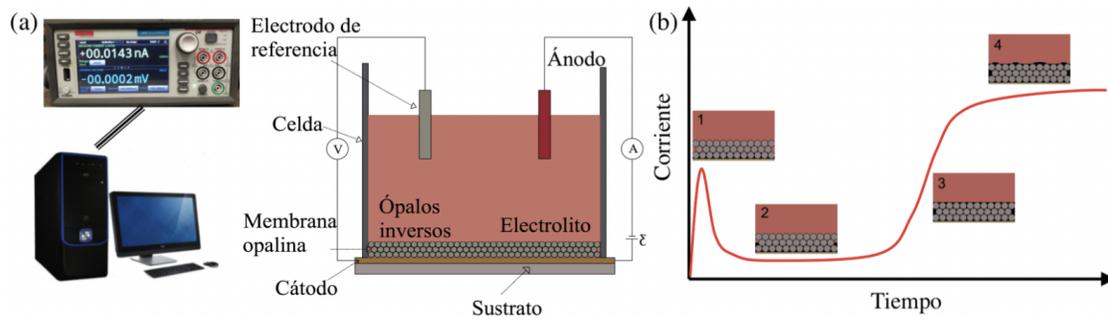


Figura 2.3: a) Representación esquemática del experimento de electrodeposición que consta de una celda electrolítica que contiene la membrana porosa opalina en contacto con su cátodo y el electrolito, el SMU para la aplicación del potencial de deposición de los ópalos inversos y una computadora para el control de este instrumento. b) Representación esquemática de las etapas de llenado por electrodeposición (1-4) de los intersticios opalinos con la estructura metálica.

2.1.3. Electrodeposición de ópalos inversos y disolución de membranas porosas

El crecimiento de las estructuras de ópalo inverso se llevó a cabo mediante electrodeposición a un potencial de reducción de -0.9 V a distintos tiempos. Para esto se empleó un electrolito con base en sulfatos de níquel. Este se puede ver en el primer renglón de la Tabla 2.2. Los ópalos inversos han sido sintetizados mediante una técnica estándar de electrodeposición de tres electrodos a temperatura ambiente en modo potenciostático utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contra-electrodo de platino. El arreglo experimental se muestra en la Figura 2.3a. Este está constituido por un Source Meter Unit (SMU) marca Keithley, modelo 2450 programado para funcionar como potenciostato controlado remotamente por computadora.

El proceso de crecimiento por electrodeposición debe ser monitoreado a partir de la medición de la curva de corriente transferida al electrodo de trabajo en función del tiempo. En la Figura 2.3b se muestran las distintas etapas del crecimiento de un ópalo inverso sobre una curva de cronoamperometría. En la primera de ellas ocurre la nucleación de la parte inicial de la estructura metálica dentro de los intersticios de la membrana opalina. En esta etapa los iones en la solución electrolítica experimentan una fuerza de atracción hacia el electrodo de trabajo situado por detrás de la membrana opalina y se caracteriza por tener un valor máximo en la corriente debido a la alta concentración de iones metálicos al iniciar la electrodeposición. En la segunda etapa se da el crecimiento de las estructuras de ópalo inverso, en este caso la corriente se mantiene relativamente constante conforme pasa el tiempo. Cabe mencionar que la corriente depende de la superficie efectiva de llenado y mientras avanza el tiempo

Electrolito	Formula química
Ni	1M NiSO ₄ · 6H ₂ O + 0.5 M H ₃ BO ₃
Ni	10 mM Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O
Co	10 mM Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O
Ni _{1-x} Co _x	10(1-x)mM Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O + 10x mM Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O

Tabla 2.2: Soluciones electrolíticas utilizadas en la fabricación del colector de corriente con estructura de 3D-IO, de la película delgada que lo soporta y de las nanoestructuras LDH de Ni_xCo_{1-x} con distintas composiciones con $x=0.25$, 0.5 y 0.75 .

los poros de la membrana pueden ir aumentando o reduciendo su volumen. En la tercer etapa los poros de la membrana se han llenado por completo, lo cual origina un aumento abrupto en la corriente. Esto significa que los iones metálicos en la electrodeposición han superado la altura de la membrana, aumentando el área de la superficie efectiva en contacto con la solución electrolítica. En caso de que la electrodeposición continúe, se llega a una cuarta etapa en donde los iones son reducidos sobre la estructura sobresaliente, formando una película metálica y la corriente se estabiliza en su valor máximo.

2.1.4. Crecimiento de hidróxidos dobles en capas

El crecimiento de los hidróxidos dobles en capas se realizó utilizando la superficie de la estructura de ópalo inverso como electrodo de trabajo en un nuevo proceso de electrodeposición. Para este proceso se utilizan los electrolitos con base en nitratos de cobalto y níquel a un potencial de reducción de -1.0 V durante distintos periodos de tiempo. Los electrolitos empleados se muestran en los renglones 2, 3 y 4 de la Tabla 2.2 y los resultados se verán a detalle en las secciones posteriores.

En este caso es necesario conocer la masa de los electrodos. Esta se determinó empleando una balanza analítica marca OHAUS modelo Explorer Báscula con una precisión de 0.1 mg. Esta medición incluye la masa total del electrodo así como de cada uno de los distintos elementos que componen el sistema de estudio (placa de baquelita, película de níquel y colector de corriente) a excepción de los hidróxidos dobles laminares.

2.2. Caracterización estructural

2.2.1. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es una técnica de caracterización estructural inventada en 1937 por Von Ardenne útil para el estudio morfológico a escalas micro y nanométricas. Capaz de producir imágenes magnificadas de muestras de estudio y proporcionar información de la composición, orientación y tamaño.

El principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido, como se observa en la Figura 2.4. Este involucra la generación de un haz de electrones provenientes de una fuente de electrones, generalmente de un filamento de tungsteno (W). Ocurrida la emisión electrónica, estos electrones son acelerados y el haz proveniente es modificado por lentes electromagnéticas y aperturas mecánicas que actúan en conjunto para reducir el diámetro del haz y, con ayuda de las bobinas de barrido, se escanea la superficie de la muestra. En cada locación, la interacción de los electrones sobre la muestra produce, de manera general, dos tipos de interacción energética la cual produce electrones retrodispersados y electrones secundarios. Los electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés) surgen después de experimentar la interacción entre los electrones y el núcleo de la muestra con una gran fracción de la energía incidente intacta. La intensidad de la señal incidente de estos electrones aumenta conforme el número atómico, lo que permite distinguir entre materiales con distinto número atómico. Los electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés) son aquellos que escapan de la superficie de la muestra después de que el haz los haya expulsado de los átomos. Generalmente los electrones secundarios son aquellos que tienen menor energía y penetran en los primeros 5nm de las muestras con energías menores o iguales a 50 eV [112, 113]. Los distintos tipos de electrones generan señales que son recopiladas por los detectores Everhart-Thornley y silicon drift para los electrones secundarios y retrodispersados, respectivamente. Esta información es necesaria para reconstruir la imagen de la muestra.

En la actualidad hay diversos tipos de microscopios electrónicos de barrido, diferenciándose entre ellos por la forma en que se genera el haz de electrones incidente o bien mediante los mecanismos de barrido del haz electrónico sobre las muestras. Entre los más comunes se encuentran los microscopios electrónicos de emisión termoiónica y los de emisión de campo. Los primeros de esta clasificación generan el haz electrónico al pasar corriente eléctrica a través de un filamento metálico, calentándolo hasta el desprendimiento iónico de los electrones. Por otra parte, los microscopios de emisión

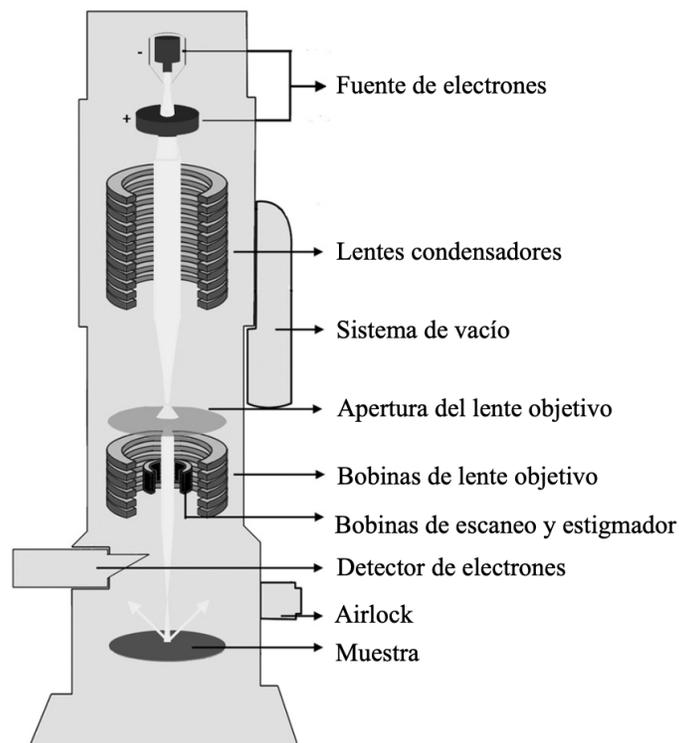


Figura 2.4: Componentes y principios de funcionamiento básicos de un microscopio electrónico de barrido. Figura adaptada de [1].

de campo no requieren el paso de corriente eléctrica, estos operan mediante la generación de campos eléctricos intensos que desprenden electrones de los últimos niveles energéticos de los filamentos metálicos.

En este trabajo, la caracterización estructural se realizó en el laboratorio LINAN del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICyT) en colaboración con el Dr. A. Encinas, haciendo uso de un SEM FEI Helios Nanolab 600. Así mismo se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 7600F con cañón de emisión de campo tipo Schottky con una Lente objetiva Semi-In Lens del Laboratorio Universitario de Microscopia Electrónica (LUME) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

2.3. Caracterización electroquímica

Con el objetivo de conocer el comportamiento supercapacitivo de los electrodos diseñados en este trabajo es necesario la caracterización electroquímica de los mismos. Con esta se podrán determinar valores fundamentales del sistema. Por ejemplo, la capacidad de almacenamiento de carga, la capacitancia y la resistencia en serie equivalente. Estos valores son importantes ya que permiten determinar la densidad de energía y la densidad de potencia de los electrodos, útiles para estimar el rendimien-

to, el tiempo de vida y las posibles aplicaciones de los materiales bajo estudio de este trabajo.

2.3.1. Voltamperometría cíclica de ópalos inversos con LDH

Para la caracterización por voltamperometría cíclica se tienen un arreglo de celda de tres electrodos. Se utilizó el composito nanoestructurado de ópalo inverso con hidróxidos dobles laminares como electrodo de trabajo y un contra-electrodo de platino para cerrar el circuito. La corriente se mide y monitorea utilizando un electrodo de referencia de plata con cloruro de plata (Ag/AgCl) a través de un electrolito de hidróxido de potasio (KOH) 1 molar. Cabe mencionar que este es un electrolito alcalino acuoso con una ventana de potencial para supercapacitores asimétricos de carbono/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y carbono/ $\text{Co}(\text{OH})_2$ entre 1.4 y 1.6 V [2], por lo cual es una solución favorable para llevar a cabo las mediciones.

En la Figura 2.5 se puede apreciar el comportamiento característico de las mediciones CV obtenidas a las distintas velocidades de escaneo para los nanocompositos de ópalo inverso con hidróxidos dobles laminares. Los cálculos para determinar la capacitancia específica se realizaron de acuerdo a la ecuación (1.12) del Capítulo 1. Estos resultados se discutirán a detalle en el siguiente capítulo.

La caracterización por voltamperometría cíclica se realizó utilizando un Potenciostato/Galvanostato/ZRA Marca Stanford Research Systems (SRS) Modelo EC301 con una ventana de potencial entre -0.1 y 0.6 V a velocidades de escaneo de 10, 20, 50, 70 y 100 mV s^{-1} .

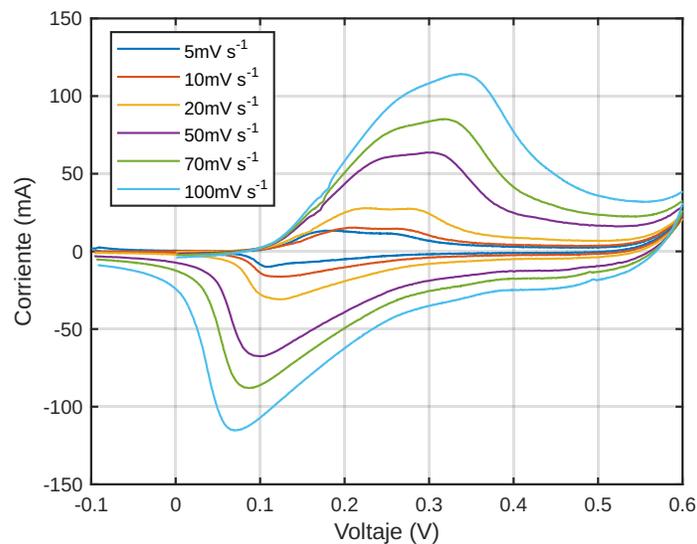


Figura 2.5: Curvas de voltamperometría cíclica a distintas velocidades de escaneo en una ventana de potencial para muestra nanoestructurada de ópalo inverso con hidróxidos dobles laminares de NiCo.

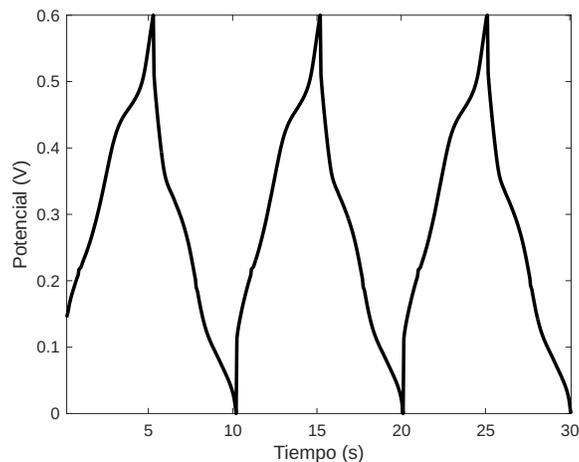


Figura 2.6: Ciclos de carga y descarga galvanostática para medición de propiedades electro-activas de electrodos útiles en almacenamiento de energía electroquímica.

2.3.2. Carga y descarga en modo galvanostático de ópalos inversos con LDH

En la Figura 2.6 se muestran ciclos típicos de carga y descarga galvanostática para el análisis de electrodos con propiedades electro-activas. Esta información es útil para determinar parámetros electroquímicos característicos de electrodos empleando las ecuaciones (1.17) y (1.18) del Capítulo 1. Por ejemplo, su energía, potencia, capacidad de carga, capacitancia, tiempo de carga/descarga y, en general, su rendimiento.

Para realizar las mediciones de carga y descarga galvanostática reportadas en este trabajo se utilizó un equipo Marca Keithley Modelo SourceMeter 2450. El arreglo de celda electroquímica es de tres electrodos, utilizando el composito nanoestructurado de ópalo inverso con hidróxidos dobles laminares como electrodo de trabajo, un contra-electrodo de platino para cerrar el circuito y un electrodo de referencia de plata con cloruro de plata (Ag/AgCl) para medir las variaciones de voltaje. En este se empleó un electrolito de hidróxido de potasio (KOH) 1 molar y se realizó la carga y descarga de 0 a 0.6 V con una densidad de corriente de 10 A g^{-1} hasta completar los 5000 ciclos. Además se realizaron estudios de tres ciclos en donde se analizó únicamente el tercero de ellos para determinar los valores de parámetros iniciales en función de la densidad de corriente a 1, 2, 4, 6, 8 y 10 A g^{-1} .

2.3.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica de ópalos inversos con LDH

Para este trabajo se realizó la caracterización de la impedancia electroquímica utilizando un Analizador de Impedancia Química Marca Hioki Modelo IM3590 en un intervalo de frecuencias de 0.1 Hz hasta 200 KHz. Se empleó el composito nanoestruc-

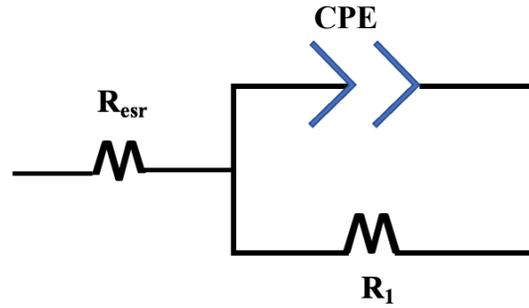


Figura 2.7: Circuito eléctrico equivalente empleado en la simulación de las mediciones por espectroscopía de impedancia electroquímica, en donde R_1 es la resistencia de transferencia de carga, Z_{CPE} es la impedancia del elemento de fase constante y R_{esr} es la resistencia en serie equivalente.

turado de ópalo inverso con hidróxidos dobles laminares como electrodo de trabajo en conjunto con un contra-electrodo de platino para cerrar el circuito eléctrico. La celda electroquímica requiere un electrolito acuoso de hidróxido de potasio (KOH) 1 molar para la transferencia iónica y se considera al sistema como una celda con dos contribuciones de resistencia para realizar las mediciones y simulaciones correspondientes.

El circuito eléctrico utilizado se muestra distinto al circuito de Radless debido a la configuración del sistema. En la Figura 2.7 se puede observar el circuito eléctrico empleado en este trabajo. En este circuito se considera la impedancia total (Z_T) como la suma de dos contribuciones; la resistencia en serie equivalente (R_{ERS}) y la contribución en paralelo (Z_P),

$$Z_T = R_{ERS} + Z_P \quad (2.1)$$

en donde la contribución de la resistencia en paralelo (ecuación (2.2)) es originada por la resistencia de transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito (R_1) y el elemento de fase constante (Z_{CPE}) [114]. Este último se refiere a un elemento capacitivo de contribución negativa por la presencia de una frecuencia independiente entre la corriente y el voltaje existente entre un capacitor y una resistencia.

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{Z_{CPE}} \quad (2.2)$$

Además, se tienen parámetros característicos del elemento de fase constante (n y Y_0), así como el tiempo de decaimiento de corriente constante (T) [114] (ver ecuación (2.3)). Con esto se puede describir la contribución imaginaria Z_{CPE} en función de la frecuencia angular (ω) como indica la ecuación (2.4) [114].

$$T = (Y_0 R_1)^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

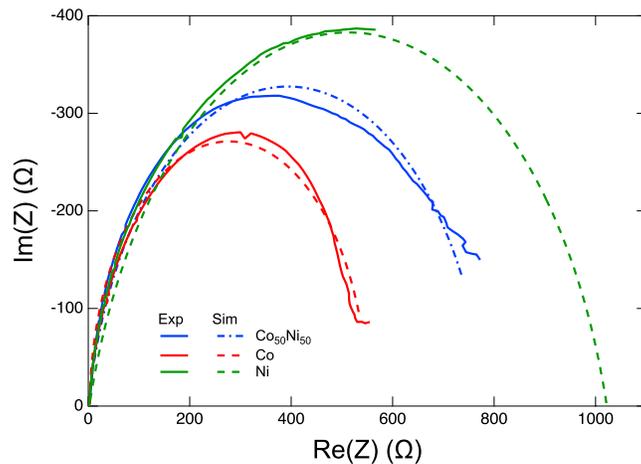


Figura 2.8: Curvas de espectroscopía de impedancia electroquímica de muestras reales (sólido) y simulaciones (punteado) para electrodos con LDH en rangos de frecuencias de 0.01 Hz hasta 200 KHz.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (2.4)$$

De manera que las ecuaciones (2.3) y (2.4) se sustituyen en la ecuación(2.2) para dar lugar a la ecuación (2.5).

$$Z_t = R_{esr} + \frac{R_1}{1 + (i\omega T)^n} \quad (2.5)$$

Gracias a la ecuación (2.5) se logró el desarrollo de la simulación para las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica. Con esto se obtienen los parámetros de resistencia en serie equivalente, resistencia del electrodo, parámetros característicos de la fase (n y Y_0) así como una primera aproximación de la capacitancia de la celda.

En la Figura 2.8 se muestran la medición de la impedancia de muestras con distintas composiciones de LDH así como las simulaciones correspondientes para la obtención de los valores de la resistencia del electrodo.

3 Resultados y discusión

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos en la investigación. Se inicia hablando de los procesos llevados a cabo para la fabricación de los nanocompositos interconectados con estructura de ópalo inverso e hidróxidos dobles laminares. Posteriormente se describen los sistemas bajo estudio en esta investigación y se analizan las propiedades estructurales mediante microscopía electrónica de barrido así como las propiedades electroquímicas por voltamperometría cíclica (CV), ciclos de carga y descarga galvanostática (GCD) y espectroscopía de impedancia electroquímica (IES) para cada uno de los sistemas.

3.1. Fabricación de nanocompositos de IO

3.1.1. Síntesis de membranas poliméricas nanoporosas

Para llevar a cabo la construcción de los nanocompositos con estructura de ópalo inverso, fue necesaria la fabricación de membranas poliméricas con base en nanopartículas esféricas de poli(metacrilato de metilo) en un arreglo opalino. Estas serán utilizadas como plantillas en los procesos de electrodeposición. La construcción de estas membranas se realizó conforme la sección experimental 2.1.1 del Capítulo 2 y solo una de las tres rutas descritas fue capaz de generar membranas uniformes libres de rugosidades.

En la primer ruta, la síntesis resultante mostró una concentración de partículas del 80 % V/V y mediante *drop-casting* se recubrieron los sustratos metálicos. La gran cantidad de nanopartículas da lugar a la generación de grietas a lo largo de toda la estructura como se observa en la Figura 3.1a.

En la segunda ruta, se obtuvo una concentración de partículas en el coloide del 30 % V/V. En la Figura 3.1b se aprecia una disminución en la cantidad de grietas, en contraste con el enfoque anterior, aunque esta no fue suficiente para la generación de películas uniformes.

En la tercer ruta, la fabricación de plantillas opalinas nanoestructuradas se realizó

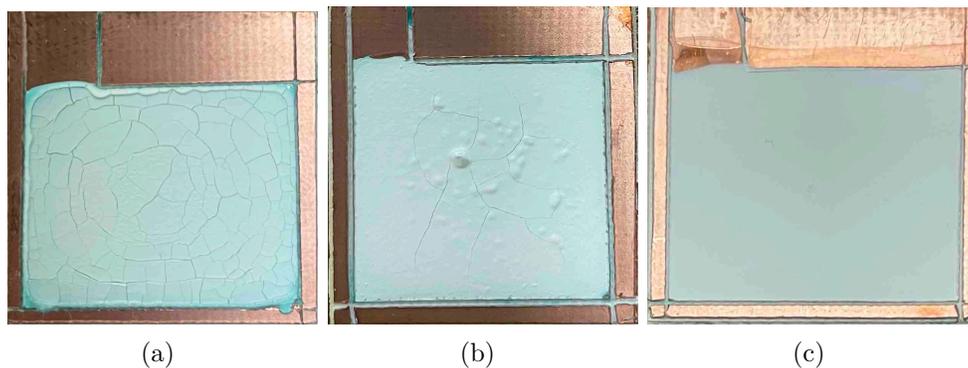


Figura 3.1: Mejoramiento de membranas opalinas mediante la modificación de precursores y concentración de partículas. Membrana fabricada a partir de coloide de PMMA al a) 80 %, b) 30 % y c) 20 % V/V.

empleando la Síntesis #2 de la Tabla 2.1 con una redispersión de partículas al 20 % V/V. Las nanopartículas obtenidas por esta síntesis mostraron diámetro de 582 nm con una desviación estándar del 7 %. Con lo anterior se logró la fabricación de membranas poliméricas de PMMA auto-ensambladas con una polidispersión del 52.8 %. Estas membranas se adhirieron a los sustratos metálicos de manera uniforme y sin la presencia de grietas. En la Figura 3.1c se puede apreciar una membrana porosa uniforme y libre de grietas.

3.1.2. Fabricación de nanocompositos con estructura de ópalo inverso

Para fabricar los nanocompositos es necesario llevar a cabo una serie de pasos bien establecidos. En la Figura 3.2 se puede observar todo el proceso realizado para la obtención final de las nanoestructuras con arquitecturas de ópalo inverso recubierto con los hidróxidos dobles laminares (LDH@Ni-IO).

El primero de ellos es la preparación de un sustrato conductor libre de rugosidades. Para esto placas fenólicas con una delgada capa de cobre fueron electropulidas con un electrolito de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85 % en peso a un potencial de oxidación de 1.5 V durante 900 segundos, como se discutió en la Sección 2.1.1. En la Figura 3.2a y 3.2b se pueden apreciar las imágenes por microscopía electrónica de barrido para la cara superficial de cobre antes y después del electropulido. Físicamente la cara metálica no presentaba ningún brillo, en contraste con el acabado posterior al electropulido.

Una vez que se tiene la placa fenólica con la cara superficial de cobre completamente libre de rugosidades se realiza el recubrimiento con una delgada película de níquel. Este proceso es llevado a cabo por la técnica de electrodeposición descrita en la

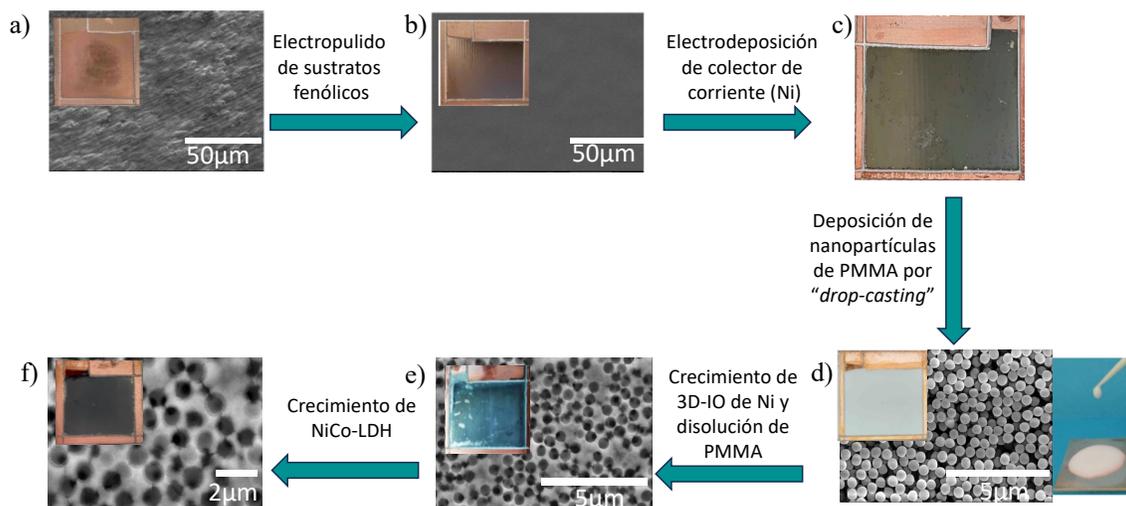


Figura 3.2: Proceso de fabricación de nanoestructuras de ópalo inverso recubiertas con hidróxidos dobles laminares (LDH@Ni-IO) por electrodeposición. Micrografías SEM de cara superficial de cobre a) antes y b) después de electropulido. c) Recubrimiento de níquel sobre sustrato electropulido de baquelita y cobre. d) Membrana de PMMA auto-ensamblada posterior a tratamiento térmico. Micrografías SEM del colector de ópalo inverso e) antes y f) después de electrodeposición de LDH.

Sección 2.1.3 a un potencial de -1.0 V durante 45 segundos. Se emplea el electrolito con base en sulfatos de Ni mostrado el primer renglón de la Tabla 2.2. Con lo anterior se obtiene una película delgada y uniforme en la superficie de la cara metálica de cobre. Este proceso es necesario ya que la construcción del ópalo inverso requiere de un soporte fino y plano del mismo material para formar el colector de corriente. En la Figura 3.2c se puede observar la muestra después del recubrimiento con nueva película de níquel. Cabe mencionar que una menor cantidad de tiempo en el proceso no genera una película uniforme en toda la cara metálica. Por otro lado el aumento en el grosor de la película de níquel origina defectos superficiales capaces de modificar el auto-ensamblado de las nanopartículas que se verá más adelante.

Posteriormente las nanopartículas poliméricas de PMMA fueron auto-ensambladas sobre la cara de níquel del sustrato utilizando un volumen de $30 \mu\text{L}$ en un área delimitada a 5.75 cm^2 . Cabe mencionar que en este proceso no se generó ninguna grieta ya que se empleó la tercer ruta de la Sección 3.1.1 para la construcción de las membranas opalinas.

Una vez obtenidas las membranas, se llevó a cabo el tratamiento térmico de las mismas a $128 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 25 minutos. Este proceso tuvo como objetivo generar la fusión incipiente entre partículas poliméricas, de manera que la adherencia entre la cara metálica de níquel en el sustrato y la membrana polimérica aumento (ver Figura

3.2d). Así mismo, este proceso genera las propiedades mecánicas necesarias para que la membrana soporte el proceso de electrodeposición. El proceso de sinterizado de las membranas poliméricas es necesario para evitar daños estructurales debidos a procesos indeseables como las reacciones de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés), manifestados en forma de burbujas.

Posteriormente para llevar a cabo la construcción del nanocomposito de ópalo inverso se realizó un proceso de electrodeposición de iones metálicos de níquel dentro de las membranas nanoporosas. Para esto se utilizó el electrolito de níquel del renglón uno de la Tabla 2.2 a un potencial de reducción de -0.9 V. En este proceso se controló el potencial y el tiempo de deposición para crecer las estructuras opalinas por debajo del grosor de la membrana nanoporosa. Una vez realizada la electrodeposición, la membrana polimérica se disolvió en diclorometano, con lo cual se obtuvo la nanored de ópalo inverso (Ni-IO) anclada al sustrato (ver Figura 3.2e).

Finalmente las nanoredes interconectadas de ópalo inverso fueron sometidas a un segundo proceso de electrodeposición. En este caso se aplicó un potencial de reducción de -1.0 V haciendo uso de electrolitos con base en nitratos de Ni y Co (ver Tabla 2.2) con lo cual se adornó la superficie de las interconexiones del ópalo con hojuelas de hidróxidos dobles laminares mediante la reducción de iones. La masa de los LDH se promedió en conjunto con el colector resultando en un valor de 3.4468 mg empleado para llevar a cabo los cálculos presentados en este trabajo. Esto se realizó debido a las dificultades técnicas para determinar la masa individual de los LDH.

3.2. Crecimiento de LDH de NiCo de distintos espesores

El crecimiento de los hidróxidos dobles laminares (LDH) se llevó a cabo sobre la estructura de ópalo inverso discutida en las secciones anteriores. Este proceso se realizó por electrodeposición utilizando como electrodo de trabajo el sustrato nanoestructurado de ópalo inverso, un contra-electrodo de platino y un electrodo de referencia de plata con cloruro de plata (Ag/AgCl). El electrolito utilizado fue la mezcla de nitratos de níquel y cobalto con un valor de $x=0.5$ de la Tabla 2.2.

En este estudio se eligieron los tiempos de 6, 12, 18 y 24 segundos para investigar la influencia del espesor del recubrimiento de los LDH electro-activos en las propiedades electroquímicas.

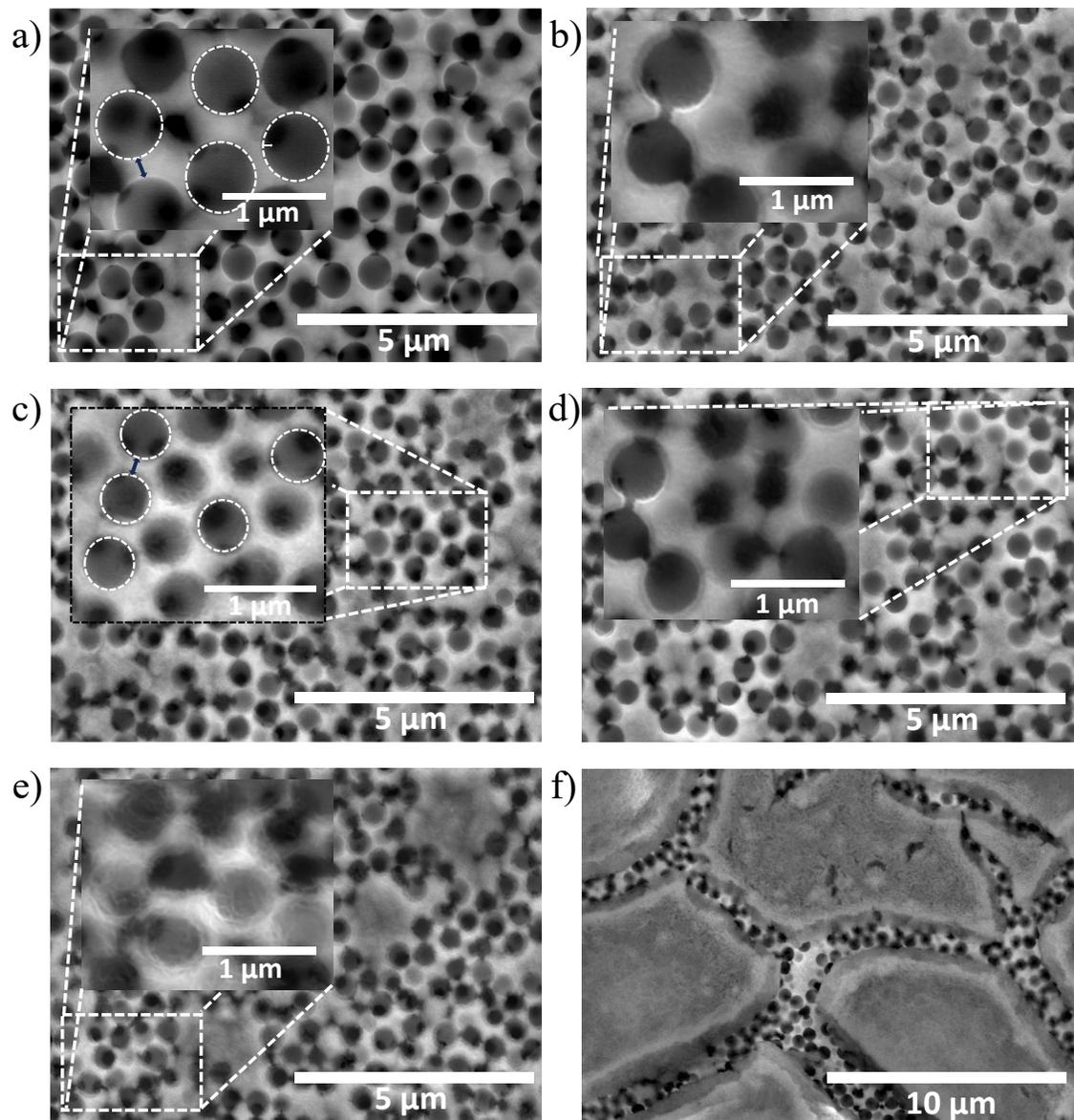


Figura 3.3: Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de un ópalo inverso a) sin el decorado y posterior al decorado por electrodeposición de NiCo-LDH a b) 6s, c) 12s, d) 18s, e) 24s y f) 180 s, respectivamente.

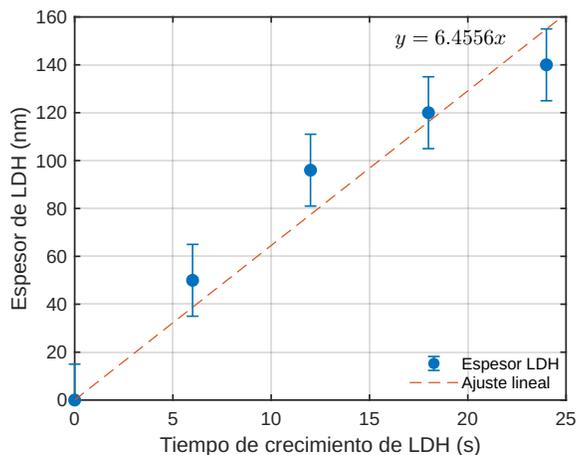


Figura 3.4: Curva de crecimiento de LDH respecto al tiempo de electrodeposición.

3.2.1. Morfología e influencia en las propiedades electroquímicas

La electrodeposición de los LDH de níquel y cobalto dio como resultado la generación de capas delgadas de hidróxidos laminares sobre las interconexiones del colector de corriente. En la Figura 3.3a se muestra el arreglo estructural de una nanored de ópalos inversos antes del proceso de electrodeposición de los hidróxidos dobles laminares de NiCo. En las Figuras 3.3b a 3.3e se observan las micrograffías posteriores al decorado de los NiCo-LDH con distintos tiempos de electrodeposición. En los acercamientos de dichas figuras se observa el crecimiento de una nueva estructura dentro de los huecos del ópalo inverso así como en la superficie. Estas figuras muestran una modificación estructural de acuerdo al tiempo de electrodeposición de los LDH.

Con esta información se determinó un crecimiento de 50, 96, 120 y 140 nm para los electrodos a 6, 12, 18 y 24 s, respectivamente. Esto es equivalente a un crecimiento lineal de 6.45 nm s^{-1} de espesor de las nanolaminas de hidróxidos dobles (ver Figura 3.4). Los resultados mostrados más adelante sugieren que el aumento del tiempo de deposición de los hidróxidos dobles posiblemente genera un aumento en la cantidad de sitios activos disponibles para interactuar electroquímicamente con el electrolito en los procesos de caracterización electroquímica.

En la Figura 3.3f se puede observar una muestra con 180 segundos de electrodeposición de LDH en donde el crecimiento es mayor a $1.162 \mu\text{m}$. Esto cubre por completo los huecos del ópalo inverso lo que impactaría en las propiedades electroquímicas necesarias para su desempeño en el almacenamiento de energía, debido a la saturación de los poros por el crecimiento de la película de hidróxidos. Esto además dificultaría la infiltración del electrolito en los procesos de caracterización electroquímica. Por consiguiente, como se mostrará más adelante, un tiempo considerable de electrode-

posición de los LDH afecta negativamente el rendimiento general de los electrodos supercapacitivos, por lo que el análisis restringió a las muestras con 6, 12, 18 y 24 segundos.

3.2.2. Comparación de parámetros obtenidos por curvas CV

Para determinar el comportamiento electroquímico se realizó la caracterización por voltamperometría cíclica de los electrodos descritos anteriormente.

En la Figura 3.5a se comparan las curvas CV de un ópalo inverso (colector) y otro decorado con LDH de níquel-cobalto ($\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$), electrodepositado durante 12 segundos. En esta figura la línea roja representa el comportamiento del colector el cual muestra un pico en la región catódica y otro en la región anódica provenientes de la conversión de $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. En este caso el carácter faradáico se debe a los óxidos de Ni en la superficie que reaccionan con los iones OH^- [115]. Por otro lado, la línea azul correspondiente a la nanoestructura presenta dos picos en la carga así como en la descarga provenientes de la conversión de los estados de oxidación $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ y $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Con lo anterior se observa que existe un aumento en la corriente de los picos y del área bajo las curvas, indicando un incremento en la actividad electroquímica y en la capacidad de almacenamiento entre una muestra sin el decorado de los hidróxidos y otra con el decorado.

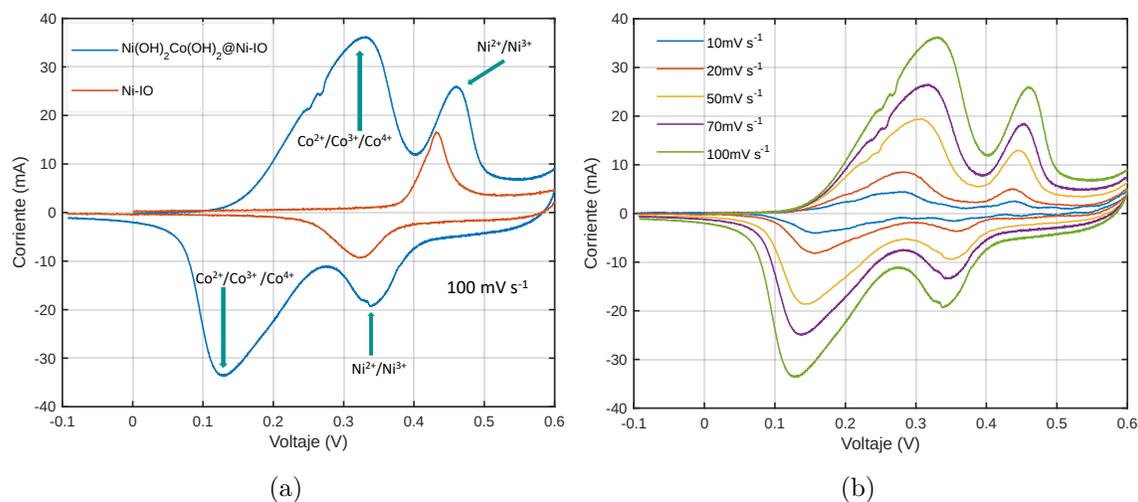


Figura 3.5: a) Curvas CV para muestras de colector de corriente (Ni-IO) a 100 mV s^{-1} y nanoestructura ($\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$) con 12 segundos de hidróxidos dobles laminares. b) Curvas CV de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$ a 12 segundos a distintas velocidades de escaneo.

En la Figura 3.5b se muestran las curvas CV a distintas velocidades de escaneo (ν , [mV s^{-1}]) para la red nanoestructurada de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$ con crecimiento de LDH de 12 segundos. Estas curvas muestran formas similares al aumentar la ve-

locidad de escaneo en donde son ligeramente desplazadas lo cual indica un proceso faradáico más resistivo debido a un incremento en la polarización, como lo sugieren trabajos previos [116]. El aumento en el comportamiento redox del electrodo puede atribuirse a que la porosidad de la estructura fomenta la difusión rápida de los iones, que en combinación con la adhesión al colector de corriente mejora la conductividad electrónica en la interfase.

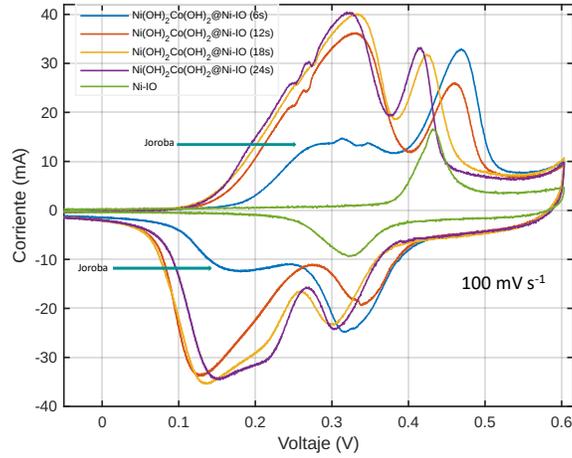
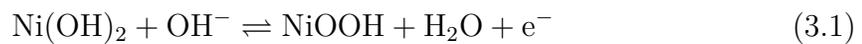


Figura 3.6: Curvas CV para muestras con distintos tiempos de electrodeposición de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$.

De igual manera se realizaron las curvas CV para los distintos tiempos de electrodeposición de los hidróxidos. Esto se muestra en la Figura 3.6 en donde existe un desplazamiento de los picos correspondientes a los estados de oxidación del cobalto y níquel debido a la cantidad de material. Para la muestra con $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$ a 6 segundos se presenta un pico correspondiente los estados de oxidación del níquel entre alrededor de 0.45 V en la región catódica y 0.33 V en la región anódica. Además se observa el crecimiento de una *joroba* entre 0.25 y 0.35 V para la región catódica y 0.3 a 0.1 V para la región anódica, mostrando que existe la deposición de cobalto en menor medida comparada con las muestras a 12, 18 y 24 segundos. El comportamiento de las curvas en la Figura 3.6 corresponden a las reacciones electroquímicas mostradas en las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3), indicando una fuerte naturaleza pseudocapacitiva y un almacenamiento de energía de tipo batería para un supercapacitor híbrido [115, 117].



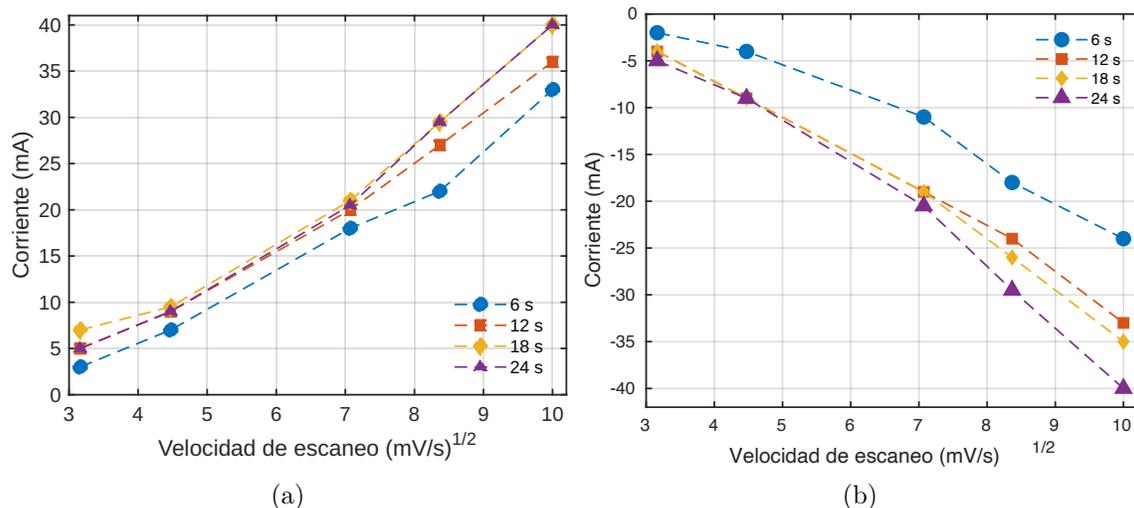
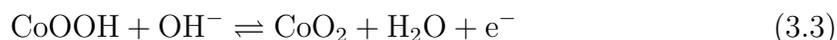


Figura 3.7: Representación de la difusión ($I(mA)$ vs $\nu^{1/2}(mV/s)$) para muestras con distintos tiempos de electrodeposición de $Ni(OH)_2Co(OH)_2@Ni-IO$ en los procesos a) catódico y b) anódico.



En las Figuras 3.5b y 3.6 los nanocompositos muestran simetría originada en los procesos faradáicos de acuerdo a la separación de los picos. Esto es indicativo de una buena reversibilidad electroquímica, lo cual es consistente con la separación de los picos y las reacciones reversibles de las ecuaciones (3.1) a (3.3) [117].

En las Figuras 3.7a y 3.7b se muestra la evolución de la corriente en los picos catódicos y anódicos en función de la raíz cuadrada de la velocidad de escaneo. Esto determina la relación que existe entre el tiempo de difusión y la respuesta óhmica. En estas curvas, el valor de los picos aumenta con respecto a $\nu^{1/2}$ satisfaciendo la ecuación de Cottrell. Para el proceso de carga, la Figura 3.7a muestra un aumento en los picos de corriente máximos conforme incrementa el tiempo de electrodeposición de LDH en los electrodos. De manera similar ocurre en la Figura 3.7b para el proceso de descarga. En ambas figuras se observa un aumento en la pendiente de las curvas conforme incrementa el material electro-activo. Esto indica que los procesos electroquímicos involucrados están controlados principalmente por difusión como sugieren trabajos previos [85, 118]. El incremento en la pendiente de estas se debe al aumento en el área superficial efectiva y el número de electrones transferidos proveniente de un mayor espesor de los LDH.

De acuerdo con las curvas CV, y empleando la ecuación (1.12) del Capítulo 1, la Figura 3.8 muestra los valores obtenidos para la capacitancia específica de los electrodos con distintas velocidades de escaneo. Dichos valores aumentan conforme la velocidad de

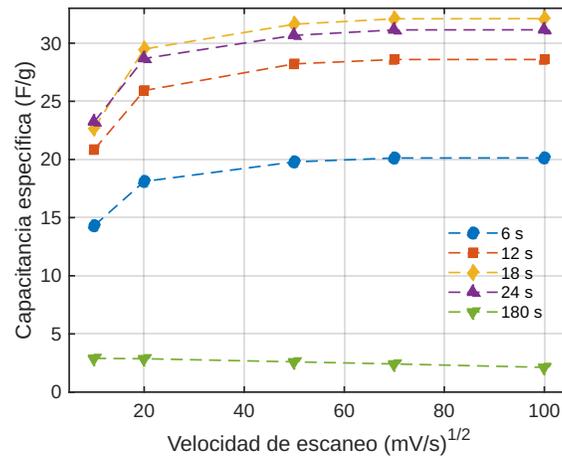


Figura 3.8: Capacitancia específica para electrodos nanoestructurados de $\text{Ni(OH)}_2\text{Co(OH)}_2@\text{Ni-IO}$ estimada de curvas CV a distintas velocidades de escaneo.

escaneo lo que sugiere una rápida cinética en el transporte de los iones del electrolito y un control dominante de la difusión en la interfaz. A mayor velocidad de escaneo también lo es la polarización del electrodo, saturando el valor de la capacitancia [119]. De igual manera, al aumentar el tiempo de electrodeposición de LDH sobre el Ni-IO existe una mayor cantidad de material electro-activo disponible para reaccionar con los iones OH^- y contribuir al valor total de la capacitancia. En el caso del crecimiento de LDH por encima de la estructura de ópalo inverso, como en el electrodo a 180 segundos, existe una disminución considerable en el valor de la capacitancia específica debido a la saturación de los huecos y la dificultad para realizar la difusión iónica dentro de la estructura. Cabe mencionar que estos valores se calcularon durante el proceso de descarga, cuando el potencial de operación es máximo.

3.2.3. Parámetros característicos electroquímicos

Para determinar los parámetros característicos como la densidad de energía (E , [Wh kg^{-1}]) y potencia (P , [W kg^{-1}]), la capacitancia específica (C_s , [F g^{-1}]), la eficiencia coulombica (η) y el rendimiento en general de los materiales supercapacitivos se llevó a cabo la medición de ciclos de carga y descarga galvanostática (GCD). Este proceso empleó 5000 ciclos de carga y descarga en una celda electroquímica en un arreglo de tres electrodos utilizando la nanoestructura $\text{Ni(OH)}_2\text{Co(OH)}_2@\text{Ni-IO}$ como electrodo de trabajo, un contra electrodo de platino y un electrodo de plata con cloruro de plata como referencia. Se realizó con una densidad de corriente de 10 A g^{-1} y un electrolito de hidróxido de potasio (KOH) 1 molar. Con lo anterior se obtuvo la información correspondiente para cada muestra a distinto tiempo.

En las Figuras 3.9a y 3.9b se pueden observar los ciclos de carga y descarga para los

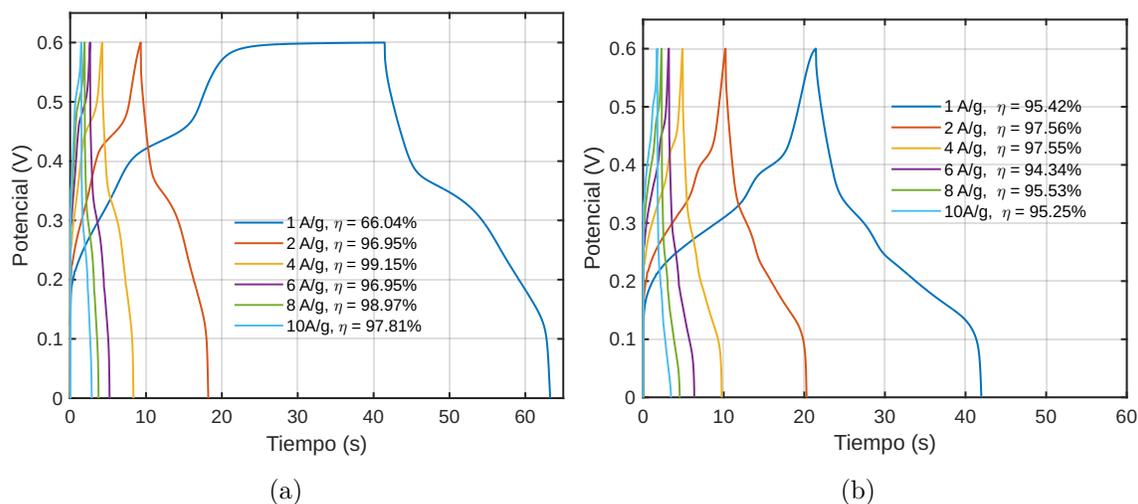


Figura 3.9: Curvas GCD a distintas densidades de corriente para muestras con tiempos de a) 6 y b) 24 segundos de electrodeposición de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$ sobre su superficie.

valores en los tiempos de electrodeposición de los $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$ a 6 y 24 segundos, respectivamente. En estas figuras se observa que a medida que la densidad de corriente aumenta, el tiempo para la carga y descarga en el ciclo disminuye. Tanto en la Figura 3.9a como en la Figura 3.9b los ciclos no son lineales indicando un comportamiento tipo batería [20]. En estos existe una modificación en las curvas originada por la cantidad de material electro-activo presente en cada nanoestructura. Cabe señalar que los ciclos con mayor cantidad de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$ (Figura 3.9b) son más simétricos en comparación con los obtenidos con los de menor cantidad. Para cada curva se muestra la densidad de corriente utilizada así como la eficiencia coulombica obtenida. Los valores de eficiencia superiores al 94 % en todos los electrodos indican procesos altamente reversibles a bajas y altas densidades de corriente con excepción del electrodo con 6 segundos de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$ a 1 A g^{-1} en el cual la eficiencia cae hasta un 66.04 %.

De acuerdo con los datos obtenidos a través de los ciclos de carga y descarga galvanostática, se lograron determinar parámetros característicos para las distintas nanoestructuras. La capacidad de retención de la capacitancia es un parámetro fundamental para caracterizar el comportamiento electroquímico de los nanocompositos. Este valor se determina al normalizar la capacitancia con respecto a su valor inicial. La disminución de la capacidad de retención para las muestras con tiempos de 12, 18 y 24 s es consistente con la degradación del material con el proceso de ciclado de carga/descarga. No obstante, el aumento observado para la muestra con 6 s podría atribuirse a la formación de nuevos sitios activos durante el ciclado en vista del delgado recubrimiento inicial de LDH. En la Figura 3.10a se muestra la capacidad de retención de la capacitancia para los electrodos en los procesos de carga y descarga a 10 A g^{-1} . En

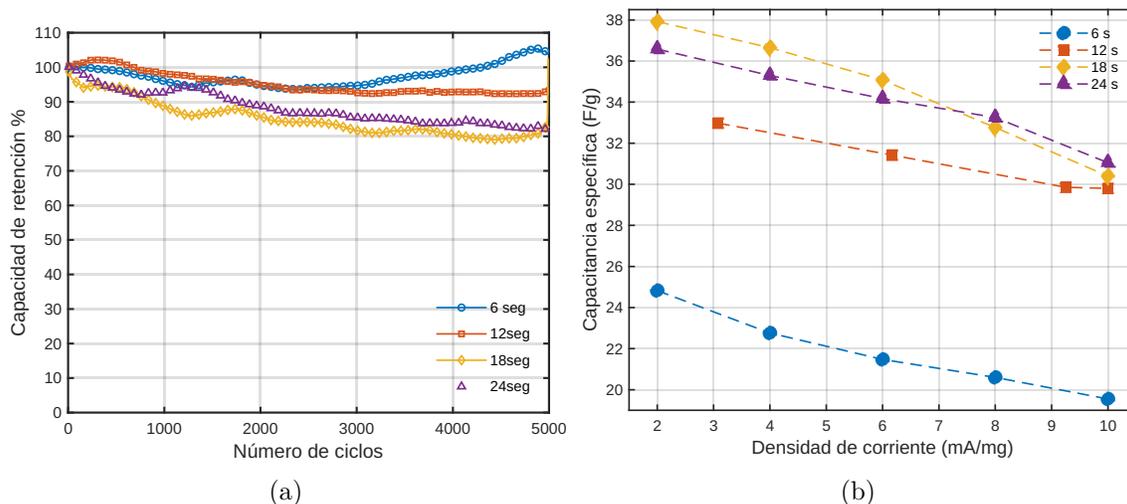


Figura 3.10: a) Capacidad de retención de la capacitancia tras cinco mil ciclos de carga y descarga para nanoestructuras con distintos tiempos de LDH. b) Capacitancia específica para electrodos $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$ a distintas densidades de corriente.

esta figura se observa un aumento aproximado del 5% en la capacidad de retención de la estructura con 6 segundos de LDH mientras que las estructuras con 12, 18 y 24 segundos muestran una disminución en esta capacidad al 94, 80 y 82% de su valor inicial. En la Figura 3.10b se muestran los valores de capacitancia específica para las distintas densidades de corriente empleadas en los procesos de carga y descarga. De manera general, a medida que aumenta la densidad de corriente también aumenta la velocidad a la cual se lleva a cabo el ciclo de carga-descarga. En este caso los iones no tienen el tiempo suficiente para penetrar el área del electrodo y formar la doble capa y la reacción faradéica. Por tal motivo los valores de capacitancia específica disminuyen [115, 117]. Cabe señalar que los valores obtenidos para la capacitancia mediante la caracterización GCD varían ligeramente de los obtenidos por las curvas CV, esto puede deberse en su mayoría a las reacciones de evolución de hidrógeno que ocurren en los procesos de carga y descarga.

En la Figura 3.11a y 3.11b se muestra el comportamiento de las densidades de energía y potencia al iniciar y finalizar los cinco mil ciclos de carga y descarga. Este proceso se realizó a 10 A g^{-1} (34.46 mA). Para el caso de la densidad de energía y, con ayuda de la ecuación (1.26) del Capítulo 1, se obtuvieron los valores iniciales para las nanoestructuras de 6, 12, 18 y 24 segundos de 2.48, 2.85, 2.35 y 3.05 Wh/kg, respectivamente. Para las primeras dos nanoestructuras existe un aumento en la densidad energética a valores de 2.63 y 3.04 Wh/kg. Esto representa un aumento porcentual de la densidad energética de 6.05 y 5.25%. Por otro lado, las nanoestructuras a 18 y 24 segundos de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$ presentaron una disminución de la densidad de energía a 2.11 y 2.63 Wh/kg debido a la reducción de los sitios activos disponibles

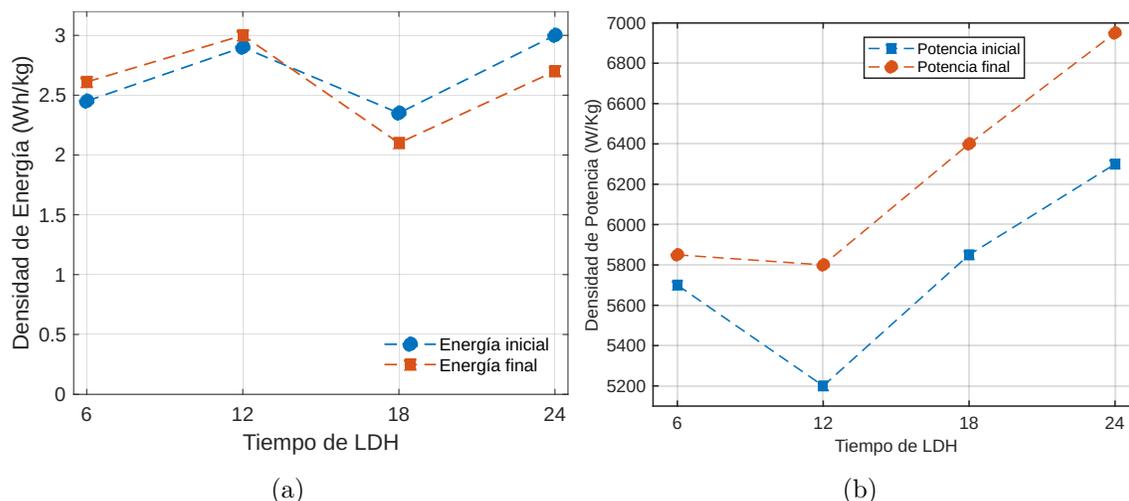


Figura 3.11: Densidades iniciales y finales de a) energía y b) potencia para muestras con distintos tiempos de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$.

para el almacenamiento de carga. Esto es una pérdida porcentual en la capacidad de almacenamiento de energía del 10.21 y 13.77 %.

El cálculo de la densidad de potencia de los electrodos nanoestructurados se llevó a cabo a 10 A g^{-1} (34.46 mA) y se calculó empleando la ecuación (1.27) del Capítulo 1. En la Figura 3.11b se pueden observar los valores obtenidos para la potencia inicial y final ocurridos los ciclos GCD. El incremento de la potencia con el aumento en el espesor de la estructura LDH se debe a la disminución de la capacidad de retención como lo sugiere la Figura 3.11a. Las capacidades de retención menores para sistemas con mayores tiempos de crecimiento de LDH indican tiempos de descarga más rápidos, lo cual da lugar a valores de potencia (energía/tiempo) más elevados. Los valores iniciales son 5700, 5200, 5850 y 6300 W/kg mientras que los finales aumentan a 5850, 5800, 6400 y 6950 W/kg para los nanocompuestos con 6, 12, 18 y 24, respectivamente. Un análisis más detallado de estos valores indican un aumento del 2.63, 11.53, 9.4 y 10.31 % respectivamente para las distintas nanoestructuras.

Finalmente para determinar el rendimiento electroquímico y la eficiencia ligada a los procesos de transferencia y almacenamiento de carga en la interfase de los electrodos y el electrolito es necesario conocer el comportamiento coulombico de los nanocompuestos. Estos valores se determinaron gracias al análisis de las curvas GCD vía la eficiencia coulombica (η) dada por el cociente entre los tiempos de carga y de descarga (ver ecuación 1.17). En la Figura 3.12a se muestra el comportamiento de la variación de η en función del número de ciclos para las distintas nanoestructuras. En todas estas se obtuvo una eficiencia de carga y descarga mayor al 97 %. En la Figura 3.12b se muestra la comparación entre el primer y último ciclo de carga y descarga para la nanoestructura con 12 segundos de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$. En esta figura

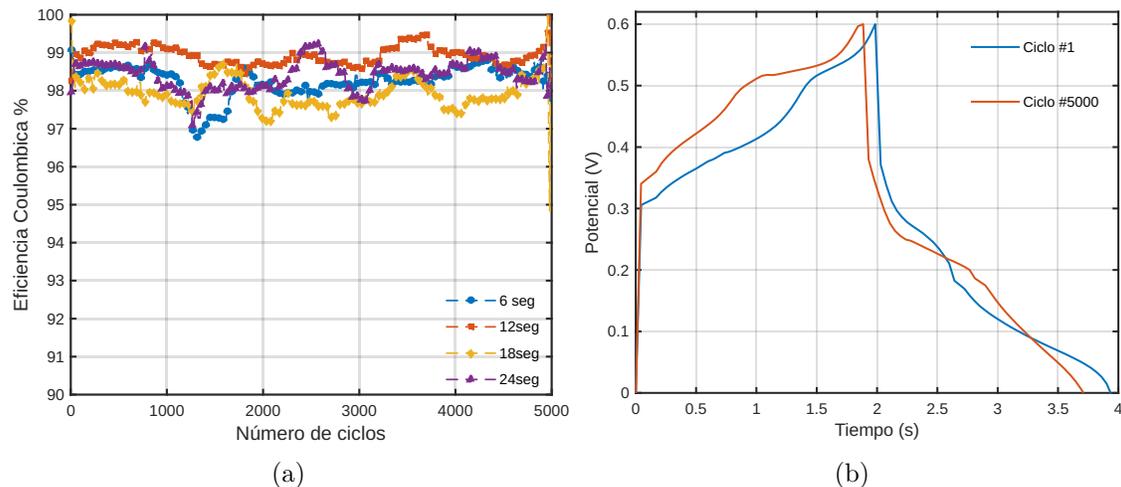


Figura 3.12: a) Eficiencia coulombica (η) para nanoredes de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$ a distintos tiempos. b) Ciclo GCD inicial y final para nanoestructura con 12 segundos.

se observa una pequeña modificación en el proceso de carga y descarga y una reducción menor a medio segundo para completar el ciclo. Esta disminución en el tiempo para cada ciclo puede generar un incremento en la densidad de potencia y, a su vez, disminuir la capacidad de retención de la capacitancia conforme a las Figuras 3.10a y 3.11b. Para este caso los procesos óxido-reducción y la rápida difusión de los iones del material electro-activo indican una pérdida mínima de material y una alta estabilidad cíclica.

3.2.4. Determinación de R_{ESR} y R_{CT} por EIS

Para caracterizar las propiedades cinéticas involucradas en las reacciones químicas se realizó espectroscopía de impedancia electroquímica (IES) en un rango de frecuencias de 0.1 a 2×10^5 Hz. Para esto se empleó una tensión de perturbación de 5 mV a una tensión AC encargada de polarizar el electrodo en una celda electroquímica a cuatro electrodos empleando un electrolito 1 molar de KOH.

En la Figura 3.13 se pueden observar las curvas de Nyquist para los distintos tiempos de electrodeposición de los hidróxidos dobles laminares sobre colectores de Ni-IO. Estas curvas se caracterizan por tener un semicírculo cuyo centro no coincide con el eje real, lo cual es debido a que los procesos difusivos o de transferencia de carga del electrodo nanoestructurado son reemplazados por un elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés) denotado como C_{CPE} [116]. El ajuste a los datos experimentales usando el modelo de la ecuación (2.5) permite obtener los valores de las resistencias de transferencia de carga (R_{CT}) y en serie equivalente (R_{ESR}) a bajas y altas frecuencias, respectivamente. En particular la resistencia R_{CT} corresponde a la resistencia de transferencia iónico/electrónica en la interfase electrolito/electrodo [115, 116].

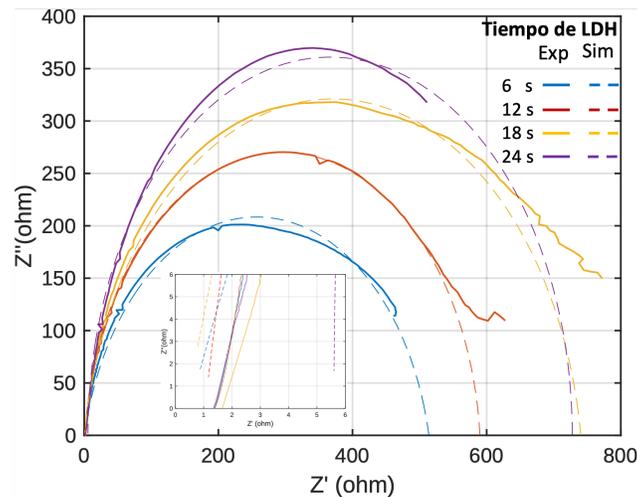


Figura 3.13: Curvas de espectroscopía de impedancia electroquímica para electrodos supercapacitivos con distintos tiempos de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$. En el acercamiento se muestran los valores para la resistencia en serie equivalentes de cada electrodo.

En la región de bajas frecuencias, se puede observar una ramificación para las muestras de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$ a 12 y 18 segundos (línea azul y verde, respectivamente), la cual está relacionada con reacciones dominadas por difusión. Cabe señalar que en los análisis CV mostrado en la Figura 3.7, también se obtiene un comportamiento controlado por difusión. Con estos datos se confirma que existe una gran interacción de las reacciones redox Farádicas y los iones de intercambio OH^- descritos por las ecuaciones (3.1) - (3.3), en los análisis CV.

En el acercamiento de la Figura 3.13 se muestran los valores obtenidos para la resistencia en serie equivalente (R_{ERS}). Estos se encuentran en el rango de 0.38 a 1.4 Ω lo que garantiza un correcto contacto eléctrico para todos los elementos de celda así como una buena adherencia entre el colector de corriente y los hidróxidos dobles laminares. Respecto a los valores para la resistencia por transferencia de carga de los electrodos, se obtuvieron valores de 513, 589, 740 y 722 Ω para las muestras de 6, 12, 18 y 24 segundos, respectivamente. Estos valores muestran una resistencia por transferencia de carga elevada para los distintos electrodos. Estos poseen un comportamiento faradáico tipo batería de alta potencia gracias a la gran cantidad de sitios electro-activos disponibles y el aumento del área superficial proveniente de la nanoestructura para llevar a cabo las reacciones electroquímicas.

3.3. LDH soportados sobre colectores de corriente (Ni-IO) con distinto espesor

Para la fabricación de estas nanoestructuras se realizó una modificación en los tiempos de electrodeposición del colector de corriente del ópalo inverso. Con esto se obtuvo la construcción de colectores de corriente con estructura de ópalo inverso de distintos espesores.

El proceso consistió en realizar la electrodeposición conforme al arreglo experimental de la Sección 2.1.3, utilizando un contra-electrodo de platino, un electrodo de referencia de plata con cloruro de plata (Ag/AgCl) y la membrana polimérica nanoporosa sobre la película de níquel como electrodo de trabajo. El material depositado se infiltró dentro de los poros de la membrana opalina fabricando el colector de corriente a distintos espesores. El electrolito utilizado se encuentra en el primer renglón de la Tabla 2.2. El potencial de reducción empleado fue a -0.9 V. Para generar los distintos espesores se varió el tiempo de electrodeposición del colector de corriente (Ni-IO) a 120, 240, 420 y 600 segundos. Cabe señalar que el tiempo más largo para la construcción del colector de corriente garantiza la construcción de una nanoestructura por debajo de la altura máxima de la plantilla polimérica.

El crecimiento de las nanoestructuras dentro de las membranas poliméricas dio como resultado la construcción uniforme de los colectores de corriente con distinto espesor. En la Figura 3.14a se puede observar el espesor de la membrana polimérica de $51 \mu\text{m}$ vista desde una sección transversal por microscopía electrónica de barrido. De igual manera en la Figura 3.14b se observa una micrografía de la nanoestructura después del proceso de electrodeposición por 600 segundos y la remoción de las nanopartículas poliméricas en donde se muestra la altura del colector de corriente (Ni-IO) de $2.91 \mu\text{m}$ aproximadamente. Cabe señalar que este proceso genera un crecimiento lineal al aplicar un potencial constante con respecto al tiempo. De acuerdo a esta información se determinó el espesor de los colectores de corriente en 0.58 , 1.16 y $2.03 \mu\text{m}$ para los tiempos de electrodeposición de 120, 240 y 420 segundos, respectivamente.

Posteriormente se realizó la electrodeposición de los hidróxidos dobles laminares de NiCo (0.01 M) con los cuales se adornó la superficie de la nanoestructura durante 12 segundos con un potencial de reducción de -1.0 V.

3.3.1. Influencia del espesor del colector de corriente en parámetros CV

Se realizó la caracterización por voltamperometría cíclica de los electrodos con distintos espesores de su colector de corriente. Este puede afectar directamente la cantidad

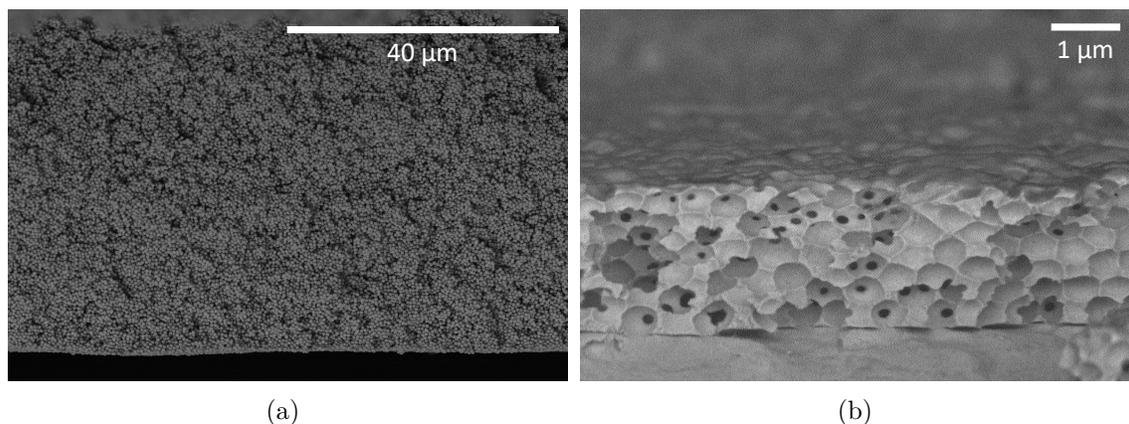


Figura 3.14: Micrografías SEM de la vista transversal de a) plantilla porosa de nanopartículas de PMMA y b) espesor del colector de corriente posterior al proceso de electrodeposición por 600 segundos y remoción de nanopartículas.

de material electro-activo en contacto con el electrolito en la celda electroquímica [115, 116]. El aumento o disminución de este material depende de la capacidad del electrolito para entrar dentro de los nanoporos de las estructuras de ópalo inverso y decorar la superficie, generando una modificación en las propiedades de almacenamiento de energía electroquímica [20].

Las curvas de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo a velocidades de escaneo de 10, 20, 50, 70 y 100 mV s^{-1} para cada uno de los nanocompositos. En la Figura 3.15 se muestran las curvas CV para los nanocompositos adornados con 12 segundos de $\text{Ni(OH)}_2\text{Co(OH)}_2@\text{Ni-IO}$ a distintos espesores del colector. En la Figura 3.15a se analiza un electrodo $\text{Ni(OH)}_2\text{Co(OH)}_2@\text{Ni-IO}$ con un crecimiento de su colector a 120 s. Esta figura muestra dos picos para la región catódica (0.2 a 0.3 y 0.4 a 0.5 V) así como para la región anódica (0.4 a 0.27 y 0.25 a 0.07 V). Dichos picos presentan picos de corriente similares entre ellos, indicando la existencia de níquel y cobalto en la estructura. Estos materiales contribuyen en la cinética de las reacciones faradicas. En este caso existe una contribución a la carga por la transición de los estados de oxidación del $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ y del $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ [116]. Este resultado está directamente relacionado con la cantidad de material electro-activo que puede estar anclado sobre el colector de corriente al aumentar su espesor, otorgando una mayor cantidad de sitios activos disponibles.

La Figura 3.15b muestra un nanocomposito con un crecimiento del colector de corriente a 240 segundos a distintas velocidades de escaneo. Este tiene un pico de corriente predominante en la región catódica (0.15 a 0.32 V) así como en la anódica (0.22 a 0.05 V). Estos picos se deben a los cambios reversibles en los estados de oxidación de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. También se puede observar el crecimiento de una *joroba* entre potenciales

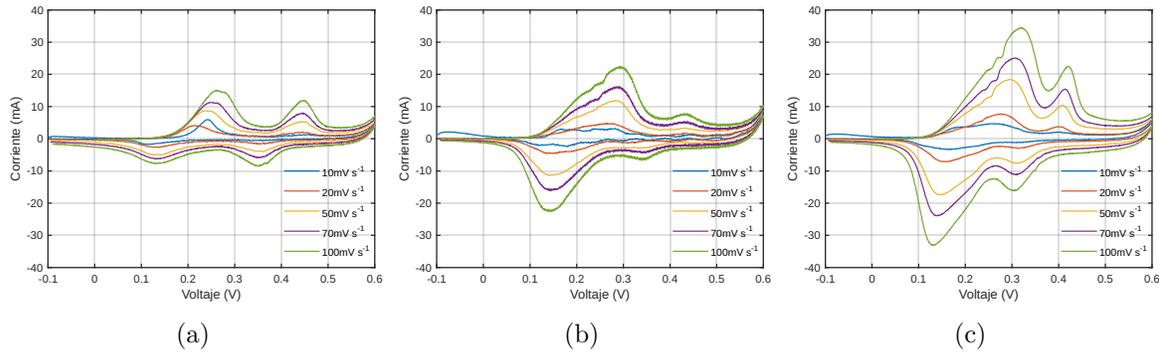


Figura 3.15: Curvas de voltamperometría cíclica para muestras con distintos tiempos de electrodeposición del espesor en el colector de corriente (Ni-IO) con a) 120 segundos, b) 240 segundos y c) 420 segundos

de 0.35 a 0.5 V y 0.4 a 0.3 V para las regiones catódicas y anódicas, respectivamente. Estas indican una menor contribución a la distribución de carga de las reacciones faradaicas para los estados de oxidación reversibles de $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Además, en contraste con la Figura 3.5b de un electrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@\text{Ni-IO}$ con un colector de corriente a 600 s, se puede observar que este electrodo tiene una menor área bajo las curvas indicando una reducción de la actividad electroquímica y una capacidad de almacenamiento de carga menor. En este caso la contribución a la distribución de carga por parte de los óxidos de níquel del colector es mínima.

La caracterización de electrodos con mayor espesor de su colector de corriente mostró un comportamiento distinto en comparación con los resultados anteriores. Para el electrodo con un crecimiento de su colector a 420 segundos se obtuvo el comportamiento característico de las curvas CV para electrodos adornados con hidróxidos dobles laminares de NiCo [115, 116, 117]. En la Figura 3.15c se puede observar el análisis a las distintas velocidades de escaneo. En este caso, los picos presentados en la región catódica y anódica corresponden a la transición completa y reversible de los estados de oxidación del níquel y cobalto. Es importante señalar que los picos de corriente para este caso son más grandes, lo que se refleja en un aumento del área bajo la curva, indicando un incremento de su actividad electroquímica para el almacenamiento de carga y energía.

El electrodo nanoestructurado de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@\text{Ni-IO}$ con un crecimiento de su colector de corriente por 600 segundos se puede observar en la Figura 3.5b. Para este caso, el comportamiento es similar al electrodo de 420 segundos con una mayor área bajo la curva. Esto indica una mayor actividad electroquímica para el almacenamiento de carga a medida que aumenta el espesor del colector de corriente. Es importante señalar que en todas las nanoestructuras con distinto espesor de colector estudiadas en este trabajo se obtuvieron curvas CV con un comportamiento faradáico tipo ba-

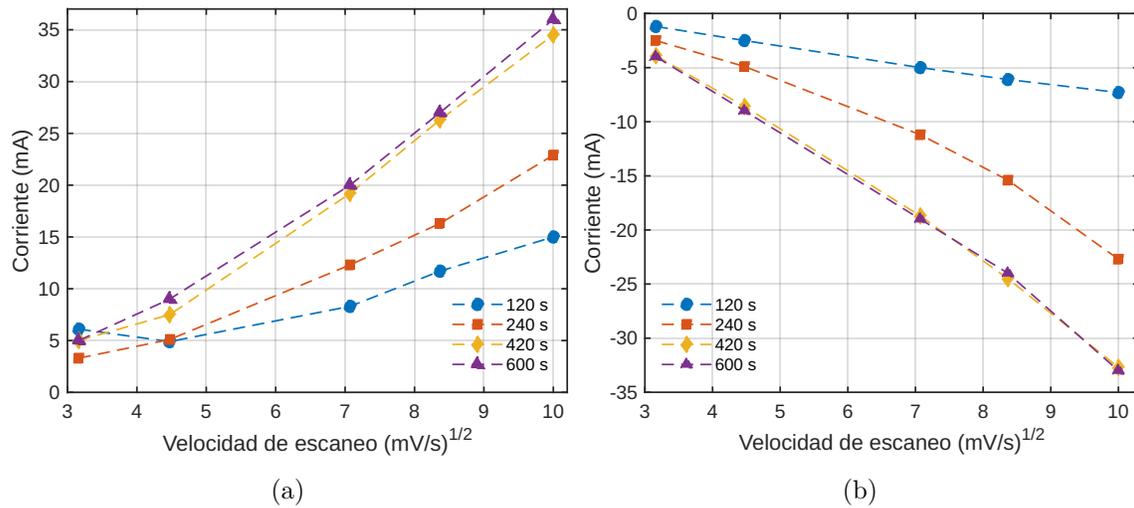


Figura 3.16: Representación de la difusión ($I(mA)$ vs $\nu^{1/2}(mV/s)$) para muestras con distintos espesores del colector de corriente decorado con $Ni(OH)_2Co(OH)_2$ en los procesos a) catódico y b) anódico.

tería de alta potencia. Además, mientras se incremento la velocidad de escaneo, las curvas fueron ligeramente desplazadas de manera simétrica indicando una excelente reversibilidad electroquímica [117].

En la Figuras 3.16a y 3.16b se muestra la relación entre los picos de corriente máxima para los procesos catódicos y anódicos de las curvas CV en función de la raíz cuadrada de la velocidad de escaneo. Estas curvas presentan una tendencia a aumentar con respecto a la velocidad de escaneo en un crecimiento no lineal, indicando que el comportamiento de las reacciones electroquímicas involucradas esta dominado por procesos de difusión [85]. Esto sugiere la construcción de colectores de corriente con mayor espesor para aumentar la rapidez de la cinética de las reacciones faradáicas involucradas [116].

Empleando la ecuación (1.12) del Capítulo 1, la Figura 3.17 muestra los valores de la capacitancia específica a diferentes velocidades de escaneo. Estos fueron obtenidos durante el proceso de descarga. En la interfase electrodo/electrolito dominan los procesos de difusión, por lo tanto existe rápida cinética en el transporte de los iones aunado a un mayor área disponible para los sitios activos al aumentar el grosor de los colectores de corriente. Cabe mencionar que el crecimiento de colectores de corriente muy gruesos puede afectar negativamente el rendimiento general de los electrodos si este presenta fallas en la conexión eléctrica o dificulta la transferencia iónica dentro de la estructura con los hidróxidos dobles en capas, lo cual se refleja en un aumento la resistencia en serie equivalente.

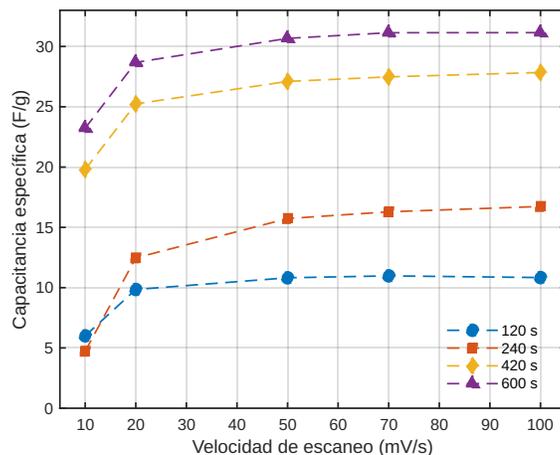


Figura 3.17: Capacitancia específica para electrodos con distinto espesor de colector de corriente estimada de curvas CV a distintas velocidades de escaneo.

3.3.2. Modificación de parámetros electroquímicos de acuerdo al espesor del colector de corriente

Para determinar los parámetros característicos se realizó la carga y descarga galvanostática a cinco mil ciclos empleando una densidad de corriente de 10 A g^{-1} .

En la Figura 3.18 se muestran los ciclos de carga y descarga a distintas densidades de corriente para las nanoestructuras con una diferente altura del colector de corriente. Estas corresponden a un crecimiento por electrodeposición de 120 y 240 segundos, respectivamente. En la Figura 3.18a se muestran las curvas GCD para la nanoestructura con el menor espesor de colector de corriente. Este electrodo presenta problemas para la carga y descarga a bajas densidades de corriente (1 A g^{-1}), pudiendo tardar horas en completar un ciclo. Este problema se atribuye al bajo espesor del colector y el poco material disponible para ser decorado por los LDH. En cambio al aumentar la densidad de corriente en la carga y descarga, el comportamiento pasa a ser supercapacitivo. En la Figura 3.18b se muestra una nanoestructura con una mayor cantidad de material para la construcción de su colector de corriente (240 s) en donde aun existe una dificultad para cargar y descargar el nanocomposito a bajas densidades de corriente debido a la poca cantidad de material electro-activo dentro de Ni-IO. Estos son indicativos de la necesidad de colectores con mayor espesor, resultados que concuerdan con los obtenidos mediante CV.

Las Figuras 3.19a y 3.19b muestran las curvas GCD de los electrodos con distinto espesor del colector de corriente a 4 y 10 A g^{-1} , respectivamente. Estas curvas muestran un comportamiento supercapacitivo aun a bajas densidades de corriente y los ciclos GCD presentan formas similares con curvas simétricas variando únicamente en el tiempo total de su carga y descarga. Para una densidad de corriente de 10 A g^{-1}

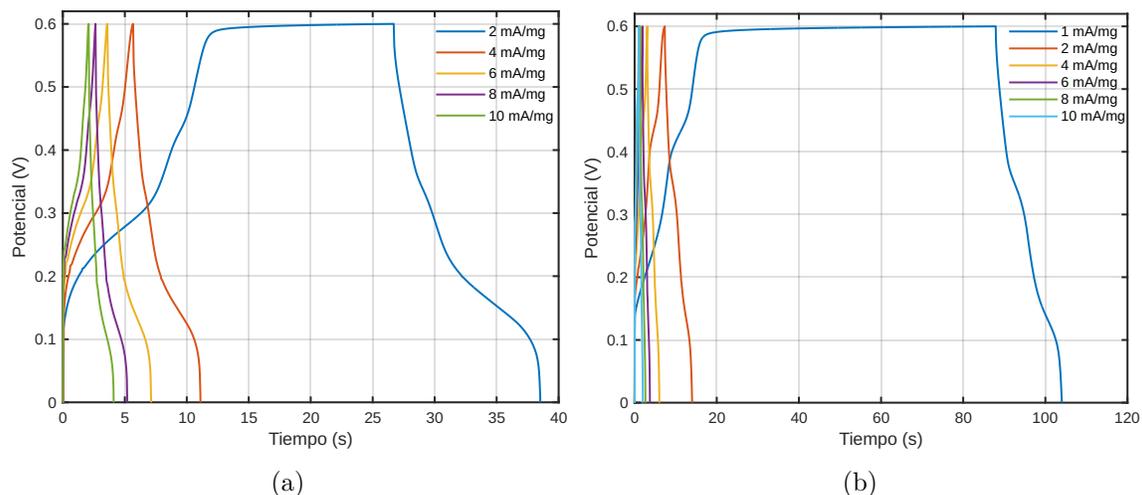


Figura 3.18: Curvas GCD para electrodos con distintos tiempos de electrodeposición de su colector de corriente a a) 120 y b) 240 segundos.

se muestra una disminución en el tiempo total de la carga y descarga sin perder la simetría de sus curvas. Esto es un indicativo de una alta eficiencia coulombica (η) en un proceso altamente reversible aun para densidades de corriente elevadas [117]. En este trabajo, los tiempos para cargar y descargar completamente los electrodos en los ciclos CGD fueron menores a los 4.5 segundos, incluidos los de mayor espesor de su colector de corriente. Esto confirma que existe más cantidad de material electroactivo presente en los huecos del ópalo inverso. Cabe mencionar que en los distintos electrodos los ciclos de carga y descarga no son lineales, lo que indica un comportamiento del tipo batería [20]. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por voltamperometría cíclica en donde la variación en el espesor modifica las propiedades electroquímicas entre el colector y los hidróxidos dobles laminares. Para analizar las propiedades electroquímicas de los electrodos, de acuerdo a la información obtenida por los ciclos GCD y empleando las ecuaciones (1.26, 1.27 y 1.17) del Capítulo 1 se calcularon los parámetros característicos para los electrodos.

Se analizó el comportamiento electroquímico para determinar la capacidad de retención de la capacitancia específica en cada uno de los electrodos. En la Figura 3.20a se observa el valor porcentual de retención para la capacitancia despues de cinco mil ciclos de carga y descarga. La muestra con un colector de corriente más delgado presenta un aumento porcentual aproximado al 50 % debido a la generación de nuevos sitios activos provenientes del colector de Ni-IO al entrar en contacto con el KOH. Este aumento representa la inestabilidad del electrodo al tener preferencia para la generación de otro tipo completamente nuevo de reacciones oxido-reducción entre el colector (Ni-IO) y el electrolito. Para los electrodos con tiempos de crecimiento del colector a 240, 420 y 600 s se tiene una tendencia a conservar su retención inicial

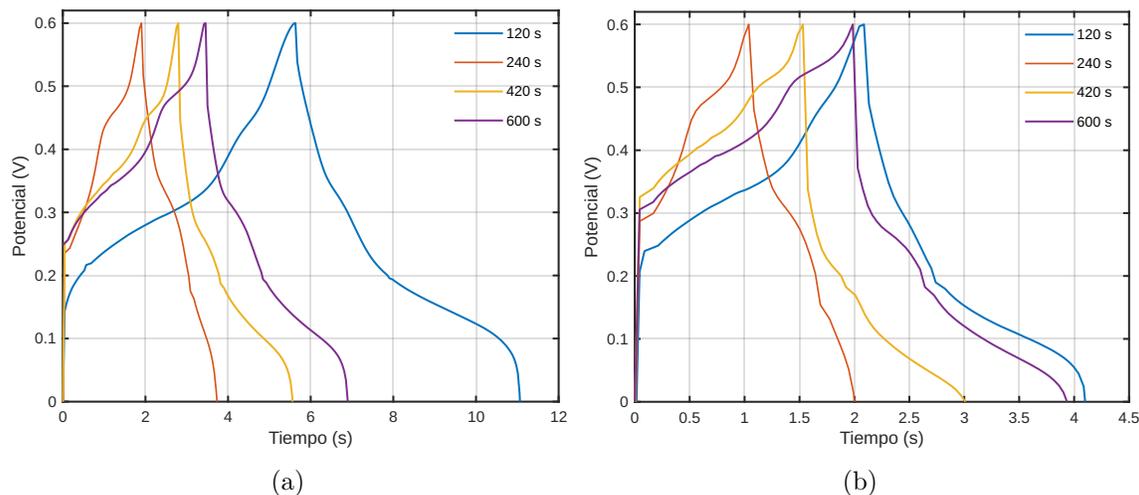


Figura 3.19: Curvas GCD para nanoestructuras con distinto espesor de colector con densidades de corriente de a) 4 y b) 10 A g^{-1} .

conforme aumenta su espesor. Los electrodos con colectores de corriente de 240 y 420 s presentan retención del 60 y 80 % conforme a su valor inicial, respectivamente. En el caso del colector más grueso la capacidad de retención se conserva mayor al 95 %. En la Figura 3.20b se muestran los valores para la capacitancia específica de los electrodos con respecto a la densidad de corriente aplicada. Como indica el análisis CV, las muestras con un mayor espesor de su colector de corriente presentan los valores más altos de capacitancia, en cambio los electrodos más delgados no presentan valores comparables. Cabe mencionar que el electrodo más delgado mostró un aumento significativo en la capacidad de retención. Sin embargo su capacitancia específica lo descarta como electrodo de interés para el almacenamiento de carga. El comportamiento observado en la Figura 3.20b para la capacitancia decrece al aumentar la densidad de corriente debido a la generación de reacciones de evolución de hidrógeno, manifestado en forma de pequeñas burbujas en el electrolito. Esto reduce la cantidad de sitios activos disponibles para llevar a cabo las reacciones redox.

En la Figura 3.21a y 3.21b se analizan los ciclos CGD para determinar las densidades de energía y potencia de los electrodos empleando las ecuaciones (1.26) y (1.27) del Capítulo 1. En estas figuras se gráfica el comportamiento de los valores iniciales y finales de la densidad de energía y potencia. La Figura 3.21a muestra una tendencia en orden creciente conforme aumenta espesor del colector de corriente. Esto está directamente relacionado con la disponibilidad de un mayor número de sitios activos en contacto entre la interfase y el electrolito. Para la muestra con el colector de corriente más grande, la densidad energética presenta un valor inicial de 3.08 Wh/kg y final de 2.93 Wh/kg disminuyendo su densidad energética en un 4.87 % tras cinco mil ciclos de carga y descarga. La Figura 3.21b muestra los valores iniciales y finales

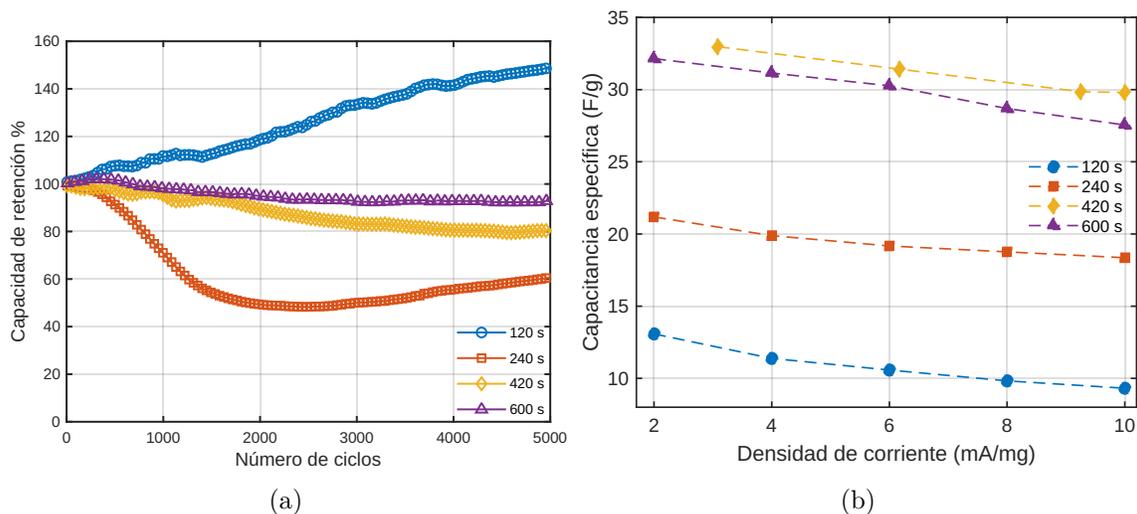


Figura 3.20: a) Capacidad de retención de la capacitancia tras cinco mil ciclos de carga y descarga para electrodos con distinto espesor de colector de corriente y b) capacitancia específica para electrodos $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ni-IO}$ a distintas densidades de corriente.

correspondientes a la densidad de potencia de los distintos electrodos. Los valores iniciales corresponden a 3700, 2920, 6150, 5200 W/kg mientras que los finales son 3910, 4000, 6850, 5800 W/kg para los espesores a 120, 240, 420 y 600 s, respectivamente. Esto significa un aumento del 5.67, 36.98, 11.38 y 11.53 % de su densidad de potencial inicial para los distintos electrodos. Cabe mencionar que al aumentar el número de ciclos GCD ocurre una reestructuración de sitios activos dando lugar a una mayor contribución en la cinética de reacción, la cual se refleja en un aumento de la densidad de potencia.

Se llevó a cabo el análisis del comportamiento coulombico para determinar la eficiencia electroquímica. En la Figura 3.22a se muestra el comportamiento de η conforme ocurren los ciclos GCD. Para todos los electrodos se obtuvo una eficiencia superior al 94 %. Esto demuestra gran estabilidad cíclica de los electrodos para llevar a cabo procesos de transferencia y almacenamiento en la carga y descarga de los nanomateriales supercapacitivos estudiados en este trabajo.

3.3.3. R_{ESR} y R_{CT} para electrodos con distinto espesor del colector de corriente

El comportamiento cinético de las reacciones químicas involucradas para los distintos electrodos se analizó con las curvas de Nyquist obtenidas por espectroscopía de impedancia electroquímica empleando un electrolito 1 molar de KOH. Con esto se determinó la resistencia por transferencia de carga en altas y bajas frecuencias (0.1 a 2×10^5 Hz) así como la resistencia en serie equivalente del sistema.

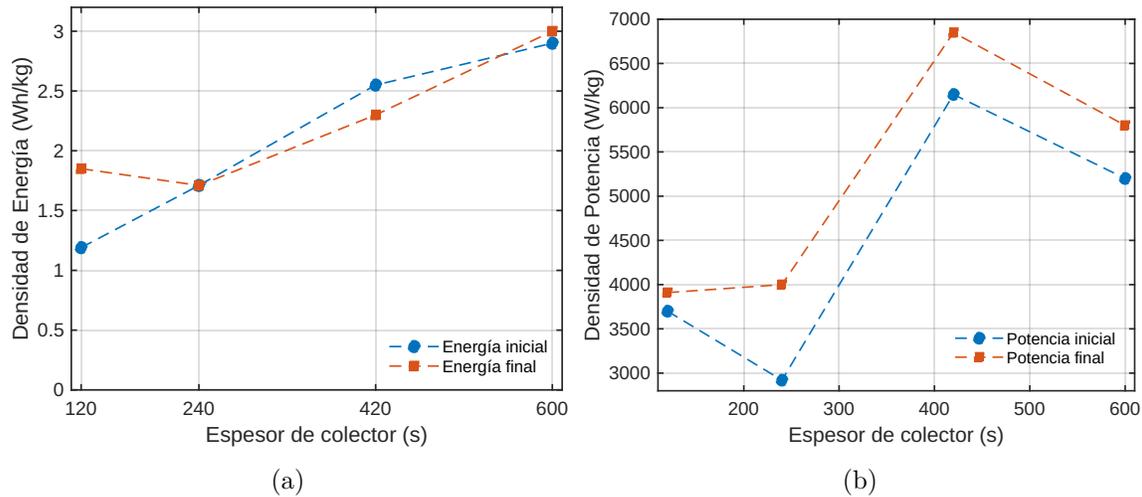


Figura 3.21: Densidad inicial y final de a) energía y b) potencia para muestras nanoestructuradas con distintos tiempos de crecimiento del espesor del colector de corriente (Ni-IO).

En la Figura 3.22b se muestran las mediciones experimentales y las simulaciones obtenidas por la ecuación (2.5) para la obtención de los valores de la resistencia en los electrodos con distinto espesor del colector de corriente. Estas curvas presentan semicírculos debido a la resistencia de transferencia de carga en su microestructura [115, 116]. Para la región a bajas frecuencias se observa el crecimiento de ramificaciones prominentes para las muestras con un colector de 120 y 240 s debido a la contribución de los procesos controlados por difusión. Los electrodos con colectores más grandes (420 y 600 s) presentan ramificaciones pequeñas. Cabe mencionar que el proceso controlado por difusión a bajas frecuencias no es útil para el almacenamiento de carga [117]. Resultados que coinciden con los obtenidos por CGD, en donde los electrodos con colectores de corriente más delgados presentan deficiencias en las propiedades para el almacenamiento de energía. Este comportamiento demuestra la interacción que existe entre los iones de intercambio OH^- y las reacciones reversibles de los procesos faradáicos. Ambos resultados son consistentes con los reportados por voltamperometría cíclica.

En el acercamiento de la Figura 3.22 se muestran los valores obtenidos para la resistencia en serie equivalente (R_{ERS}). Estos se encuentran en el rango de 0.34 a 1.4 Ω lo cual garantiza una buena conexión eléctrica entre los elementos de la celda, los colectores de corriente y los hidróxidos dobles laminares. La resistencia por transferencia de carga para los electrodos fue de 680, 587, 556 y 589 Ω . En este caso el valor elevado de la resistencia por transferencia de carga para el electrodo con el colector a 120 s es debida a la generación de óxidos de níquel provenientes del colector (Ni-IO) al entrar en contacto con el KOH. Por otro lado, los electrodos con crecimientos del colector a 240, 420 y 600 s indican un incremento en la cantidad de material electro-activo en

contacto con el electrolito.

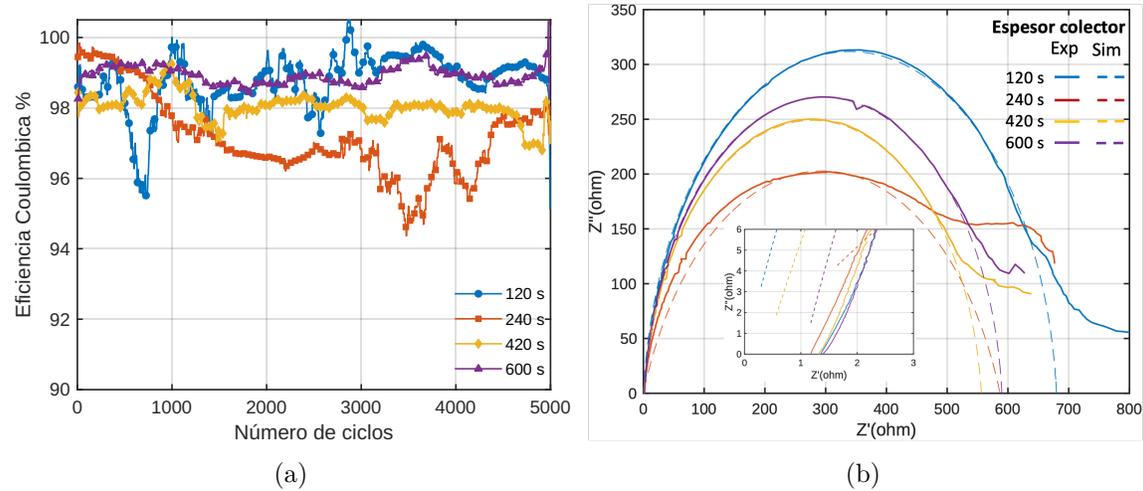


Figura 3.22: a) Eficiencia coulombica (η) y b) curvas de espectroscopía de impedancia electroquímica para electrodos de $Ni(OH)_2Co(OH)_2@Ni-IO$ con distinto espesor del colector de corriente. En el acercamiento se muestran los valores para la resistencia en serie equivalentes de cada electrodo.

3.4. Hidróxidos dobles de $Ni_{1-x}Co_x$ soportados en Ni-IO

La fabricación de los nanocompuestos con distintas composiciones molares de LDH se llevó a cabo mediante electrodeposición por tres electrodos sobre la nanoestructura de ópalo inverso (electrodo de trabajo), un contra-electrodo de platino y un electrodo de referencia de plata con cloruro de plata. Los electrolitos empleados se pueden observar los renglones 2, 3 y 4 de la Tabla 2.2 en donde se hace un barrido en la concentración de Ni y Co en solución. El colector de corriente tiene un espesor correspondiente a un crecimiento por electrodeposición de Ni por 600 segundos con un potencial de reducción de -0.9 V. Los hidróxidos dobles laminares de Ni, $Ni_{1-x}Co_x$ y Co se depositaron a -1.0 V durante 12 segundos en un arreglo similar al proceso anterior.

Mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X se caracterizaron las distintas nanoestructuras. Con esto se determinó el valor real para la concentración atómica porcentual de los LDH en las aleaciones. Los valores correspondientes para $x=0.25$, 0.5 y 0.75 en la aleación $Ni_{1-x}Co_x$ son 76.27 % Ni/23.72 % Co, 50.33 % Ni/49.66 % Co y 26.04 % Ni/73.95 % Co, respectivamente. En el caso de los electrolitos puros de nitratos de níquel y cobalto no se encontró ningún otro metal en su estructura.

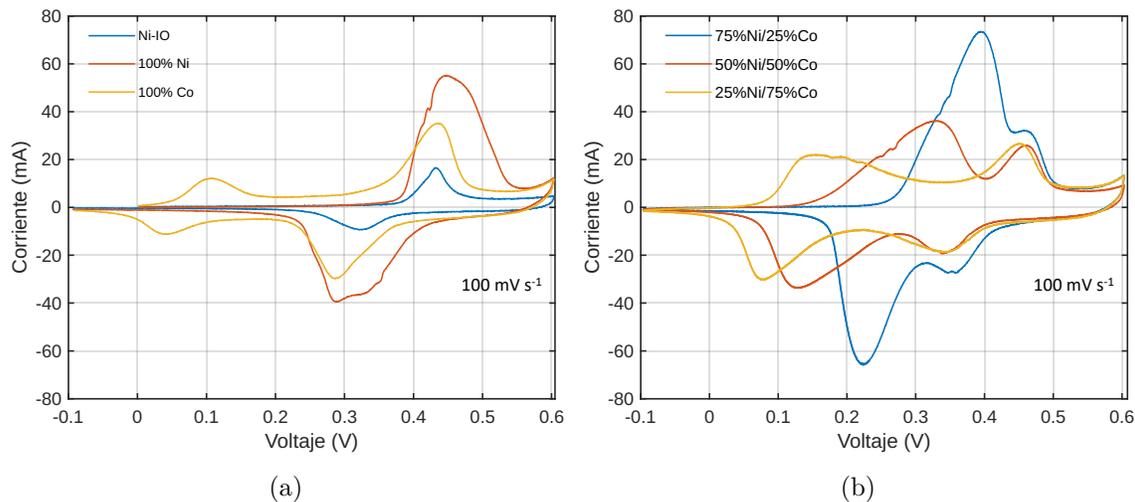


Figura 3.23: a) Curvas CV para electrodos puramente de Ni, Co y Ni-IO. b) Curvas CV para electrodos con aleaciones de hidróxidos dobles en capas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$.

3.4.1. Influencia de la composición molar de LDH en parámetros CV

Se realizó la caracterización para las distintas composiciones molares de LDH en los electrodos. En la Figura 3.23a se muestran las curvas CV para los electrodos con hidróxidos dobles puramente de níquel y cobalto así como el colector (Ni-IO). En esta figura se muestra la contribución del colector donde únicamente se observa el pico del Ni en el proceso de carga y descarga. El electrodo decorado con hidróxidos puros de níquel muestra un aumento en la actividad electroquímica debido al decorado de su superficie. Además, se muestra el comportamiento de una nanoestructura puramente con hidróxidos de cobalto, en donde se nota el doble pico característico de los estados de oxidación provenientes del cobalto. Con esto se demuestra que existe una contribución proveniente del colector que es enmascarada por la actividad redox proveniente de los hidróxidos dobles laminares [20].

En la Figura 3.23b se hace un barrido de las composiciones molares para las aleaciones con hidróxidos dobles en un 75 % Ni/25 % Co, 50 % Ni/50 % Co y 25 % Ni/75 % Co a una velocidad de escaneo de 100 mV s⁻¹ en donde se observa la generación del doble pico a medida que se incorpora cobalto en la aleación. Para la composición 75%Ni/25%Co se observa un incremento en la altura de los picos y con ello una mayor actividad electroquímica faradámica mientras que en la composición molar 50 %Ni/50 %Co disminuye la altura de los picos de corriente. Por último, la aleación 25 %Ni/75 %Co presenta una reducción en la altura de los picos, perdiendo de gran manera el comportamiento faradámico para el almacenamiento de carga. Esto demuestra la relación entre la cantidad de cobalto en la estructura y el aumento

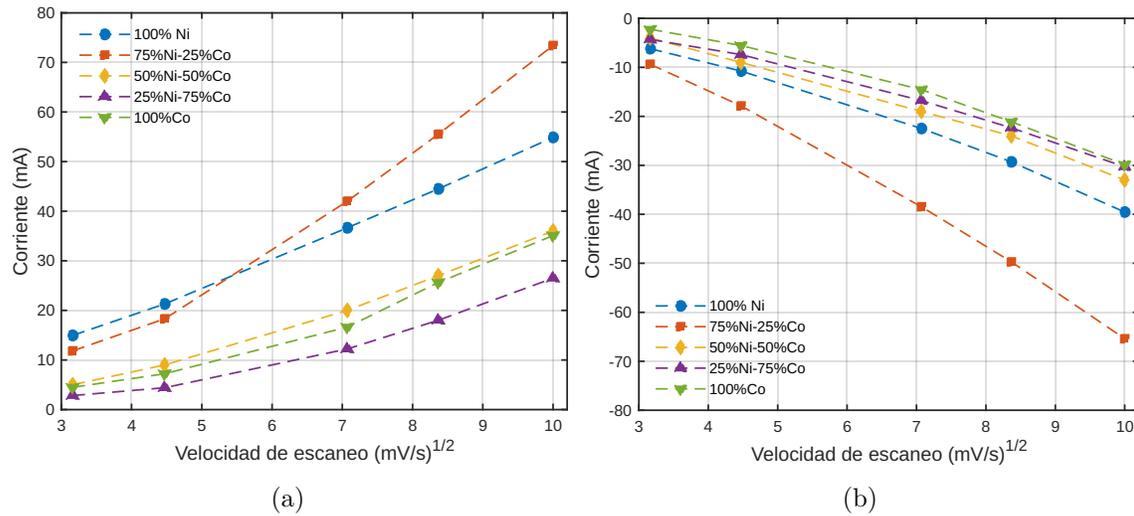


Figura 3.24: Representación de la difusión ($I(mA)$ vs $\nu^{1/2}(mV/s)$) para muestras con distinta composición molar de LDH en los procesos a) catódico y b) anódico.

de la conductividad eléctrica, como lo sugieren estudios previos [73]. Esta última es necesaria para que se lleven a cabo las reacciones óxido-reducción rápida y reversiblemente para aprovechar las propiedades combinadas de una buena estabilidad cíclica proveniente del níquel y una alta capacitancia proveniente del cobalto [1].

En la Figura 3.24 se analizaron los ciclos CV para determinar los picos de corriente máxima en los procesos de oxidación y reducción conforme a la raíz cuadrada de la velocidad de escaneo (ver Figuras 3.24a y 3.24b). Con esta información se observa que las curvas de carga y descarga siguen un comportamiento aproximadamente lineal, lo cual está en buen acuerdo con la ecuación (1.13) de Cottrell para los procesos de difusión. En este caso, al conservar un mismo espesor del colector de corriente y un crecimiento de LDH por 12 segundos, el aumento en la pendiente se debe a un mayor número de electrones transferidos proveniente de las composiciones molares [85]. Esto indica que las reacciones de oxido-reducción involucradas están dominadas principalmente por procesos de difusión y no hay gran contribución de migración iónica [115, 116]. Cabe mencionar que para las altas frecuencias, estos procesos son los más favorables para el almacenamiento de energía electroquímica [24]. Más adelante estos resultados son comparados con los datos obtenidos por espectroscopía de impedancia electroquímica.

Empleando la ecuación (1.12) del Capítulo 1 se obtuvieron los valores para la capacitancia específica de los electrodos a las diversas velocidades de escaneo. Estos valores se calcularon durante el proceso de descarga, cuando el potencial de operación es máximo. La Figura 3.25 muestra los valores de la capacitancia específica y su aumento en función de la velocidad de escaneo para los distintos electrodos. En el caso de los

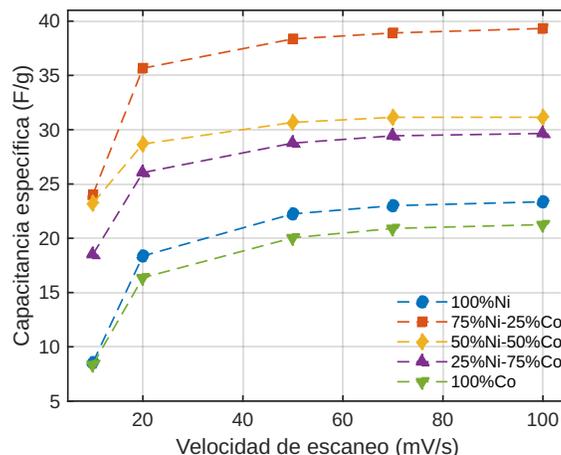


Figura 3.25: Capacitancia específica para electrodos con distinta composición molar de LDH a diferentes velocidades de escaneo.

electrodos con hidróxidos dobles puros de níquel y cobalto se obtuvieron los valores más bajos, mientras que para los electrodos con hidróxidos dobles con aleaciones de $Ni_{1-x}Co_x$ a medida que aumenta la cantidad de níquel en la estructura se obtienen valores de capacitancia más altos.

3.4.2. Parámetros característicos y variación molar de LDH

Para determinar los parámetros característicos se realizaron cinco mil ciclos de carga y descarga en un arreglo a tres electrodos como se describió en las secciones anteriores. Se empleó una densidad de corriente de 10 A g^{-1} a las nanoestructuras con distintas composiciones molares de hidróxidos dobles laminares y un electrolito 1 molar de KOH.

En las Figuras 3.26a y 3.26b se puede observar el comportamiento de los ciclos de carga y descarga para las nanoestructuras con los hidróxidos dobles laminares de metales puros así como sus aleaciones, respectivamente. En el primer caso, el cobalto al tener una mayor conductividad presenta un tiempo de carga y descarga más corto comparado con el del níquel. Para las aleaciones se observa un comportamiento similar en las composiciones con $x = 0.5$ y 0.25 en los hidróxidos de $Ni_{1-x}Co_x$. En caso de que el contenido de cobalto aumente el ciclo se efectúa con mayor rapidez. Esto no es necesariamente un indicativo de una mayor eficiencia para el almacenamiento de energía y carga.

Para determinar el comportamiento electroquímico se obtuvo la capacidad de retención de la capacitancia para cada electrodo. En la Figura 3.27a se muestra la retención de los electrodos transcurridos cinco mil ciclos de carga y descarga. En esta figura se observa la retención mayor al 92 % para las estructuras de 100 %Ni, 100 %Co y

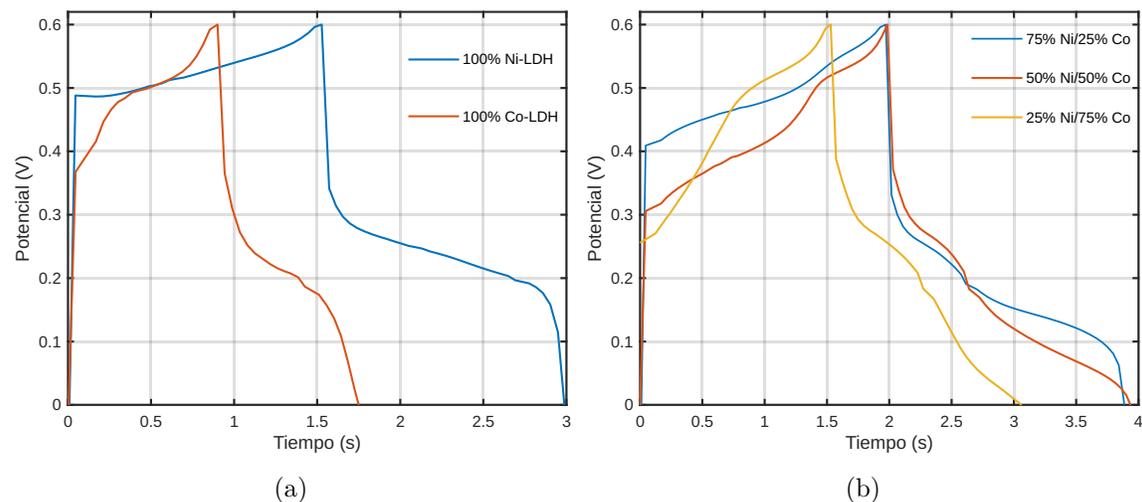


Figura 3.26: Curvas GCD a 10 A g^{-1} para distintas composiciones molares de LDH de a) metales puros de Ni y Co y b) aleaciones $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$.

$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$. En cambio para los electrodos de $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}$ y $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ se tiene una pérdida de la retención inicial del 13% y 28%, respectivamente. En la Figura 3.27b se muestran los valores de capacitancia específica obtenidos por GCD a distintas densidades de corriente para los electrodos con diferente composición molar. Como se vio en las secciones anteriores, a medida que aumenta la densidad de corriente los procesos de carga y descarga ocurren con mayor rapidez. El tiempo en el cual ocurren estos procesos no es suficiente para que los iones del electrolito penetren en el electrodo y formen la doble capa electroquímica. Razón por la cual los valores de capacitancia específica se reducen aunado a la disminución de sitios activos por la generación de burbujas dentro del electrolito causadas por las HER. Estos resultados son consistentes con los valores obtenidos por voltamperometría cíclica con una ligera variación.

El análisis de las densidades de energía y potencia se realizó utilizando las ecuaciones (1.26) y (1.27) del Capítulo 1. En la Figura 3.28a se muestran los valores iniciales y finales de la densidad energética durante la caracterización GCD. Esta figura presenta un valor de energía máxima para el electrodo con la composición molar $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$. Sin embargo, al transcurrir los procesos de carga y descarga, también es el electrodo con la mayor pérdida de energía. Los electrodos 100% Ni, $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ y $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}$ conservan la densidad de energía inicial, mostrando una buena estabilidad cíclica [115, 116]. Por último, el electrodo 100% Co presenta la generación de nuevos sitios activos al entrar en contacto con el KOH, reflejado en un aumento de su densidad energética [26, 117].

La Figura 3.28b muestra los valores iniciales y finales de la densidad de potencia.

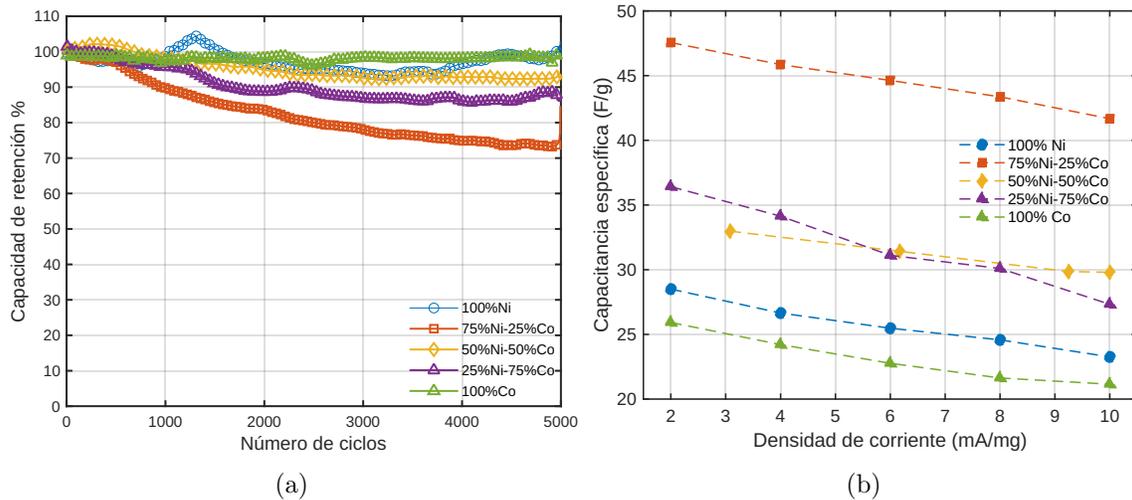


Figura 3.27: a) Capacidad de retención de la capacitancia tras cinco mil ciclos de carga y descarga para electrodos con distinta composición molar y b) capacitancia específica para electrodos $Ni_{1-x}Co_x$ -LDH@Ni-IO a distintas densidades de corriente.

Estos valores varían conforme la composición molar de los LDH y tienen una tendencia creciente conforme ocurren los procesos GCD con la excepción del electrodo 100 % Co donde existe una pérdida del 4.46 % de su densidad de potencia inicial. Para todos los demás electrodos se tiene un aumento porcentual del 4.59, 11.53, 10.58 y 2.99, respectivamente para $x=0.75$, 0.5, 0.25 y 0 en los electrodos de $Ni_{1-x}Co_x$ -LDH.

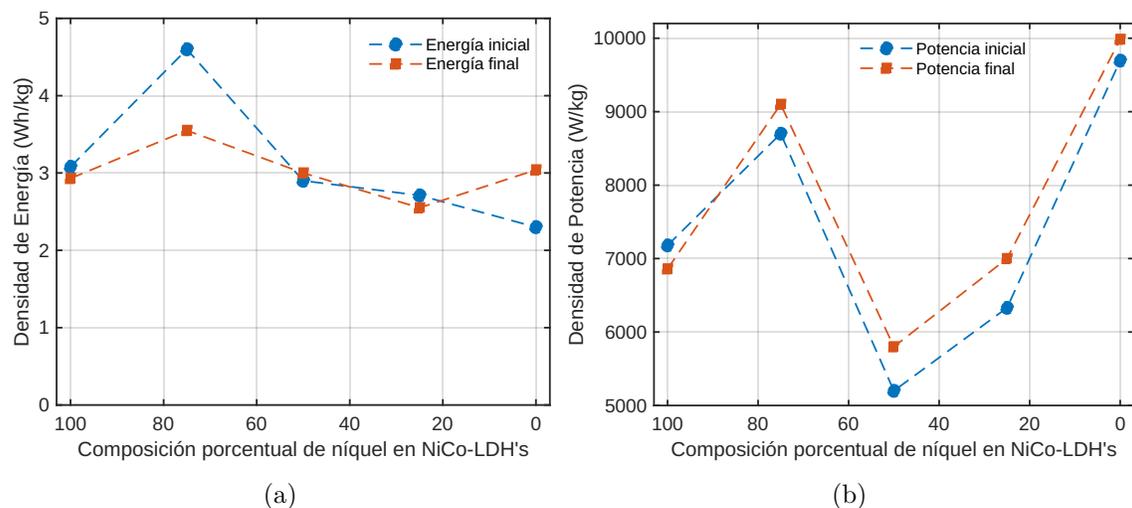


Figura 3.28: Densidades de a) energía y b) potencia iniciales y finales para electrodos con distintas concentraciones molares de LDH.

El último parámetro electroquímico obtenido por GCD fue el rendimiento electroquímico y la eficiencia de los procesos de transferencia y almacenamiento de carga en la interfase de los electrodos y el electrolito. Para esto fue necesario analizar el compor-

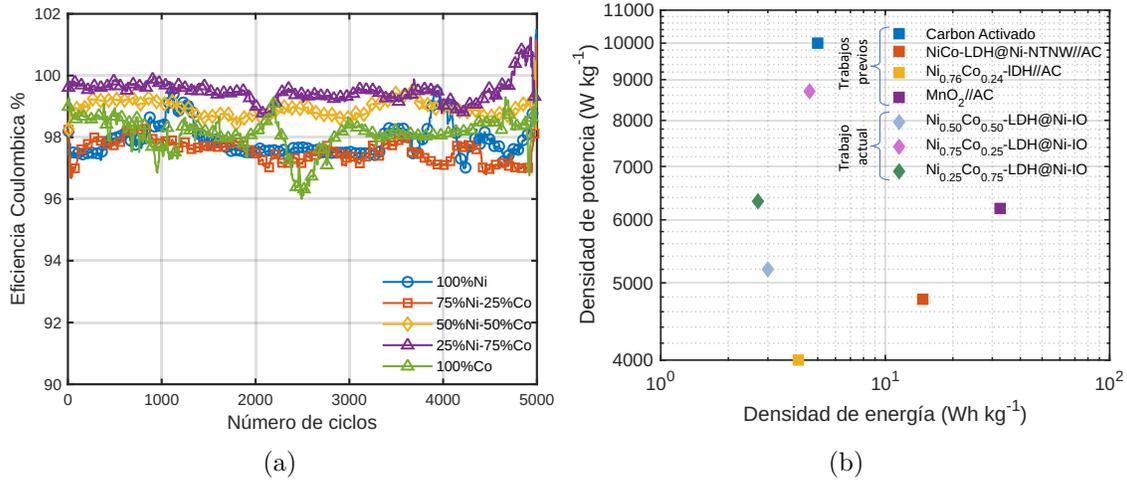


Figura 3.29: a) Eficiencia coulombica (η) y b) diagrama de Ragone de trabajos previos en comparación con los resultados obtenidos en la investigación actual. Los datos de los distintos estudios previos corresponden a sistemas de carbón activado (AC) [1], NiCo-LDH@Ni-NTNW//AC [20], Ni_{0.76}Co_{0.24}-LDH//AC [26] y MnO₂//AC [22].

tamiento coulombico de los electrodos con las distintas composiciones molares. Estos valores se determinaron gracias al cociente entre los tiempos de carga y de descarga (ver ecuación 1.17). En la Figura 3.29a se muestra el comportamiento de η y como varia respecto al numero de ciclos. Todos los electrodos mostraron una eficiencia de carga y descarga superior al 96 %. Esto demuestra la buena estabilidad cíclica de los electrodos Ni_{1-x}Co_x-LDH@Ni-IO para llevar a cabo procesos de almacenamiento y transferencia de energía estudiados en este trabajo.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo se hizo una comparación de los nanocompositos de ópalo inverso recubiertos con los hidróxidos dobles laminares de las distintas aleaciones con algunas investigaciones previas. Esto se puede observar en la Figura 3.29b.

3.5. R_{ESR} y R_{CT} para electrodos con distinta composición molar

Para evaluar el comportamiento cinético de las reacciones electroquímicas involucradas para cada una de las distintas composiciones de los electrodos se analizaron las curvas de Nyquist correspondientes.

En la Figura 3.30 se muestran las mediciones experimentales así como las simulaciones obtenidas por la ecuación (2.5) para determinar la resistencia por transferencia de carga y en serie equivalente de los electrodos. Todos estos muestran un comportamiento

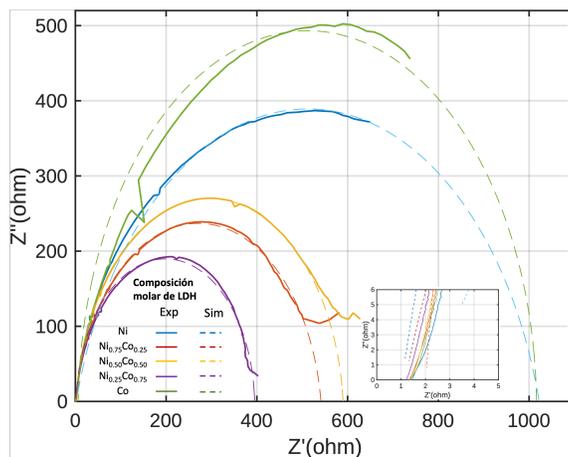


Figura 3.30: Curvas de espectroscopía de impedancia electroquímica para electrodos con distinta composición molar de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-LDH@Ni-IO}$. En el acercamiento se muestran los valores para la resistencia en serie equivalentes de cada electrodo.

similar, con un semicírculo en la región de altas frecuencias y una pequeña perturbación al iniciar la región de bajas frecuencias. El diámetro del semicírculo obtenido por la simulación corresponde al valor de la resistencia por transferencia de carga. Esta resistencia se origina por las reacciones oxido-reducción entre el electrodo y los iones de intercambio OH^- [26]. En el caso de las aleaciones, la composición $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ presenta la resistencia por transferencia de carga más pequeña, con un valor de 392Ω . Este valor se atribuye a la buena conducción del cobalto presente en el decorado de la estructura del ópalo inverso. Las composiciones con menor contenido de cobalto; $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ y $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ aumentan este valor a 589 y 540Ω , respectivamente mostrando mayor dificultad para llevar a cabo el transporte de los electrones, comparado con el caso anterior. Por último, las estructuras Ni-LDH y Co-LDH presentan los valores de R_{CT} más altos, con cantidades de 1010 y 1020Ω , respectivamente. Esto demuestra que los electrodos con aleaciones de hidróxidos dobles laminares de NiCo tienen una naturaleza conductiva mayor y una tasa de transferencia de carga entre el electrolito y el material electro-activo más rápida [26, 115]. Cabe mencionar que la resistencia en serie equivalente (acercamiento Figura 3.29) se encuentra en el rango de 1.16 a 6.35Ω , esto es un indicativo de un excelente contacto eléctrico entre los hidróxidos dobles laminares de las aleaciones con mayor contenido de cobalto y el colector de corriente.

4 Conclusiones

4.1. Conclusiones

En este trabajo se han propuesto metodologías sencillas, económicas y fácilmente reproducibles para la fabricación de electrodos nanoestructurados e interconectados en tres dimensiones con propiedades electro-activas. Estas metodologías se han basado en la síntesis y auto-ensamblado de nanopartículas poliméricas para la generación de membranas nanoporosas. De igual manera, utilizando los procesos electroquímicos de electropulido y electrodeposición se logró la preparación y crecimiento de estructuras metálicas con forma de ópalos inversos anclados sobre los sustratos de bajo como lo son las placas fenólicas de baquelita. Se recubrió la superficie de estos con hidróxidos dobles en capas de níquel, cobalto y sus aleaciones. Con lo anterior se obtuvo una serie de conclusiones.

- La fabricación de membranas poliméricas nanoporosas con estructura opalina se logró mediante la técnica de *drop-casting* de nanopartículas de PMMA al 20 % V/V. Estas fueron sintetizadas por emulsión a pH controlado de acuerdo a la Síntesis #2 y con los reactivos de la Tabla 2.1.
- El uso de la técnica de electropulido demostró reducir drásticamente la rugosidad inicial de la cara de cobre presente en las placas fenólicas. Esto fue indispensable para el crecimiento ordenado del recubrimiento con una delgada película de níquel en donde se llevó a cabo el proceso de auto-ensamblado.
- Se logró la fabricación de redes tridimensionales de níquel con estructuras de ópalos inversos (Ni-IO). Esto se realizó mediante la electrodeposición de los intersticios dejados por membranas nanoporosas empleadas como plantillas al tener un pre-sinterizado a 128°C durante 25 minutos. Estas estructuras se utilizaron como los colectores de corriente en electrodos con propiedades electro-activas.
- El uso de la técnica de electrodeposición demostró ser una ruta simple, económica y de fácil implementación para el crecimiento de los colectores de corriente

(Ni-IO) así como para el decorado con hidróxidos dobles laminares de níquel, cobalto y sus aleaciones.

- Se realizó el crecimiento de los nanocompositos con distinto espesor de los NiCo-LDH al variar el tiempo de electrodeposición y mediante microscopia electrónica de barrido se obtuvo la tasa de crecimiento con respecto al tiempo.
- Se analizó el comportamiento de los electrodos al variar el espesor del colector de corriente (Ni-IO). Esto demostró tener un impacto significativo en las propiedades para el almacenamiento de energía electroquímica lo cual no había sido estudiado en otros trabajos.
- Se realizó la fabricación de electrodos nanoestructurados con distintas composiciones molares de hidróxidos dobles laminares de Ni, Co y $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$. Esto se realizó por electrodeposición sobre los colectores de corriente con los electrolitos respectivos a $x=0.25, 0.50$ y 0.75 de la Tabla 2.2 y mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva se determinó que el valor real para las distintas composiciones molares de las aleaciones es aproximado a los valores esperados.
- La caracterización de las propiedades electro-activas para el almacenamiento de energía electroquímica en los electrodos se llevó a cabo por voltamperometría cíclica (CV), ciclos de carga y descarga galvanostática (GCD) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Estas técnicas demostraron ser efectivas para determinar parámetros como energía, potencia, capacidad de retención de capacitancia, eficiencia coulombica, resistencia en serie equivalente y resistencia por transferencia de carga.

4.2. Perspectivas

Como perspectiva para trabajo futuro en esta temática se prevé obtener redes 3-D útiles para aplicaciones en supercapacitores a partir de materiales de interés como manganeso, níquel, cobalto y hierro. En este sentido se contempla llevar a cabo la fabricación de nuevos electrodos con propiedades electro-activas con base en aleaciones de los metales antes mencionados controlando de manera precisa el crecimiento de cada uno de los elementos.

De igual manera se considera una nueva estrategia para determinar de manera exacta el valor de las masas correspondientes de los LDH al decorar los colectores de corriente. Esto con el objetivo de potencializar los valores obtenidos para los parámetros electroquímicos al disminuir la cantidad de masa empleada. Cabe mencionar que para este trabajo se utilizó la masa del colector de corriente en conjunto con la de los hidróxidos dobles laminares para llevar a cabo la caracterización de los electrodos.

Finalmente, las redes tridimensionales recubiertas con hidróxidos dobles laminares de metales de transición tienen el potencial para una nueva generación de dispositivos de almacenamiento electroquímico, aprovechando las propiedades combinadas del gran área superficial del colector de corriente en conjunto con las propiedades electroactivas provenientes de los hidróxidos dobles laminares al realizar los procesos de oxido-reducción.

Bibliografía

- [1] Aiping Yu, Victor Chabot, and Jiujun Zhang. *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications*. Taylor & Francis, 2013.
- [2] M. Aulice Scibioh and B. Viswanathan. Chapter 1 - supercapacitor: an introduction. In M. Aulice Scibioh and B. Viswanathan, editors, *Materials for Supercapacitor Applications*, pages 1–13. Elsevier, 2020.
- [3] Faxing Wang, Xiongwei Wu, Xinhai Yuan, Zaichun Liu, Yi Zhang, Lijun Fu, Yusong Zhu, Qingming Zhou, Yuping Wu, and Wei Huang. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. *Chem. Soc. Rev.*, 46:6816–6854, 2017.
- [4] Martin Winter and Ralph J. Brodd. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104(10):4245–4270, 2004. PMID: 15669155.
- [5] Zhen Fan, Jinhua Chen, Kunzai Cui, Feng Sun, Yan Xu, and Yafei Kuang. Preparation and capacitive properties of cobalt-nickel oxides/carbon nanotube composites. *Electrochimica Acta*, 52(9):2959–2965, 2007.
- [6] Guang Feng, Rui Qiao, Jingsong Huang, Bobby G. Sumpter, and Vincent Meunier. Ion distribution in electrified micropores and its role in the anomalous enhancement of capacitance. *ACS Nano*, 4(4):2382–2390, 04 2010.
- [7] Jingsong Huang, Bobby G. Sumpter, and Vincent Meunier. Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(3):520–524, 2008.
- [8] Pawan Sharma and T.S. Bhatti. A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, 51(12):2901–2912, 2010.
- [9] MEISAM VALIZADEH KIAMAHALLEH, SHARIF HUSSEIN SHARIF ZEIN, GHASEM NAJAFPOUR, SUHAIRI ABD SATA, and SURANI BUNIRAN.

- Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: A review of electrode materials. *Nano*, 07(02):1230002, 2012.
- [10] Subhashree Mohapatra, Aurobinda Acharya, and Gouri Sankar Roy. The role of nanomaterial for the design of supercapacitor. 2012.
- [11] Tao Chen and Liming Dai. Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors. *Materials Today*, 16(7):272–280, 2013.
- [12] Shen-Ming Chen, Rasu Ramachandran, Veerappan Mani, and Saraswathi Ramiah. Recent advancements in electrode materials for the high-performance electrochemical supercapacitors: A review. *International journal of electrochemical science*, 11 2014.
- [13] Zheng Bo, Zhenhai Wen, Haejune Kim, Ganhua Lu, Kehan Yu, and Junhong Chen. One-step fabrication and capacitive behavior of electrochemical double layer capacitor electrodes using vertically-oriented graphene directly grown on metal. *Carbon*, 50(12):4379–4387, 2012.
- [14] Xiaojun Zhang, Wenhui Shi, Jixin Zhu, Weiyun Zhao, Jan Ma, Subodh Mhaisalkar, Tuti Lim Maria, Yanhui Yang, Hua Zhang, Huey Hoon Hng, and Qingyu Yan. Synthesis of porous nio nanocrystals with controllable surface area and their application as supercapacitor electrodes. *Nano Research*, 3(9):643–652, 2010.
- [15] Jun-Wei Lang, Ling-Bin Kong, Wei-Jin Wu, Yong-Chun Luo, and Long Kang. Facile approach to prepare loose-packed nio nano-flakes materials for supercapacitors. *Chem. Commun.*, pages 4213–4215, 2008.
- [16] Teng Wang, Shengli Zhang, Xingbin Yan, Miaoqiang Lyu, Lianzhou Wang, John Bell, and Hongxia Wang. 2-methylimidazole-derived ni-co layered double hydroxide nanosheets as high rate capability and high energy density storage material in hybrid supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(18):15510–15524, 05 2017.
- [17] Yan Tao, Li Ruiyi, Zhou Lin, Ma Chenyang, and Li Zaijun. Three-dimensional electrode of ni/co layered double hydroxides@nico₂s₄@graphene@ni foam for supercapacitors with outstanding electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 176:1153–1164, 2015.
- [18] Khaled M. Amin, Falk Muench, Ulrike Kunz, and Wolfgang Ensinger. 3d nico-layered double hydroxide@ni nanotube networks as integrated free-standing electrodes for nonenzymatic glucose sensing. *Journal of Colloid and Interface Science*, 591:384–395, 2021.

- [19] Haoyan Liang, Jinghuang Lin, Henan Jia, Shulin Chen, Junlei Qi, Jian Cao, Tiesong Lin, Weidong Fei, and Jicai Feng. Hierarchical nico-ldh@niooh core-shell heterostructure on carbon fiber cloth as battery-like electrode for supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 378:248–254, 2018.
- [20] Khaled M. Amin, Konrad Krois, Falk Muench, Bastian J. M. Etzold, and Wolfgang Ensinger. Hierarchical pipe cactus-like ni/nico-ldh core-shell nanotube networks as a self-supported battery-type electrode for supercapacitors with high volumetric energy density. *J. Mater. Chem. A*, 10:12473–12488, 2022.
- [21] Jeroen Appel, Sabine Akerboom, Remco G. Fokkink, and Joris Sprakel. Facile one-step synthesis of monodisperse micron-sized latex particles with highly carboxylated surfaces. *Macromolecular Rapid Communications*, 34(16):1284–1288, 2013.
- [22] Guihua Yu, Xing Xie, Lijia Pan, Zhenan Bao, and Yi Cui. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. *Nano Energy*, 2(2):213–234, 2013.
- [23] Elzbieta Frackowiak. *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, pages 207–237. 03 2013.
- [24] Xiao-Zi Yuan, Chaojie Song, Haijiang wang, and Jiujun Zhang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. 01 2010.
- [25] Seon Ju Yeo, Gwan H. Choi, and Pil J. Yoo. Multiscale-architected functional membranes utilizing inverse opal structures. *J. Mater. Chem. A*, 5:17111–17134, 2017.
- [26] Xueqin Wang, Xiumin Li, Xiao Du, Xuli Ma, Xiaogang Hao, Chunfeng Xue, Hongye Zhu, and Shasha Li. Controllable synthesis of nico ldh nanosheets for fabrication of high-performance supercapacitor electrodes. *Electroanalysis*, 29(5):1286–1293, 2017.
- [27] Li Li Zhang and X. S. Zhao. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, 38:2520–2531, 2009.
- [28] Qi Lu, Michael W. Lattanzi, Yunpeng Chen, Xiaoming Kou, Wanfeng Li, Xin Fan, Karl M. Unruh, Jingguang G. Chen, and John Q. Xiao. Supercapacitor electrodes with high-energy and power densities prepared from monolithic nio/-ni nanocomposites. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(30):6847–6850, 2011.

- [29] Joel Ojonugwa Omale, Rico Rupp, Pascal Van Velthem, Vivien Van Kerckhoven, Vlad-Andrei Antohe, Alexandru Vlad, and Luc Piraux. Three-dimensional microsupercapacitors based on interdigitated patterns of interconnected nanowire networks. *Energy Storage Materials*, 21:77–84, 2019.
- [30] Xiangyang Gao, Yafei Zhao, Kaiqing Dai, Jingtao Wang, Bing Zhang, and Xiangjian Shen. Nicop nanowire@nico-layered double hydroxides nanosheet heterostructure for flexible asymmetric supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 384:123373, 2020.
- [31] Xunhui Xiong, Dong Ding, Dongchang Chen, Gordon Waller, Yunfei Bu, Zhi-xing Wang, and Meilin Liu. Three-dimensional ultrathin ni(oh)₂ nanosheets grown on nickel foam for high-performance supercapacitors. *Nano Energy*, 11:154–161, 2015.
- [32] B. E. Conway. *Introduction and Historical Perspective*, pages 1–9. Springer US, Boston, MA, 1999.
- [33] *Aqueous Electrolyte Solutions*, chapter 7, pages 99–126. John Wiley Sons, Ltd, 2005.
- [34] M. Endo, T. Takeda, Yong Kim, K. Koshiba, and K. Ishii. High power electric double layer capacitor (edlc's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons. *Carbon letters*, 1, 01 2001.
- [35] Jean Gamby, P.L Taberna, P. Simon, Jean Fauvarque, and Manuel Chesneau. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 101:109–116, 10 2001.
- [36] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, and R. KÄ¶tz. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon*, 43(6):1303–1310, 2005.
- [37] Hang Shi. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochimica Acta*, 41(10):1633–1639, 1996.
- [38] Deyang Qu and Hang Shi. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 74:99–107, 1998.
- [39] Y.J Kim, Y Horie, S Ozaki, Y Matsuzawa, H Suezaki, C Kim, N Miyashita, and M Endo. Correlation between the pore and solvated ion size on capacitance uptake of pvdc-based carbons. *Carbon*, 42(8):1491–1500, 2004.

- [40] George Z. Chen. Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(3):245–255, 2013.
- [41] Thierry Brousse, Daniel Bélanger, and Jeffrey W. Long. To be or not to be pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society*, 162(5):A5185, mar 2015.
- [42] Veronica Augustyn, Patrice Simon, and Bruce Dunn. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 7:1597–1614, 2014.
- [43] B. E. Conway and W. G. Pell. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7(9):637–644, 2003.
- [44] Katsuhiko Naoi and Patrice Simon. New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors. *The Electrochemical Society Interface*, 17(1):34–37, mar 2008.
- [45] Chih-Ming Chuang, Cheng-Wei Huang, Hsisheng Teng, and Jyh-Ming Ting. Effects of carbon nanotube grafting on the performance of electric double layer capacitors. *Energy & Fuels*, 24(12):6476–6482, 12 2010.
- [46] Zhong ze Zhu, Geng chao Wang, Min qiang Sun, Xing wei Li, and Chun zhong Li. Fabrication and electrochemical characterization of polyaniline nanorods modified with sulfonated carbon nanotubes for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 56(3):1366–1372, 2011.
- [47] Hojin Choi and Hyeonseok Yoon. Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications. *Nanomaterials*, 5(2):906–936, 2015.
- [48] Subhashree Mohapatra, Aurobinda Acharya, and Gouri Sankar Roy. The role of nanomaterial for the design of supercapacitor. 2012.
- [49] Andrew Burke. Rd considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 53(3):1083–1091, 2007. INNOVATIVE ELECTROCHEMISTRY ENTERPRISING SCIENCE Selection of papers from the 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 27 August-1 September 2006, Edinburgh, UK.
- [50] Prashanth H. Jampani, A. Manivannan, and Prashant N. Kumta. Advancing the supercapacitor materials and technology frontier for improving power quality. *The Electrochemical Society Interface*, 19(3):57, jan 2010.

- [51] Balasubramaniyan Rajagopalan and Jin Suk Chung. Reduced chemically modified graphene oxide for supercapacitor electrode. *Nanoscale Research Letters*, 9(1):535, 2014.
- [52] Celine Largeot, Cristelle Portet, John Chmiola, Pierre-Louis Taberna, Yury Gogotsi, and Patrice Simon. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 130(9):2730–2731, 03 2008.
- [53] Hao Yang, Santhakumar Kannappan, Amaresh S. Pandian, Jae-Hyung Jang, Yun Sung Lee, and Wu Lu. Rapidly annealed nanoporous graphene materials for electrochemical energy storage. *J. Mater. Chem. A*, 5:23720–23726, 2017.
- [54] Zhibin Yang, Li Li, Huijuan Lin, Yongfeng Luo, Ruixuan He, Longbin Qiu, Jing Ren, and Huisheng Peng. Penetrated and aligned carbon nanotubes for counter electrodes of highly efficient dye-sensitized solar cells. *Chemical Physics Letters*, 549:82–85, 2012.
- [55] Tao Chen, Zhenbo Cai, Zhibin Yang, Li Li, Xuemei Sun, Tao Huang, Aishui Yu, Hamid G. Kia, and Huisheng Peng. Nitrogen-doped carbon nanotube composite fiber with a core-shell structure for novel electrodes. *Advanced Materials*, 23(40):4620–4625, 2011.
- [56] Zhibin Yang, Jing Ren, Zhitao Zhang, Xuli Chen, Guozhen Guan, Longbin Qiu, Ye Zhang, and Huisheng Peng. Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications. *Chemical Reviews*, 115(11):5159–5223, 06 2015.
- [57] Xuansheng Feng, Ying Huang, Xuefang Chen, Chao Wei, Xin Zhang, and Menghua Chen. Hierarchical $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites with enhanced electrochemical capacitive properties. *Journal of Materials Science*, 53(4):2648–2657, 2018.
- [58] Kyung-Wan Nam, Kwang-Heon Kim, Eun-Sung Lee, Won-Sub Yoon, Xiao-Qing Yang, and Kwang-Bum Kim. Pseudocapacitive properties of electrochemically prepared nickel oxides on 3-dimensional carbon nanotube film substrates. *Journal of Power Sources*, 182(2):642–652, 2008. Selected papers from the International Workshop on Degradation Issues in Fuel Cells.
- [59] Kuo-Chuan Liu and Marc A. Anderson. Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(1):124, jan 1996.

- [60] Jie Cheng, Gao-Ping Cao, and Yu-Sheng Yang. Characterization of sol-gel-derived nickel xerogels as supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 159(1):734–741, 2006. Special issue including selected papers from the 3rd International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2005, Singapore, Malaysia) and the Summer School on Synthesis of Nanostructured Materials for Polymer Batteries (August 2005, Poland) together with regular papers.
- [61] Kyung-Wan Nam, Eun-Sung Lee, Jae-Hong Kim, Young-Ho Lee, and Kwang-Bum Kim. Synthesis and electrochemical investigations of nickel oxide thin films and nickel oxide on three-dimensional carbon substrates for electrochemical capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(11):A2123, sep 2005.
- [62] Jianhui Zhu, Jian Jiang, Jingping Liu, Ruimin Ding, Hao Ding, Yamin Feng, Guangming Wei, and Xintang Huang. Direct synthesis of porous nickel nanowall arrays on conductive substrates for supercapacitor application. *Journal of Solid State Chemistry - J SOLID STATE CHEM*, 184:578–583, 03 2011.
- [63] Chang-Yan Cao, Wei Guo, Zhi-Min Cui, Wei-Guo Song, and Wei Cai. Microwave-assisted gas/liquid interfacial synthesis of flowerlike nickel hollow nanosphere precursors and their application as supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem.*, 21:3204–3209, 2011.
- [64] Te-Yu Wei, Chun-Hung Chen, Hsing-Chi Chien, Shih-Yuan Lu, and Chi-Chang Hu. A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: Spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process. *Advanced Materials*, 22(3):347–351, 2010.
- [65] Changzhou Yuan, Jiaoyang Li, Linrui Hou, Long Yang, Laifa Shen, and Xiaogang Zhang. Facile template-free synthesis of ultralayered mesoporous nickel cobaltite nanowires towards high-performance electrochemical capacitors. *J. Mater. Chem.*, 22:16084–16090, 2012.
- [66] N. Padmanathan and S. Selladurai. Solvothermal synthesis of mesoporous nickel cobaltite spinel oxide nanostructure for high-performance electrochemical capacitor electrode. *Ionics*, 19(11):1535–1544, 2013.
- [67] Mei Yu, Jianpeng Chen, Jianhua Liu, Songmei Li, Yuxiao Ma, Jingdan Zhang, and Junwei An. Mesoporous nickel cobaltite nanoneedles grown on 3d graphene-nickel foam for supercapacitor and methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 151:99–108, 2015.
- [68] Yining Hu, Yuriy V Tolmachev, and Daniel A Scherson. Rotating ring-disk studies of oxidized nickel hydroxide: oxygen evolution and pseudocapacitance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 468(1):64–69, 1999.

- [69] Yan-Yu Liang, Shu-Juan Bao, and Hu-Lin Li. Nanocrystalline nickel cobalt hydroxides/ultrastable y zeolite composite for electrochemical capacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(5):571–576, 2007.
- [70] Zhong-Ai Hu, Yu-Long Xie, Yao-Xian Wang, Hong-Ying Wu, Yu-Ying Yang, and Zi-Yu Zhang. Synthesis and electrochemical characterization of mesoporous coxnilx layered double hydroxides as electrode materials for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 54(10):2737–2741, 2009.
- [71] Khaled M. Amin, Falk Muench, Ulrike Kunz, and Wolfgang Ensinger. 3d nico-layered double hydroxide@ni nanotube networks as integrated free-standing electrodes for nonenzymatic glucose sensing. *Journal of Colloid and Interface Science*, 591:384–395, 2021.
- [72] Haoyan Liang, Jinghuang Lin, Henan Jia, Shulin Chen, Junlei Qi, Jian Cao, Tiesong Lin, Weidong Fei, and Jicai Feng. Hierarchical nico-ldh@niooh core-shell heterostructure on carbon fiber cloth as battery-like electrode for supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 378:248–254, 2018.
- [73] Miao Tian, Wei Wang, Yujie Wei, and Ronggui Yang. Stable high areal capacity lithium-ion battery anodes based on three-dimensional niâsn nanowire networks. *Journal of Power Sources*, 211:46–51, 2012.
- [74] Dijana JadreÅjko, Dariusz Guziejewski, and Valentin MirÅeski. Electrochemical faradaic spectroscopy. *ChemElectroChem*, 5(1):187–194, 2018.
- [75] Victoria Bernardo, Judith Martín de León, Ester Laguna-Gutiérrez, and Miguel Ángel Rodríguez-Pérez. Pmma-sepiolite nanocomposites as new promising materials for the production of nanocellular polymers. *European Polymer Journal*, 96:10 – 26, 2017.
- [76] Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic. *Modern Electroplating*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 5 th edition edition, 2010.
- [77] Wei Ge, Armando Encinas, Maria Fernanda Ruiz, Elsie Araujo, and Shaoxian Song. Facile fabrication of nanoporous nickel with rational pore structure decorated with ultrathin ni(oh)2 nanosheets as advanced supercapacitor electrodes. *Scripta Materialia*, 178:155–160, 2020.
- [78] Michael T. Barako, Aditya Sood, Chi Zhang, Junjie Wang, Takashi Kodama, Mehdi Asheghi, Xiaolin Zheng, Paul V. Braun, and Kenneth E. Goodson. Quasi-ballistic electronic thermal conduction in metal inverse opals. *Nano Letters*, 16(4):2754–2761, 04 2016.

- [79] Tom S. Eagleton and Peter C. Searson. Electrochemical synthesis of 3d ordered ferromagnetic nickel replicas using self-assembled colloidal crystal templates. *Chemistry of Materials*, 16(24):5027–5032, 11 2004.
- [80] Bijoy Bhattacharyya. *Chapter 2 - Electrochemical Machining: Macro to Micro*, pages 25–52. William Andrew Publishing, 2015.
- [81] Yi-Wen Chung, Ing-Chi Leu, Jian-Hang Lee, Jung-Hsien Yen, and Min-Hsiung Hon. Fabrication of various nickel nanostructures by manipulating the one-step electrodeposition process. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(6):E77–E83, 2007.
- [82] Yaowu Hao, F. Q. Zhu, C. L. Chien, and Peter C. Searson. Fabrication and magnetic properties of ordered macroporous nickel structures. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2):D65–D69, 2007.
- [83] Sanliang Zhang and Ning Pan. Supercapacitors performance evaluation. *Advanced Energy Materials*, 5(6):1401401, 2015.
- [84] Hyun-Jung Choi, Sun-Min Jung, Jeong-Min Seo, Dong Wook Chang, Liming Dai, and Jong-Beom Baek. Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors. *Nano Energy*, 1(4):534–551, 2012.
- [85] M. D. Levi, R. Demadrille, A. Pron, M. A. Vorotyntsev, Y. Gofer, and D. Aurbach. Application of a novel refinement method for accurate determination of chemical diffusion coefficients in electroactive materials by potential step technique. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(2):E61, jan 2005.
- [86] Ander González, Eider Goikolea, Jon Andoni Barrena, and Roman Mysyk. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58:1189–1206, 2016.
- [87] Hend S. Magar, Rabeay Y. A. Hassan, and Ashok Mulchandani. Electrochemical impedance spectroscopy (eis): Principles, construction, and biosensing applications. *Sensors*, 21(19), 2021.
- [88] Peihua Yang and Wenjie Mai. Flexible solid-state electrochemical supercapacitors. *Nano Energy*, 8:274–290, 2014.
- [89] Aaron Davies and Aiping Yu. Material advancements in supercapacitors: From activated carbon to carbon nanotube and graphene. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89(6):1342–1357, 2011.

- [90] Guoping Xiong, Chuizhou Meng, Ronald G. Reifenger, Pedro P. Irazoqui, and Timothy S. Fisher. A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors. *Electroanalysis*, 26(1):30–51, 2014.
- [91] François Béguin and Elżbieta Frackowiak. Supercapacitors : materials, systems, and applications. 2013.
- [92] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, and C. R. Kagan. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. *IBM Journal of Research and Development*, 45(1):47–56, Jan 2001.
- [93] Robert Vajtai. *Springer Handbook of Nanomaterials*. 10.1007/978-3-642-20595-8. Springer, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [94] Wei-Fang Su. *Principles of Polymer Design and Synthesis*, volume 82. Springer, 01 2013.
- [95] D. G. Shchukin and G. B. Sukhorukov. Nanoparticle synthesis in engineered organic nanoscale reactors. *Advanced Materials*, 16(8):671–682, 2019/05/07 2004.
- [96] Drew Myers. *Surfactant Science And Technology*. Wiley- Interscience, third edition edition, 2006.
- [97] F.J. Davis. *Polymer chemistry: a practical approach.*, volume 54. Oxford University Press, Oxford, 08 2005.
- [98] Tetsuya Yamamoto and Ko Higashitani. Growth processes of poly methylmethacrylate particles investigated by atomic force microscopy. *Advanced Powder Technology*, 18(5):567–577, 2007.
- [99] Shunchao Gu, Hiromitsu Akama, Daisuke Nagao, Yoshio Kobayashi, and Mikio Konno. Preparation of micrometer-sized poly(methyl methacrylate) particles with amphoteric initiator in aqueous media. *Langmuir*, 20(19):7948–7951, Sep 2004.
- [100] S. H. Im, Y. T. Lim, D. J. Suh, and O O. Park. Three-dimensional self-assembly of colloids at a water-air interface: A novel technique for the fabrication of photonic bandgap crystals. *Advanced Materials*, 14(19):1367–1369, 2019/05/07 2002.
- [101] X. Zhang T. Wagner C. Schumacher X. Wu, S. Amrehn. Artificial inverse opal structures for sensing applications. *Association For Sensor Measurement*, (663 - 667), 2015.

- [102] PJ Núñez, E García-Plaza, M Hernando, and R Trujillo. Characterization of surface finish of electropolished stainless steel aisi 316l with varying electrolyte concentrations. *Procedia Engineering*, 63:771–778, 2013.
- [103] Dieter Landolt. Fundamental aspects of electropolishing. *Electrochimica Acta*, 32:1–11, 01 1987.
- [104] Deyu Li, Ning Li, GuoFeng Xia, Zhen Zheng, Jialin Wang, Ning Xiao, Wenjie Zhai, and Gang Wu. An in-situ study of copper electropolishing in phosphoric acid solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 8:1041–1046, 01 2013.
- [105] Dar’ja Silchenko, Alexei Pilipenko, Hanna Pancheva, Olena Khrystych, Marina Chyrkina, and Evgeny Semenov. Establishing the patterns in anode behavior of copper in phosphoric acid solutions when adding alcohols. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4:35–41, 08 2018.
- [106] S. Van Gils, C. Le Pen, A. Hubin, H. Terryn, and E. Stijns. Electropolishing of copper in h3po4 : Ex situ and in situ optical characterization. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(3):C175, jan 2007.
- [107] Natalia Isabel de Azevedo Lopes, Laís Ávila de Oliveira Silva, Leandro de Arruda Santos, and Vicente Tadeu Lopes Buono. Surface characterization of niti superelastic and shape memory alloys after electrolytic polishing. *Materials Research*, 20:572–579, 2017.
- [108] Pedro López, Eustaquio García-Plaza, M. Hernando, and Rosario Trujillo. Characterization of surface finish of electropolished stainless steel aisi 316l with varying electrolyte concentrations. *Procedia Engineering*, 63:771–778, 12 2013.
- [109] Shunchao Gu, Hiromitsu Akama, Daisuke Nagao, Yoshio Kobayashi, and Mikio Konno. Preparation of micrometer-sized poly(methyl methacrylate) particles with amphoteric initiator in aqueous media. *Langmuir*, 20(19):7948–7951, 09 2004.
- [110] Tetsuya Yamamoto and Ko Higashitani. Size control of polymeric particle in soap-free emulsion polymerization. *KONA Powder and Particle Journal*, 35:66–79, 2018.
- [111] Arthur Hubbard. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(1):381, 2006.
- [112] Patrick Echlin. *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Patrick Echlin. Springer, New York; 2009, 330

- pages. ISBN 978-0-387-85730-5(Hardcover)., volume 16. Cambridge University Press, 2010.
- [113] J Goldstein, Dale E. Newbury, David Joy, Charles Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer, and Joseph Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis ISBN: 0306472929*, volume XIX. Springer, 01 2003.
- [114] Chang Byoung-Yong. Conversion of a constant phase element to an equivalent capacitor. *J. Electrochem. Sci. Technol*, 11(3):318–321, 2020.
- [115] You Wang, Zhoulan Yin, Guochun Yan, Zhixing Wang, Xinhai Li, Huajun Guo, and Jiexi Wang. New insight into the electrodeposition of nico layered double hydroxide and its capacitive evaluation. *Electrochimica Acta*, 336:135734, 2020.
- [116] Xiangyang Gao, Yafei Zhao, Kaiqing Dai, Jingtao Wang, Bing Zhang, and Xiangjian Shen. Nicop nanowire@nico-layered double hydroxides nanosheet heterostructure for flexible asymmetric supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 384:123373, 2020.
- [117] Zhenyang Xu, Cuicui Du, Haokun Yang, Junlin Huang, Xiaohua Zhang, and Jinhua Chen. Nicop@cos tree-like core-shell nanoarrays on nickel foam as battery-type electrodes for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 421:127871, 2021.
- [118] Wei Ge, Armando Encinas, Maria Fernanda Ruiz, and Shaoxian Song. Construction of amorphous ni(oh)₂@nickel nanowire with interconnected structure as advanced core-shell electrodes for asymmetric supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 31:101607, 2020.
- [119] Xunhui Xiong, Dong Ding, Dongchang Chen, Gordon Waller, Yunfei Bu, Zhixing Wang, and Meilin Liu. Three-dimensional ultrathin ni(oh)₂ nanosheets grown on nickel foam for high-performance supercapacitors. *Nano Energy*, 11:154–161, 2015.