



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**“Síntesis y funcionalización de nanopartículas de
carbono tipo cebollas para fabricación de super-
capacitores”**

Tesis que presenta

César Eduardo Sánchez Rodríguez

Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

Director (Codirector) de la Tesis:

Dr. Román López Sandoval

Dra. Marisol Reyes Reyes

San Luis Potosí, S.L.P., Julio de 2020



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis y funcionalización de nanopartículas de carbono tipo cebollas para fabricación de supercapacitores**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **César Eduardo Sánchez Rodríguez** y aprobada el **día -- de julio de 2020** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Román López Sandoval
Director de la tesis

Dra. Marisol Reyes Reyes
Codirector de la tesis

Dr. Armando Encinas Oropesa
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Isidro Cruz Cruz
Miembro del Comité Tutorial

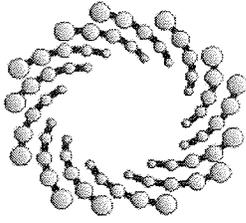
Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Síntesis de Nanoestructuras Orgánicas para Dispositivos Electro-activos de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Román López Sandoval y la Dra. Marisol Reyes Reyes.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. CVU: 930348) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 060 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 13 días del mes de julio del año 2020, se reunió a las 12:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Román López Sandoval	Presidente	IPICYT
Dra. Marisol Reyes Reyes	Secretaria	UASLP
Dr. Armando Encinas Oropesa	Sinodal	IPICYT
Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez	Sinodal	IPICYT
Dr. Isidro Cruz Cruz	Sinodal externo	ITESM

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Cesar Eduardo Sánchez Rodríguez

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis y funcionalización de nanopartículas de carbono tipo cebollas para fabricación de supercapacitores

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Román López Sandoval
Dra. Marisol Reyes Reyes (UASLP)

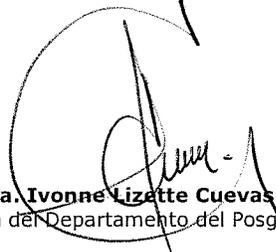
El Jurado, después de deliberar, determinó

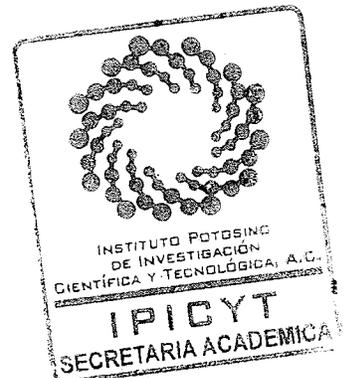
APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 14:14 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 13 días del mes de julio de 2020.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatorias

Este trabajo está dedicado a mi familia: A mi padre el Sr. Santiago Sánchez Ávila, a mi madre, Cecilia Rodríguez Ibarra, a mis hermanas, Fabiola, Nancy y Jacqueline, y a mi querida esposa, Esperanza Orozco Díaz, por todo su apoyo y cariño brindado.

A todos mis compañeros que se han convertido en grandes amigos de confianza, en especial a Eduardo Tovar, Jorge Valentín y Erick Padilla, por su ayuda incondicional en todo momento.

Agradecimientos

A mis asesores, el Dr. Román López Sandoval y la Dra. Marisol Reyes Reyes por siempre estar al pendiente de las dudas en mi investigación científica.

A la M. en C. Beatriz Adriana Rivero Escoto por apoyarme en la obtención de los difractogramas y espectros Raman. A la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado por la obtención de las imágenes SEM. Al Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra por la obtención de las micrografías TEM. Al LINAN por facilitarme el uso de sus instalaciones. Al Dr. Luis Felipe Cházaro Ruíz de la división de Ciencias Ambientales, por su tiempo resolviendo mis dudas.

Al CONACYT por la beca otorgada No. 930348.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	x
Resumen	xii
Abstract	xiii
1 Introducción.....	1
1.1 Sistemas de almacenamiento de energía	4
1.1.1 Baterías	5
1.1.2 Capacitores	6
1.1.3 Supercapacitores.....	8
1.2 Mecanismos de almacenamiento de energía.....	9
1.2.1 Capacitores electroquímicos de doble capa	12
1.2.2 Pseudocapacitores	15
1.3 Materiales de carbono para electrodos EDLCs.....	16
1.3.1 Carbón activado.....	18
1.3.2 Nanotubos de carbono	20
1.3.3 Aerogeles de carbono.....	21
1.4 Nanocebollas de carbono.....	22
1.4.1 Estructura y enlaces	23
1.4.2 CNOs como electrodos de supercapacitores	26
1.5 Supercapacitores EDLCs: ventajas y retos	27
1.5.1 Ventajas de los Supercapacitores	27
1.5.2 Retos de los supercapacitores.....	28
1.6 Objetivos de la tesis	30

2	Metodología experimental	32
2.1	Material de electrodos	32
2.1.1	Síntesis de las CNOs.....	32
2.1.2	Activación de las CNOs	34
2.2	Caracterización estructural, textural y espectroscópica de las CNOs	36
2.2.1	Análisis estructural y morfológico	37
2.2.2	Análisis textural.....	42
2.2.3	Espectroscopías	45
2.3	Preparación y caracterización del Supercapacitor EDLC.....	50
2.3.1	Preparación y montaje del electrodo	50
2.3.2	Voltamperometría cíclica	51
3	Resultados y discusión.....	55
3.1	Microscopía electrónica.....	56
3.2	Difracción de rayos X	62
3.3	Fisorción de nitrógeno	64
3.4	Espectroscopía Raman	66
3.5	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	69
3.6	Voltamperometría cíclica.....	72
	Conclusiones.....	76
	Perspectivas a futuro.....	77
	Anexos.....	78
	Referencias.....	80

Lista de tablas

Tabla 1.1. Comparación de características entre capacitores químicos, supercapacitores de carbón y baterías.	8
Tabla 3.1. Nombres en clave de las muestras y método de obtención.	55
Tabla 3.2. Diámetro promedio de las muestras (histogramas en anexos).	58
Tabla 3.3. Diámetro promedio de las muestras (histogramas en anexos).	60
Tabla 3.4. Comparación de parámetros estructurales de los difractogramas de las CNOs, donde d es la distancia promedio de separación de las capas gráficas.	64
Tabla 3.5. Parámetros de la fisisorción de nitrógeno de las muestras.	65
Tabla 3.6. Parámetros de la deconvolución de los espectros Raman de las muestras.	66

Lista de figuras

Figura 1.1. Densidad de potencia contra densidad de energía para varios dispositivos de almacenamiento de energía.	5
Figura 1.2 Esquema simplificado de un capacitor de doble capa.	13
Figura 1.3. Doble capa eléctrica del modelo de Bockris-Devanathan-Muller.	15
Figura 1.4. Grupos funcionales oxigenados y nitrogenados en la superficie de los materiales de carbono.	17
Figura 1.5. Microscopía electrónica de barrido del carbón activado y un modelo de estructura de poros.	19
Figura 1.6. Esquema de la estructura de a) un nanotubo de pared simple y b) un nanotubo de pared múltiple.	20
Figura 1.7. Dos nanocebollas con cuatro esferas concéntricas internas de fullerenos, la diferencia radica en la cantidad de pentágonos que permiten el doblamiento de la estructura.	23
Figura 2.1. Esquema simplificado de la síntesis en la cual se obtienen las nanocebollas de carbono o esferas de carbono (CSs) que será el material base para los electrodos.	33
Figura 2.2. Tratamiento térmico de la muestra CSs donde se promueve la grafitización y eliminación de los grupos funcionales superficiales.	34
Figura 2.3. Esquema de la funcionalización por ataque químico de la muestra CSs a concentraciones de 5 y 10 mg/ml (f-CS5 y f-CS10 respectivamente) y posterior recocido de las muestras obteniendo una porosidad mayor con cierta grafiticidad.	36
Figura 2.4. a) Representación gráfica de la ley de Bragg, b) Geometría Brag-Brentano	41
Figura 2.5. Clasificación IUPAC de los isothermas de fisisorción.	42
Figura 2.6. Esquema energético de la dispersión de Rayleigh y Raman.	47
Figura 2.7. a) Ejemplos de curvas voltamperométricas en supercapacitores. b) División de cargas en la parte anódica y la parte catódica en la	52

celda.

Figura 3.1. Imagen de SEM de las muestras CSs (a y b) y las muestras tratadas con ácidos: f-CS5 (c y d) y f-CS10 (e y f).	57
Figura 3.2. Imágenes SEM de las muestras tratadas con un recocido térmico: CST (g y h), f-CS5T (i y j) y f-CS10T (k y l).	59
Figura 3.3. Micrografías por TEM de la muestra f-CS5, donde se aprecian las nanocebellas observando distintos cúmulos en la misma muestra.	61
Figura 3.4. Difractogramas de las muestras a) CSs, b) f-CS5, c) f-CS10, d) CST, e) f-C5T y f) f-CS10T.	62
Figura 3.5. Isotermas de las muestras a) CSs, b) f-CS5, c) f-CS10 y d) CST.	65
Figura 3.6. Espectros Raman y sus respectivas deconvoluciones de las muestras a) CSs, b) f-CS5, c) f-CS10, d) CST, e) f-C5T y f) f-CS10T.	68
Figura 3.7. Espectros de FT-IR donde se comparan las muestras a) CSs y CST, b) f-CS5 y f-CS5T y c) f-CS10 y CS10T.	72
Figura 3.8. Distintas velocidades de barrido (5, 10, 20, 30, 40 y 50 mV/s) aplicadas a la voltamperometría cíclica de las muestras en una celda con configuración de tres electrodos usando como electrolito 1M H ₂ SO ₄ . a) CST, b) f-CS5T y c) f-CS10T.	73
Figura 3.9. Capacitancias específicas de los materiales de carbono medidas en 1M H ₂ SO ₄ a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 30, 40, 50 mV/s).	74
Figura A.1. Histogramas de distribución de tamaños de partículas de las muestras a) CSs, b) f-CS5, c) f-CS10, d) CST, e) f-CS5T y f) f-CS10T.	78
Figura A.2. Histogramas de tamaños de distribución de diámetros de poro de las muestras a) CSs, b) f-CS5, c) f-CS10 y d) CST.	79

Resumen

“Síntesis y funcionalización de nanopartículas de carbono tipo cebollas para fabricación de supercapacitores”

PALABRAS CLAVE: Nanocebollas de carbono, funcionalización, supercapacitores.

Por medio de la combustión de naftaleno se sintetizaron nanopartículas de carbono tipo cebollas (CNOs), sin la presencia de un catalizador, produciéndose además grandes cantidades (a escala de gramos) en tiempos reducidos (en minutos). Las nanopartículas fueron tratadas químicamente (HNO_3 y H_2SO_4 a diferentes concentraciones) para su funcionalización, posterior a este proceso se realizó un tratamiento térmico lo que incremento su porosidad y como resultado, un aumento de su área superficial específica, a la vez que se mantuvo una buena grafitización. Imágenes obtenidas por la técnica de microscopía electrónica mostraron la formación de CNOs con un diámetro promedio de 35 nm; así como la presencia de capas gráficas internas. Espectros de FT-IR mostraron que hubo efectivamente una funcionalización de las CNOs al ser sometidas a un baño de mezcla de ácidos. Mientras que, espectros de Raman indicaron un incremento en la grafitización de las muestras, después de recibir el tratamiento térmico. Estas estructuras tratadas térmicamente mostraron un área superficial de $\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$. En este trabajo de tesis, sólo las muestras que recibieron el tratamiento térmico fueron preparadas para medir su capacitancia en una celda electrolítica con un arreglo de 3 electrodos, donde se empleó $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ como electrolito, a diferentes velocidades de barrido. Las muestras sometidas a un baño ácido y luego tratadas con un recocido térmico a 800°C mostraron una capacitancia específica de $\sim 70 \text{ F/g}$ a una veloci-

dad de barrido de 5 mV/s; mientras que la muestra que sólo recibió recocido térmico final alcanzó un valor de 20.5 F/g.

Abstract

"Synthesis and functionalization of onion-like carbon nanoparticles for the manufacture of supercapacitors"

KEY WORDS: Carbon nano-onions, functionalization, supercapacitors.

Through the combustion of naphthalene, onion-type carbon nanoparticles (CNOs) were synthesized, without the presence of a catalyst, and large quantities (on a gram scale) were also produced in reduced times (in minutes). The nanoparticles were chemically treated (HNO_3 and H_2SO_4 at different concentrations) for their functionalization, after this process a thermal treatment was carried out which increased their porosity and as a result, an increase in their specific surface area, at the same time a good graphitization was maintained. Images obtained by the electron microscopy technique showed the formation of CNOs with an average diameter of 35 nm; as well as the presence of internal graphite layers. FT-IR spectra showed that there was indeed a functionalization of the CNOs when subjected to an acid mixture bath. While Raman spectra indicated an increase in the graphitization of the samples, after receiving the heat treatment. These heat-treated structures showed a surface area of $\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$. In this thesis work, only the samples that received the heat treatment were prepared to measure their capacitance in an electrolytic cell with a 3-electrode array, where 1M H_2SO_4 was used as the electrolyte, at different scanning speeds. The samples subjected to an acid bath and then

treated with a thermal anneal at 800°C showed a specific capacitance of ~ 70 F/g at a sweep speed of 5 mV/s; while the sample that only received final thermal annealing reached a value of 20.5 F/g.

1 INTRODUCCIÓN

La búsqueda de fuentes de energía alternativas y renovables se ha convertido en uno de los temas más abordados por los investigadores en el siglo XXI debido a la creciente demanda de energía que se ha acelerado a un ritmo alarmante en los últimos años. En general, esto es debido a factores como la rápida expansión económica en todo el mundo, el aumento de la población mundial y la creciente dependencia humana de los aparatos electrónicos. Se ha estimado que el mundo necesitará duplicar su suministro de energía para 2050 [1]. Es por eso que el desarrollo e innovación en la fabricación de celdas solares, en la generación de hidrógeno y sus sistemas de almacenamiento, en celdas de combustibles microbianas, en generadores de energía termoeléctrica, en baterías de litio eficientes, supercapacitores, entre otros, se han convertido en las principales investigaciones en el ámbito de energías alternativas [2], [3]. Debido a que muchas estas energías alternativas son intermitentes y dependen de factores externos como el sol y el viento, es necesario almacenarla para cuando se requiera, lo cual hace necesario la necesidad de crear nuevos dispositivos capaces de almacenar energía a gran escala, empleado dispositivos de alta capacidad que puedan superar a las baterías de litio que se usan comercialmente hoy en día.

La electricidad no se puede almacenar como tal, pero se puede transformar en formas de energía almacenable de dos maneras. La primera forma es indirectamente en baterías como energía química almacenada, la cual es potencialmente disponible y requiere la oxidación farádica y la reducción de los reactivos electro-

químicamente activos para liberar cargas y realizar un trabajo eléctrico cuando fluyen entre dos electrodos que tienen diferentes potenciales eléctricos. La segunda forma, directamente, de manera electrostática, como cargas eléctricas negativas y positivas sobre las placas de un capacitor, proceso conocido como almacenamiento de energía eléctrica no farádica. Existe una diferencia importante en la reversibilidad de estos dos procesos de almacenamiento. En un capacitor (proceso no farádico), se almacena electrostáticamente una carga eléctrica en las placas al aplicar un voltaje, y posteriormente esa carga eléctrica acumulada se libera en un proceso inverso, por lo que no se producen cambios químicos. Por otro lado, en una batería (proceso farádico) existe un proceso químico reversible entre los materiales de los electrodos y el electrolito. Aunque el cambio de energía global puede llevarse a cabo de una manera relativamente reversible, los procesos de carga y descarga en una batería implican a menudo irreversibilidad en la interconversión de los reactivos del electrodo, disminuyendo su vida útil en cada ciclo de carga/descarga. La ventaja de un capacitor en ese aspecto es que tiene un ciclo de carga/descarga casi ilimitado gracias a la ausencia de cambios químicos.

En la búsqueda de una transferencia de energía efectiva, así como su distribución y almacenamiento, se han ido implementando y mejorando los materiales para la fabricación de los dispositivos de almacenamiento de energía desde 1990. En ese aspecto, la manipulación de materiales a la nanoescala ha sido uno de los factores principales que ha impulsado tal desarrollo [4]. En gran medida, el interés por nanomateriales a base de carbono ha sido particularmente amplio, principalmente por las bondades que ofrece dicho material, como su relativo bajo costo, fácil reor-

ganización estructural, alta área superficial y grandes capacidades de conversión/almacenamiento de energía.

Es sabido que el carbón existe principalmente en tres formas en la naturaleza: carbón amorfo, grafito y diamante. Sin embargo, los ganadores del premio Nobel de Química en 1996, Smalley, Curl y Kroto por el descubrimiento del buckminsterfullereno C_{60} en 1985, generaron una nueva rama en la química y en la síntesis de nanomateriales de carbón conocida hasta entonces. El subsecuente descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991 y el grafeno en 2004 consolidó una nueva era en la ciencia de materiales y en la nanotecnología [1]. En años recientes, la habilidad del carbono de existir en diferentes formas alotrópicas ha proveído nuevas variantes de estructuras a nanoescala con fascinantes propiedades fisicoquímicas, como los altos fullerenos, fullerenos endoédricos y nanocebollas de carbono (CNOs por sus siglas en inglés) [5]. Un significativo número de investigaciones han sido realizadas en el campo de los fullerenos después de ser descubiertos, ya que estos muestran propiedades interesantes como una gran estabilidad a altas temperaturas, una alta área superficial, así como un ancho espectro de absorción [6]–[8]. Una de las propiedades más atractivas de los fullerenos es su habilidad de aceptar reversiblemente múltiples electrones en un medio electrolítico [9]. Recientemente, las variaciones morfológicas de las estructuras de carbón tipo fullerenos han recibido una enorme atención gracias principalmente a las destacables propiedades fisicoquímicas de esas estructuras. En particular, esas propiedades incluyen una buena conductividad eléctrica (del orden 1 S/cm), una alta resis-

tencia mecánica, térmica y alta resistencia a las condiciones ambientales, capaces de resistir exigencias, como por ejemplo, las de un auto eléctrico [10]–[14].

Las CNOs fueron descubiertas por Sumio Iijima en 1980, cuando observaba una muestra de negro de humo usando un microscopio electrónico de transmisión [15]. Debido a la forma de estas estructuras en capas a menudo son etiquetadas como “nanocebollas”, “carbón tipo cebollas”, “fullerenos multicapa”, “partículas de carbono multicapa”, etc. Con ese gran número de alótopos del carbono, este trabajo se enfoca en las estructuras de fullereno con capas internas tipo cebolla, discutiendo su preparación y sus caracterizaciones, tales como las estructurales, sus propiedades físicas y químicas, así como también su potencial aplicación en ambientes electroquímicos.

1.1 SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Hoy en día existen diversos dispositivos para almacenar energía eléctrica, los cuales son dotados con diferentes características que los diferencian, como lo son su densidad de potencia, densidad de energía, tiempos de carga y descarga, tal como se observa en el gráfico de Ragone en la figura 1.1, donde se esquematizan la densidad de energía ($Wh \cdot Kg^{-1}$) contra la densidad de potencia ($W \cdot Kg^{-1}$) [16].

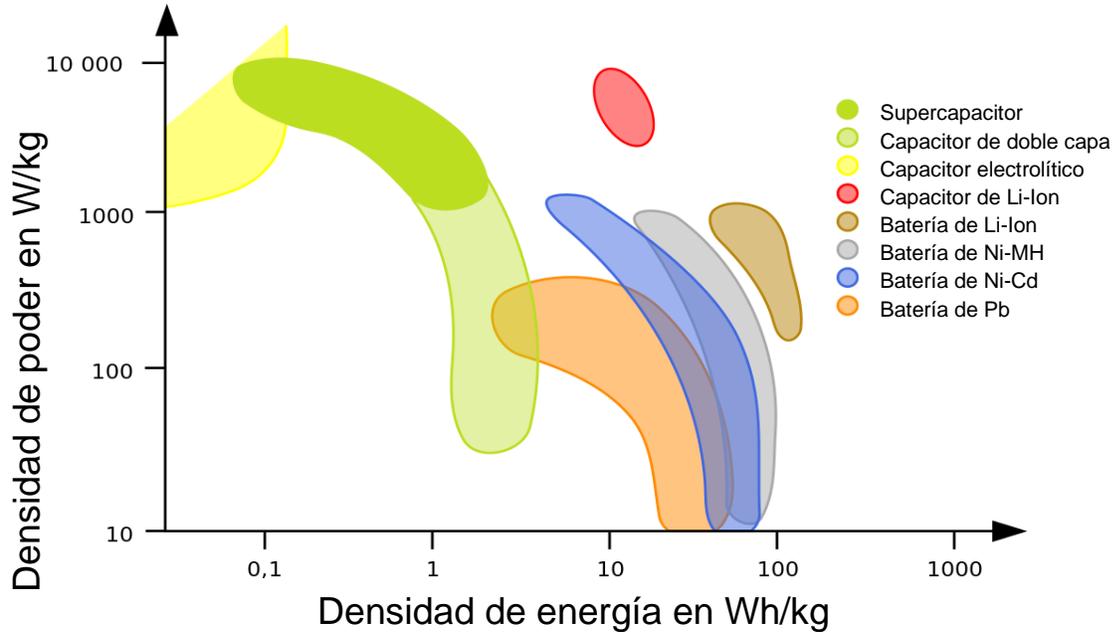


Figura 1.1. Densidad de potencia contra densidad de energía para varios dispositivos de almacenamiento de energía. Tomado de [16].

1.1.1 Baterías

Desde la invención de la batería por Alessandro Volta, la batería ha sido el dispositivo más común empleado para el almacenamiento de la energía eléctrica. La batería ha sido la mejor opción para una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, principalmente gracias a que pueden almacenar una gran cantidad de energía. Sin embargo, la vida útil de estos dispositivos (el número de ciclos de carga y descarga) ha sido un gran problema para muchos de estos tipos de baterías, por lo cual muchos consumidores han tenido que adaptarse con el paso del tiempo y a la falta de alternativas [17].

Las baterías se pueden clasificar en baterías primarias y secundarias; Las baterías primarias son baterías no recargables y utilizan electrolitos adsorbidos en un material que a la vez funciona como separador. Las baterías primarias pueden subdividirse en función de la naturaleza del electrolito, ya que pueden utilizar electrolitos acuosos o no acuosos. Las baterías con electrolitos acuosos son de zinc-carbono, zinc-cloruro, zinc alcalino-dióxido de manganeso, zinc-aire, zinc-óxido de plata y zinc-óxido de mercurio. Las baterías con electrolito no acuoso incluyen cloruro de litio-sulfurilo y dióxido de litio-azufre, dióxido de litio-manganeso, mono fluoruro de litio-carbono, disulfuro de litio-hierro, óxido de litio-yodo, óxido de litio-plata y óxido de cobre y litio. Las baterías secundarias son dispositivos recargables y similar al caso de las baterías primarias, pueden subdividirse en dos tipos de acuerdo con el tipo de electrolito. Tienen electrolitos tanto acuosos como no acuosos. Las baterías con electrolitos acuosos incluyen plomo ácido, níquel cadmio, hidruro de níquel y zinc-dióxido de manganeso. Las baterías con electrolitos no acuosos incluyen iones de litio, litio metálico, aire-metal [18].

1.1.2 Capacitores

Un capacitor es un dispositivo que acumula carga electrostática gracias a la separación de cargas entre los electrodos a ambos lados del material dieléctrico en un arreglo tipo "sándwich". Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, se produce una acumulación de iones con carga positiva del electrolito en el ánodo y con carga negativa en el cátodo. Al finalizar el proceso de carga, cada electrodo presenta una carga igual y de signo opuesto al electrodo contrario, por lo tanto, la carga neta de un capacitor es cero.

La capacidad eléctrica de un capacitor es medida en la ecuación 1.1:

$$Q = C \cdot V \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde Q es la carga eléctrica, V es la diferencia de potencial eléctrico aplicada y C es la capacidad eléctrica o capacitancia.

La capacitancia proporciona información de la relación entre la carga eléctrica del material conductor y la diferencia de potencial entre ellos, y cuyo valor se mide en faradios (F), dependiendo ese valor del material dieléctrico que los separa, así como el área superficial en los electrodos y su distancia de separación, tal como se muestra en la ecuación 1.2:

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{(\epsilon_i \cdot A)}{d} \quad \text{Ec. 1.2}$$

Donde A es el área superficial de los electrodos, d es la separación entre éstos y ϵ_i la constante dieléctrica del material separador.

Estos dispositivos suelen tener una densidad de potencia muy alta, siendo las más altas de hasta 1MW/kg, y con tiempos de carga/descarga muy cortos, casi instantáneos (del orden de los milisegundos), dados por la polarización de los electrodos. También suelen presentar ciclos de carga/descarga casi ilimitados debido, principalmente, a la ausencia de procesos químicos que deterioren los componentes. Su principal desventaja reside en la densidad de energía, que es muy baja (del orden de los mWh/kg) [19] comparada con las baterías de litio.

1.1.3 Supercapacitores

Los supercapacitores aparecieron por primera vez en 1957, cuando H. Becker propuso su capacitor electrolítico de bajo voltaje con electrodos de carbón poroso [20]. La principal diferencia de un capacitor tradicional con respecto a un supercapacitor es su elevada capacitancia específica que este último posee, estando en el orden de 100F/g [21]. En 1990 se incrementó la relevancia de investigaciones y desarrollo de estos dispositivos gracias, esencialmente, a su posible aplicación en automóviles eléctricos. Desde entonces, las investigaciones en supercapacitores han ido en aumento, no sólo para la industria automotriz, sino que también para la industria de dispositivos electrónicos personales y electrodomésticos, lo cual ha aumentando la demanda de almacenamiento de energía [22]. Los supercapacitores suelen ser superiores a las baterías en velocidad de carga/descarga, densidad de potencia, impacto ambiental y seguridad como se observa en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Comparación de características entre capacitores químicos, supercapacitores de carbón y baterías [16], [23], [24].

Característica	Capacitor electrolítico	Supercapacitor de carbón	Batería
Energía específica (WhKg ⁻¹)	<0.1	1-10	10-100
Potencia específica (WKg ⁻¹)	>>10000	500-10000	<1000
Tiempo de descarga	10 ⁻⁶ a 10 ⁻³ s	De s a min.	0.3-3h
Tiempo de carga	10 ⁻⁶ a 10 ⁻³ s	De s a min.	1-5h
Eficiencia carga / descarga (%)	~100	85-98	70-85
Ciclos de vida	infinito	>500000	~1000

Los procesos de carga y descarga de los supercapacitores se dan en la interface electrodo-electrolito y son regidos por procesos electrostáticos y pseudocapacitivos. Estos procesos son los que permiten una carga/descarga mucho más rápida que en las baterías. Aunado a lo anterior, para estos dispositivos se busca que los materiales de los electrodos tengan un área superficial efectiva mucho más grande que los capacitores tradicionales ya que, de acuerdo con la ecuación 1.2, es un parámetro clave que ayuda a aumentar enormemente la capacitancia final y, por ende, la densidad de energía [25].

Con el objetivo de lograr una gran área superficial, los electrodos de los supercapacitores son construidos con diversos materiales, siendo uno de los principales el carbón poroso por su conductividad eléctrica y su bajo costo de manufactura. El incremento del área superficial de materiales a base de carbono es generalmente por medio de la activación física o química, con estas técnicas se ha logrado conseguir alta porosidad [26]. Las propiedades de un supercapacitor están determinadas por el material del que están compuestos sus electrodos, ya que éstos determinan el mecanismo de almacenamiento de energía.

1.2 MECANISMOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Existen dos mecanismos en el proceso de carga y descarga de un supercapacitor: el mecanismo conocido como de “doble capa” (electrostático o no faradaico) y el mecanismo redox (proceso faradaico) conocido como pseudocapacitivo. Por lo

general, un supercapacitor presenta estos dos tipos de mecanismos de almacenamiento de energía, sin embargo, uno de ellos es el dominante y determina su comportamiento global [27].

Es importante destacar que estos dispositivos funcionan con electrolitos de alta estabilidad química y elevada conductividad eléctrica, ya que condiciona la ventana de voltaje del dispositivo, así como su resistencia eléctrica interna, pues, por ejemplo, la ventana de voltaje es diferente entre un electrolito a base de agua y uno a base de solventes orgánicos, como se menciona en las características de los electrolitos más abajo. Teniendo lo anterior en cuenta, la elección del electrolito es uno de los factores claves que determinan la energía final del dispositivo (ecuación 1.3) y su potencia (ecuación 1.4).

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad \text{Ec. 1.3}$$

Donde E es la densidad de energía del capacitor, C es la capacitancia del material y V la ventana de voltaje permisible por el electrolito.

$$P = E/t_d \quad \text{Ec. 1.4}$$

Donde P es la densidad de potencia del capacitor y t_d es el tiempo de descarga.

Los electrolitos utilizados en supercapacitores se pueden clasificar en tres tipos: a base de agua o acuosos, orgánicos y de tipo líquido iónico:

- **Electrolitos a base de agua:** Pueden ser ácidos, bases o sales disueltas en agua. Tienen una conductancia eléctrica del orden de un siemens por centímetro (1 S/cm), permitiendo obtener altos valores de capacitancia gracias al pequeño tamaño de los iones hidratados, los cuales pueden penetrar fácilmente los poros del electrodo. La principal desventaja de estos electrolitos está en la reducida ventana de voltaje en la que pueden trabajar, que va en torno a 1 V , por encima de ese valor ocurre la electrolisis del agua [26]. Los electrolitos acuosos son comúnmente soluciones de ácido sulfúrico, hidróxido de potasio o sulfato sódico, que son los más baratos, a diferencia de los electrolitos orgánicos o de tipo líquido iónico.
- **Electrolitos orgánicos:** Están compuestos de sales orgánicas disueltas en solventes orgánico. El más común es el tetrafluoroborato de tetraetilamonio disuelto en acetonitrilo. En ese caso, la conductividad eléctrica es del orden de 0.1 S/cm , inferior a los electrolitos acuosos. Sin embargo, pueden alcanzar una ventana de voltaje de $2.5 - 2.7 \text{ V}$, siendo esta una gran ventaja para poder aumentar la densidad de energía [26]. Por otro lado, la capacitancia con electrolitos orgánicos suele ser inferior a las obtenidas en electrolitos acuosos. Los requisitos para poder trabajar con electrolitos orgánicos son que la preparación de éste, así como el montaje del supercapacitor, deben hacerse en atmósfera libre de agua, pues, por lo general, una concentración de agua superior a 3 ppm hace que el electrolito orgánico se descomponga químicamente formando subespecies incapaces que conducir electricidad y, por ende, dejando de funcionar como electrolito.

- **Electrolitos tipo líquido iónico:** Se trata de sales orgánicas fundidas a temperatura ambiente. Se componen de iones de gran tamaño y asimétricos con un alto grado de cargas deslocalizadas, por lo que no necesitan un solvente para realizar su función. Su conductividad iónica es baja, del orden de los $0.001 S/cm$, pero su ventana de voltaje asciende hasta los $3.5 V$, lo que supone una ventaja en la densidad de energía. Sin embargo, las capacitancias obtenida con electrolitos tipo líquido iónico suelen ser más bajas que los obtenidas en electrolitos orgánicos, y al igual que estos, su preparación, así como su montaje requieren una atmósfera libre de agua [28].

1.2.1 Capacitores electroquímicos de doble capa

El mecanismo de carga/descarga de los capacitores electroquímicos de doble capa (EDLCs: Electrical Double Layer Capacitors) es por medio de la fisisorción electrostática y reversible de los iones del electrolito en la superficie porosa de los electrodos (electroadsorción). Los aniones del electrolito se electroadsorben en la superficie del cátodo y los cationes del electrolito se electroadsorben en la superficie del ánodo. Por lo que el supercapacitor está compuesto por dos capacitores en serie formándose en la interfase electrolito/electrodo, conocida como la doble capa eléctrica de Helmholtz, como muestra la figura 1.2 Si a la capacitancia de estos dos capacitores los denominamos C_1 y C_2 , la capacitancia del supercapacitor C , será:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \text{Ec 1.5}$$

A diferencia de los capacitores normales, los supercapacitores EDLCs no poseen un material dieléctrico separador convencional, en su lugar usan un electrolito. La densidad de energía tanto de un capacitor como de un supercapacitor depende de la capacitancia y el voltaje; si uno o ambos se elevan, la densidad energética se mejora, de acuerdo con la ecuación 1.6:

$$E = \frac{C \cdot V^2}{2} = \frac{Q \cdot V}{2} \quad \text{Ec. 1.6}$$

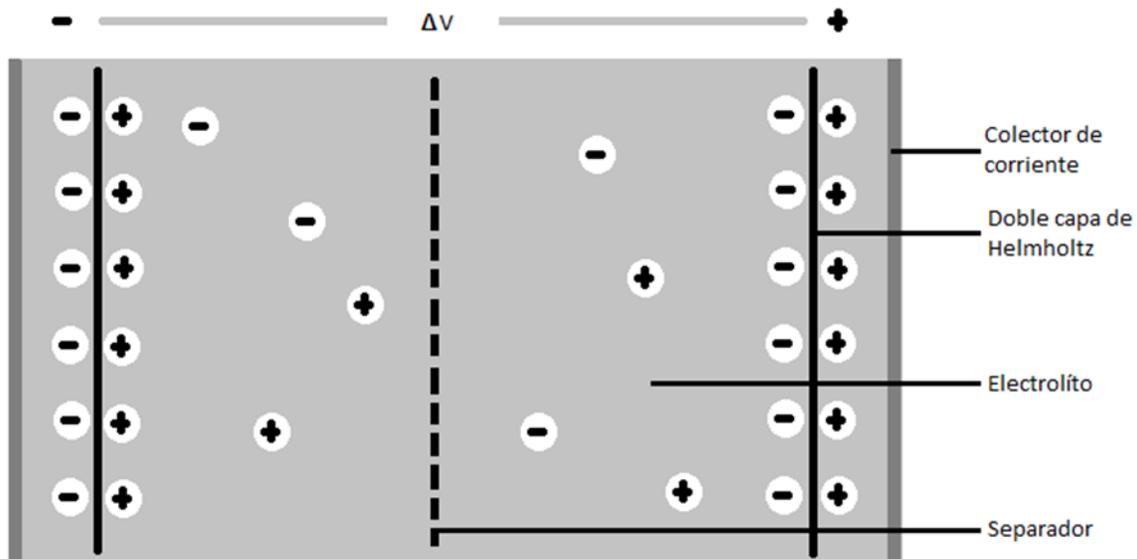


Figura 1.2 Esquema simplificado de un capacitor de doble capa.

Desde el descubrimiento de los EDLCs se han desarrollado modelos matemáticos para explicar el fenómeno de la doble capa eléctrica. El primero que lo propuso fue Helmholtz, quien dio a conocer que los aniones son atraídos desde el electrolito hacia la interfase, donde, de forma electrostática, se forma una capa de carga negativa que equilibra la carga positiva en el electrodo. Tiempo después, surgió el modelo Gouy-Chapman-Stern en el cual se incorporan cuatro aproximaciones adi-

cionales: (i) Los iones son considerados como cargas puntuales. (ii) Sólo las interacciones coulombianas son significativas. (iii) La permitividad eléctrica es constante en el interior de la doble capa. (iv) El solvente es uniforme a escala atómica. [19].

En la actualidad, el modelo mas utilizado es el de Bockris-Devanathen-Muller, el cual considera tres regiones en la interfase electrodo/electrolito: (i) El plano interno de Helmholtz (IHP, por sus siglas en inglés), que se extiende desde el electrodo hasta el los iones adsorbidos solvatados que forman una monocapa. (ii) El plano externo de Helmholtz (OHP, por sus siglas en inglés), representando la distancia a la que los iones solvatados se acercan al electrodo, los cuales tienen una carga opuesta al plano interno y son atraídos a éste electrostáticamente. (iii) La capa difusiva, en donde los iones solvatados son distribuidos desde el plano externo hacia toda la disolución y su espesor depende del total de iones en la disolución como se muestra en la figura 1.3 [29].

Desde esta perspectiva, el modelo de la doble capa de Helmholtz, supone la rigidez de los iones en la doble capa, mientras que el modelo de Bockris-Devanathen-Muller propone una capa difusiva, donde los iones son considerados cargas puntuales y tienen una movilidad debido a la temperatura (movimiento térmico). El modelo de Bockris, Devanathan y Muller involucra los dipolos del disolvente y los iones adsorbidos. En este modelo, los iones están separados del material conductor por varias capas de disolvente, no solamente por las moléculas de solvatación. Este modelo puede explicar, entre otras cosas, la adsorción de algunas moléculas orgánicas al electrodo [30].

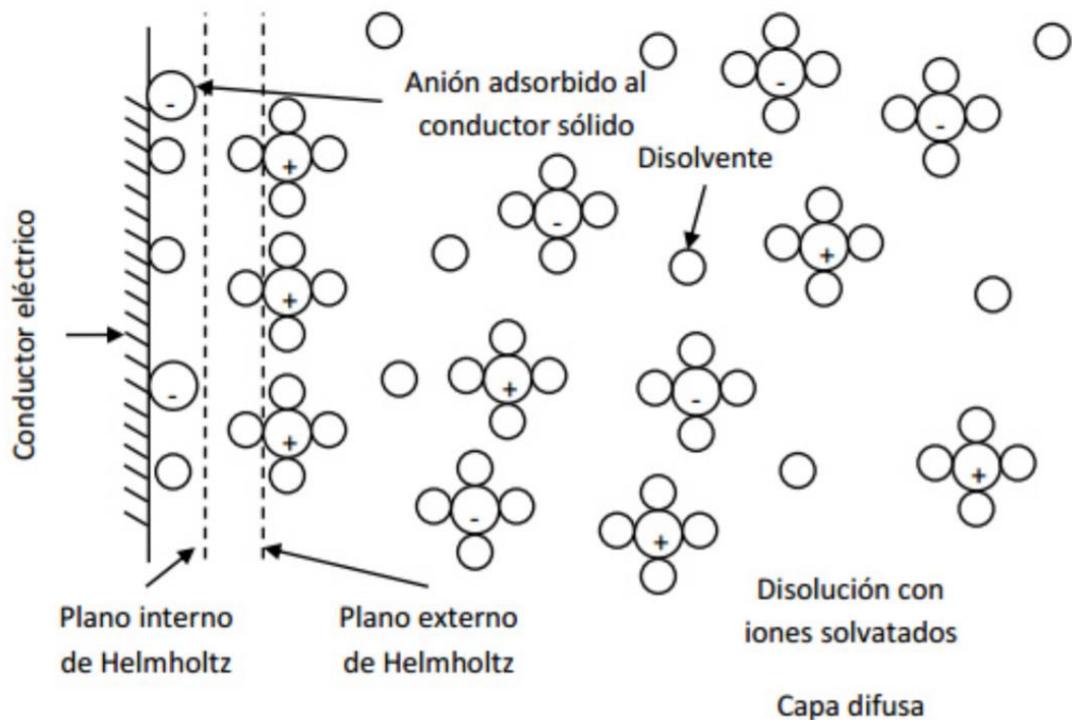
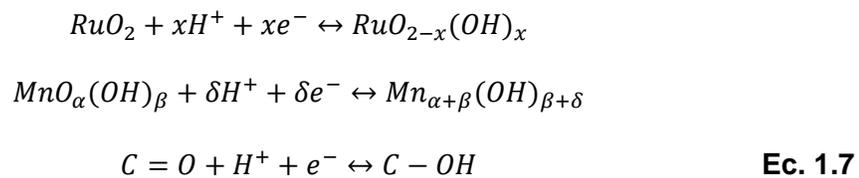


Figura 1.3. Doble capa eléctrica del modelo de Bockris-Devanathan-Muller. Tomado de [30].

1.2.2 Pseudocapacitores

En los pseudocapacitores, el mecanismo de carga/descarga ocurre gracias a una reacción redox rápida y reversible, que involucran la transferencia de electrones asociados a cambios de estados de oxidación en los átomos o moléculas del material activo de los electrodos y los iones del electrolito. Estas reacciones redox son procesos farádicos que acumulan la carga eléctrica de forma similar a la que ocurre en una batería. Sin embargo, mientras que, en una batería, las reacciones redox ocurren a un potencial eléctrico bien definido, en la pseudocapacitancia las reacciones redox ocurren en un amplio rango de potencial eléctrico. Esto es debi-

do a que los electrodos en este caso son materiales de matriz amorfa y con una diversidad de sitios cristalográficos en los que están los sitios activos que producen el proceso oxido-reducción [31]. Un ejemplo de lo anterior se muestra en las reacciones de la ecuación 1.7, donde se presentan los procesos reversibles de enlaces oxígeno-hidrógeno almacenando y liberando electrones en un proceso faradaico; en los tres casos presentados, un oxígeno del compuesto activo se enlaza con un hidrógeno del electrolito al aplicar una diferencia de potencial, y se rompe en el proceso inverso, regresando el compuesto a su estado inicial. El material con el que se fabrican este tipo de electrodos se les conoce como materiales pseudocapacitivos, que comúnmente son óxidos/hidróxidos de metales de transición, polímeros conductores, etc.[32], [33].



1.3 MATERIALES DE CARBONO PARA ELECTRODOS EDLCs

Usualmente, los electrodos puramente de carbono son utilizados en supercapacitores del tipo EDLCs, principalmente porque el carbono tiene una alta disponibilidad, bajo costo, inercia química y buena conductividad eléctrica, así como una alta versatilidad de texturizado y funcionalidad de la superficie. Utilizado como electrodo, le confiere a este tipo de supercapacitores una buena relación entre densidad de potencia y densidad de energía. Gracias a eso, los electrodos de carbono son

los candidatos perfectos para usarse en sistemas estacionarios y móviles que requieren pulsos de alta potencia, como, por ejemplo, aceleración de automóviles, tranvías, grúas, carretillas elevadoras, sistemas de emergencia, etc. Además, debido a su bajo tiempo de carga, pueden acumular energía rápidamente, como en el caso de la desaceleración o frenado de vehículos [34].

En este tipo de electrodos de carbono, el mecanismo dominante suele ser la formación de la doble capa de Helmholtz. Sin embargo, en algunos casos puede darse una contribución pseudocapacitiva, promovida por reacciones redox con grupos funcionales como grupos oxigenados y/o nitrogenados en la superficie, lo cual es ejemplificado en la figura 1.4 [35]. Los grupos oxigenados se pueden formar ya sea con ayuda de un agente oxidante en toda la superficie o de manera natural (aunque en menor cantidad) en los extremos de las capas de carbono. Los grupos nitrogenados por otro lado, se incorporan mediante reacciones con agentes dopantes específicos.

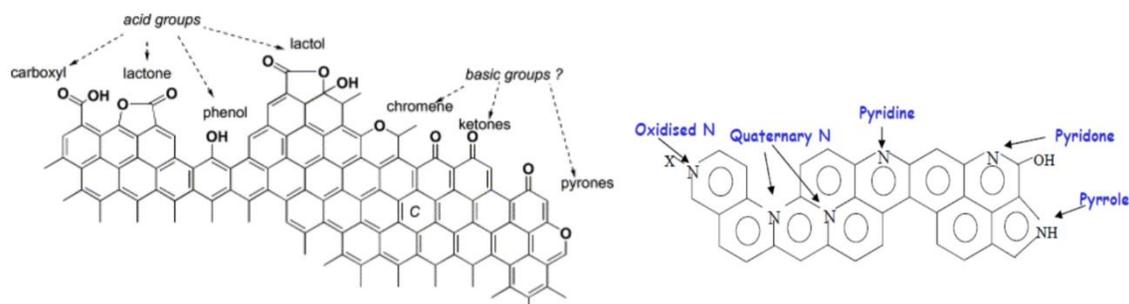


Figura 1.4. Grupos funcionales oxigenados y nitrogenados en la superficie de los materiales de carbono. Tomado de [35].

1.3.1 Carbón activado

Los materiales de carbón activado (AC, por sus siglas en inglés) son los materiales activos más utilizados para aplicaciones de EDLCs, debido a su alta área superficial específica (SSA por sus siglas en inglés) y su costo relativamente bajo. Como en el caso de las baterías, el costo del material es un factor limitante para las aplicaciones de EDLCs, lo que restringe el uso de costosos procesos de síntesis y precursores.

Los AC se derivan de precursores orgánicos ricos en carbono mediante tratamiento térmico en una atmósfera inerte (proceso de carbonización), seguido de activación física o química para desarrollar el área superficial. Los AC pueden obtenerse a partir de cáscaras de frutas naturales como cáscaras de coco, madera, brea, coque, etc., o precursores sintéticos como los polímeros seleccionados. El proceso de activación física consiste en una gasificación parcial y controlada de los precursores de carbono utilizando CO_2 o vapor [36]. Este proceso de activación puede conducir a una SSA de hasta $3000 \text{ m}^2/\text{g}$. Un ejemplo de lo anterior se puede apreciar en la figura 1.5a, una micrografía electrónica de barrido (SEM) de un AC preparado a partir de cáscara de coco, la cual muestra macroporos ($> 50 \text{ nm}$ de diámetro) que se originan a partir de la estructura celular del precursor. Estos macroporos no son efectivos para la electro-adsorción de varias moléculas, pero su presencia antes de la activación es preferible para crear microporos ($< 2 \text{ nm}$ de ancho) en las paredes, siendo dicho tamaño más efectivo para la electroadsorción, ya que 2 nm de diámetro de poro garantiza un área superficial mayor. La textura

de los poros de la mayoría de los carbonos activados se ilustra en la Figura 1.5b, donde los macroporos y los mesoporos (2-50 nm de diámetro) funcionan como caminos para que los agentes oxidantes creen microporos durante el proceso de activación y también para que los iones solvatados lleguen a los microporos durante la electro-adsorción [37].

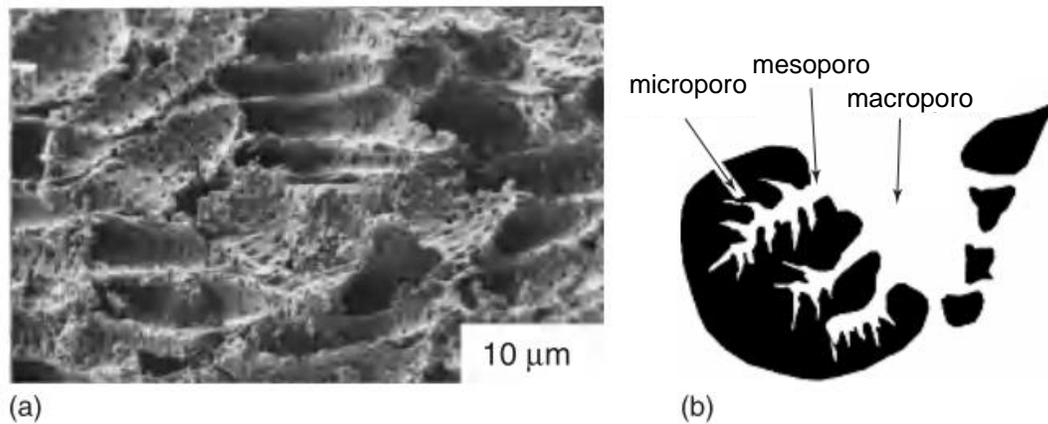


Figura 1.5. Microscopía electrónica de barrido de carbón activado y un modelo de estructura de poros. Tomado de [37].

Para hacer electrodos, los polvos de AC se procesan en películas de material activo mediante la mezcla con negro de humo conductor y un aglutinante orgánico. Las películas se colocan sobre colectores de corriente metálicos para obtener los electrodos. La mayoría de los dispositivos comerciales recientes usan electrodos basados en AC en electrolitos orgánicos con un voltaje de operación de celda de hasta 2.7 V. En tales electrolitos, la capacitancia específica alcanza aproximadamente 100 F/g. En electrolitos acuosos, se puede aumentar hasta 200 F/g, pero el voltaje de la celda se limita a menos de 1 V [34].

1.3.2 Nanotubos de carbono

Desde su invención, los supercapacitores se han identificado como una aplicación potencialmente prometedora para los nanotubos de carbono (CNT). Los CNT se producen a partir de la descomposición catalítica de hidrocarburos. Dependiendo de los parámetros de síntesis, como se muestra en la figura 1.6, se pueden preparar nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) así como nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT), combinando un área de superficie externa del orden de los $300 \text{ m}^2/\text{g}$ y una conductividad eléctrica muy alta. Sin embargo, los valores de capacitancia logrados con los polvos de CNT purificados no de los más altos reportados, siendo desde 15 hasta 80 F/g [38].

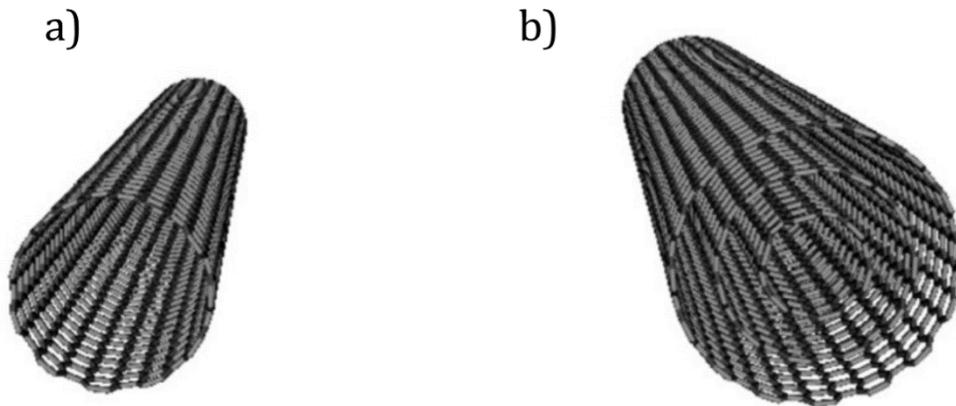


Figura 1.6. Esquema de la estructura de a) un nanotubo de pared simple y b) un nanotubo de pared múltiple. Tomado de [38].

Más allá de la capacitancia que se pueda obtener utilizando los CNT como material base para fabricar electrodos en supercapacitores, el principal inconveniente que se presenta es la producción a escala industrial sin una pérdida excesiva de

calidad, pues a la fecha estos procesos han estado asociados a una reducción de la pureza del material final, teniendo que recurrir a procesos de purificación y, por ende, elevando significativamente los costos de producción.

1.3.3 Aerogeles de carbono

Los aerogeles de carbono fueron desarrollados en 1990 por Pekala y colaboradores [39]. Se trata de materiales de alta porosidad obtenidos mediante la pirolisis de aerogeles orgánicos. La síntesis de aerogeles generalmente se lleva a cabo por medio de procesos de sol-gel de policondensación de resorcinol y formaldehído, seguido de un proceso de pirólisis. Gracias a la fácil manipulación de las condiciones de síntesis (composición del gel y temperatura de la pirolisis) se permite el control de diferentes propiedades como la densidad, tamaño y forma del material final [40].

La matriz de los aerogeles de carbono está formada por nanopartículas similares en tamaño que dan lugar a un material mesoporoso de textura uniforme, llegando así a obtener áreas superficiales que van desde los 400 a los 1000 m^2/g [24]. Este material puede ser usado en la construcción de electrodos sin la necesidad de agentes aglutinantes gracias a la versatilidad del proceso de sol-gel que permite la obtención del material final en laminas depositadas sobre un sustrato [25]. No obstante, la mayor desventaja de este tipo de materiales para su uso como electrodos es su baja densidad, ya que dan lugar a capacitancias limitadas, aunque no por ello dejan de ser requeridas. Por ejemplo, actualmente supercapacitores de dicho

material son comercializados por la empresa *PowerStar*, siendo dispositivos que trabajan a 3 V con capacitancias de 7.5 F [24].

La capacitancia de este material de aerogeles de carbono se ha intentado mejorar mediante tratamientos térmicos. Si bien este tipo de tratamientos lleva a un aumento del área superficial específica, pudiendo llegar hasta los 2500 m^2/g , el incremento de la capacitancia que se alcanza es relativamente bajo, lo cual es atribuido a que este proceso térmico aumenta la microporosidad en la que no es posible el acceso del electrolito hidratado [41].

1.4 NANOCEBOLLAS DE CARBONO

Las cebollas de carbono, o nanocebollas de carbono, son miembros de la familia de alótropos de carbono con estructura gráfica a escala nanométrica. Estructuralmente, consisten en capas concéntricas de carbono esférica cerradas y reciben su nombre por el parecido cercano entre su estructura a la nanoescala y la estructura en capas concéntrica más familiar de una cebolla.

Las nanoestructuras poliédricas tal como se observa en la figura 1.7 son denominadas nanoesferas de carbono tipo cebollas, debido a que forman estructuras de grafeno esféricas en capas. Este material, en comparación con las nanocebollas de carbono con esfericidad ideal, son estructuras ovaladas y cuasi esféricas. A diferencia de la nanocebollas perfectamente esféricas, las nanocebollas cuasi esféricas se pueden sintetizar actualmente en cantidades macroscópicas manteniendo propiedades similares y, por lo tanto, reduciendo sus costes finales [42].

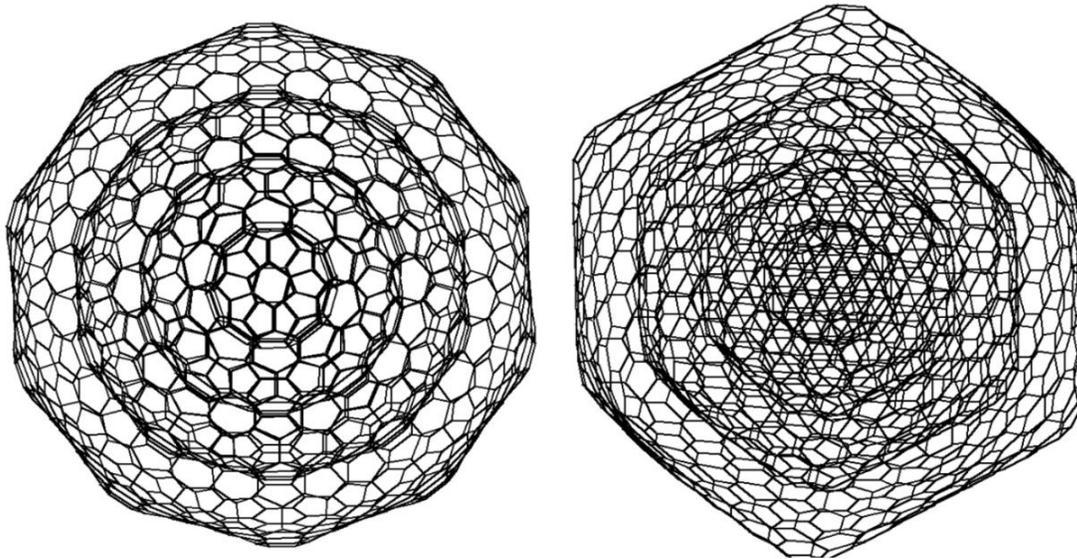


Figura 1.7. Dos nanocebollas con cuatro esferas concéntricas internas de fullerenos, la diferencia radica en la cantidad de pentágonos que permiten el doblamiento de la estructura. Tomado de [42].

1.4.1 Estructura y enlaces

La habilidad del átomo de carbono de formar enlaces covalentes con diferente orientación y distinta fuerza de enlace da lugar a una gran diversidad de estructuras observadas en la naturaleza. Esto es descrito por la química cuántica en términos de los diferentes estados de hibridación de los que el carbón dispone. Un átomo de carbono tiene una estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$. Por otro lado, cuando forman una molécula o un material sólido, los orbitales atómicos más externos, es decir, los orbitales de valencia $2s$ y $2p$, se combinan, formando así orbitales híbridos, los cuales son los bloques básicos de construcción de los materiales de carbón. Tal combinación de orbitales implica la promoción de un electrón desde el orbital $2s$ al orbital $2p$ desocupado. Sin embargo, el costo de energía asociado con

esto (≈ 4 eV) es recuperado por la energía liberada por la formación de enlaces químicos. El orbital $2s$ se puede combinar (hibridar) con uno, dos o los tres orbitales $2p$, lo que da origen a las tres relaciones geométricas diferentes observadas para los enlaces covalentes entre los átomos de carbono [42]. Dependiendo del estado de hibridación, los enlaces carbono-carbono pueden abarcar una, dos o tres dimensiones:

- **La hibridación sp** ocurre cuando un solo orbital $2p$ hibrida con el orbital $2s$. Esto permite la formación de dos enlaces fuertes (enlaces covalentes) con átomos de carbono vecinos en una disposición lineal unidimensional con un ángulo de 180° entre ellos.
- **La hibridación sp^2** implica la combinación de dos orbitales $2p$ con el orbital $2s$. Los tres orbitales híbridos forman un ángulo de 120° entre sí en un plano bidimensional, mientras que el electrón restante permanece en un orbital $2p$ (típicamente definido como el orbital $2p_z$) orientado perpendicular al plano.
- **La hibridación sp^3** se produce cuando los tres orbitales $2p$ se hibridan con el orbital $2s$ para formar cuatro orbitales híbridos. Estos orbitales híbridos se dirigen a lo largo de los lados de un tetraedro con un ángulo de $\approx 109^\circ$ entre ellos.

La capacidad de los átomos de carbono para formar diferentes estados de hibridación desde sp a sp^3 es la razón de la sorprendente flexibilidad de los átomos de carbón para generar diversos tipos de estructuras tales como grafito, diamante, carbón amorfo, nanocebellas de carbono, nanotubos de carbono. Sobre la base de

un estado de hibridación sp^2 , una hoja de grafito de enlace sp^2 solo debe mostrar una geometría plana. Sin embargo, una variedad de nanoestructuras basadas en grafito, como las cebollas de carbono y los nanotubos, muestran una curvatura. Esta deformación surge de la posibilidad de formar una mezcla entre los estados hibridados sp^2 y sp^3 que tiene una energía de excitación ligeramente más alta que el estado hibridado sp^2 puro y tiene una disposición no plana de orbitales híbridos. El costo de energía asociado con una curvatura se recupera al cerrar los enlaces libres que finalmente dan lugar a una estructura cerrada. Un simple doblez de una lámina de grafito, puede resultar suficiente para la formación de un nanotubo de carbono, puede dar origen a la formación de una estructura de caja completamente cerrada. Para crear una caja cerrada de carbono, se debe realizar una curvatura adicional a través de la inserción de anillos no hexagonales de átomos de carbono, en general pentágonos y heptágonos, en la red de grafito [43].

La curvatura positiva (o doblamiento) se puede introducir dentro de una lámina de grafito a través de la incorporación de anillos pentagonales o heptagonales de átomos de carbono. La estructura formada por un solo pentágono rodeado por anillos hexagonales de átomos de carbono obtiene un ángulo sólido de $\pi/6$. Podemos omitir anillos más pequeños de átomos de carbono, como los triángulos, en esta discusión debido a la gran tensión de enlace resultante de su incorporación a una red grafitica unida a sp^2 [37].

1.4.2 CNOs como electrodos de supercapacitores

Las CNOs son un material atractivo para el almacenamiento de energía eléctrica en relación con aplicaciones de alta velocidad de carga/descarga y alta potencia, es decir el rápido suministro de la energía. Se ha hecho un estudio más extenso del rendimiento electroquímico de las cebollas de carbono en condensadores eléctricos de doble capa con electrolito orgánico, reportándose que las celdas de CNOs son capaces de entregar la energía almacenada bajo una alta densidad de corriente con una capacidad dos veces mayor que la obtenida con nanotubos de carbono de paredes múltiples [44]. Además, se ha demostrado que los micro-supercapacitores basados en CNOs, producidos por varias capas de cebollas de carbono nanoestructuradas de espesor micrométrico, tienen una potencia que es comparable a la de los capacitores electrolíticos, pero la capacitancia es cuatro órdenes de magnitud más alta y la densidad de energía por volumen es un orden de magnitud más alto [45]. Las tasas de descarga también aumentaron en comparación con los supercapacitores convencionales que se basan en carbonos porosos, como el carbón activado. Las propiedades de las cebollas de carbono como material para supercapacitores mejorados, ya sea como componente principal o como aditivo conductor, las han elevado a un estatus de material excelente para su uso como electrodo [45].

1.5 SUPERCAPACITORES EDLCs: VENTAJAS Y RETOS

Al igual que muchos dispositivos de nueva generación, los supercapacitores se van renovando continuamente con cada nueva investigación. Esto ocurre ya sea aumentando su capacitancia específica, simplificando y acortando los métodos de síntesis o cambiando la materia prima por otras más económicas. A pesar de eso, en los supercapacitores persisten ciertas ventajas con respecto a otros métodos de almacenamiento de energía, pero también lo hacen ciertos retos que aun los distancian como los dispositivos de almacenamiento de energía por excelencia.

1.5.1 Ventajas de los Supercapacitores

Los supercapacitores tienen algunas de las ventajas más notables en comparación con otros dispositivos de almacenamiento de energía, como las baterías de iones de litio.

1.5.1.1 Alta densidad de poder y carga rápida

Los supercapacitores tienen una enorme densidad de energía en comparación con una batería convencional. Como se mencionó anteriormente, las cargas eléctricas son almacenadas principalmente en la superficie de los electrodos, además, el proceso de carga/descarga no está limitado por la conducción iónica en el bulto del material, resultando en un proceso de carga/descarga muy rápido (por ejemplo, unos pocos segundos en un supercapacitor frente a unas horas en una batería).

1.5.1.2 Vida útil

Debido a la naturaleza de los mecanismos almacenamiento de energía de supercapacitores, el proceso de carga/descarga es altamente reversible. Ya sea que se trate de la electroadsorción de iones del electrolito en un electrodo poroso para EDLC, o las reacciones farádicas para pseudocapacitores, en ambos casos no hay ruptura de enlaces químicos involucrados. Por lo tanto, los supercapacitores típicos pueden funcionar a altas velocidades durante 10,000-1,000,000 ciclos con cambios mínimos de sus propiedades electroquímicas. Por otro lado, el almacenamiento de energía en una batería típica a menudo involucra interacciones químicas irreversibles y cambios de fase en los materiales de los electrodos, por lo que, el ciclo de vida se ve afectado negativamente.

Otra ventaja de los supercapacitores, sobre otros métodos de almacenamiento, es la estabilidad química que estos poseen, el cual es otro factor importante por lo que la vida útil de estos dispositivos es tan prolongada.

1.5.2 Retos de los supercapacitores

Los supercapacitores aún enfrentan varios desafíos en la etapa actual. Estos desafíos no pueden pasarse por alto, si quieren encontrar su lugar en el mercado de almacenamiento de energía en rápida expansión.

1.5.2.1 Baja densidad de energía

Como se mencionó anteriormente, uno de los principales inconvenientes del supercapacitor es la densidad de energía insuficiente, generalmente en el rango de

0.1–10 Wh/kg , el cual está uno o dos órdenes de magnitud por debajo de las baterías de litio comerciales (entre 50 – 200 Wh/kg). Esto significa que, para proporcionar la misma cantidad de energía, se requiere un supercondensador mucho más grande o más pesado para reemplazar una batería de iones de litio. Para superar este desafío, un considerable número de trabajos de investigación se han centrado en mejorar la capacitancia específica de los materiales de los electrodos en los últimos años [46].

1.5.2.2 Altos costos

El costo de los materiales para electrodos de supercapacitores representa una parte significativa del costo total. Este es otro desafío para la ampliación y comercialización de los mismos. Actualmente, los materiales de electrodos más comunes disponibles en el mercado son los nanomateriales basados en carbono. El costo de los nanomateriales de carbono con alta área de superficie dirigido hacia electrodos de supercapacitores ha caído desde no hace mucho, de \$ 50-100 dólares por kg a \$ 15 dólares por kg, según un estudio realizado en 2013 [47]. Pero teniendo en cuenta la baja densidad de energía de los supercapacitores, el costo total del almacenamiento de energía en estos dispositivos asciende a \$ 2400-6000 dólares por kWh, mientras que, por ejemplo, en una batería de iones de litio, almacenar carga cuesta \$500-1000 por kWh [48], convirtiendo estos dispositivos en los medios de almacenamiento más caros por el momento. Un reto a vencer en una gran cantidad de estudios recientes va especialmente dirigido hacia la dismi-

nución de costos por medio del aumento de la densidad de energía y la utilización de materiales de fabricación menos costosa.

1.6 OBJETIVOS DE LA TESIS

En vista de una futura y no muy lejana crisis energética, se necesita con urgencia nuevas clases de dispositivos de almacenamiento de energía de forma eficiente y barata. Los supercapacitores han atraído la atención de una gran cantidad de investigadores, a pesar de las desventajas que hasta ahora presentan estos dispositivos, debido a que todavía hay muchos desafíos para que los supercapacitores sean el dispositivo de almacenamiento de energía del futuro. Sin embargo, la velocidad de carga, la vida útil y la densidad de potencia siguen siendo un atractivo para seguir en este campo.

El objetivo central de este trabajo es obtener materiales nanométricos para electrodos a partir de materia prima barata, con buenas propiedades para obtener altas capacitancias específicas. De manera que, para este trabajo de tesis se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollo de materiales de carbono tipo cebolla a la nanoescala con materia prima barata, como lo es el naftaleno y en tiempos de producción en la escala de minutos.
- Activación superficial de los materiales sintetizados con el fin de promover la porosidad y, por ende, aumentar el área superficial.

- Estudio de las propiedades fisicoquímicas, morfológicas, y de texturizado de los materiales obtenidos.
- Estudio de la respuesta electroquímica mediante voltamperometría cíclica del electrodo fabricado a partir de los materiales sintetizados.

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se explican las técnicas empleadas por las cuales se sintetiza el material base para los electrodos, es decir, las nanocebollas de carbono, así como la activación superficial por medios ácidos y sus caracterizaciones fisicoquímicas, morfológicas y texturales. Así también, se detalla la elaboración de los electrodos para analizar las propiedades electroquímicas y evaluar el comportamiento capacitivo del material resultante.

2.1 MATERIAL DE ELECTRODOS

En este trabajo de tesis, para la síntesis de nanocebollas de carbono se empleó como principal material de partida el naftaleno, con el cual se obtiene de forma sencilla el material base para la elaboración de los electrodos. El naftaleno de grado reactivo fue suministrado por Sigma-Aldrich.

2.1.1 Síntesis de las CNOs

El procedimiento general empleado para la obtención del material de partida comenzó con la fundición del naftaleno con dispuesto en un recipiente sobre una parrilla eléctrica a 85-90 °C. Una vez que el naftaleno llega a su punto de fusión y comienza a ebulir, con el uso de un mechero se inicia una combustión a flama abierta. El hollín resultante de la combustión continua es recolectado con ayuda de un recipiente de cristal amplio. Finalmente, para eliminar cualquier remanencia de naftaleno en el hollín resultante, se le da un tratamiento térmico en un horno tubu-

lar a 200 °C por 6h, a una tasa de aumento de temperatura de 5 °C/min y un flujo constante de argón [49]. En la figura 2.1 se muestra un esquema de este procedimiento.

En una síntesis típica se utiliza aproximadamente 1500 mg de naftaleno, sin embargo, una vez finalizada, se obtiene una cantidad de material resultante de alrededor de 260 mg, por lo que una reacción con este método tiene un rendimiento en peso del 17% con respecto al peso inicial de la materia prima.

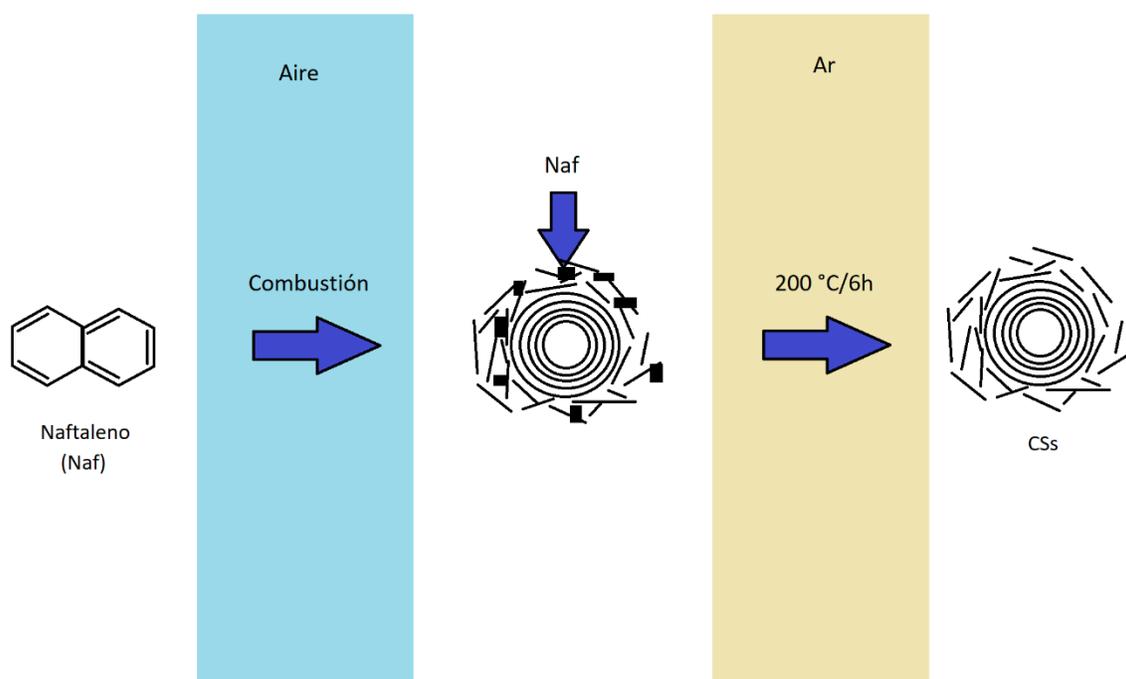


Figura 2.1. Esquema simplificado de la síntesis en la cual se obtienen las nanocebollas de carbono o esferas de carbono (CSs) que será el material base para los electrodos.

2.1.2 Activación de las CNOs

Para la activación se siguieron dos rutas: (i) una activación únicamente térmica, (ii) una activación química con ayuda de una mezcla de ácidos seguida de un tratamiento térmico. A continuación, se describen las dos rutas.

2.1.2.1 Activación térmica

Para activar la superficie de las CNOs, en primera instancia, a la muestra CSs fue sometida a un recocido en un horno tubular, pero esta vez fue a 800 °C durante 10 horas, manteniendo un flujo de argón constante de 0.2 l/min y una tasa de incremento de temperatura de 5 °C/min.

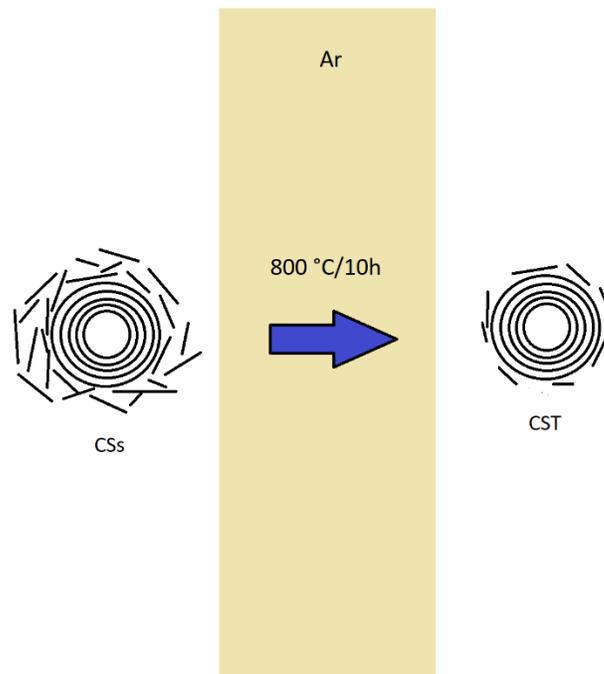


Figura 2.2. Tratamiento térmico de la muestra CSs donde se promueve la grafitización y eliminación de los grupos funcionales superficiales.

Al hacer esto, se eliminó la presencia de grupos oxigenados anclados en la superficie que fueron un subproducto de la combustión del naftaleno. Al mismo tiempo, con este recocido se promovió la grafitización de las nanocebollas [26]. Un esquema de lo anterior se puede visualizar en la figura 2.2.

2.1.2.2 Activación química

El proceso de activación química inició con la preparación de dos soluciones molares de HNO_3 4M y H_2SO_4 10M (Sigma-Aldrich). Las soluciones se mezclaron en una proporción 1:3 v/v. A la solución preparada se le agregó la muestra CSs formando dos concentraciones diferentes; una de 5 mg/ml y otra de 10 mg/ml. Las muestras se dejaron en una parrilla eléctrica con agitación magnética por 18h a 60°C . Después recibieron una serie de lavados con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro. Después de eso, se dejaron secar toda la noche a 80°C para eliminar lentamente el agua y que el vapor del misma no se lleve consigo las nanopartículas. Con este tratamiento, en las muestras se promovió una exfoliación del carbón amorfo al mismo tiempo que se promovió una oxidación superficial generando grupos oxigenados en mayor densidad que los obtenidos sin el tratamiento. Finalmente, las muestras recibieron un recocido a 800°C por 10h, con una tasa de incremento de temperatura de 2.5°C/s y un flujo constante de argón para eliminar los grupos oxigenados y promover la formación de mesoporos [50]. Este método dio un rendimiento en peso del 90%, por lo que la pérdida de material después del recocido fue mínima. Un esquema simple de este proceso se puede apreciar en la figura 2.3.

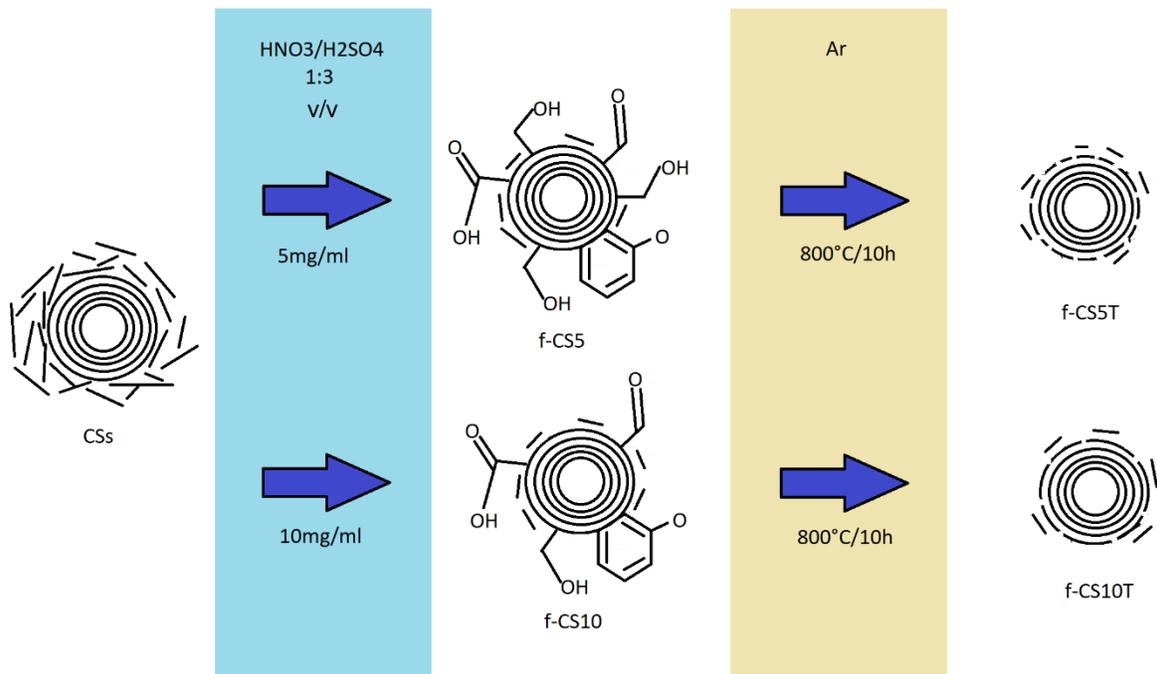


Figura 2.3. Esquema de la funcionalización por ataque químico de la muestra CSs a concentraciones de 5 y 10mg/ml (f-CS5 y f-CS10 respectivamente) y posterior recocido de las muestras obteniendo una porosidad mayor manteniendo un cierto porcentaje de estructura gráfica.

2.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, TEXTURAL Y ESPECTROSCÓPICA DE LAS CNOs

Debido a que las características estructurales, morfológicas, texturales y la química superficial de los materiales de carbono juegan un papel muy importante en la aplicación de los mismos como materiales para electrodos de dispositivos de al-

macenamiento de energía, los materiales sintetizados anteriormente descritos fueron caracterizados haciendo uso de los equipos de los laboratorios del LINAN.

2.2.1 Análisis estructural y morfológico

2.2.1.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica útil a la hora de identificar y caracterizar sólidos ya que permite conocer detalles microestructurales y los componentes químicos presentes en la muestra. Esta técnica emplea un haz de electrones generado ya sea por un sistema termoiónico (calentamiento de un filamento de W o LaB₆) o un sistema de emisión de campo (FE). Los equipos de FE son capaces de trabajar con voltajes reducidos, permitiendo analizar muestras sensibles al haz, cosa que con los de filamento termoiónico no se podría. Esto es debido a que los equipos FE pueden trabajar desde los 0.02 kV hasta 30 kV, mientras que los termoiónicos trabajan desde 2 kV hasta 40 kV.

En un análisis por SEM, el haz de electrones se focaliza con ayuda de unas lentes electromagnéticas sobre la muestra. Una vez que los electrones del haz chocan con la muestra se producen fenómenos de dispersión elásticos e inelásticos provocando la emisión de electrones secundarios, retrodispersados y de rayos X. Estos fenómenos permiten obtener información sobre la morfología y composición química de la muestra.

La señal de electrones secundarios proporciona información superficial de la muestra, ya que este tipo de electrones sólo puede penetrar la muestra hasta una

profundidad del orden de 5nm ya que son electrones de baja energía que permiten sólo obtener información topográfica de la muestra. Los electrones retrodispersados en cambio, son electrones del mismo haz incidente que ha sido reflejado por los núcleos atómicos de la muestra, por lo que este tipo de electrones depende fuertemente de la naturaleza elemental de la muestra y por ende da información sobre los elementos químicos que la componen revelando una distinta intensidad lumínica en las imágenes de la muestra. Dicha intensidad será mayor mientras mayor sea el número atómico de la muestra. Un requisito para el análisis de las muestras por SEM es que éstas sean conductoras, ya sea por su propia naturaleza o recubriendo las muestras con una película muy delgada de C o Au. Finalmente, los rayos X emitidos por la muestra debido a la interacción con el haz de electrones permite analizar la composición química de la misma. Esta radiación es producida por el decaimiento energético de un electrón al ocupar un orbital más interno. Este decaimiento se produce por una vacancia debido a la colisión entre un electrón del haz de electrones y el electrón del orbital; cuando un electrón pasa a ocupar una órbita más interna del átomo, el electrón libera su energía extra emitiendo un fotón de rayos X, siendo esta radiación característica de cada elemento. Con ayuda de esto, la espectroscopía por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés), permite conocer la composición química elemental de la muestra, pudiendo analizarse por un barrido general o puntualmente.

Las muestras sintetizadas en este trabajo se han analizado en el microscopio electrónico de barrido Dual Beam (FIB/SEM) FEI-Helios Nanolab 600 depositando los polvos obtenidos en una cinta de carbono soportada en pines.

2.2.1.2 Microscopía electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) permite obtener información morfológica, elemental y de estructura cristalina de la muestra. Esta técnica tiene algunas similitudes con el SEM, sin embargo, trabaja únicamente con un filamento de emisión de campo de alto voltaje, yendo desde los 100 hasta los 300 keV (aunque hay equipos que pueden trabajar con mayor energía, los más comunes están en dicho intervalo). A diferencia del SEM, el haz de electrones del TEM atraviesa la muestra, por lo que es requerida una cantidad mínima de muestra, ya sea mediante una dispersión si se trata de un polvo o una fina película de muestra (no más de 100 nm de grosor). Cuando el haz de electrones emitido es focalizado sobre la muestra con ayuda de las lentes electromagnéticas, parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como la emisión de electrones secundarios, electrones Auger (electrón emitido a causa de la desaparición de otro electrón interno en el átomo) y rayos X.

La transmisión y dispersión de los electrones por la muestra son utilizadas por el TEM para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información de la estructura cristalina y los rayos X para identificar los elementos presentes. A partir de esta información, es posible deducir la posición de los átomos en el sólido cristalino y dependiendo del grado de cristalinidad del material, se obtienen distintos tipos de diagramas de difracción. Un material amorfo o con redes cristalinas de corto alcance generan diagramas formados por una serie de anillos difusos. No obstante, si el material consiste de varios cristales con distintas direccio-

nes, el diagrama estará conformado por anillos concéntricos. Por otro lado, si el material se trata de un cristal, su diagrama presentará puntos con un patrón regular.

Para el análisis de las muestras por esta técnica se utilizó el microscopio electrónico de transmisión HR-TEM FEI Tecnai F30 (300 keV). Pequeñas cantidades de las muestras fueron diluidas en isopropanol suspendiéndolas con ayuda de un baño ultrasónico por 20 minutos, después depositando 10µL en una rejilla con malla de carbono y dejando secar con ayuda de una bombilla incandescente.

2.2.1.3 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X de polvos (DRX) es utilizada comúnmente para determinar la cristalización y pureza de la muestra. La técnica consiste en un haz de rayos X con una longitud de onda λ determinada que incide sobre los planos formados por los átomos paralelos al índice de Miller (hkl), y son difractados a un ángulo θ . Estas ondas difractadas interfieren de manera constructiva solo si la diferencia entre los planos de los átomos es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X, es decir, $n\lambda$. La diferencia en la distancia que recorren las dos ondas es $2d_{hkl}\sin\theta$, siendo d_{hkl} la distancia entre los dos planos de la red de átomos pertenecientes a la familia con índices de Miller (hkl) (figura 2.4a). Esto es conocido como la ley de Bragg, la ecuación 2.1, siendo una condición que se debe cumplir para obtener un pico máximo de intensidad difractada.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Ec. 2.1}$$

Con la difracción de rayos X se obtiene información de dos tipos; la geometría de las direcciones de difracción (condicionada por el tamaño), y la simetría de la celda unitaria del cristal.

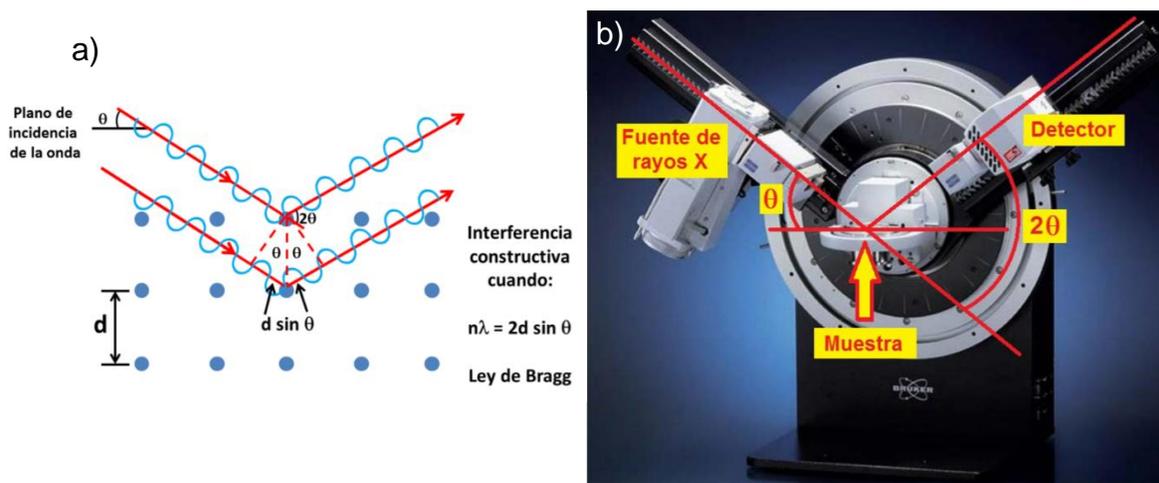


Figura 2.4. a) Representación gráfica de la ley de Bragg, b) Geometría Bragg-Brentano

La caracterización de las muestras fue hecha con un equipo SmartLab Rigaku utilizando una radiación $K_{\alpha 1}$ y K_{α} del Cu con longitud de onda de $\lambda = 0.154$ nm en configuración Bragg-Brentano como se observa en a figura 2.4b. Las muestras fueron colocadas en porta muestras de vidrio de forma adecuada y a su vez colocadas en cada medición en el eje del goniómetro, provisto por un detector de centelleo de NaI. Los difractogramas fueron registrados en un intervalo de 2θ desde 12° hasta 50° , con pasos de 0.01° cada segundo.

2.2.2 Análisis textural

2.2.2.1 Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno es una técnica de caracterización textural que consta de la cuantificación del gas adsorbido por un material para poder medir su área superficial específica, pudiéndose determinar también el diámetro de poro. La adsorción se define como el enriquecimiento de moléculas, átomos o iones en las

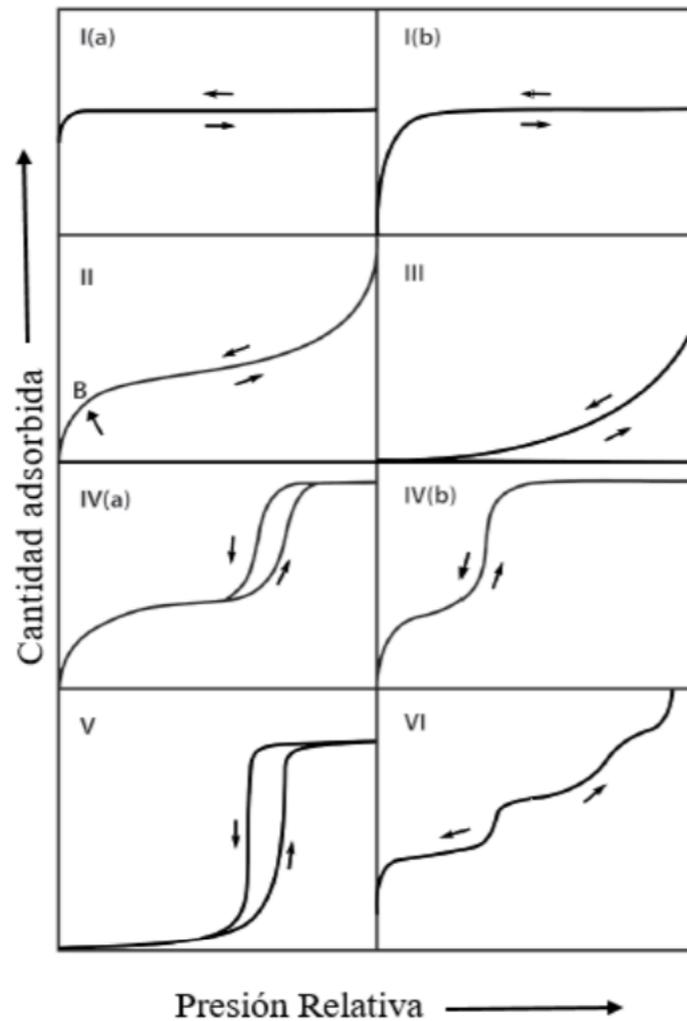


Figura 2.5. Clasificación IUPAC de los isothermas de fisisorción.

proximidades de la interfaz.

La fisisorción involucra fuerzas intermoleculares, que son las responsables de la pérdida de la linealidad en los gases reales y la condensación del vapor [51]. Las isotermas de la fisisorción tienen una clasificación dispuesta por la IUPAC (del inglés, International Union of Pure and Applied Chemistry) de acuerdo a su forma considerando los tipos de estructuras porosas más probables y su histéresis. Dicha clasificación se observa en la figura 2.5.

La representación de la cantidad de gas o vapor adsorbido frente a la presión absoluta (P) o la presión relativa (P/P_0) permite obtener el isoterma de adsorción.

Diferentes tipos de adsorbentes y gases o vapores dan lugar a la obtención de isotermas con diferentes formas [51].

- Tipo I: isotermas característicos de sólidos microporosos que tienen una superficie externa relativamente pequeña.
- Tipo II: isotermas características de sólidos macroporosos o no porosos. El punto «B» es indicativo del momento en que la monocapa se ha completado y comienza la adsorción en multicapa.
- Tipo III: son isotermas poco comunes. Son característicos de atracciones muy débiles entre adsorbente y adsorbato.
- Tipo IV: isotermas caracterizados por la presencia de un ciclo de histéresis, debido a la condensación capilar en los mesoporos.
- Tipo V: isotermas relacionadas con el Tipo III, es decir, también características de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

- Tipo VI: isothermas de sólidos que tienen una superficie no porosa uniforme.

2.2.2.2 Modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET)

El modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) amplía un concepto anteriormente desarrollado por Langmuir sobre el mecanismo de evaporación/condensación considerando la posibilidad de formación de multicapas de calores de adsorción iguales entre sí a partir de la primera y coincidentes con el calor latente de condensación [52].

El modelo BET permite obtener el volumen de la monocapa adsorbida (es decir, la cantidad de mililitros adsorbida de nitrógeno por gramo sólido que cubre por completo la superficie con un grosor de una molécula) y, por lo tanto, el valor del área superficial, a partir de los parámetros de la presión relativa y el volumen adsorbido procedentes del isoterma del nitrógeno. El rango de la linealidad del modelo BET abarca una zona limitada del isoterma, que va generalmente dentro del intervalo de presión relativa entre 0.05 y 0.3 [53].

2.2.2.3 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) se utilizó para evaluar la distribución del tamaño de poro y el volumen de microporos. La DFT es uno de los numerosos métodos que han surgido con el desarrollo de la técnica computacional, basados en simulaciones por computadora, como la simulación de dinámica molecular o la simulación de Monte Carlo. Todos estos métodos computacionales constituyen poderosas herramientas en la descripción del

fenómeno de sorción, así como el comportamiento de fluidos heterogéneos confinados en el interior de materiales porosos.

En este trabajo se realizaron estudios de adsorción física o fisisorción, para lo cual se utilizó un equipo Nova 2200e Quantachrome, para realizar las mediciones de las muestras de carbono. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 200°C durante 18 horas para garantizar la eliminación de las impurezas y cualquier traza de humedad presente. El proceso de adsorción/desorción se llevó a cabo en un baño de N₂ líquido. Para el cálculo del área superficial se empleó el modelo BET (en el intervalo de P/Po 0.05 a 0.3) y para el área de microporo, se hizo uso del modelo DFT (en el intervalo de presión relativa P/Po 0.035 a 0.035) estos análisis se llevaron a cabo con gas N₂ como adsorbato a una temperatura de -195°C.

2.2.3 Espectroscopías

2.2.3.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman constituye una herramienta formidable para la identificación de compuestos y la caracterización de la estructura molecular resultando particularmente efectiva a la hora de analizar materiales carbonosos debido a la fácil identificación de los tipos de enlace que el grafeno puede formar, es decir, los enlaces sp² y sp³ en la red.

La técnica consiste en irradiar una molécula con una luz monocromática, produciendo una interacción entre el campo magnético oscilante y la molécula. El campo eléctrico produce una perturbación en la distribución de carga de la molécula

induciéndole un momento dipolar. La suma de los momentos dipolares inducidos constituye la segunda fuente de campo eléctrico que actúa como fuente de radiación originando las dispersiones de Rayleigh y Raman [54].

El estado energético intermedio que alcanza una molécula en un proceso de dispersión Rayleigh y Raman es un estado virtual que puede no coincidir con ningún estado propio de la molécula. La mayor parte de la luz incidente es dispersada elásticamente por lo que la radiación emitida y la radiación incidente tienen la misma energía, lo que se le conoce como la dispersión Rayleigh. Algunos fotones intercambian energía con la muestra, por lo que, en este caso, la luz se dispersa inelásticamente, y la radiación emitida por ende no tiene la misma energía que la radiación incidente. A esta dispersión de energía se le conoce como la dispersión Raman (figura 2.6).

La dispersión Raman puede presentarse de dos formas:

- Stokes, la radiación dispersada tiene menor energía que la radiación incidente.
- Anti-Stokes, la radiación dispersada en este caso es de mayor energía que la radiación incidente.

La emisión Raman Anti-Stokes es mucho más débil que la Stokes a temperatura ambiente. Esto es debido a que la proporción de molécula en estados vibracionales excitados es mucho menor que las moléculas en su estado vibracional fundamental, ya que siguen la distribución de Boltzmann [55].

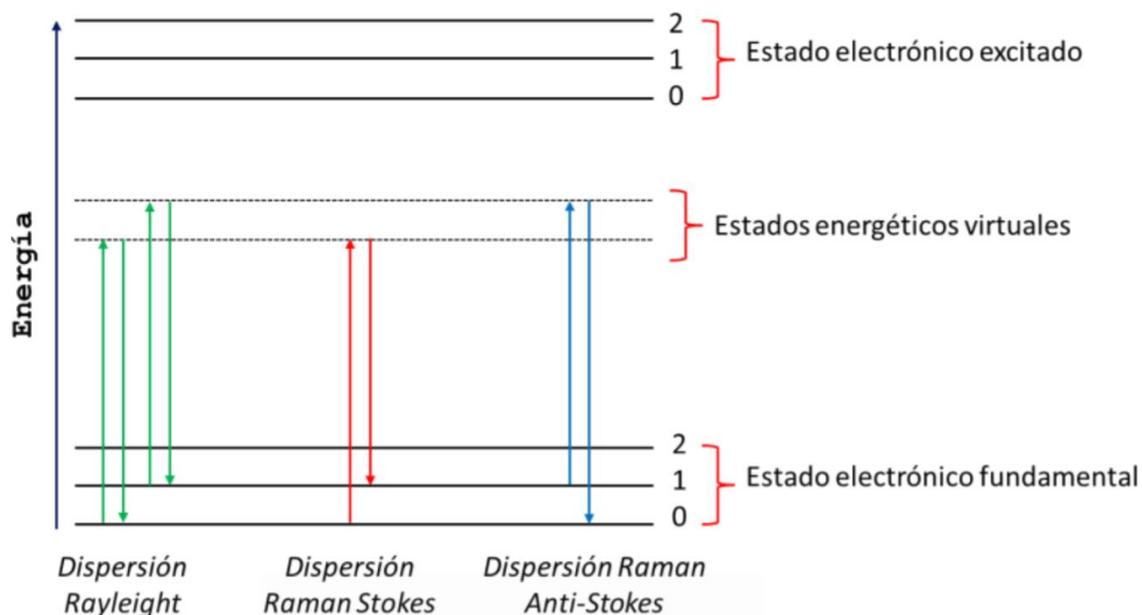


Figura 2.6. Esquema energético de la dispersión de Rayleigh y Raman.

Uno de los principales inconvenientes a la hora de realizar análisis por la técnica de Raman es la interferencia entre la radiación Raman y la fluorescencia. El uso de láseres con longitud de onda larga puede evitar dicho problema porque la energía del láser es incapaz de producir la fluorescencia, sin embargo, el nivel de ruido de los espectrogramas se incrementa, lo que afecta negativamente a los análisis. Una alternativa con mejores resultados suele ser utilizar la técnica de la transformada de Fourier, que permite liberar los espectros de la parte de la fluorescencia [54].

La espectroscopía Raman proporciona información vibracional que es complementaria de la espectroscopía infrarroja considerando la regla de exclusión mutua, que establece que para una molécula con centro de simetría, las vibraciones en Raman serán inactivas en infrarrojo y viceversa [55].

Para el caso del carbono grafitico y otros carbonos amorfos unidos con enlaces sp^3 y sp^2 , los fotones Raman son fuertemente dispersados a pesar de su intensa absorción óptica, por lo que los espectros de Raman de estos materiales suelen ser intensos y fácilmente identificables [56]. Dichas señales están formadas por una convolución de bandas que describen el tipo de enlace formado con el carbón, siendo el par de bandas en aproximadamente 1357 y 1580 cm^{-1} las de mayor características de diagnóstico y designándose como banda D (simetría en los bordes de los planos grafiticos en carbón sp^2 o breathing mode) y banda G (simetría de estiramientos en los sitios sp^2 o stretching mode), respectivamente [57]. Sin embargo, existen más bandas que pueden ser designadas a un espectro Raman, siendo las bandas D2 a $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ (bordes de las láminas de grafeno), la banda D3 a $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ (carbón amorfo) y la banda D4 a $\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ (defectos sustitucionales). Seong et al. sugiere en su estudio utilizar solo 4 bandas: Las bandas D, G, D3 y D4, con las bandas D, G y D4 como curvas Lorentzianas y la banda D3 como curva Gaussiana. Esto debido a que, con esta configuración, las deconvoluciones de las curvas son más precisas [58].

Para el análisis de las muestras en este trabajo, se ha utilizado un espectrómetro InVía MICRORAMAN: RENISHAW dotado con un microscopio óptico y equipado con un láser verde de longitud de onda de 532 nm con resolución de 4 cm^{-1} (a 1% y 5% de potencia del haz), haciendo barridos desde 800 a 2000 cm^{-1} .

2.2.3.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Para darle seguimiento a la caracterización de las muestras de carbono, y como complemento a la técnica de Raman, se empleó la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

Esta técnica se basa en la absorción de radiación infrarroja por las moléculas para activar sus modos vibracionales. Todos los átomos de una molécula vibran alrededor de una distancia interatómica media. Existen dos modos principales de vibración, el alargamiento y la flexión. La absorción de la luz infrarroja excita a la molécula, pasando de su estado fundamental a uno de mayor energía, produciéndose un modo de vibración determinado. La molécula absorberá energía cuando ésta sea igual a la necesaria para que se produzca la transición vibracional de la molécula. La frecuencia de cada modo de absorción está en función de la masa relativa de los átomos que la componen, la constante de fuerza de los enlaces y la geometría de vibración. Esto hace posible asignar frecuencias características de alargamiento y flexión a grupos funcionales específicos. Aunque las frecuencias vibracionales para un enlace dado en una molécula compleja no son totalmente independientes de los demás enlaces situados cerca, el rango de vibración es pequeño [59].

En este análisis se utilizó el equipo FT-IR Shimadzu IRTracer-100 en el modo de ATR, de 4000 a 700 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} dando 64 barridos por muestra.

2.3 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SUPERCAPACITOR EDLC.

Para la preparación de electrodos de los materiales de carbono sintetizados (electrodos de trabajo), así como el montaje de la celda y su caracterización, se siguió la siguiente metodología.

2.3.1 Preparación y montaje del electrodo

Se preparó una solución como aglutinante en una concentración de 3 mg/ml utilizando fluoruro de poli vinilideno (PVDF) disuelto en N,N-dimetilformamida (DMF). Se le añadió polvo de negro de humo (BC) como aditivo conductor y el material activo sintetizado, de tal forma que la mezcla resultante fue de 10/10/80 % en peso de PVDF/BC/material sintetizado, respectivamente. La mezcla se puso en una parrilla eléctrica y se incrementó la temperatura 10°C/min hasta alcanzar los 100°C y el DMF se evaporó lo suficiente para formar una pasta de consistencia chiclosa. La pasta se depositó, con ayuda de una espátula en una superficie de carbón vítreo utilizando un área de 1 cm² (fungiendo el carbón vítreo como colector de corriente) y se dejó secar en una estufa a 80°C por 6h.

La celda electroquímica que se preparó para analizar las capacitancias consistió en un arreglo de tres electrodos;

- Electrodo de trabajo, que es el construido con el material poroso y del que se extrae la información sobre la capacitancia específica.

- Contraelectrodo, que es un material no polarizable y que hace el papel de colector de corriente contrario.
- Electrodo de referencia, que es el electrodo con un valor de potencial constante y conocido que el equipo puede filtrar de la información final, registrando únicamente la señal del electrodo de trabajo.

Finalmente, la celda se sumergió en una solución electrolítica de H_2SO_4 a 1M para iniciar con las mediciones de voltamperometría cíclica.

2.3.2 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica en la cual el electrodo es sometido a una variación lineal de voltaje con respecto al tiempo registrando la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Generalmente inicia a partir del Potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) y puede hacerse en cualquier sentido, ya sea anódico o catódico. En esta técnica es posible repetir el ciclo las veces que se requiera [60].

Dentro de las características que se observan en un voltamperograma de un capacitor (figura 2.7a), está la presencia de fenómenos pseudocapacitivos, la resistencia eléctrica y los fenómenos puramente capacitivos (electrostáticos). Estos perfiles pueden cambiar con las características que presenten los materiales de los electrodos.

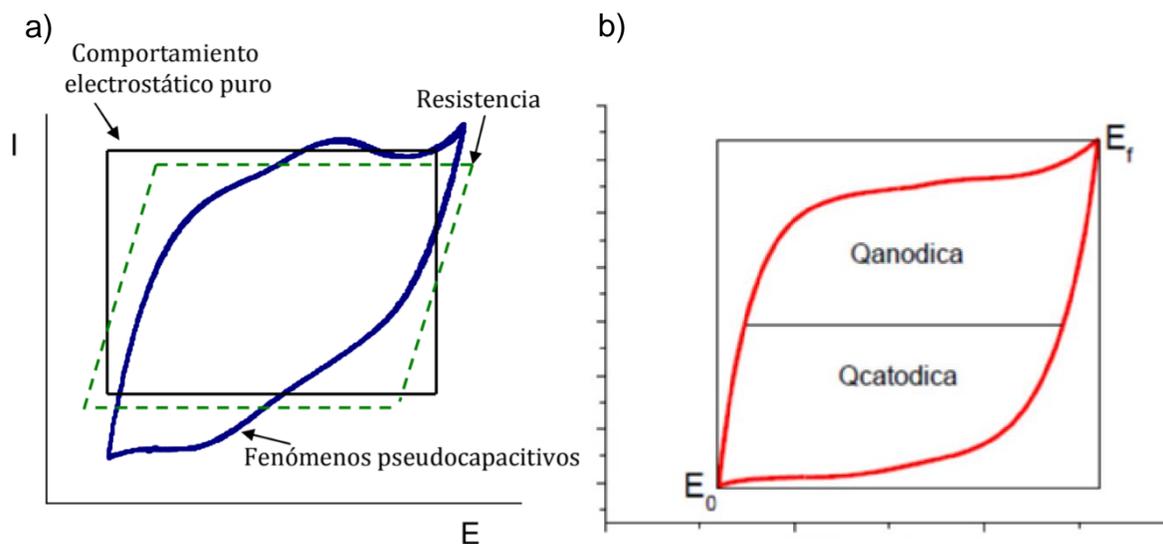


Figura 2.7. a) Ejemplos de curvas voltamperométricas en supercapacitores, donde I es la corriente específica y E la ventana de voltaje. b) División de cargas en la parte anódica y la parte catódica en la celda.

Un supercapacitor EDLC ideal da lugar a voltamperogramas cíclicos de forma rectangular perfecta, mientras que la presencia de reacciones faradaicas causa la aparición de picos capacitivos que provocan una distorsión de los perfiles voltamperométricos rectangulares.

Para la determinación de la capacitancia específica del dispositivo (C_{spc}) se requiere el cálculo de la carga voltamperométrica, que se obtiene mediante la integración de la curva del voltamperograma, y dividiendo dicho valor entre el producto de la

masa del material activo en la celda, la ventana del voltaje de trabajo (ΔV), la velocidad de carga del dispositivo (v) y 2, ya que la capacitancia se divide en la parte anódica y la parte catódica en el voltamperograma (figura 2.7b). Quedando entonces la ecuación 2.2 mostrada a continuación.

$$C_{spc} = \frac{1}{2m\Delta Vv} \int IdV \quad \text{Ec. 2.2}$$

Los estudios voltamperométricos realizados en este trabajo se llevaron a cabo haciendo uso de una malla de platino como contraelectrodo, y un colector de corriente de Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ como electrodo de referencia. Se utilizó el equipo VMP3 Bio-Logic SAS potentiostatic / galvanostatic para realizar las voltametrías cíclicas (CV) a velocidades de 5 mVs, 10 mVs, 20 mVs, 30 mVs, 40 mVs y 50 mVs en diversos rangos de potencia de trabajo.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se discuten los resultados obtenidos de las diversas caracterizaciones realizadas a las CNOs. Así también, se analizan las propiedades fisicoquímicas y cómo éstas se relacionan con las propiedades electroquímicas encontradas en las caracterizaciones de las celdas ensambladas.

A modo de resumen, en la tabla 3.1 se enlistan las muestras sintetizadas, así como sus nombres en clave.

Tabla 3.1. Nombres en clave de las muestras y método de obtención.

Nombre de la muestra	Obtención
CSs	CNOs obtenidas de la combustión del naftaleno.
<i>f-CS5</i>	CSs funcionalizadas con ácidos en una concentración de 5 mg/ml.
<i>f-CS10</i>	CSs funcionalizadas con ácidos en una concentración de 10 mg/ml.
<i>CST</i>	CSs recocidas a 800°C.
<i>f-CS5T</i>	<i>f-CS5</i> recocidas a 800°C.
<i>f-CS10T</i>	<i>f-CS10</i> recocidas a 800°C.

3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Las CSs fueron caracterizadas por métodos físicos, como lo es en el caso del SEM y TEM, obteniendo imágenes que demuestran efectivamente la formación de nanoestructuras obtenidas por los métodos de síntesis previamente descritos. En las imágenes SEM de las figuras 3.1 y 3.2 se aprecia una extensa formación de las nanopartículas de carbono cuasi esféricas, las cuales están unidas entre ellas formando microestructuras porosas. Estas aglomeraciones se deben a un proceso de acreción durante la formación de las cuasi esferas en el interior de la llama de combustión del naftaleno, lo cual provoca densidades de calor locales que dan como resultado esta coalescencia de las partículas [49].

En la figura 3.1a se observan las nanopartículas con una forma asimétrica, resultado de la unión de las capas gráficas de las nanopartículas en contacto [61]. Al recibir un tratamiento con la mezcla de ácidos HNO_3 4M: H_2SO_4 10M en proporción 1:3 v/v, la muestra CSs pasa por un proceso de oxidación, pero también de exfoliación [50]. Esto resulta evidente al analizar con detenimiento las figuras 3.1c y 3.1e. En ambas figuras se observan una cantidad de nanopartículas individuales mayor, y una ligera “esferización”, es decir, las nanopartículas se hicieron un poco más esféricas. También, con ayuda del software Image-J (donde se tomó el diámetro en el eje x y eje y de cada nanopartícula en la micrografía), se pudo determinar que, después del ataque ácido, las nanopartículas disminuyeron en promedio su diámetro, tal como se muestra en la tabla 3.2.

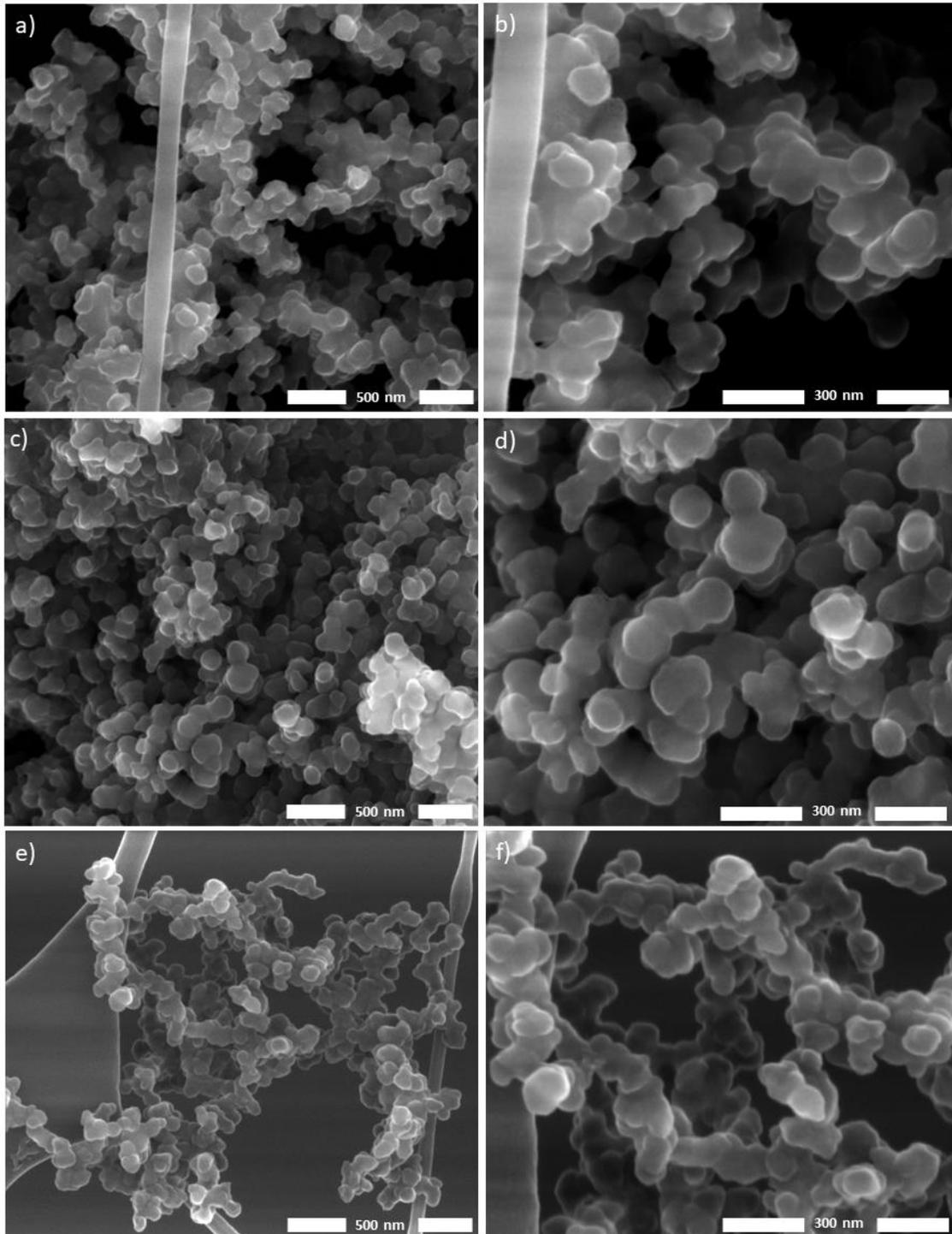


Figura 3.1. Imágenes SEM de las muestras CSs (a y b) y las muestras tratadas con ácidos: f-CS5 (c y d) y f-CS10 (e y f).

Tabla 3.2. Diámetro promedio de las muestras (histogramas en anexos).

Muestra	Diámetro (nm)	Muestra	Diámetro (nm)	Muestra	Diámetro (nm)
CSs	42	f-CS5	37	f-CS10	33

Las micrografías de las muestras tratadas térmicamente a 800°C se muestran en la figura 3.2. Estas micrografías muestran que las nanopartículas tienen una coalescencia menor que sus contrapartes sin recocido térmico. Esto es producto de la temperatura que se alcanza durante el proceso de recocido. Terrones et al. reportaron que esto es debido a que, las láminas de grafeno desordenado en presencia de temperaturas mayores a 600 °C tiende a desprenderse de la superficie, promoviendo la grafitización [62]. En consecuencia, el diámetro de las nanopartículas se reduce, dejando en el proceso una mayor cantidad de partículas libres, es decir, que no presentan coalescencia con otras partículas.

En la figura 3.2g se observa la muestra CST. En esta figura se aprecia la presencia de partículas cuasi esféricas con una cantidad de partículas libres y partículas con coalescencia. Con ayuda del software libre Image-J, se pudo identificar una disminución en el diámetro promedio de las nanopartículas, comprobando de manera efectiva que las nanopartículas se liberaron del carbón desordenado de las últimas capas de las esferas.

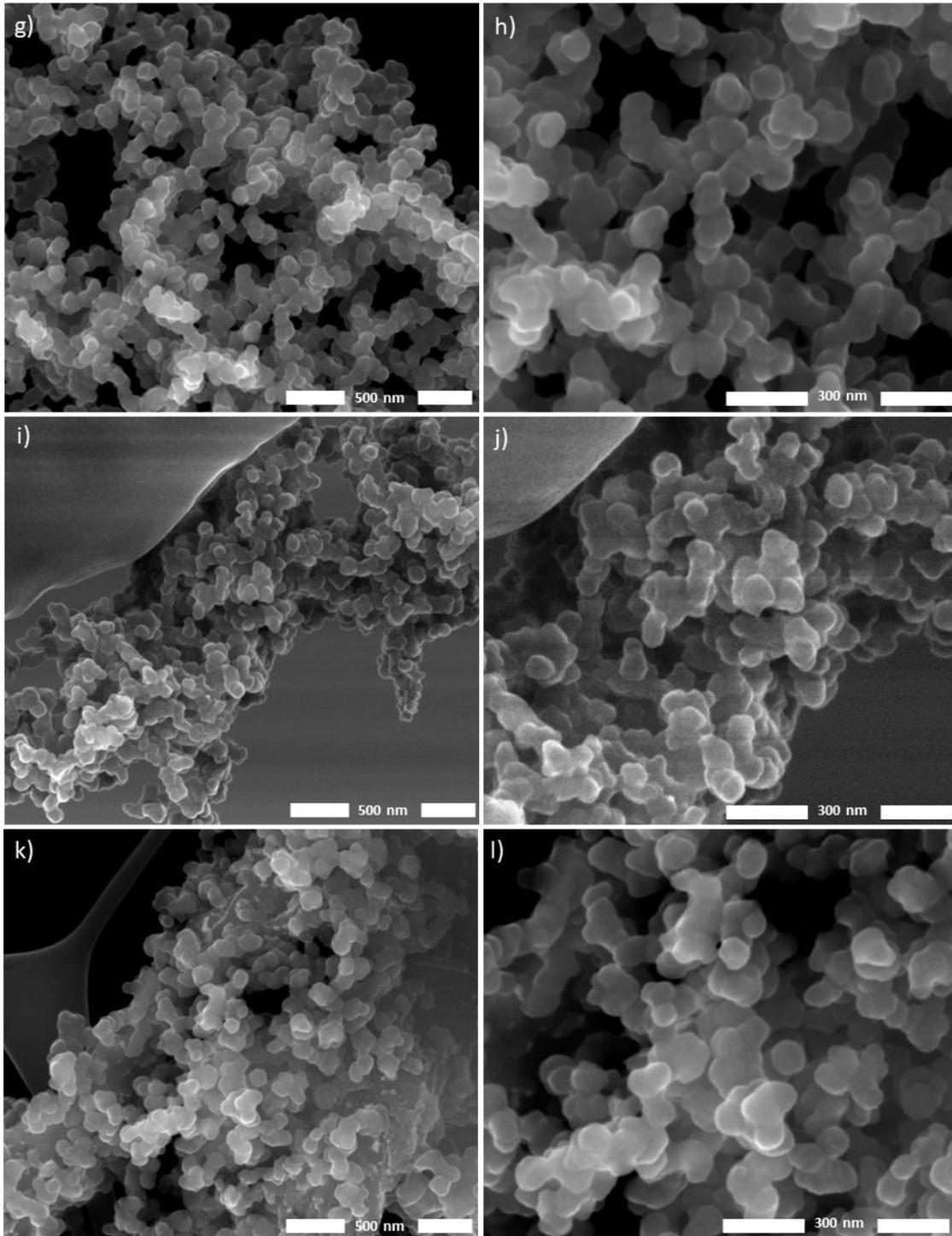


Figura 3.2. Imágenes SEM de las muestras tratadas con un recocido térmico: CST (g y h), f-CS5T (i y j) y f-CS10T (k y l).

En las figuras 3.2i y 3.2k se presentan las micrográficas de las muestras f-CS5T y f-

CS10T, respectivamente. Dado que las muestras recibieron una exfoliación con la mezcla de ácidos, previa al tratamiento térmico, las partículas ya habían disminuido su tamaño promedio, por lo que, al someterse al recocido térmico, ambas muestras liberaron el poco grafeno desordenado remanente, disminuyendo ligeramente su diámetro promedio en comparación con las mismas muestras sin recocido, tal como se puede observar en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Diámetro promedio de las muestras (histogramas en anexos).

Muestra	Diámetro (nm)	Muestra	Diámetro (nm)	Muestra	Diámetro (nm)
CST	35	f-CS5T	33	f-CS10T	32

En cuanto al análisis por TEM, sólo fue necesario el análisis de una muestra para determinar la formación de capas intrínsecas de grafeno, ya que nos da una idea de lo que se puede encontrar en las demás muestras. Esto es debido a que las muestras siguen una ruta de síntesis muy similar. En la siguiente figura 3.3 se pueden observar la muestra f-CS5.

En las micrografías de la figura 3,3 se observa que todas las nanopartículas son efectivamente estructuras cuasi esféricas, con una serie de capas internas, es decir, nanocebollas o CNOs. Sin embargo, las CNOs sintetizadas con esta metodología no son bolas macizas, si no huecas en el núcleo. Esto puede ser consecuencia de la naturaleza de su proceso de formación, ya que, a pesar de no utilizar ningún tipo de agente nucleante, es sabido que la formación de esferas es la forma más estable del grafeno [63].

Para esta muestra en concreto, las micrografías muestran una superficie mayoritariamente limpia de defectos en las CNOs. Como se mencionó previamente, esto es una consecuencia de la exfoliación causada por el baño ácido que se le dio, dejando expuestas las capas gráficas oxidadas de las CNOs. También en la figura 3.3a se observa que las capas de grafeno en las CNOs tienen una distancia interplanar de 0.36 nm. La distancia interplanar del grafeno es de 0.32 nm, por lo

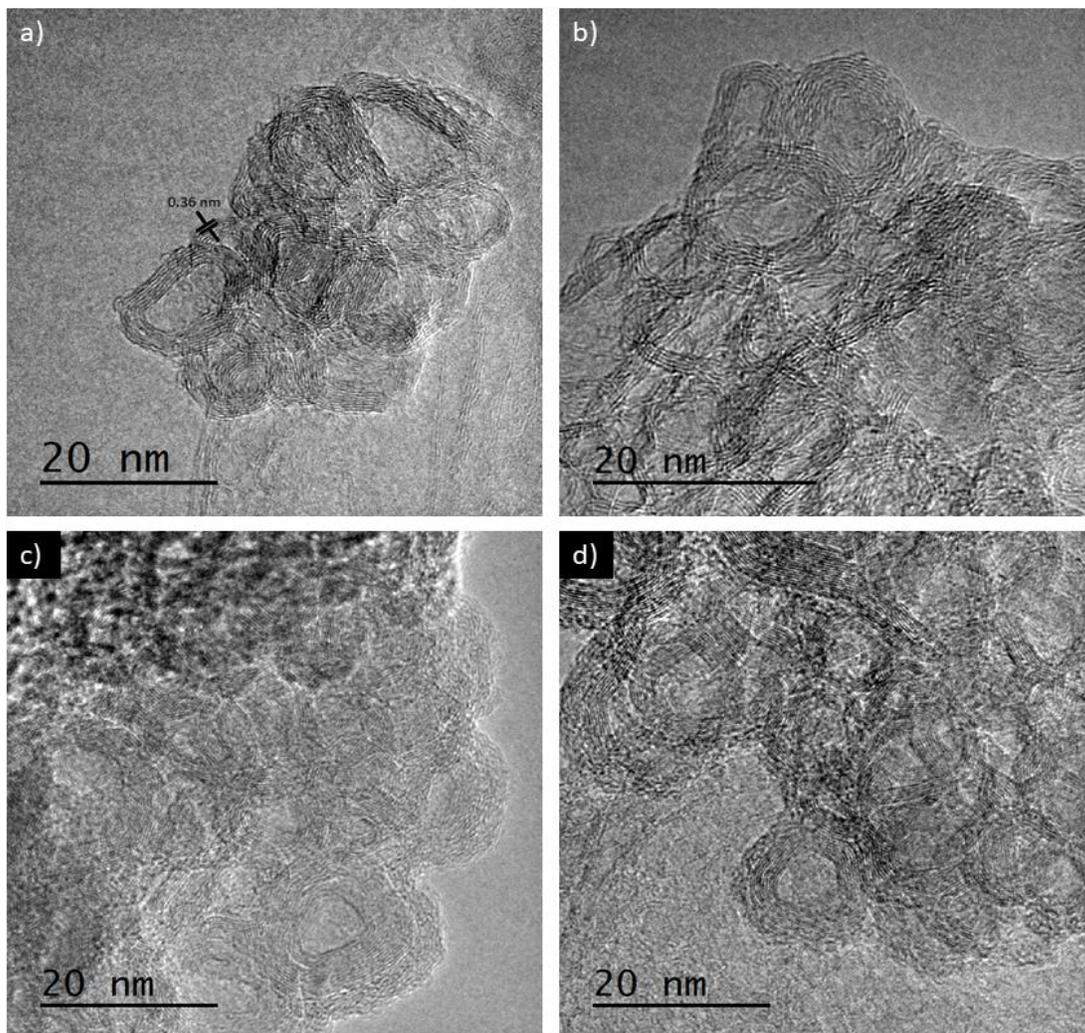


Figura 3.3. Micrografías por TEM de la muestra f-CS5, donde se aprecian las nanocébollas de carbono observando distintos cúmulos en la misma muestra.

que estas diferencias en las distancias son indicios de los defectos estructurales proveídos por la curvatura de las láminas de grafeno.

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la difracción de rayos X de los materiales analizados, en la figura 3.4, aparecen los picos característicos del grafito: El pico de difracción (002) en $2\theta = 24.9^\circ$ y el pico (100) en $2\theta = 43.8^\circ$. Sin embargo, aunque todos los picos son anchos debido

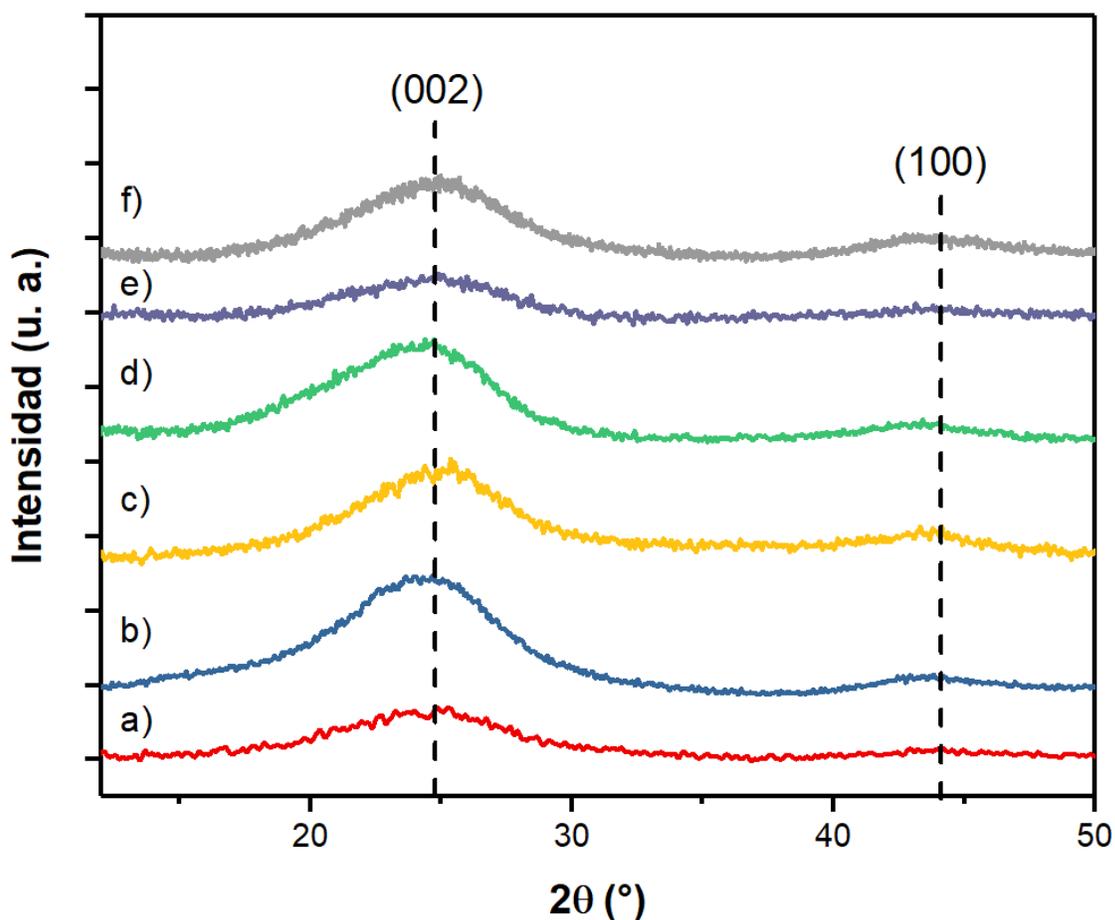


Figura 3.4. Difractogramas de las muestras a) CSs, b) f-CS5, c) f-CS10, d) CST, e) f-C5T y f) f-CS10T.

(entre otros factores) al tamaño de partícula, las intensidades varían entre cada muestra. Se observa también una ligera variación en la posición de los picos de difracción, esto es debido a la heterogeneidad de la muestra [64].

En la figura 3.4a se observa el pico (002) con muy baja intensidad, esto podría deberse a dos factores: (i) El tamaño pequeño que tienen las nanopartículas. (ii) La muestra CSs tiene un alto contenido de carbón desordenado en su superficie, causando el ensanchamiento y la baja intensidad del pico. Por otro lado, las muestras f-CS5, f-CS10 y CST de los incisos b, c y d respectivamente, muestran un incremento en la intensidad del pico (002). Esto es así porque, como se mencionó en el análisis de las micrografías, al someter las muestras f-CS5 y f-CS10 a un baño ácido, la mayor parte del carbón amorfo fue removido, quedando las CNOs con las capas gráficas expuestas. Para el caso de la muestra CST, el resultado fue algo similar, ya que la temperatura contribuyó a la grafitización, salvo que, en este caso, las CNOs tienen un mínimo de grupos funcionales oxigenados anclados a la superficie, como se apreciará en la sección de FT-IR. Finalmente, las muestras f-CS5T y f-CS10T, los incisos e y f de la figura, la intensidad de los picos se ve reducida, pudiendo ser una consecuencia de la disminución del tamaño de partícula resultante de la síntesis. Es conocido que los difractogramas no suelen ser muy precisos cuando el tamaño de partícula es muy pequeño, ya que esto contribuye negativamente al ensanchamiento y aumento de ruido en los picos de difracción [58].

Para determinar la distancia promedio entre las capas de grafeno, se utilizó la ley de Bragg en el pico (002), usando la carta cristalográfica JCPDS 00-001-0640, lo cual permitió corroborar los datos obtenidos en las micrografías TEM (tabla 3.4).

Tabla 3.4. Comparación de parámetros estructurales de los difractogramas de las CNOs, donde d es la distancia promedio de separación de las capas gráficas.

Pico (002)			
Muestra	Centro de pico (°)	FWHM (°)	d (nm)
CSs	24.34	7.38	0.366
f-CS5	24.08	1.34	0.370
f-CS10	24.85	3.3	0.358
CST	24.19	2.94	0.368
f-CS5T	24.45	5.6	0.364
f-CS10T	24.63	5.57	0.361

3.3 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

La caracterización de la textura de poro de las muestras se presenta en la tabla 3.5. De la tabla podemos observar un cambio notable en área superficial total de cada muestra. En general, se pueden observar tres comportamientos en las muestras: en la primera muestra, la CSs muestra un área superficial específica (ASE) de $74.7 \text{ m}^2/\text{g}$. Esa muestra, al recibir un tratamiento de un baño de ácido (en el caso de las muestras f-CS5 y f-CS10), su ASE se ve incrementado considerablemente. Por otro lado, si la muestra es sometida a un tratamiento térmico (como lo

es el caso de la muestra CST), el aumento de su ASE es muy similar. Esto se debe a que, en ambos casos, ya sea tratando la muestra térmicamente o químicamente, presenta una remoción del carbón amorfo, disminuyendo a la vez su tamaño de partícula.

Tabla 3.5. Parámetros de la fisorción de nitrógeno de las muestras.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)
CSs	74.7	1.41	3.98x10 ⁻⁴
f-CS5	244.4	1.91	8.07x10 ⁻⁴
f-CS10	295.0	4.36	1.91x10 ⁻³
CST	300.9	1.05	1.29x10 ⁻³

La forma de los isothermas obtenidos de la adsorción y desorción del gas N₂ sugiere que las muestras son del tipo IV de entre los tipos de clasificación BET establecidos por la IUPAC, lo que indica la presencia de mesoporos, es decir poros cuyo diámetro se encuentra en el rango de 2-50 nm, en las muestras.

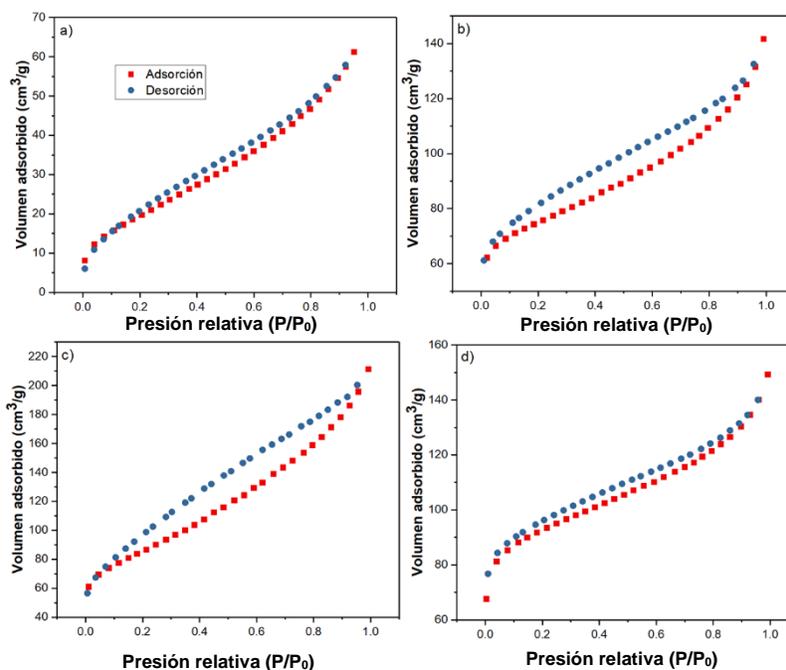


Figura 3.5. Isothermas de las muestras a) CSs, b) f-CS5, c) f-CS10 y d) CST.

Estos mesoporos no son necesariamente formados en la superficie de las CNOs, son más bien producto de la coalescencia presente en las nanopartículas y los huecos formados entre estas.

3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

En la figura 3.6 se muestran los espectros Raman de cada muestra, a las cuales se les ha realizado una deconvolución, lo cual permite apreciar de mejor manera los enlaces presentes.

Todas las muestras, como era de esperarse, presentan una hibridación sp^2 tal como se aprecia por la presencia de las dos bandas características de los materiales carbonosos.

La banda D, en todos los casos, aparece en 1350 cm^{-1} , mientras que la banda G aparece alrededor de 1595 cm^{-1} , siendo esta última correspondiente a la red gráfica (tabla 3.6) [57].

Tabla 3.6. Parámetros de la deconvolución de los espectros Raman de las muestras.

Muestra	Posición de la banda (cm^{-1})				I_D/I_G	A_D/A_G
	D4	D	D3	G		
CSs	1220	1350	1500	1590	0.81	1.78
f-CS5	1220	1350	1500	1591	0.84	1.73
f-CS10	1220	1350	1500	1598	0.90	1.88
CST	1220	1350	1500	1593	0.91	1.81
f-CS5T	1220	1350	1500	1595	0.91	1.82
f-CS10T	1220	1350	1500	1591	0.97	1.92

Después de realizar la deconvolución de los espectros Raman, se obtienen los valores I_D/I_G y A_D/A_G de las muestras (el cociente de las intensidades de las bandas D y G, y el cociente de las áreas de las bandas D y G respectivamente), las cuales hacen referencia al tamaño promedio de la hoja de grafeno libre de defectos, así como al nivel de grafiticidad del material, comparando su intensidad y su área de los picos D y G. Si el valor I_D/I_G (o A_D/A_G) es cercano a cero, el tamaño de la hoja de grafeno, así como la grafiticidad del material será mayor. Por otro lado, entre más alejado sea el valor I_D/I_G (o A_D/A_G) de cero, significará que el tamaño de la hoja de grafeno así como la grafiticidad del material será menor, indicando que el material contiene una gran cantidad de grafeno desordenado, defectos estructurales e incluso defectos sustitucionales [65].

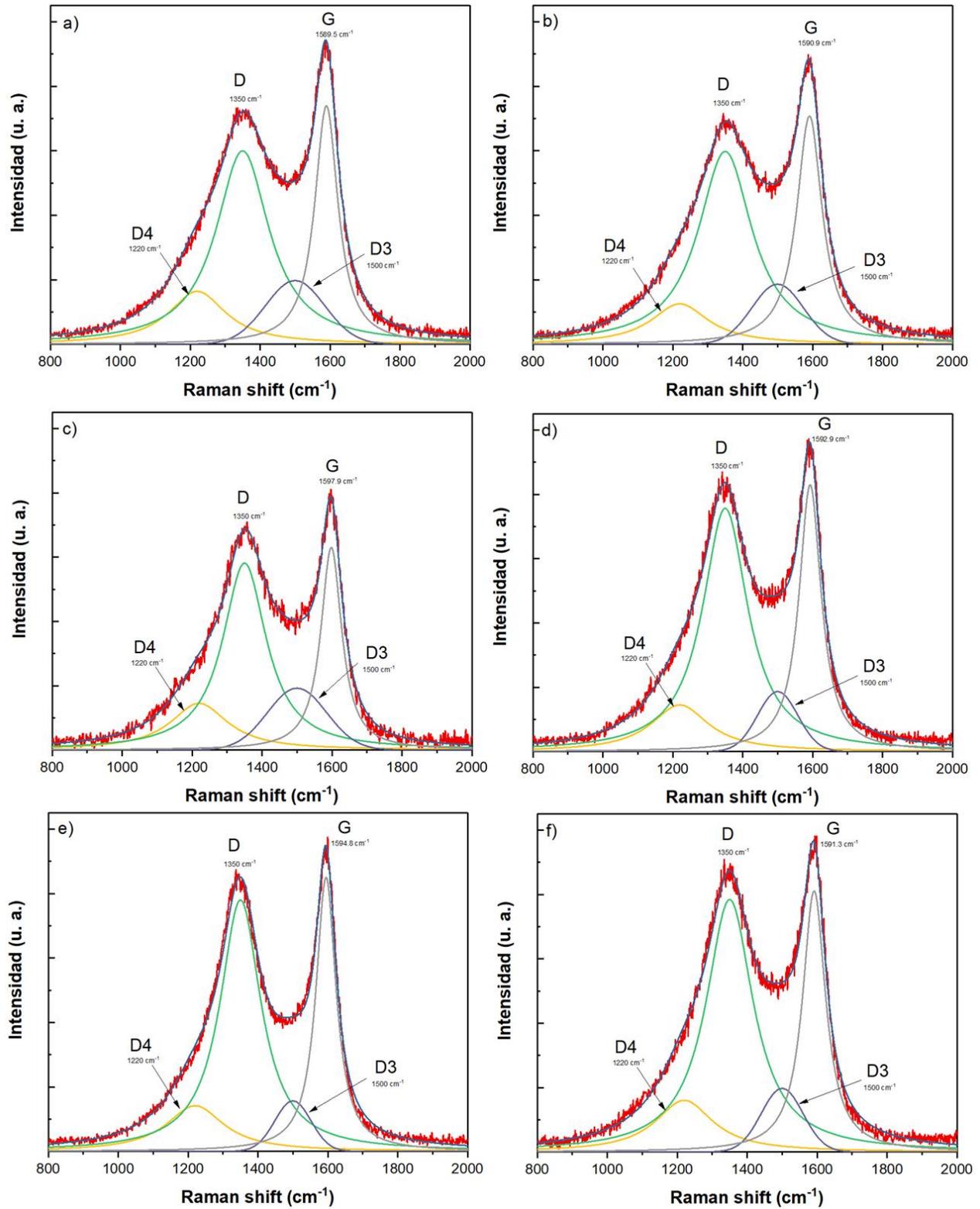


Figura 3.6. Espectros Raman y sus respectivas deconvoluciones de las muestras a) CSs, b) f-CS5, c) f-CS10, d) CST, e) f-C5T y f) f-CS10T.

Como se observa en la figura 3.6a, la banda G es más intensa que la banda D, esto nos indica que el material tiene presencia de estructuras gráficas. Sin embargo, la anchura de los picos D, D3 y D4 indican también la presencia de grafeno desordenado, carbón amorfo y defectos estructurales. Al recibir un tratamiento químico con baños de ácido, los espectros Raman de las muestras f-CS5 y f-CS10 en la figura 3.6b y c, respectivamente, no presentan un cambio notable en las anchuras o intensidades de las bandas Raman con respecto a la muestra CSs. Esto se debe a que las muestras presentan una oxidación en la superficie, lo que hace que en los espectros Raman se sigan detectando los defectos presentes en la red gráfica y los grupos oxigenados anclados en la superficie.

En el caso de los espectros Raman de las muestras CST, f-CS5T y f-CS10T en las figuras 3.6d, e y f, respectivamente, se observa un incremento en la intensidad de los picos D. Sin embargo, también se aprecia un estrechamiento de los picos D, D3 y D4, causando que los valores A_D/A_G aumenten. Esto se debe a que hay un aumento de la grafitización, así como de la remoción del carbón amorfo debido al tratamiento térmico que se llevó a cabo.

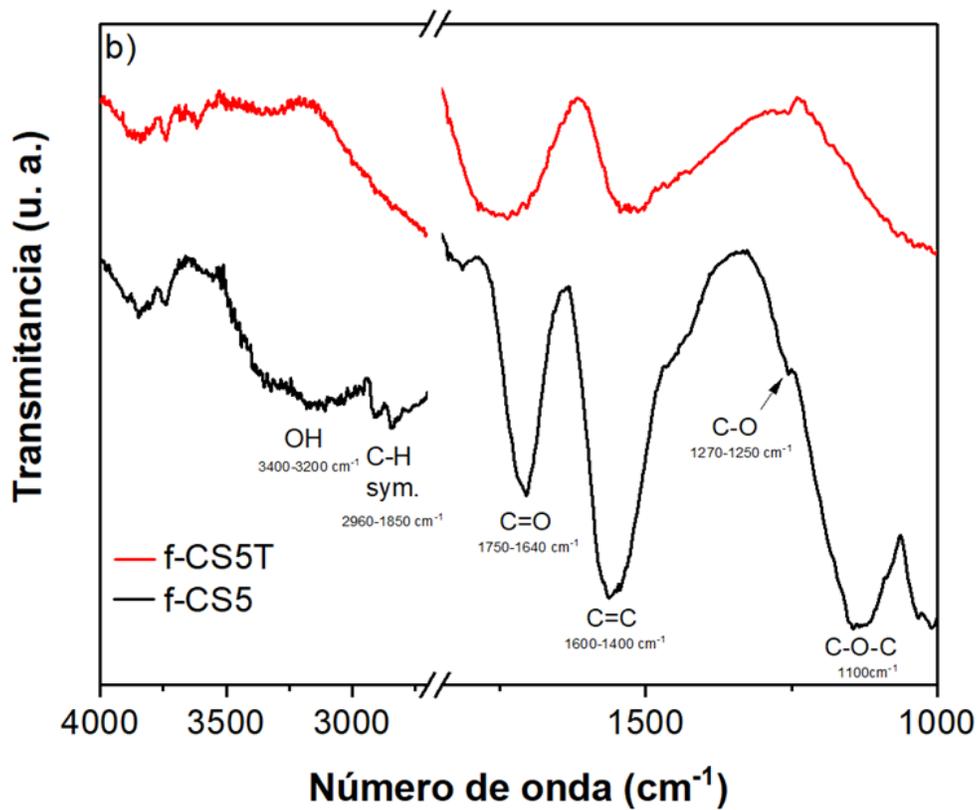
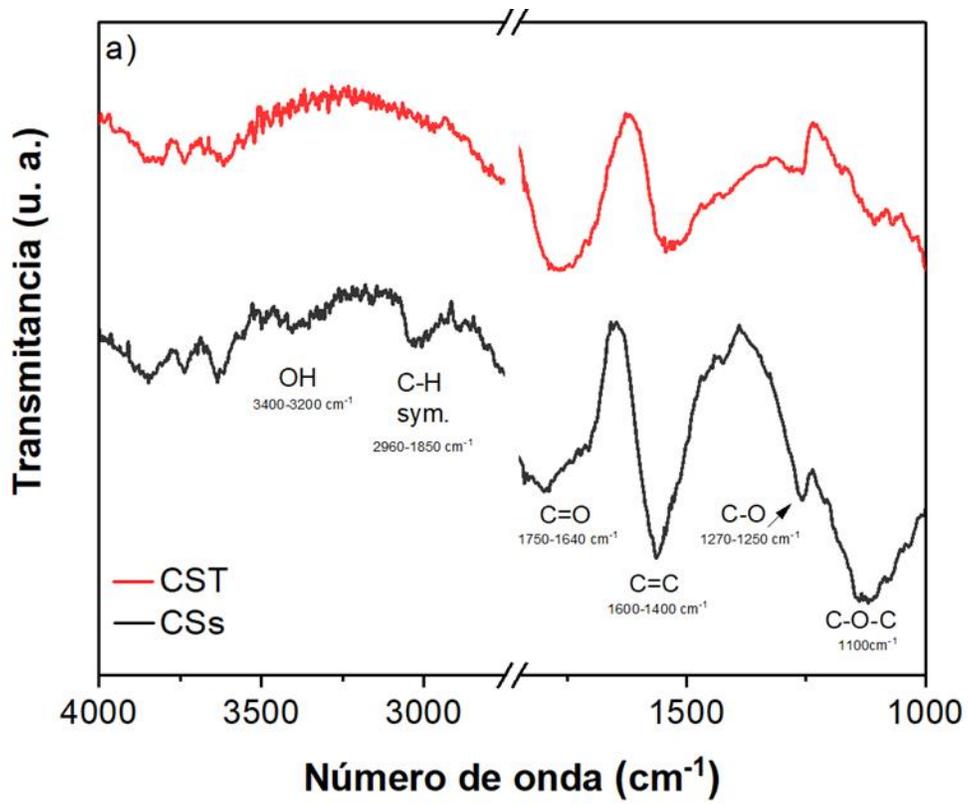
3.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

En la figura 3.7 se aprecian los espectros FT-IR de las muestras, comparándolas antes y después de recibir el recocido térmico de 800°C. Las absorciones en el rango de 3400–3200 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento de O-H. Las

señales débiles a $2960\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ indican la presencia de radicales C-H con modos de vibración simétricos. La banda a $1750\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ se asigna al enlace C=O. Otros también describen estas bandas para nanoestructuras similares [66], [67]. Una de las bandas más características de las CNOs es la vibración C=C, que se presenta en todos los espectros a 1600 cm^{-1} , comúnmente observados en las nanoestructuras obtenidas de precursores aromáticos [68].

En la figura 3.7a se analiza el comportamiento de la muestra base (CSs) al recibir el recocido. La muestra CSs al convertirse en la muestra CST se nota una disminución en la densidad de funcionalizaciones superficiales a causa únicamente del tratamiento térmico, lo cual indica la efectividad de este proceso para eliminar los grupos oxigenados anclados en las CNOs, como, por ejemplo, es apreciable la eliminación de gran parte de los grupos O-H y los grupos C-O-C, viéndose también reducidos los grupos C-H y los grupos C-O.

Por otro lado, para los espectros IR en las figuras 3.7b y c, correspondientes a las muestras tratadas químicamente (muestras f-CS5 y f-CS10), se ven incrementados las intensidades de los picos con respecto al espectro IR de la muestra CSs. Esto demuestra la efectividad de la síntesis a la hora de anclar grupos oxigenados en las CNOs. No obstante, ambas muestras funcionalizadas, después de recibir el tratamiento térmico post-síntesis, se ven reducidos todos los grupos oxigenados previamente anclados. Esto resulta, como se mencionó anteriormente, de las altas temperaturas usadas durante el recocido térmico, las cuales promueven la remoción de los grupos oxigenados en la superficie de las CNOs.



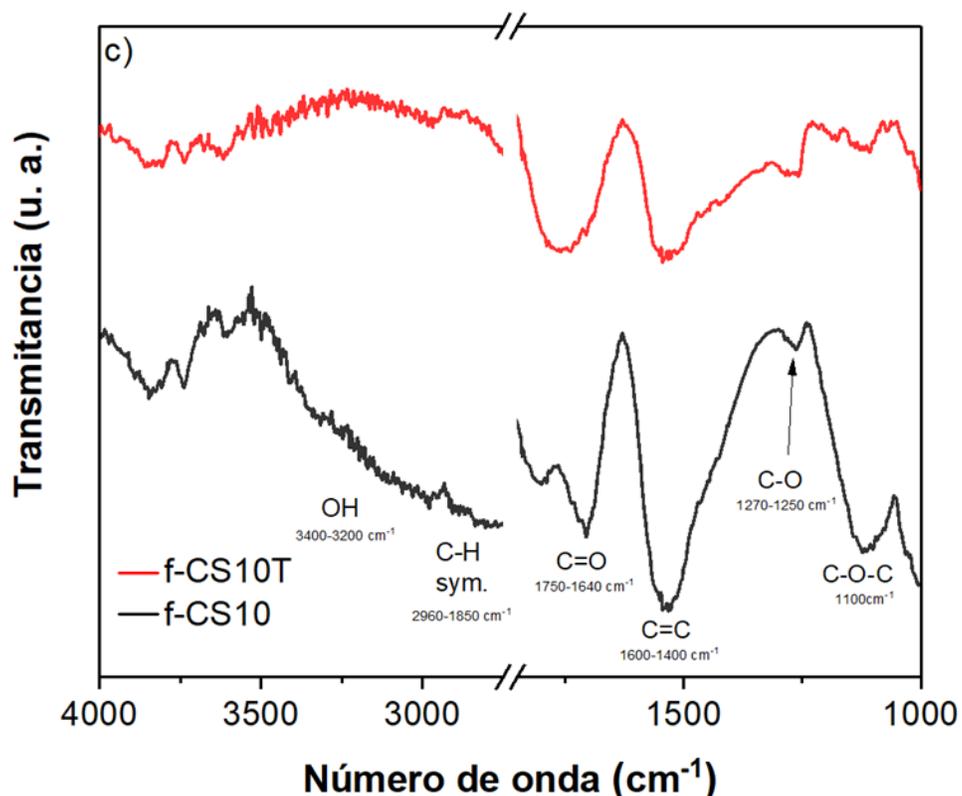


Figura 3.7. Espectros de FT-IR donde se comparan las muestras a) CSs y CST, b) f-CS5 y f-CS5T y c) f-CS10 y CS10T.

3.6 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

En la figura 3.8 se muestran los voltamperogramas de las CNOs sintetizadas en este trabajo, las cuales se caracterizaron a seis diferentes velocidades de carga o velocidades de barrido. Las muestras que se presentan en este análisis fueron las únicas que dieron una respuesta, por ser las más grafitizadas y, por ende, las que fueron suficientemente conductoras para liberar rápidamente la carga almacenada. Dichas muestras fueron las tres que se trataron térmicamente a una temperatura de 800°C, es decir, las muestras CST, f-CS5T y f-CS10T. Las muestras sin

ese tratamiento térmico final no dieron respuesta capacitiva, directamente porque la conductividad resulta muy baja.

La baja conductividad eléctrica de estas muestras puede ser una consecuencia del carbón amorfo y desordenado (en el caso de la muestra CSs) o por una alta den-

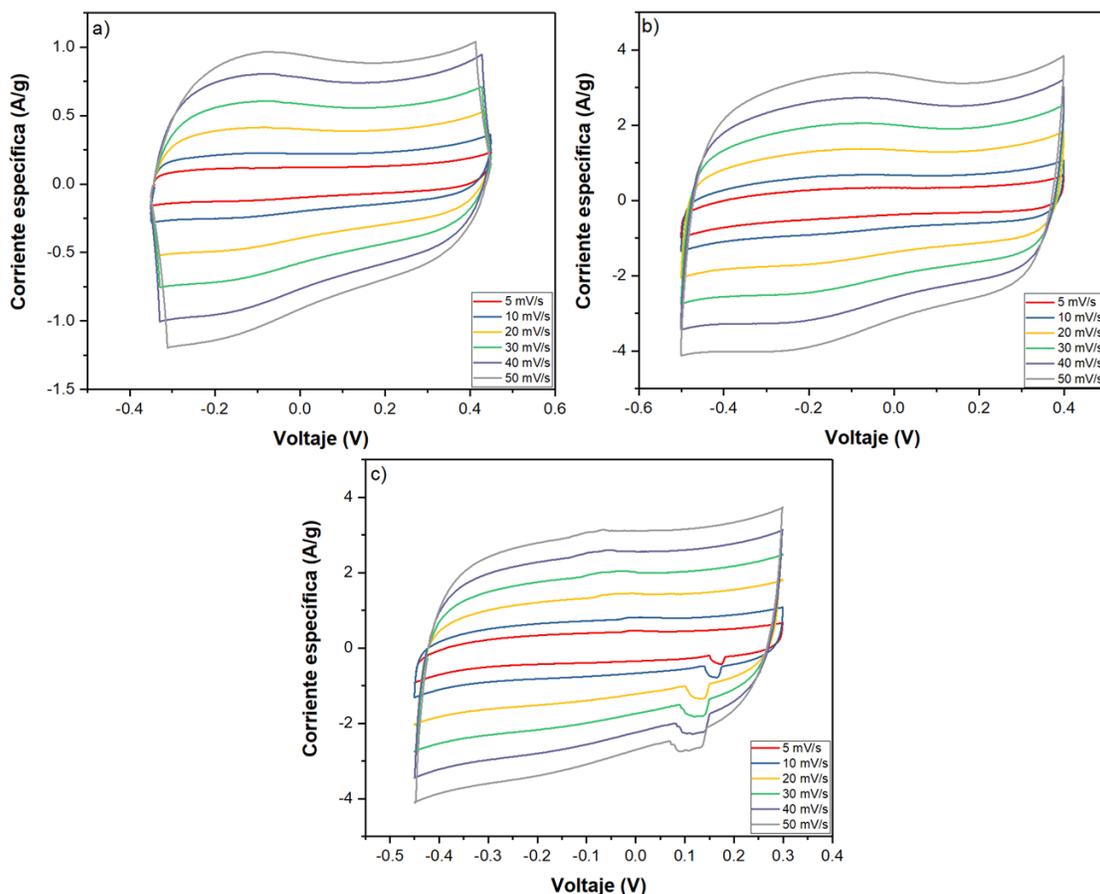


Figura 3.8. Distintas velocidades de barrido (5, 10, 20, 30, 40 y 50 mV/s) aplicadas a la voltamperometría cíclica de las muestras en una celda con configuración de tres electrodos usando como electrolito 1M H_2SO_4 . a) CST, b) f-CS5T y c) f-CS10T.

sidad de grupos oxigenados que obstaculizan el transporte eléctrico en la superfi-

cie con un electrolito en específico (en el caso de las muestras f-CS5 y f-CS10) [24].

En los tres casos de la figura 3.8 se observa que, al aumentar la velocidad de barrido, las curvas se inclinan en un ángulo de 45° . Esto se atribuye al incremento de la resistencia interna (ERS) debido a la falta de difusión del electrolito en el material [25].

Los Voltamperogramas de las figuras 3.8a y b no presentan picos redox, lo que concuerda con lo esperado, debido a que los FT-IR de las tres muestras presentan

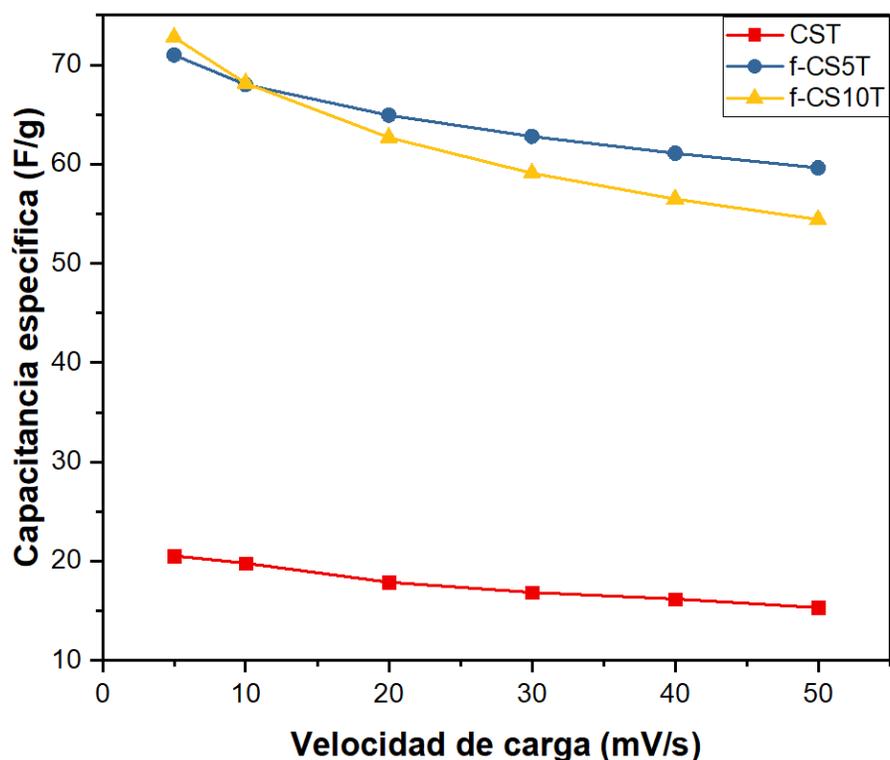


Figura 3.9. Capacitancias específicas de los materiales de carbono medidas en 1M H₂SO₄ a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 30, 40, 50 mV/s).

una presencia mínima de grupos oxigenados. Sin embargo, en la figura 3.8c aparece un pico redox, pudiendo ser debido a la presencia de una contaminación externa a la muestra, teoría que se descartaría al realizarse otra medición bajo las mismas condiciones.

También se observa que hay un notable aumento en la capacidad de corriente específica entre la muestra CST y las muestras f-CS5T y f-CS10T. Esto es un indicativo de que las muestras f-CS5T y f-CS10T tienen una mayor área superficial debido a su ruta de síntesis, aunque no se pudo corroborar de manera experimental en fisisorción de N₂ BET. El hecho de que estas muestras tengan una mayor capacitancia (como se observa en la figura 3.9) nos sugiere un aumento en el área superficial específico de las muestras.

En la figura 3.9 se observa la comparación de las capacitancias específicas de las tres muestras de CNOs. El material con mayor capacitancia específica fue el f-CS10T con 72.77 F/g a una velocidad de barrido de 5 mV/s. Sin embargo, la muestra f-CS5T presenta valores de capacitancia muy similares (70.99 F/g a 5 mV/s), e incluso superándola por muy poco a velocidades de barrido mayores. Por otro lado, la muestra CST sólo alcanzó una capacitancia máxima de 20.51 F/g a 5 mV/s debido a su menor área superficial. En los tres casos se observa que la capacitancia específica disminuye a medida que se aumenta la velocidad de barrido. Esto se atribuye a la saturación de poros por los iones solvatados, que al moverse más rápido no se les permite acomodarse obstruyéndose entre ellos mismos y no ocupando la totalidad de la superficie disponible [69].

CONCLUSIONES

Los resultados presentados en este trabajo de tesis permiten concluir que el empleo de naftaleno como materia prima para la fabricación de electrodos de CNOs constituye una vía sencilla y efectiva para su aplicación en supercapacitores. Además, con respecto a la producción de CNOs, ésta es simple, reproducible y son pocos los parámetros de síntesis a controlar, lo que resulta en un proceso de bajo costo, y con un tiempo de producción óptimo comparado con otros reportados en la literatura. Referente a los electrodos fabricados con estas nanoestructuras, se consigue una capacitancia específica de 72.77 F/g a una velocidad de barrido de 5 mV/s, comparable a los resultados obtenidos por otras rutas de síntesis, las cuales son de mayor costo y que además requieren del control de una mayor cantidad de parámetros; sin mencionar que muchos de estos procesos demandan de una materia prima de elevado precio, como, por ejemplo, partir de nanodiamantes.

De forma específica, se establecen las siguientes conclusiones:

- Un tratamiento con ácido favorece la exfoliación del carbón amorfo y desordenado de la superficie de las CNOs. Sin embargo, un tratamiento térmico a temperaturas de 800°C también promueve la remoción de este carbón.
- Las altas temperaturas a las que se sometieron las muestras promovieron en éstas una grafitización y un aumento del área superficial específica, pero el proceso que llevaron las muestras f-CS5T y f-CS10T (donde las CNOs primero fueron sometidas a una oxidación y posteriormente fueron recocidas), provocó que se incrementará el área superficial específica, y aunque

esto no se logró determinar con BET, las altas capacitancias que estas muestras alcanzaron señalan que ese es el caso.

- Las muestras f-CS5T y f-CS10T en general resultaron ser muy similares en todos los parámetros, lo que nos indica que, la solución ácida podría oxidar una mayor concentración de CNOs. Por lo que se podrían disminuir los costes de producción si se aumenta la concentración de CNOs en el ácido, ya que se podría sintetizar una mayor cantidad de material con las mismas características haciendo uso de el mismo volumen de reactivos.

PERSPECTIVAS A FUTURO

Se propone:

1. Probar la respuesta electroquímica de las muestras con otros electrolitos, como por ejemplo electrolitos orgánicos.
2. Probar una oxidación con una mezcla más concentrada de ácidos para anclar una densidad mayor de grupos oxigenados en la superficie de las CNOs. Posteriormente, retirarlos con tratamientos térmicos con el fin de promover la formación de poros y, por ende, aumentar el área superficial específica.
3. Ampliar los estudios electroquímicos como la conductividad eléctrica y la impedancia, así como someter los materiales a varios ciclos de carga y descarga para observar la vida útil o si hay una disminución capacitiva después de varios ciclos.

ANEXOS

Del análisis de las micrográficas de SEM, y con el soporte del software libre ImageJ se midieron las CNOs de forma individual para obtener los histogramas de distribución de tamaños de diámetros, mostrado en la figura A.1.

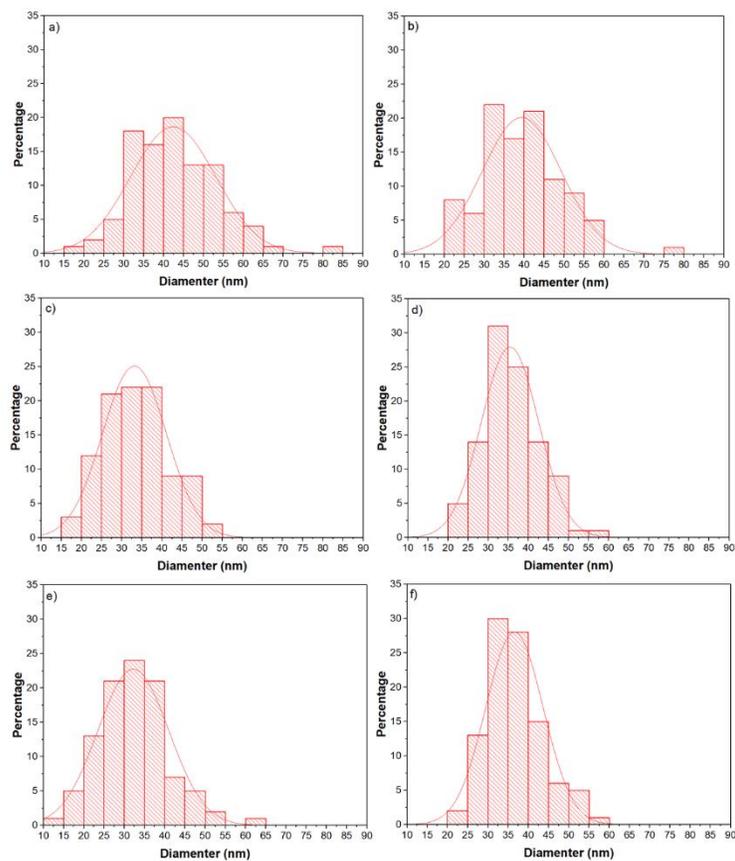


Figura A.1. Histogramas de distribución de tamaños de partículas de las muestras a) CSs, b) f-CS5, c) f-CS10, d) CST, e) f-CS5T y f) f-CS10T.

De los isotermas se extrajeron los histogramas de la distribución de tamaño de poro con respecto al volumen adsorbido de N_2 de cada muestra, observados en la figura A.2.

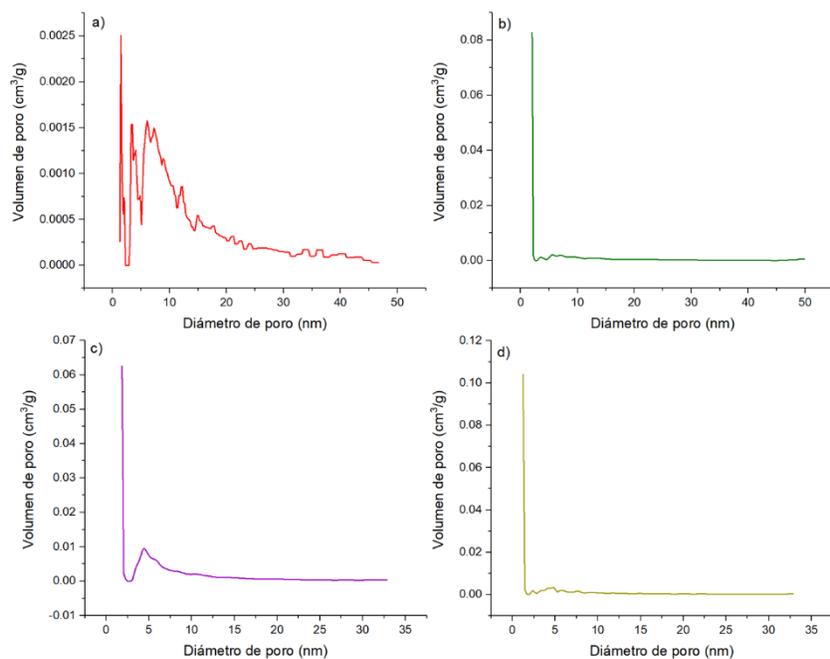


Figura A.2. Histogramas de tamaños de distribución de diámetros de poro de las muestras a) CSs, b) f-CS5, c) f-CS10 y d) CST.

REFERENCIAS

- [1] W. Lu, J. B. Baek, and L. Dai, "Synthesis and characterization of carbon nanomaterials," in *Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Systems: Advances in Materials Synthesis and Device Applications*, 1st ed., Hoboken, New Jersey: Wiley-VCH, 2015, pp. 1–28.
- [2] Hessen Nanotech, "Application of Nanotechnologies in the Energy Sector," [Www.Hessen-Nanotech.De](http://www.hessen-nanotech.de), 2008.
- [3] S. L. Gillett, "Nanotechnology: Clean Energy and Resources for the Future," *Energy Convers.*, no. October, 2002.
- [4] M. T. Jeena et al., "A siloxane-incorporated copolymer as an in situ cross-linkable binder for high performance silicon anodes in Li-ion batteries," *Nanoscale*, vol. 8, no. 17, pp. 9245–9253, 2016.
- [5] K. D. Sattler, *Carbon nanomaterials sourcebook: Graphene, fullerenes, nanotubes, and nanodiamonds*, vol. 1. 2016.
- [6] W. H. Shin, S. H. Yang, W. A. Goddard, and J. K. Kang, "Ni-dispersed fullerenes: Hydrogen storage and desorption properties," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 5, pp. 1–3, 2006.
- [7] S. Wang, R. Gao, F. Zhou, and M. Selke, "Nanomaterials and singlet oxygen photosensitizers: Potential applications in photodynamic therapy," *J. Mater. Chem.*, pp. 487–493, 2004.
- [8] J. Nelson, "Polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells," *Mater. Today*, vol. 14, no. 10, pp. 462–470, 2011.
- [9] Q. Xie, E. Pérez-Cordero, and L. Echegoyen, "Electrochemical Detection of C60- and C70-: Enhanced Stability of Fullerides in Solution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 10, pp. 3978–3980, 1992.
- [10] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 201–204, 2005.
- [11] I. V. G. and A. A. F. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2016.
- [12] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, "Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 20, pp. 1–4, 2007.

- [13] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, "Graphene: The new two-dimensional nanomaterial," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 42, pp. 7752–7777, 2009.
- [14] E. Bekyarova, "SI-Chemical Modification of Epitaxial Graphene: Spontaneous Grafting of Aryl Groups. Chemical Modification of Epitaxial Graphene The epitaxial graphene used in this study was grown on single crystal SiC by vacuum," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 4, p. 1336, 2009.
- [15] S. Iijima, "Direct Observation of the Tetrahedral Bonding in Graphitized Carbon Black By," *J. Cryst. Growth*, vol. 50, pp. 675–683, 1980.
- [16] D. V. Ragone, "Review of battery systems for electrically powered vehicles," *SAE Tech. Pap.*, 1968.
- [17] A. Burk, "Ultracapacitors: why, how, and where is the technology," *J. Power Sources*, vol. 91, no. 1, pp. 37–50, 2000.
- [18] T. H. Nguyen, A. Fraiwan, and S. Choi, "Paper-based batteries: A review," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 54, pp. 640–649, 2014.
- [19] L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, F. Sun, and D. G. Dorrell, "A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. June, pp. 1868–1878, 2018.
- [20] H. J. Becker, "United States Patent Office Low voltage electrolytic capacitor," pp. 1–3, 1957.
- [21] J. Wutthiprom, N. Phattharasupakun, and M. Sawangphruk, "Turning Carbon Black to Hollow Carbon Nanospheres for Enhancing Charge Storage Capacities of LiMn₂O₄, LiCoO₂, LiNiMnCoO₂, and LiFePO₄ Lithium-Ion Batteries," *ACS Omega*, vol. 2, no. 7, pp. 3730–3738, 2017.
- [22] G. A. Snook, P. Kao, and A. S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 1–12, 2011.
- [23] X. Zhang et al., "Solid-state, flexible, high strength paper-based supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 19, pp. 5835–5839, 2013.
- [24] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, 2006.
- [25] F. B. Elzbieta Frackowiak, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," *Carbon N. Y.*, vol. 39, pp. 937–950, Nov. 2001.
- [26] G. Moussa, C. Matei Ghimbeu, P. L. Taberna, P. Simon, and C. Vix-Guterl, "Relationship between the carbon nano-onions (CNOs) surface chemistry/defects and their capacitance in aqueous and organic

- electrolytes,” *Carbon N. Y.*, vol. 105, pp. 628–637, 2016.
- [27] P. Delahay, “The admittance of the ideal reversible adsorption of reactants. analysis of theoretical aspects electrode with adsorption of reactants. analysis of theoretical aspects,” *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 18, no. 4, pp. 61–72, 1968.
- [28] I. A. Amado, “Electrodos para supercondensadores obtenidos por electrodeposición,” Universidad Autónoma de Madrid, 2015.
- [29] S. M. Roldán Luna, “Supercondensadores basados en electrolitos redox activos,” Tesis, p. 215, 2013.
- [30] A. G. Reyes, Alejandro Baeza, “Principios de electroquímica analítica,” *Principios Electroquim. Anal.*, pp. 1–77, 2011.
- [31] I. Aldama, V. Barranco, T. A. Centeno, J. Ibañez, and J. M. Rojo, “Composite Electrodes Made from Carbon Cloth as Supercapacitor Material and Manganese and Cobalt Oxide as Battery One,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 5, pp. A758–A765, 2016.
- [32] W. Wei, X. Cui, W. Chen, and D. G. Ivey, “Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 3, pp. 1697–1721, 2011.
- [33] A. M. Bryan, L. M. Santino, Y. Lu, S. Acharya, and J. M. D’Arcy, “Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 17, pp. 5989–5998, 2016.
- [34] F. B. Patrice Simon, Pierre-Louis Taberna, “Electrical Double-Layer Capacitors and Carbons for EDLCs,” in *Supercapacitors*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 131–163.
- [35] E. Frackowiak, G. Lota, J. Machnikowski, C. Vix-Guterl, and F. Béguin, “Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 11, pp. 2209–2214, 2006.
- [36] X. Zheng, Y. Zhou, X. Liu, X. Fu, H. Peng, and S. Lv, “Enhanced adsorption capacity of MgO/N-doped active carbon derived from sugarcane bagasse,” *Bioresour. Technol.*, vol. 297, no. November, p. 122413, 2020.
- [37] F. B. Elzbieta Frackowiak, “Structure and texture of carbon materials,” in *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*, T. & F. Group, Ed. boca raton: CRC Press, 2010, pp. 37–76.
- [38] E. Frackowiak and F. Béguin, “Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 10, pp. 1775–1787, 2002.

- [39] R. W. Pekala, "Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde," *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 9, pp. 3221–3227, 1989.
- [40] H. Pröbstle, M. Wiener, and J. Fricke, "Carbon Aerogels for Electrochemical Double Layer Capacitors," *J. Porous Mater.*, vol. 10, no. 4, pp. 213–222, 2003.
- [41] M. Wiener, G. Reichenauer, S. Braxmeier, F. Hemberger, and H. P. Ebert, "Carbon aerogel-based high-temperature thermal insulation," *Int. J. Thermophys.*, vol. 30, no. 4, pp. 1372–1385, 2009.
- [42] M. R. C. H. Yuriy Butenko, Lidija Siller, "Carbon Onions," in *Carbon nanomaterials*, 2nd ed., vol. 2, V. P. Yury Gogotsi, Ed. Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A: CRC Press, 2014, pp. 279–298.
- [43] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Structure of a Single-Wall Carbon Nanotube," *Phys. Prop. Carbon Nanotub.*, pp. 35–58, 1998.
- [44] C. Portet, G. Yushin, and Y. Gogotsi, "Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 13, pp. 2511–2518, 2007.
- [45] D. Pech et al., "Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 9, pp. 651–654, 2010.
- [46] Y. Hu, *Carbon and Metal Oxides Based Nanomaterials for Flexible High Performance Asymmetric Supercapacitors*. 2017.
- [47] L. Weinstein and R. Dash, "Supercapacitor carbons: Have exotic carbons failed?," *Mater. Today*, vol. 16, no. 10, pp. 356–357, 2013.
- [48] K. Bullis, "Ultracapacitors to Boost the Range of Electric Cars Keep tabs on the future with our daily tech newsletter," *MIT technology review*, 2011. [Online]. Available: <https://www.technologyreview.com/2011/05/04/194923/ultracapacitors-to-boost-the-range-of-electric-cars/>. [Accessed: 13-May-2020].
- [49] M. Choucair and J. A. Stride, "The gram-scale synthesis of carbon onions," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 3, pp. 1109–1115, Mar. 2012.
- [50] L. Thi Mai Hoa, "Characterization of multi-walled carbon nanotubes functionalized by a mixture of HNO₃/H₂SO₄," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 89, no. May, pp. 43–51, Oct. 2018.
- [51] M. Thommes et al., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [52] M. H. Armbruster and J. B. Austin, "The Adsorption of Gases on Plane

- Surfaces of Mica," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 467–475, Feb. 1938.
- [53] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [54] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013.
- [55] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 64, no. 7, pp. 1–13, 2001.
- [56] J. L. Davidson, C. Ellis, and R. Ramesham, "Selective deposition of diamond films," *J. Electron. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 711–715, Nov. 1989.
- [57] D. S. Knight and W. B. White, "Characterization of diamond films by Raman spectroscopy," *J. Mater. Res.*, vol. 4, no. 2, pp. 385–393, 1989.
- [58] H. J. Seong and A. L. Boehman, "Evaluation of Raman parameters using visible Raman microscopy for soot oxidative reactivity," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 3, pp. 1613–1624, 2013.
- [59] N. T. A. Skoog D. A., Holler F. J., *Principios de análisis instrumental*, 5th ed. España: Hill, 2001.
- [60] D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, and M. J. Kelly, "Cyclic voltammetry," *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 4, p. 290, Apr. 1983.
- [61] Z. C. Kang and Z. L. Wang, "On accretion of nanosize carbon spheres," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 13, pp. 5163–5165, 1996.
- [62] H. Terrones and M. Terrones, "The transformation of polyhedral particles into graphitic onions," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 58, no. 11, pp. 1789–1796, 1997.
- [63] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, and Y. Lu, "Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 10, pp. 693–713, May 2000.
- [64] D. K. Singh, P. K. Iyer, and P. K. Giri, "Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 19, no. 10, pp. 1281–1288, Oct. 2010.
- [65] T. Jawhari, A. Roid, and J. Casado, "Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials," *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 11, pp. 1561–1565, 1995.

- [66] C. J. Gutiérrez-García et al., "Synthesis of carbon spheres by atmospheric pressure chemical vapor deposition from a serial of aromatic hydrocarbon precursors," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 112, no. February, pp. 78–85, 2019.
- [67] Y. Zhu, "Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene," *Science.*, vol. 332, no. 6037, pp. 1537–1541, 2011.
- [68] X. Sun and Y. Li, "Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 43, no. 5, pp. 597–601, 2004.
- [69] S. Roldán, "Comparison between Electrochemical Capacitors Based on NaOH- and KOH-Activated Carbons," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 6, pp. 3422–3428, Jun. 2010.