



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN
ELECTROQUÍMICA DE NANOESTRUCTURAS DE
CARBONO**

Tesis que presenta
Eduardo Tovar Martínez

Para obtener el grado de
Doctor en Nanociencias y Materiales

Codirectores de la Tesis:
Dr. Román López Sandoval
Dra. Marisol Reyes Reyes



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Eduardo Tovar Martínez** y aprobada el **23 de junio de 2022** 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
Codirector de la tesis

Dra. Marisol Reyes Reyes
Codirectora de la tesis

Dr. José Manuel Flores Camacho
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus
Miembro del Comité Tutorial

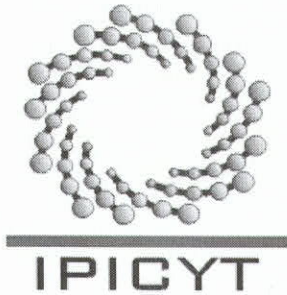
Dr. José Luis Morán López
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de “Síntesis de Nanoestructuras Orgánicas para Dispositivos Electroactivos” de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección de los doctores Román López Sandoval y Marisol Reyes Reyes.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro 712258) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



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

Acta de Examen de Grado

La Secretaría Académica del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 027 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 30 días del mes de junio del año 2022, se reunió a las 09:40 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dra. Marisol Reyes Reyes	Presidenta	UASLP
Dr. José Manuel Flores Camacho	Secretario	UASLP
Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus	Sinodal	IPICYT
Dr. Román López Sandoval	Sinodal	IPICYT

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

DOCTOR EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Eduardo Tovar Martínez

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis, caracterización y evaluación electroquímica de nanoestructuras de carbono

que se desarrolló bajo la codirección de

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

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 11:10 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe la Secretaría Académica 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 30 días del mes de junio de 2022.


Dra. Lina Raquel Riego Ruiz
Secretaría Académica


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatorias

Este trabajo se lo dedico a mi familia que ha crecido y se ha consolidado. Mi madre Susana, mi padre Victor, mi hermana Nohemí, mi hermano Daniel que siempre han estado; a mi sobrina Valentina y al amor de mi vida Vero que se consolidaron en el camino de este doctorado para hacerme más fuerte como persona.

Agradecimientos

A mis asesores, el Dr. Román López Sandoval y la Dra. Marisol Reyes Reyes por la resolución a mis dudas del trabajo realizado en el laboratorio.

A mis sinodales, Dr. José Manuel Flores Camacho, Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus y Dr. José Luis Morán López por sus recomendaciones y cuestiones realizadas a mi trabajo para su mejora.

Al Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz, por la preparación para el correcto manejo del equipo potenciostato/galvanostato VMP3 Bio-Logic SAS y la paciencia para resolver mis dudas en electroquímica que permitieron un buen desarrollo del trabajo.

A la M. en C. Beatriz Adriana Rivero Escoto por apoyarme en la obtención de los difractogramas y espectros Raman mostrados en esta tesis. A la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado y a la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado por la obtención de las imágenes SEM aquí mostradas. A la Dra. Mariela Bravo Sanchez por la adquisición de los espectros XPS. Al Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra por la obtención de las micrografías TEM. Al LINAN por facilitar el uso de sus instalaciones. A la M. en C. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez por la capacitación para el uso del FTIR y la obtención de las curvas de fisisorción.

Al CONACYT por la beca otorgada No. 712258.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	II
Créditos institucionales	III
Acta de examen	IV
Dedicatorias	V
Agradecimientos	VI
Resumen	X
Abstract	XI
Capítulo I. Introducción	1
1.1 El carbono	1
1.2 Materiales de Carbono	4
1.2.1 Grafito	4
1.2.2 Grafito policristalino	5
1.2.2.1 Carbones pirolíticos	5
1.2.2.2 Carbón vitreo	6
1.2.2.3 Fibras de carbono	6
1.2.2.4 Negro de humo	7
1.2.2.5 Carbono turboestrático	8
1.2.3 Diamante	9
1.2.4 Fullerenos	10
1.2.5 Nanotubos de carbono	13
1.2.6 Esferas de carbono	15
1.2.7 Carbinos	15
1.3 Nanotecnología	17
1.4 Generalidades sobre energía	18
1.5 Condensadores y Supercondensadores	19
1.5.1 Tipos de supercondensador	24
1.5.1.1 Supercondensador de doble capa eléctrica	24
1.5.1.2 Pseudocondensador	27
1.5.1.3 Supercondensador híbrido	30
1.6 Electrolitos para supercondensadores	31
1.6.1 Electrolitos acuosos	34
1.6.2 Electrolitos orgánicos	35
1.6.3 Electrolitos iónicos	36
1.6.3 Electrolitos sólidos	37
1.7 Enfoque de la investigación	38
Referencias	40
Capítulo II. Técnicas de caracterización estructural y evaluación de supercondensadores	54
2.1.1 Importancia de la porosidad en materiales para electrodos de supercondensadores	54
2.1.2 Desolvatación de iones	58

2.1.3 Carbono exoédrico	62
2.1.4 Pseudocapacitancia de carbonos con heteroátomos	66
2.2 Técnicas de caracterización de los materiales	69
2.2.1 Difracción de Rayos X	70
2.2.2 Espectroscopía Raman	70
2.2.3 Microscopía Electrónica	74
2.2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido	75
2.2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	76
2.2.4 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)	78
2.3 Métodos de evaluación para un supercondensador	80
2.3.1 Principio y método de evaluación experimental	86
Referencias	90
Capítulo III. Síntesis y caracterización de nano-cebollas de carbono dopadas con nitrógeno	102
3.1 Introducción	102
3.2 Metodología experimental	104
3.2.1 Síntesis de nano-cebollas de carbono dopadas con nitrógeno	104
3.2.2 Caracterización de las nano-cebollas de carbono dopadas con nitrógeno	105
3.2.3 Fabricación de electrodo y mediciones electroquímicas	106
3.3 Resultados y discusiones	108
3.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión	108
3.3.2 Difracción de Rayos X	112
3.3.3 Espectroscopía Raman	113
3.3.4 Conductividad eléctrica	118
3.3.5 Composición Elemental por Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)	121
3.3.6 Voltamperometría cíclica	128
3.4 Conclusiones	129
Referencias	130
Capítulo IV. Síntesis, caracterización y comportamiento electroquímico de nanotubos de carbono	137
4.1 Introducción	137
4.2 Metodología experimental	140
4.2.1 Síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno	140
4.2.2 Caracterización de los N-MWCNTs	141
4.2.3 Fabricación de electrodos y mediciones electroquímicas	141
4.3 Resultados y discusiones	142
4.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía	143
4.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	145
4.3.3 Espectroscopía Raman	151
4.3.4 Difracción de Rayos X	154
4.3.5 Conductividad eléctrica de los N-MWCNTs y Análisis Elemental	155
4.3.6 Voltamperometría cíclica	156

4.4 Conclusiones	162
Referencias	163
Capítulo V. Síntesis, caracterización y comportamiento electroquímico de esferas de carbono	170
5.1 Introducción	170
5.2 Metodología experimental	172
5.2.1 Síntesis de las esferas de carbono	172
5.2.2 Sulfonación de esferas de carbono	172
5.2.3 Tratamiento térmico a las distintas CS sintetizadas	173
5.2.4 Caracterización de las diferentes esferas de carbono sintetizadas	173
5.2.5 Fabricación de electrodos y mediciones electroquímicas	173
5.3 Resultados y discusiones	174
5.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía	174
5.3.2 Difracción de rayos X	178
5.3.3 Espectroscopía Raman	180
5.3.4 Voltamperometría cíclica	183
5.4 Conclusiones	187
Referencias	189
Perspectivas a futuro	197
Anexos	199

Resumen

“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO”

Palabras clave: Supercondensador, Pirólisis, Nanocebollas de carbono, Nanotubos de carbono, Esferas de carbono.

El objetivo principal de este trabajo de tesis fue estudiar diferentes nanoestructuras de carbono, con la finalidad de evaluar sus propiedades electroquímicas para la posible fabricación de supercondensadores. El trabajo se dividió en tres tipos de nanoestructuras principales: nanocebollas, nanotubos y esferas de carbono.

En una primera instancia, hemos sintetizado nanocebollas de carbono (CNO) dopadas con nitrógeno y núcleo de carburo de hierro. Estas nanoestructuras se sintetizaron pirolizando varias mezclas de reacción de alcohol-bencilamina. Estos CNO mostraron cierto grado de funcionalización de sus superficies, dependiendo del solvente, así como un dopaje tipo n debido a la inclusión de átomos de N en las capas de grafeno. Las diferencias en la morfología de las muestras tienen un efecto importante en su conductividad eléctrica, así como en sus propiedades electroquímicas. Las muestras sintetizadas que presentan CNOs bien definidos tienen baja conductividad y mayor capacitancia, mientras que aquellas muestras que tienen las mejores conductividades y menores capacitancias están conectadas entre ellas por cintas de grafito turboestrático.

Además, se prepararon diferentes mezclas de reacción de relación etanol-bencilamina (EB) para la síntesis de nanotubos de carbono de paredes múltiples dopados con nitrógeno (N-MWCNT). En concentraciones bajas de ferroceno, las muestras están compuestas principalmente por N-MWCNT con nanopartículas de carburo de hierro en sus puntas, mientras que en concentraciones altas de ferroceno las muestras están compuestas por una mezcla de N-MWCNT y nanocebollas de carbono (CNO) con núcleo de carburo de hierro. Esta diferencia de morfología en la muestra juega un papel importante para la alta capacitancia electroquímica en las muestras de EB91-3% en peso en comparación con otras muestras.

Abstract

"SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF CARBON NANOSTRUCTURES"

Keywords: Supercapacitor, Pyrolysis, Carbon nano-onions, Carbon nanotubes, Carbon spheres.

The main objective of this thesis work was to study different carbon nanostructures, to evaluate their electrochemical properties for the possible manufacture of supercapacitors. The work was divided into three main types of nanostructures: nano-onions, nanotubes, and carbon spheres.

In the first instance, we have synthesized carbon nano-onions (CNO) doped with nitrogen and an iron carbide nucleus. These nanostructures were synthesized by pyrolyzing various alcohol-benzylamine reaction mixtures. These CNOs showed a certain degree of functionalization of their surfaces, depending on the solvent, as well as an n-type doping due to the inclusion of N atoms in the graphene layers. Differences in the morphology of the samples have an important effect on their electrical conductivity, as well as their electrochemical properties. The synthesized samples that present well-defined CNOs have low conductivity and higher capacitance, while those samples that have the best conductivities and lower capacitances are connected to each other by turbostratic graphite ribbons.

Furthermore, different reaction mixtures of ethanol-benzylamine (EB) ratio were prepared for the synthesis of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes (N-MWCNT). At low concentrations of ferrocene, the samples are mainly composed of N-MWCNT with iron carbide nanoparticles at their tips, while at high concentrations of ferrocene the samples are composed of a mixture of N-MWCNT and carbon nano-onions (CNO) with iron carbide core. This difference in morphology in the sample plays an important role for the high electrochemical capacitance in the EB91-3% by weight samples compared to other samples.

Capítulo I. Introducción

En los más recientes años la demanda de energía renovable ha crecido exponencialmente. Esto se debe al aumento en la producción de diversos dispositivos electrónicos (portátiles, transparentes y de alta velocidad) con la finalidad de satisfacer las necesidades actuales. Nuevas técnicas han sido desarrolladas con el objetivo de enfrentar los desafíos que la sociedad moderna demanda. En este rubro, la nanotecnología promete ser una solución a tales desafíos con la invención y fabricación de materiales avanzados que contengan propiedades innovadoras. Mediante el diseño de nanomateriales con variadas estructuras se ha demostrado que las propiedades de estos pueden ser únicas y novedosas para posibles aplicaciones en diversos campos, tales como la conversión y el almacenamiento de energía, tratamiento de aguas, detección de contaminantes, biología molecular, entre otros.

En general, diversos nanomateriales debido a sus propiedades únicas han sido investigados ampliamente como electrodos para su aplicación en la conversión y el almacenamiento de energía debido a sus propiedades únicas. En particular, los nanomateriales a base de átomos de carbono (por ejemplo: esferas de carbono, láminas de grafeno, nanotubos de carbono y fullerenos) han llamado la atención debido a las propiedades que poseen.

1.1 El carbono

La palabra *carbón* es derivada del latín “carbo”, la cual se refiere al carbón. El *carbón*, es el residuo negro, consistente del elemento carbono y alguna ceniza remanente, obtenida por la remoción de agua y otros componentes volátiles de sustancias animales y vegetal. En el mundo actual, carbono es, por supuesto, mucho más que carbón.

El carbono es el elemento químico con símbolo C y número atómico 6. Tiene tres isotopos de origen natural (^{12}C y ^{13}C son estables, ^{14}C es radioactivo). Puede enlazarse con otros átomos pequeños, incluyendo otros átomos de carbono dando

origen a una serie de alótopos cinéticamente estables con dimensiones variables [1]. La capacidad de un elemento para combinar sus átomos para formar tales alótopos no es exclusiva del carbono. Otros elementos de la tabla periódica, silicio, germanio y estaño, también tienen esta característica.

La configuración electrónica del carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$. Por los tipos de hibridación de orbitales entre los átomos de carbono, estas hibridaciones pueden adoptar: sp^3 , sp^2 y sp , dando lugar a tres estructuras básicas del carbono: diamante, grafito y carbinos, respectivamente. Estas se resumen en la tabla 1.1. Sin embargo, en apartados más adelante se detallan cada una de ellas.

Tabla 1.1. Relación entre hibridación, estereoquímica y estructuras del carbono.

<i>Tipo de Hibridación</i>	<i>Estereoquímica</i>	<i>Estructuras</i>
sp^3	Tetraédrica	Diamante
sp^2	Trigonal Plana	Grafito
sp	Lineal	Carbinos

Las propiedades de los diversos alótopos de carbono pueden variar de manera amplia. Por ejemplo, el grafito es uno de los materiales más blandos que existen, mientras que el diamante es uno de los materiales más duros conocidos. El grafito es opaco, mientras que el diamante es transparente al espectro visible; el grafito es un conductor, mientras que el diamante es un aislante eléctrico. Sin embargo, estos materiales están hechos de los mismos átomos de carbono; la diferencia en sus características es el resultado de diferentes arreglos en su estructura atómica.

El carbono es el elemento básico de toda la materia orgánica y el constituyente clave de los compuestos que forman la amplia y muy compleja disciplina de la química orgánica. Muchos de estos compuestos naturales son esenciales para la producción de materiales de carbono sintético tales como complejos de hidrocarburos (petróleo, alquitrán y asfalto) y los hidrocarburos gaseosos (metano), entre otros. El elemento carbono se detecta en abundancia en el universo, en el sol, estrellas, cometas y en la atmósfera de los planetas. Es el cuarto elemento más abundante en el sistema solar, después del hidrógeno, el helio y el oxígeno.

El carbono, en forma de carbón vegetal (del inglés *charcoal*), es un elemento de descubrimiento prehistórico y era familiar para muchas civilizaciones antiguas. Como diamante, se conoce desde la historia temprana de la humanidad. En la Tabla 1.2 se da una perspectiva histórica del carbono y sus alótropos y las fechas importantes en el desarrollo de la tecnología del carbono.

Tabla 1.2. El carbono a través de la historia.

Hecho	Año
Primeros lápices de mina	1600
Descubrimiento de que el diamante está compuesto de carbono	1797
Óxido de grafito reportado por Schafhaeutl, Brodie, Staudenmaier, Hummers, entre otros	1840-1958
Deposición química de vapor (CVD) de carbono patentado	1880
Producción industrial de grafito pirolítico	1950s
Boehm y colaboradores preparan óxido de grafeno reducido (r-GO) por reducción química y térmica del óxido de grafito	1962
Descubrimiento de la síntesis de diamantes a baja presión	1970s
van Bommel y sus colaboradores preparan grafito monocapa sublimando silicio a partir de carburo de silicio	1975
Descubrimiento de las moléculas de fullereno	1980s
Boehm y colaboradores recomiendan que el término “grafeno” puede ser utilizado para describir una capa de grafito	1986
Iijima publica su artículo sobre nanotubos de carbono	1991
La IUPAC formaliza la definición de grafeno.	1997
Ruoff y colaboradores exfolian grafito micro-mecánicamente en delgadas lamelas compuestas de múltiples capas de grafeno	1999
Geim y Novoselov consiguen aislar grafeno a temperatura ambiente	2004

1.2 Materiales de Carbono

Los alótropos (o polimorfos) del carbono tienen el mismo bloque de construcción, el elemento carbono, pero con diferentes configuraciones híbridas atómicas: sp^3 (tetragonal), sp^2 (trigonal) o sp (diagonal). Debido a la gran diversidad estructural encontrada en los materiales de carbono se pueden observar propiedades totalmente diferentes.

1.2.1 Grafito

El origen de la palabra "grafito" es la palabra griega "graphein" que significa "escribir". De hecho, el grafito se ha utilizado para escribir (y dibujar) desde los albores de la historia y los primeros lápices se fabricaron en Inglaterra en el siglo XV. El grafito es notable por la gran variedad de materiales que se pueden producir a partir de su forma básica, como fibras extremadamente fuertes, lubricantes que se cortan fácilmente, barreras herméticas y adsorbedores de gas. Todos estos materiales diversos tienen una característica en común: todos se basan en el enlace trigonal sp^2 de los átomos de carbono.

El grafito se compone de una serie de planos de capas paralelos apilados que se muestran esquemáticamente en la Fig. 1.1. Dentro de cada plano de capa, el átomo de carbono está unido a otros tres, formando una serie de hexágonos continuos en lo que puede considerarse como una molécula bidimensional esencialmente infinita. El enlace es covalente y tiene una longitud de 0.141 nm. El cuarto electrón de valencia hibridado se empareja con otro electrón deslocalizado del plano adyacente por un enlace de van der Waals mucho más débil (enlace π). El carbono es el único elemento que tiene esta estructura hexagonal en capas particular.

El espacio entre los planos de las capas es relativamente grande (0.335 nm). El apilamiento de estos planos de capa se produce de dos formas ligeramente diferentes: hexagonal y romboédrica.

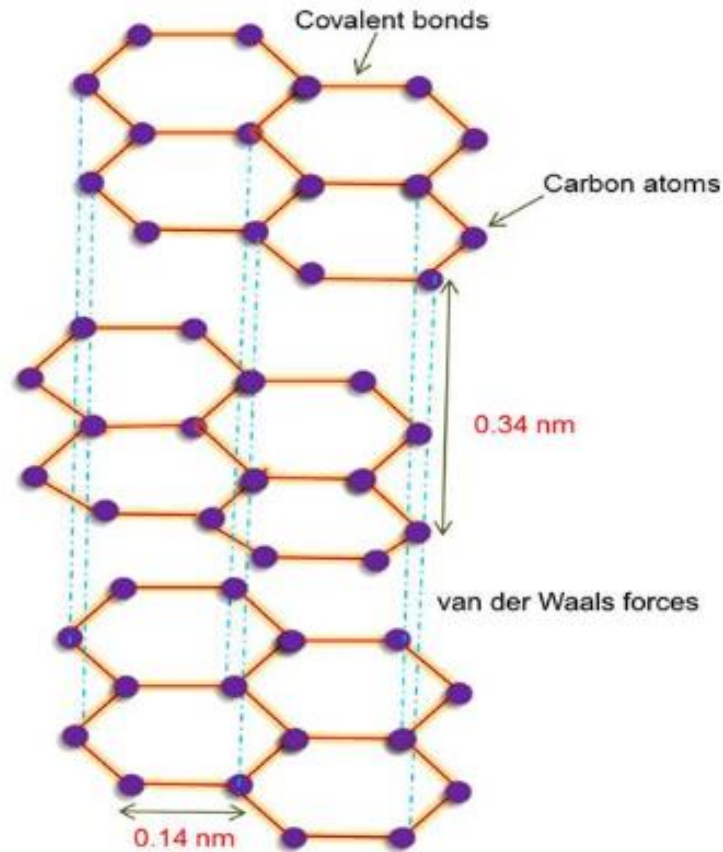


Fig. 1.1. Estructura del grafito [2].

1.2.2 Grafito policristalino

Los materiales de grafito, como el carbono pirolítico, el carbón vitreo, las fibras de carbono, el negro de humo y muchos otros, son en realidad agregados de cristalitos de grafito, en otras palabras, grafitos policristalinos [3].

1.2.2.1 Carbones pirolíticos

Los carbones pirolíticos como los desarrollados en General Atomic para su uso en bioingeniería fueron un fruto de la investigación dirigida al desarrollo de materiales de carbono. Las formas de carbono isotrópico llamadas *carbón isotrópico de alta temperatura* se derivaron de la nucleación en fase gaseosa y la condensación de las gotitas formadas durante la pirólisis del metano a temperaturas superiores a 2000 °C. Los carbones llamados *carbón pirolítico de baja temperatura* se forman

por la pirólisis de otros hidrocarburos como el propano y el propileno a temperaturas más bajas en el rango de 1300-1500 °C. Los materiales de carbono producidos de esta forma no tienen una estructura única ni son todos isotrópicos. Al contrario, existen amplias y complejas variaciones en las propiedades que van de débiles a muy fuertes, y en la estructura que van desde laminar y anisotrópico, a isotrópico, columnar y granular, este último también varía en anisotropía [4].

1.2.2.2 Carbón vítreo

Jenkins y Kawamura han descrito en detalle la preparación, estructura y propiedades de los carbonos vítreos o poliméricos [5]. Estos carbonos se derivan de un polímero mediante un proceso de pirólisis lento que da como resultado un residuo vítreo libre de burbujas macroscópicas.

La fabricación de materiales de carbono vítreo es un proceso relativamente sencillo, pero que requiere mucho tiempo. Un precursor polimérico preformado tal como fenol-formaldehído o alcohol polivinílico se calienta lentamente en una atmósfera inerte a una temperatura alta superior a 2000 °C. Los tiempos de calentamiento pueden ir de un día a un mes. Se da una contracción volumétrica de aproximadamente el 50%, por lo que la estructura resultante formada en este proceso es una miniatura de la preforma precursora. Los gases generados dentro de la estructura preformada deben tener tiempo para difundirse y no formar burbujas de modo que una dimensión de las estructuras de carbono vítreo se limite a siete milímetros aproximadamente.

1.2.2.3 Fibras de carbono

Las fibras de carbono tienen una larga historia, como lo demuestra la emisión de la primera patente de filamentos de lámparas eléctricas incandescentes (fibras de carbono). La patente fue otorgada a Thomas Edison en 1892. Antes de la década de 1950, estas fibras tenían una resistencia baja y se usaban principalmente por sus propiedades eléctricas. Las fibras de carbono de alta resistencia mecánica se desarrollaron en la década de 1950 para la industria aeroespacial y la aviación

militar. Las propiedades mecánicas de las fibras de carbono a base de rayón (fibra artificial a base de celulosa) se mejoraron mediante grafitización bajo tensión.

Los procesos para la fabricación de fibras de carbono son tan variados como los propios precursores. En la literatura se pueden encontrar cientos de procesos y variantes [6]. Sin embargo, se pueden hacer generalizaciones. El primer paso del proceso es la selección y el tratamiento de una materia prima adecuada que pueda carbonizarse con un alto rendimiento. El segundo paso generalmente consiste en un tratamiento térmico o pre-oxidación a baja temperatura (250–500 °C seguido de pasos de carbonización y grafitización a alta temperatura (hasta 2800 °C).

Las fibras resultantes generalmente son de tres tipos, las cuales son clasificadas según su estructura y el grado de orientación de los cristalitos. Están las fibras de alto módulo (50 millones de psi o más), de alta resistencia que, cuando se incorporan a las estructuras, dan mayor rigidez por unidad de peso. Las fibras con un módulo medio (aproximadamente 30 millones de psi) pero aún de alta resistencia. El módulo más bajo (menos de 20 millones de psi) no tiene aplicaciones estructurales.

1.2.2.4 Negro de humo

El negro de humo es carbono elemental puro en forma de partículas coloidales que se producen por combustión incompleta o descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos o líquidos en condiciones controladas [7]. Su apariencia física es la de un gránulo o polvo negro finamente dividido. Su uso en neumáticos, productos de caucho y plástico, tintas de impresión y revestimientos está relacionado con propiedades de superficie específica, tamaño y estructura de partículas, conductividad y color [8].

Dos procesos de fabricación de negro de humo (*negro de horno* y *negro térmico*) producen casi todos los negros de carbón del mundo, siendo el proceso de *negro de horno* el más común [9,10]. El proceso utiliza aceites aromáticos pesados como materia prima. El proceso de producción en horno utiliza un reactor cerrado para

atomizar el aceite de la materia prima en condiciones cuidadosamente controladas (principalmente temperatura y presión). La materia prima se introduce en una corriente de gas caliente donde se vaporiza y luego se piroliza en la fase de vapor para formar partículas microscópicas de carbono. El negro de humo producido se transporta a través del reactor, se enfría y se recoge en filtros de mangas en un proceso continuo.

El proceso de *negro térmico* utiliza un gas natural, que consiste principalmente en metano o aceites aromáticos pesados, como materia prima [9,10]. El proceso utiliza un par de hornos que alternan entre el precalentamiento y la producción de negro de humo. El gas natural se inyecta en el horno revestido de refractario caliente y, en ausencia de aire, el calor del material refractario descompone el gas natural en negro de carbón e hidrógeno.

1.2.2.5 Carbono turboestrático

El carbono turboestrático (Fig. 1.2) es una clase única de carbono que tiene un orden estructural entre la fase de carbono amorfo y la fase de grafito cristalino. La fase de carbono amorfo, generalmente, contiene cantidades variables de átomos de carbono con hibridación sp^3 , mientras que la fase de grafito contiene átomos de carbono con hibridación sp^2 con densidad electrónica ρ_z (π) altamente deslocalizada. El carbono turboestrático también tiene una estructura en capas similar a la del grafito, pero en este caso, no hay apilamiento entre las capas y las capas están dobladas. Generalmente, las muestras de carbón turboestrático se preparan mediante molienda mecánica de grafito durante períodos prolongados de tiempo [11, 12], éste es un proceso que consume mucha energía.

El recocido de productos de carbono turboestrático a muy alta temperatura conduce a la formación de una fase de carbono grafitico muy ordenada, ya que es la forma de carbono termodinámicamente más estable.

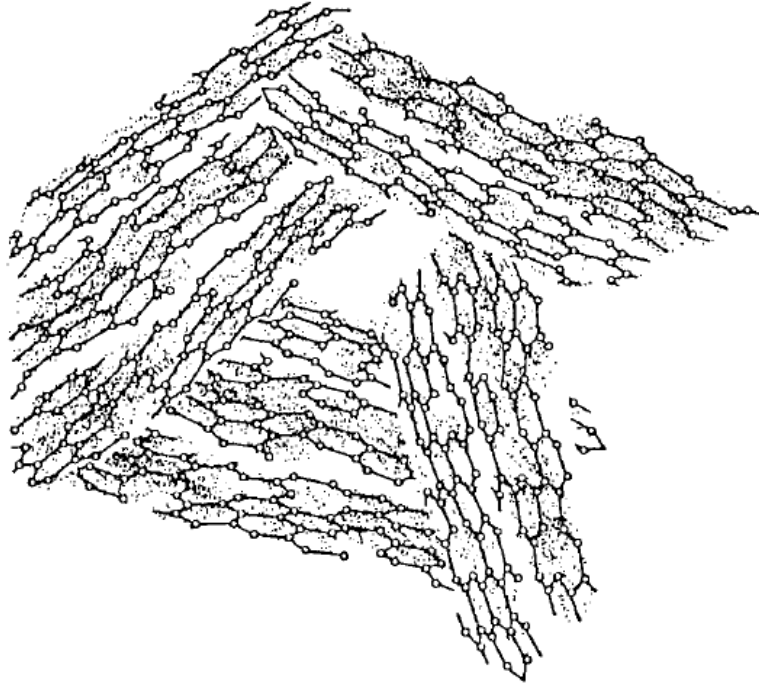


Fig. 1.2. Estructura del grafito turbostrático [1].

1.2.3 Diamante

El diamante, la sustancia más dura conocida, tiene la llamada estructura cúbica de diamante que consiste en una red de matrices tetraédricas regulares en las que cada átomo de carbono está unido covalentemente a otros cuatro átomos de carbono que forman las esquinas de un tetraedro regular (Fig. 1.3). A partir de los datos de difracción de rayos X, se observa que tiene una longitud de enlace de 1.54 Å y una longitud de celda unitaria de 3.56 Å. Toda la matriz cristalina es una única molécula unida covalentemente. Debido a que muchos enlaces covalentes deben romperse para clivar el cristal, se requiere una gran cantidad de energía, por lo que este material es muy duro [13].

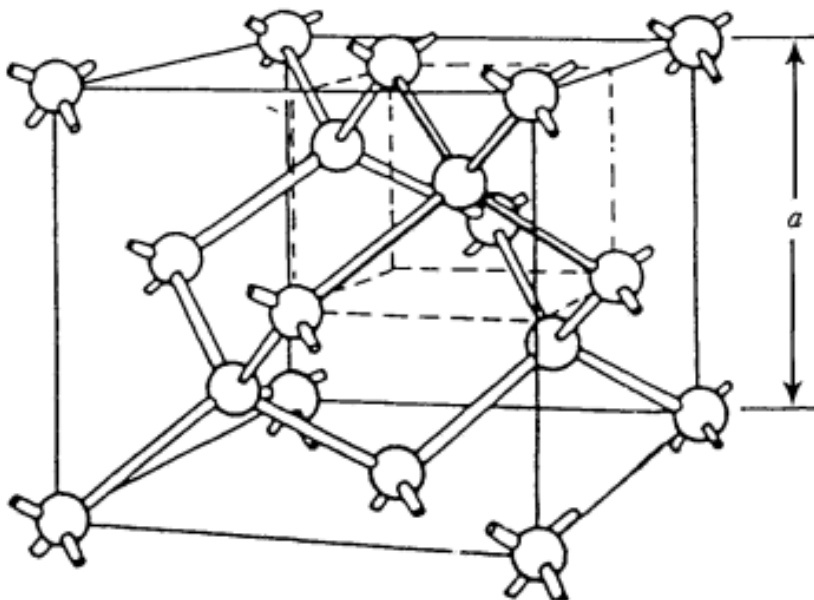


Fig. 1.3. Estructura de diamante. El cubo punteado indica una celda unitaria cristalográfica que contiene dos átomos de carbono. La constante de red del diamante es $a = 3.567 \text{ \AA}$.

1.2.4 Fullerenos

Hasta el momento, se han podido sintetizar ocho tipos de fullerenos en cantidades significativas. Estos son $[60-I_h]$ -, $[70-D_{5h}]$ -, $[76-D_2]$ -, $[78-D_3]$ -, $[78-C_{2v}(I)]$ -, $[78-C_{2v}(II)]$ -, $[84-D_2(IV)]$ -, $[84-D_{2d}(II)]$ -, los cuales se muestran en la Fig. 1.4 [14-17]. De la familia de los fullerenos, $[60]$ fullereno y $[70]$ fullereno son los principales isómeros obtenidos en 75 y 24%, respectivamente, mediante el método de descarga de arco de Hufmann y Krätschmer. El 1% restante constituye una variedad de fullerenos de orden superior que van desde C_{74} hasta más allá de C_{100} . Los colores de las soluciones de la familia de los fullerenos varían según su peso molecular y su simetría. Sus colores en solución son el magenta (C_{60}), el rojo vino de Oporto (C_{70}), el marrón (C_{76} y C_{78}) y el amarillo verdoso (C_{84}). Un aumento gradual del tamaño de los fullerenos va siempre acompañado de un aumento del número de isómeros de la misma simetría, lo que dificulta la asignación definitiva de la estructura del fullereno. Junto con la dificultad de separación y la disminución de la solubilidad de

los fullerenos de orden superior al aumentar el tamaño, los estudios adicionales de estos fullerenos más grandes son poco atractivos.

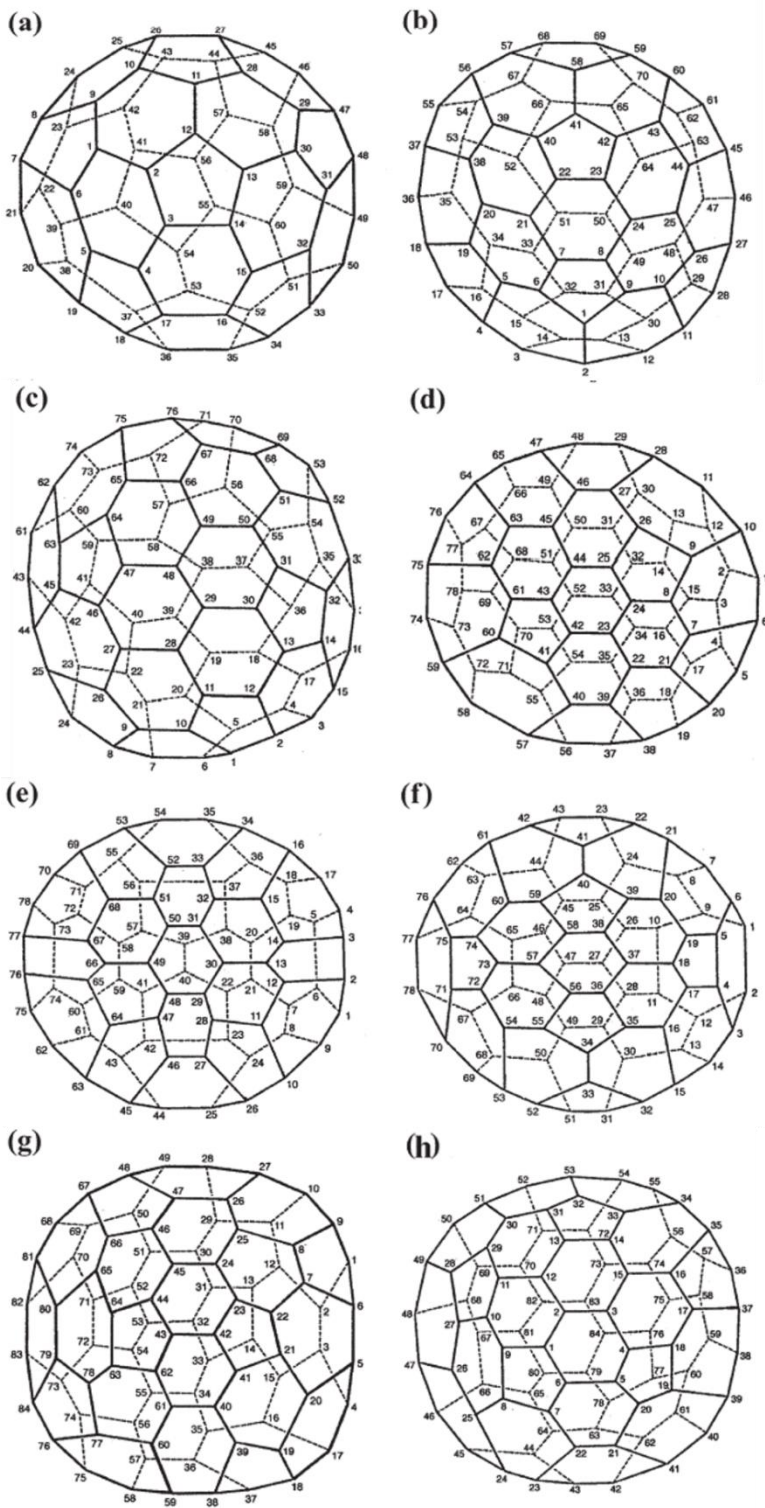


Fig. 1.4. Estructuras de (a) [60-I_h] fullereno, (b) [70-D_{5h}] fullereno, (c) [76-D₂] fullereno, (d) [78-D₃] fullereno, (e) [78-C_{2v}(I)] fullereno, (f) [78-C_{2v}(II)] fullereno, (g) [84-D₂(IV)] fullereno, (h) [84-D_{2d}(II)] fullereno.

Se han utilizado tres métodos para fabricar fullerenos. Estos son:

1. El procedimiento de Hufmann-Krättschmer.

Este método implica la descarga de arco entre varillas de carbono de alta pureza de aprox. 6 mm de diámetro en una atmósfera de helio a una presión de entre 100 y 200 torr [14]. La temperatura requerida para la formación de fullereno es de aproximadamente 2000 °C, y obviamente es necesario un pequeño espacio entre las varillas para evitar una caída abrupta de la temperatura. La necesidad de esta espaciamiento se demostró en una etapa temprana de la experimentación [18] y se confirmó posteriormente [19,20]. El rendimiento de fullerenos en el hollín producido es aproximadamente del 5% y es mayor cuando se toman del reactor a mayores distancias de la fuente del arco.

2. Combustión de benceno en una deficiencia de oxígeno.

Howard y colaboradores [21,22] descubrieron que la combustión de benceno en una deficiencia de oxígeno resultó en la formación de fullerenos [60] y [70]. En este método se generan flamas laminares de benceno y oxígeno, con argón como diluyente, en un quemador situado dentro de una cámara de baja presión. Los fullerenos son recolectados en forma de hollín dentro de la cámara de combustible y en el filtro.

3. Condensación de hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante deshidrogenación pirolítica o deshidrohalogenación.

Estos métodos producen fullerenos, pero no en cantidades suficientes para aplicaciones prácticas. Más bien, proporcionan un medio para deducir los mecanismos de síntesis de fullerenos. La deshidrogenación involucrada es un proceso de alta energía y la deshidrohalogenación de precursores es más exitosa

[23], una característica que se utiliza en la formación de C₆₀ a partir de un precursor cloroaromático (Fig. 1.5) [24]. Todavía no se ha fabricado ningún otro fullereno de esta manera.

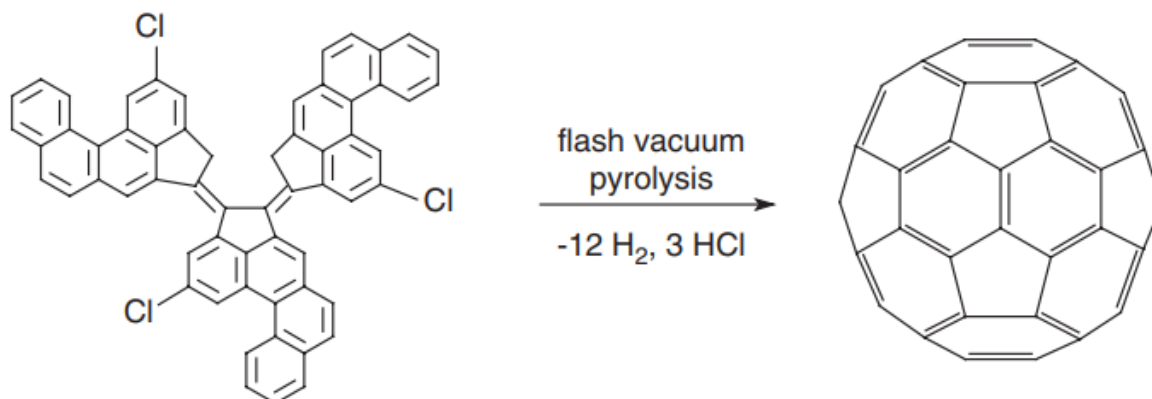


Fig. 1.5. Formación de fullereno [60] mediante la deshidrogenación/deshidrocloración.

1.2.5 Nanotubos de carbono

Los nanotubos pertenecen a un grupo prometedor de nanomateriales. Aunque se han mencionado ampliamente muchos otros nanotubos basados en boro y molibdeno, actualmente los nanotubos de carbono (CNTs) son, por mucho, el grupo que más atrae a los científicos. Los nanotubos de carbono contienen una o varias capas concéntricas similares al grafito con diámetros en el rango de 0.4 nm hasta decenas de nanómetros [25]. El campo de los nanotubos de carbono fue descubierto por lijima en el año 1991 [26] mediante la observación experimental de nanotubos de carbono utilizando la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Posteriormente, se reportaron condiciones experimentales para la síntesis de grandes cantidades de nanotubos [27].

Los nanotubos de carbono se pueden describir como láminas de grafito que se enrollan en forma cilíndrica. La longitud de los CNTs (por sus siglas en inglés) va desde los micrómetros a centímetros con un diámetro que oscila desde 0.4 nm a 100 nm [27]. Hay dos tipos de nanotubos de carbono que se clasifican de acuerdo con el número de capas de carbono presentes en ellos. Los nanotubos de carbono

de pared simple (SWCNTs, por sus siglas en inglés) consisten en una sola capa de grafeno con un diámetro que varía entre 0.4 y 2 nm y generalmente se presentan como paquetes empaquetados hexagonalmente. Los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs, por sus siglas en inglés) se componen de dos o varios cilindros, cada uno formado por láminas de grafeno. El diámetro varía de 1 a 100 nm [28].

Los CNT se pueden sintetizar principalmente mediante tres métodos (entre otras variantes): el método de descarga por arco, el método de ablación por láser y el método de deposición de vapores químicos. El método de descarga por arco utiliza una temperatura alta, es decir > 3000 °C, lo cual es necesario para evaporar los átomos de carbono generando un plasma, lo cual al enfriarse resulta tanto en SWCNTs así como en MWCNTs. La existencia de un agente catalítico no es condición necesaria para obtener MWCNTs, mientras que durante la preparación de SWCNTs, sí se requiere un agente catalítico como cobalto, itrio, níquel, hierro, entre otros. El método de ablación láser involucra la vaporización de grafito en un horno eléctrico calentado a 1200 °C. La pureza del grafito asegura un alto nivel de pureza para los productos resultantes. El método de deposición de vapor químico involucra fuentes de hidrocarburos tales como metano, etileno, tolueno, xileno, etc. Dependiendo de la posible aplicación de los materiales obtenidos, el alto nivel de pureza es una preocupación, por lo tanto, el procesamiento macroscópico también se emplea para mejorar la calidad de los nanotubos de carbono y para obtener características específicas como longitud, alineación, etc. [28,29].

Los CNT exhiben excelentes propiedades químicas y físicas, como alta resistencia a la tracción, peso ultraligero, estructuras electrónicas especiales y alta estabilidad química y térmica [30]. Debido a estas propiedades excepcionales, los científicos han desarrollado un inmenso interés en estos nanomateriales. Entre los nanomateriales de carbono, los nanotubos de carbono son los más usados para diversas aplicaciones. Las principales aplicaciones de los nanotubos de carbono incluyen la administración de fármacos, su uso en biosensores, la conversión y

almacenamiento de energía, el tratamiento de aguas así como la detección de contaminantes, entre otros [31, 32].

1.2.6 Esferas de carbono

Las esferas de carbono (CS, por sus siglas en inglés) son nanoestructuras de carbono las cuales varían en tamaño desde nanómetros a micrómetros. Estas han recibido una atención considerable durante la última década debido a su papel destacado en algunas aplicaciones como en el almacenamiento y conversión de energía, la catálisis, la adsorción y el almacenamiento de gas, la administración de fármacos y enzimas así como en el tratamiento de agua. [33-35]. Hasta ahora, se han desarrollado varias vías para la síntesis de CS, incluyendo *nanocasting* con esferas de sílice como plantillas duras [36], carbonización hidrotermal de carbohidratos [37], deposición química en fase de vapor (CVD) [38], métodos de plantillas suaves [39], plasma [40], pirólisis por aspersion [41], entre otros. Algunos de estos métodos conducen a esferas no porosas con un área superficial baja o partículas de forma no uniforme que limitan su aplicación. También se han utilizado compuestos derivados de biomasa para preparar CS. Sin embargo, requieren un proceso hidrotermal inicial seguido de activación bajo CO₂ y carbonización [42]. Independientemente de la morfología de las partículas de carbono, casi todos los demás carbonos porosos derivados de la biomasa requieren activaciones físicas y químicas adicionales, mientras que no todos pueden proporcionar ultramicroporosidad [43].

Las esferas de carbono han sido estudiadas recientemente como posible material de electrodo de alto rendimiento, debido a que puede acortar la longitud de difusión de la transferencia de masa y carga, lo que hace que mejore el rendimiento de la capacitancia [44-46].

1.2.7 Carbinos

Hace algunos años, las cadenas de carbono lineales con hibridación sp se propusieron como los bloques de construcción elementales de un alótropo de

carbono llamado carbino [47]. Aunque la elección del nombre "carbino" en este contexto puede parecer algo ambigua, ya que entra en conflicto con el término codificado por la IUPAC para un radical de carbono triplemente enlazado [48]. Las cadenas de carbono lineales solas o como partes de moléculas son bien conocidas en el vapor rico en carbono, que fue ampliamente estudiado tras el descubrimiento de los fullerenos [49,50]. Para los sólidos, la discusión sobre el carbino comenzó con el descubrimiento de una "nueva forma de carbono" llamada "carbono blanco" o "chaoita" que se encuentra en el grafito fundido por choque asociado con gneis del cráter de impacto Ries en Baviera, Alemania [51]. En el trabajo reportado por Goresy y colaboradores [51], un patrón de rayos X en polvo de la estructura de grafito-chaoita se ajustó mejor con una celda hexagonal con dimensiones $a = 8.948 \pm 0.09 \text{ \AA}$ y $a = 14.078 \pm 0.017 \text{ A}^\circ$, mientras que no se hicieron más sugerencias sobre la posible estructura cristalina. El trabajo de caracterización posterior sugirió que esta nueva fase contenía carbono lineal [52], como lo demuestra la aparición de altas frecuencias $> 2000 \text{ cm}^{-1}$ en los espectros Raman [53]. Una revisión del trabajo inicial sugirió un nuevo diagrama de fase de carbono con el carbino como la fase de carbono estable para temperaturas entre $\sim 2600 \text{ K}$ y el punto de fusión del grafito ($\sim 4000 \text{ K}$) y presiones de hasta $\sim 6 \text{ GPa}$ [54].

Blank y colaboradores [55], afirmaron que una estructura intermedia entre el grafito y el diamante (es decir, grafito fuertemente comprimido a lo largo del eje c) encajaría igualmente bien con los datos de rayos X de la chaoíta. Rietmeijer reinterpretó los datos previos de difracción de electrones carbinos y sugirió que los carbinos que existen en los meteoritos podrían ser carbonos C-(H-O-N) cristalinos, que son las reliquias metaestables de la pirólisis incompleta inhibida cinéticamente en lugar de alótropos de carbono [56,57]. En ese caso, las intensidades $> 2000 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro Raman también podrían provenir de grupos de cianuro, que producen intensidades en el mismo rango de frecuencia que el C unido por sp [58].

La síntesis de carbino también ha sido reportada, por ejemplo, mediante el tratamiento a alta temperatura y presión de materiales a base de carbono. Este enfoque parece razonable ya que el carbino se asemeja a la fase de vapor conocida,

que consta de cadenas de varias longitudes [59]. Sin embargo, algunas de las primeras síntesis de carbino sólido (por ejemplo, a partir del grafito por sublimación a 2700-3000 K o por irradiación láser en alto vacío [53]) no pudieron reproducirse en general [60].

1.3 Nanotecnología

La nanotecnología se considera la tecnología del futuro. Si bien, la tecnología ha crecido a pasos agigantados los últimos años, aún queda mucho camino para poder llevar a cabo un sinnúmero de aplicaciones. En la industria manufacturera, se ven claramente dos tendencias interrelacionadas: la tendencia hacia la miniaturización y la tendencia hacia el procesamiento de ultra alta precisión. Ambas tendencias se mueven en la dirección de la nanotecnología, porque ambas tienden a dimensiones que se encuentran en el rango de varios nanómetros.

La nanotecnología se ocupa de materiales y sistemas que tienen al menos una dimensión de aproximadamente 1 a 100 nm. Además, están diseñados a través de procesos que exhiben un control fundamental sobre los atributos físicos y químicos de las estructuras a escala molecular y se pueden combinar para formar estructuras más grandes [47].

El término “nanotecnología” fue introducido en 1974 por Taniguchi [48]. Sin embargo, este término fue utilizado para describir la fabricación de productos con tolerancias inferiores a 1 μm . Actualmente es utilizado para tolerancias entre 1 y 100 nm. Feynman, que ganó el premio Nobel en 1965, afirmó en su charla “Hay mucho espacio en la parte inferior” en 1959, que “...casi cualquier estructura químicamente estable, que pueda especificarse, de hecho, se puede construir...” [49]. Hasta ese momento, se estaba altamente familiarizado con la fabricación “de arriba hacia abajo”; el concepto de construcción con moléculas, “de abajo hacia arriba”, se empezó a popularizar en ese momento. El trabajo pionero de Drexler en nanotecnología molecular es importante aquí; en sus populares libros “Engines of creation” (1986) y “Nanosystems” (1992) describió “ensambladores” a nanoescala, que construyen estructuras molécula por molécula [50, 51].

En las últimas dos décadas, los investigadores comenzaron a desarrollar la capacidad de manipular la materia a nivel de átomos individuales y pequeños grupos de átomos así como a caracterizar las propiedades de materiales y sistemas a esa escala. Esta capacidad ha llevado al asombroso descubrimiento de que los grupos de pequeños números de átomos o moléculas (grupos a la nanoescala) a menudo tienen propiedades (como fuerza, resistividad y conductividad eléctrica, y absorción óptica) que son significativamente diferentes de las propiedades de la misma materia en ya sea la escala de una sola molécula o la escala del bulto. La ciencia y la ingeniería a nivel nanométrico también buscan descubrir, describir y manipular esas propiedades únicas de la materia para desarrollar nuevas aplicaciones en los campos de la ciencia, la ingeniería, la tecnología y la medicina.

1.4 Generalidades sobre energía

Hoy en día, la energía es uno de los principales temas de debate y discusión en todo el mundo, sin importar si se pertenece a un país en subdesarrollo o a un país altamente desarrollado. Además de la energía, el agua y los alimentos se encuentran entre los aspectos indispensables para el bienestar de la sociedad. Simplemente, sin un suministro de energía segura, sostenible y económica, gran parte de la civilización contemporánea se hundiría. A través de los años, podemos ver como la obtención de energía se ha ido modificando. Sin embargo, a pesar de que existe una amplia gama de recursos energéticos, obtener energía limpia y sostenible (ambas características al mismo tiempo) sigue siendo aún de gran importancia y un desafío para los científicos,.

Hasta hace poco, el concepto de revolución energética total se mantuvo al margen de la política mundial. A pesar de que la idea de que *las emisiones de carbono deben reducirse* se ha convertido en una política aceptada en la mayor parte del mundo desarrollado, la mayoría de las políticas de energía sostenible actuales están dirigidas a objetivos más conservadores que las políticas de energías diversas y renovables [52]. Sin embargo, debido a las preocupaciones mundiales sobre la política energética actual que continúa usando como base a los combustibles

fósiles, un cambio de paradigma en la política de recursos energéticos no renovables a renovables es vital para abordar la inseguridad energética en el futuro.

Hoy en día, las demandas de producción de energía verde y sistemas adecuados de almacenamiento de energía son más esenciales que nunca, en aras de la protección del medio ambiente y la sustitución de los combustibles fósiles. Los recursos de energía renovable, como la energía solar, la energía eólica, la energía hidroeléctrica, la geotermia y la biomasa, proporcionan una fuente de energía alternativa más limpia y tienen un gran potencial para reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Además, también son respetuosos con el medio ambiente y ayudan a mitigar el efecto de algunos contaminantes ambientales. Sin embargo, algunos de los recursos de energía renovable tienen una producción intermitente e incluso picos de generación, que no necesariamente coinciden con la demanda de energía. Esto ha llevado a una creciente preocupación por la confiabilidad y la imprevisibilidad tanto en la oferta como en la demanda de energía.

Por lo tanto, ha habido una creciente demanda de dispositivos de almacenamiento de energía renovable de alto rendimiento y respetuosos con el medio ambiente. Con este rápido crecimiento en la producción de energía renovable a partir del sol y del viento, así como el desarrollo de vehículos eléctricos o vehículos eléctricos híbridos con bajas emisiones de CO₂, los sistemas de almacenamiento de energía como supercondensadores (SC, por sus siglas en inglés) y baterías recargables han recibido una atención cada vez mayor [53]. A pesar de todas las alternativas existentes, la energía electroquímica es una parte ineludible de la cartera de energía limpia. Las baterías recargables, los supercondensadores y las pilas de combustible son dispositivos de energía no convencionales que funcionan según el principio de conversión de energía electroquímica.

1.5 Condensadores y Supercondensadores

Los supercondensadores han ganado mucha atención debido a su alta capacitancia específica, ciclo de vida largo, alta densidad de potencia, el hecho de que requieren poco mantenimiento, no experimentan un efecto de memoria y funcionan como un

punto para la diferencia potencia-energía que existe entre los condensadores (alta densidad en potencia de energía) y las pilas (o baterías) de combustible (gran almacenamiento de energía) [54,55]. Estos presentan una solución viable para proporcionar energía en áreas rurales, donde no hay redes eléctricas públicas disponibles o donde se trata de un alto costo del cableado y del suministro de electricidad. Los SC también se pueden utilizar como fuentes de alimentación para dispositivos portátiles como teléfonos móviles, computadoras portátiles, cámaras digitales, etc., siendo pequeños, livianos y flexibles. En vehículos eléctricos e híbridos, los SC pueden usarse para ofrecer una alta densidad de potencia requerida para una aceleración a corto plazo junto con la recuperación de energía durante el frenado, ahorrando energía y protegiendo las baterías del proceso de carga-descarga rápida de alta frecuencia (operación dinámica).

Un condensador clásico (Fig. 1.6) es un componente pasivo que almacena energía en un campo electrostático, en lugar de en forma química. Consiste en dos placas paralelas (funcionan como electrodos) separados por un material aislante (dieléctrico).

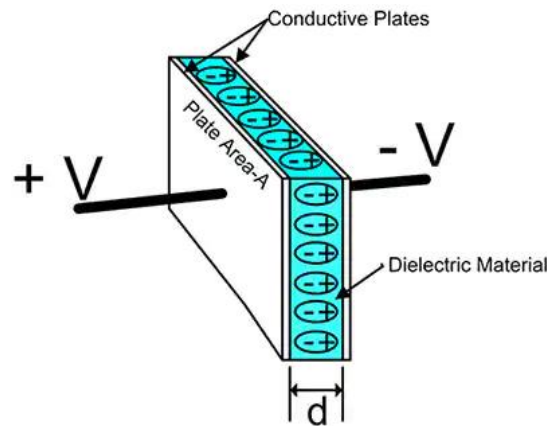


Fig. 1.6. Esquema del condensador electrostático (Fuente de la imagen: Digi-Key Electronics).

En general, el proceso de carga para un condensador se da aplicando voltaje a través de los electrodos, lo que hace que las cargas positivas y negativas migren hacia la superficie de los electrodos de polaridad opuesta. Cuando se cargan dos placas, un condensador conectado en un circuito actuará como fuente de voltaje y

la corriente fluirá hasta que se logre un equilibrio de carga completo. Como resultado, su capacitancia (C), que se mide en faradios (F), es la relación entre la carga eléctrica de cada electrodo (Q) y la diferencia de potencial entre ellos (V), y se expresa como [56]:

$$C = \frac{Q}{V}$$

Para un condensador clásico de placas paralelas, la capacitancia (ecuación 1) es proporcional al área de cada electrodo y la permitividad del espacio libre (vacío) e inversamente proporcional a la distancia entre los electrodos [57]; de igual forma, si el espacio libre entre las dos placas se llena con un material dieléctrico, la capacitancia C se calcula mediante la ecuación 2.

$$C = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \text{ --- Ec. 1}$$

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d} \text{ --- Ec. 2}$$

Donde, C es la capacitancia en faradios (F), ε_0 es la permitividad del espacio libre ($8.9 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), A es el área de la placa en metros cuadrados (m^2), d es la distancia entre las dos placas paralelas en metros (m), ε es la permitividad del material dieléctrico. Los valores comunes de ε_0 son 1 para el aire, 2 para el polipropileno y 3 para el poliéster. Por lo tanto, los tres factores principales que determinan la capacitancia de un capacitor son el área de la placa, la distancia de separación entre los electrodos y las propiedades del dieléctrico utilizado.

Los dos atributos principales de un capacitor son su densidad de energía y densidad de potencia, las cuales pueden expresarse como una cantidad por unidad de peso o por unidad de volumen. La energía almacenada en un capacitor está relacionada con la carga Q, en cada interfaz y la diferencia de potencial ΔV y, por lo tanto, es directamente proporcional a su capacitancia, que se expresa como $E = \frac{1}{2} CV^2$. Por otro lado, la potencia es la tasa de suministro de energía por unidad de tiempo. Sin embargo, la resistencia en serie equivalente (ESR) de los componentes internos de

un condensador, como los colectores de corriente, los materiales de los electrodos y el dieléctrico, debe tenerse en cuenta para determinar la potencia para un determinado condensador. En este caso, la potencia máxima se puede expresar como $P_{max} = \frac{V^2}{4ESR}$. La ESR, al introducir la caída de voltaje, determina la energía y potencia máximas de un condensador.

Los supercondensadores (SC), que también son conocidos como condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLC), condensadores electroquímicos o ultra-condensadores, son un tipo especial de condensadores basados en la carga y descarga en la interfaz electrodo-electrolito de materiales con una gran área superficial, tales como los carbonos porosos o algunos óxidos metálicos. Se rigen por los mismos principios básicos que los condensadores convencionales y son ideales para el rápido almacenamiento y liberación de energía.

La Fig. 1.7 ilustra el gráfico de densidad de potencia frente a la densidad de energía, también llamado gráfico de Ragone, para los sistemas de almacenamiento de energía más importantes. Los supercondensadores ocupan una posición importante en términos de energía específica, así como la potencia específica, en este gráfico. Con una densidad de potencia mucho mayor que las baterías de iones de litio y una densidad de energía mucho mayor en comparación con los condensadores convencionales, los supercondensadores parecen ser el mejor candidato posible para cumplir con los crecientes requisitos de los sistemas de almacenamiento de energía en el siglo XXI.

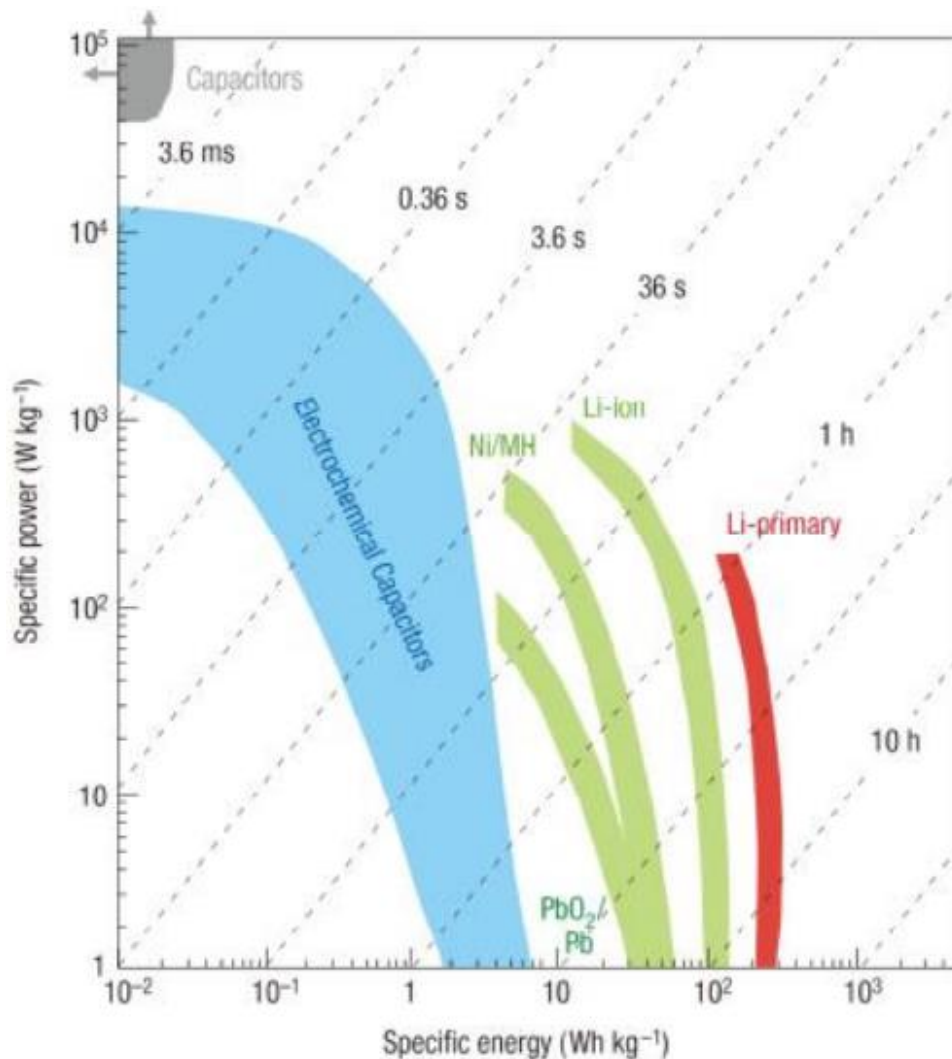


Fig. 1.7 Gráfico de Ragone, que muestra la potencia específica frente a la energía específica para varios dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica [53].

Los supercondensadores ya se utilizan ampliamente en electrónica de consumo, sistemas de respaldo de memoria, energía industrial, administración de energía, transporte público y dispositivos militares. Un supercondensador típico exhibe una densidad de energía en el rango de 5-10 Wh kg⁻¹, que es mucho más alta que los condensadores de placas paralelas convencionales, pero significativamente más baja que las baterías convencionales (120-170 Wh kg⁻¹ para baterías de iones de litio).

Los buenos rendimientos que exhiben los supercondensadores se deben a que se incorporaron electrodos con áreas superficiales efectivas mucho más altas y dieléctricos más delgados (comparado con un condensador de placas paralelas convencional) que se definen por el grosor de la doble capa eléctrica. Sin embargo, a pesar de todas estas bondades que presentan los supercondensadores, aún se requiere el acoplamiento con baterías (u otra fuente de energía) para suministrar energía durante períodos de tiempo más largos [58]. Por lo tanto, todavía queda un largo camino por recorrer para aumentar el rendimiento energético de los supercondensadores para que se acerquen o incluso superen al de las baterías.

1.5.1 Tipos de supercondensador

Los supercondensadores son dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica que se pueden clasificar en dos categorías en términos de la forma en que se almacena la energía: el condensador de doble capa eléctrica (EDLC, por sus siglas en inglés), donde la capacitancia proviene de la acumulación de carga electrostática pura en la interfaz electrodo/electrolito, y el pseudocondensador en el que la capacitancia se desarrolla a partir de procesos redox rápidos y reversibles a potenciales característicos debido a especies electroactivas. Estos dos mecanismos suelen funcionar juntos en un supercondensador.

1.5.1.1 Supercondensador de doble capa eléctrica

Los supercondensadores EDLC pueden almacenar mucha más energía eléctrica debido a la gran área interfacial y las distancias de separación de carga a escala atómica. Se espera que una superficie cargada en contacto con una solución de electrolito atraiga iones de carga opuesta y repela iones de carga similar, estableciendo así capas de iones en las inmediaciones de la superficie. En este caso, se forman dos capas de carga paralelas: la carga en la propia superficie y la capa de iones cargados opuestamente cerca de la superficie, que están separadas por una distancia atómica, d . Esta estructura se llama doble capa eléctrica (EDL) y fue modelada por primera vez por Helmholtz [59]. Sin embargo, fue Stern quien en 1924 desarrolló y modificó el modo EDL basándose en los estudios previos de

Helmholtz y Gouy-Chapman [60,61]. Stern sugirió que la verdad radica en una combinación de los dos modelos. Por lo tanto, reconoce explícitamente dos regiones de distribución de iones: la región interna llamada capa compacta o capa Stern y la capa difusa (ver Fig. 1.8). En la capa compacta, los iones (a menudo hidratados) son fuertemente adsorbidos por el electrodo, de ahí el nombre de capa compacta. Además, la capa compacta consta de iones específicamente adsorbidos (en la mayoría de los casos son aniones independientemente de la naturaleza de la carga del electrodo) y contraiones no específicamente adsorbidos. El plano interno de Helmholtz (IHP) y el plano externo de Helmholtz (OHP) se utilizan para distinguir los dos tipos de iones adsorbidos. La región de la capa difusa es lo que define el modelo de Gouy-Chapman.

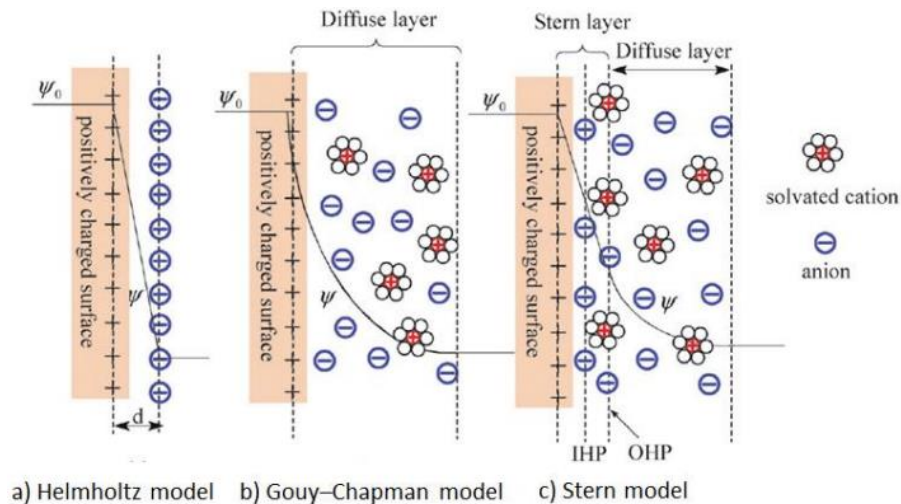


Fig. 1.8. Modelos de la doble capa eléctrica en una Superficie cargada positivamente [62].

La capacitancia en la EDL (C_{dl}) se puede estimar mediante una combinación de las capacitancias del tipo Stern de capacitancia compacta de doble capa (C_H) y la capacitancia de la región de difusión (C_{diff}). Por lo tanto, la C_{dl} se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}}$$

El comportamiento de la doble capa eléctrica en la superficie de un electrodo depende del campo eléctrico a través del electrodo, el material del electrodo y la accesibilidad a la superficie del electrodo. Además, los tipos de iones de electrolito, el disolvente en el que se disuelven los iones de electrolito y la afinidad química entre los iones adsorbidos, la superficie del electrodo, entre otros afectan significativamente la capacitancia de la EDL [56].

En los EDLC, la carga se acumula por interacciones electrostáticas en la interfaz entre la superficie del electrodo y el electrolito cuando se aplica un voltaje a través de los electrodos (Fig. 1.9). Para aumentar la capacidad de almacenamiento de los EDLC, los materiales de los electrodos deben tener un área de superficie específica alta. Generalmente se utilizan electrodos hechos de materiales de carbono altamente porosos.

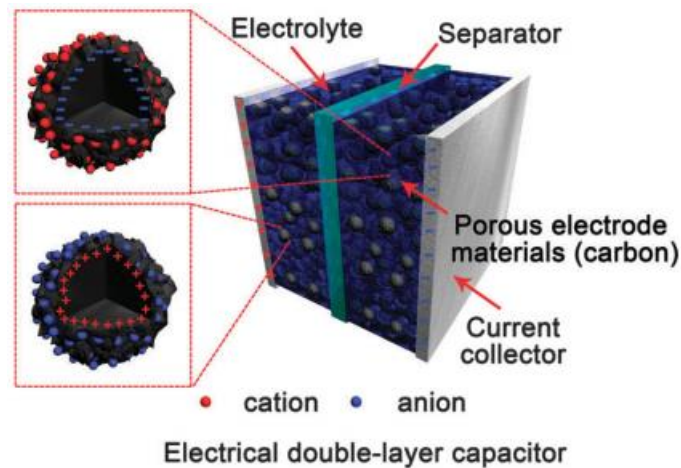
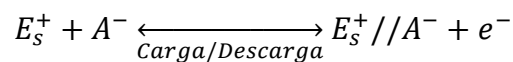


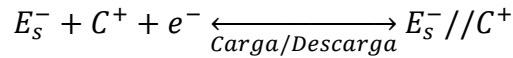
Fig. 1.9. Representación esquemática de un condensador eléctrico de doble capa [63].

El proceso electroquímico para el condensador de doble capa se puede escribir como:

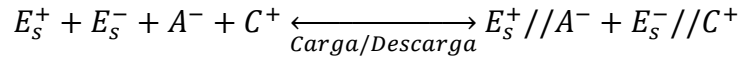
Electrodo positivo



Electrodo negativo



Reacción general



Donde E representa la superficie del electrodo de carbono, C y A representan el catión y el anión del electrolito y // representa la doble capa donde se acumulan las cargas en los dos lados de la doble capa, respectivamente. Como se muestra en las ecuaciones del electrodo positivo y electrodo negativo, durante la carga, los electrones se dirigen desde el electrodo positivo al electrodo negativo a través de las fuentes de energía externas. Al mismo tiempo, los iones positivos y negativos se separan del electrolito en el bulto y se mueven a las superficies de los electrodos. Durante la descarga, los electrones se mueven del electrodo negativo al electrodo positivo a través de la carga, y los iones se liberan de la superficie del electrodo y regresan al bulto del electrolito. Como se muestra en la reacción general, la sal (C^+A^-) en el electrolito se consume durante la carga, por lo que el electrolito también se puede considerar como un material activo [64]. En vista de esto, solo los electrones se transportarían hacia y desde las superficies de los electrodos a través del circuito externo, y los aniones y cationes del electrolito se moverían dentro de la solución a las superficies cargadas. Teóricamente no hay cambios químicos o de fase involucrados y no tiene lugar ninguna transferencia de carga en la interfaz del electrodo y el electrolito [60]. Debido a la formación puramente física de la EDL sin reacciones electroquímicas, la carga/descarga de los EDLC es muy rápida.

1.5.1.2 Pseudocondensador

A diferencia de la capacitancia EDL, la pseudocapacitancia surge por razones termodinámicas y se atribuye a la extensión de la carga almacenada ΔQ y al cambio del potencial ΔV de la siguiente manera:

$$C = \frac{d(\Delta Q)}{d(\Delta V)}$$

Es decir, en los pseudocondensadores, el almacenamiento de energía se basa en una reacción redox reversible, un proceso faradaico, que ocurre en la superficie del electrodo, es decir el electrodo es un material activo químicamente. El proceso redox ocurre tan rápido que las características electroquímicas del dispositivo son similares a las de un capacitor a base de carbono con una capacitancia significativamente mayor (Fig. 1.10). A diferencia de los procesos redox en una batería, los procesos faradaicos en un pseudocondensador están sujetos a un cambio termodinámico de potencial durante la acumulación de carga y, por lo tanto, tienen una mejor reversibilidad y una mayor potencia [65].

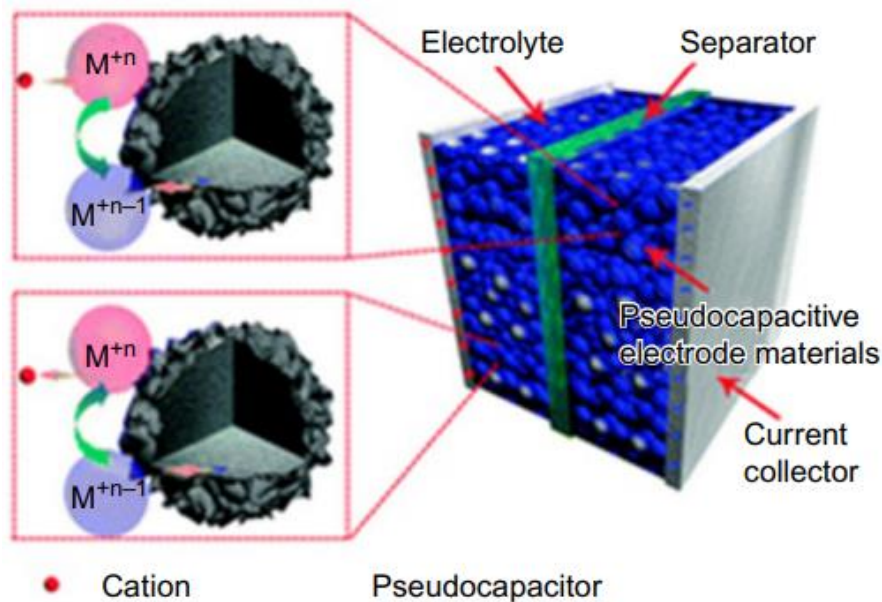


Fig. 1.10. Representación esquemática de un pseudocondensador [66].

Se han identificado varios mecanismos faradaicos que pueden dar lugar a características de pseudocondensadores [67]. Estos mecanismos ocurren debido a diferentes procesos físicos y con diferentes tipos de materiales. Tres tipos de procesos faradaicos ocurren en los electrodos pseudocapacitivos (Fig. 1.11):

(1) Adsorción reversible de protones o iones metálicos del electrolito. Esto es cuando los iones metálicos forman una monocapa adsorbida en la superficie de un metal diferente por encima de su potencial redox.

(2) Reacciones redox que involucran iones del electrolito. Aquí los iones se adsorben electroquímicamente sobre o cerca de la superficie de los electrodos con transferencias rápidas de carga faradaica.

(3) Pseudocapacidad de intercalación: esto ocurre cuando los iones se intercalan en espacios vacíos o entre las capas de un electrodo activo redox acompañado de una transferencia de carga faradaica sin separación de fase cristalográfica (por ejemplo, intercalación de iones de Li en Nb₂O₅)

Mientras tanto, un componente de capacitancia EDL que es proporcional al área interfacial accesible electroquímica generalmente acompaña a las reacciones redox.

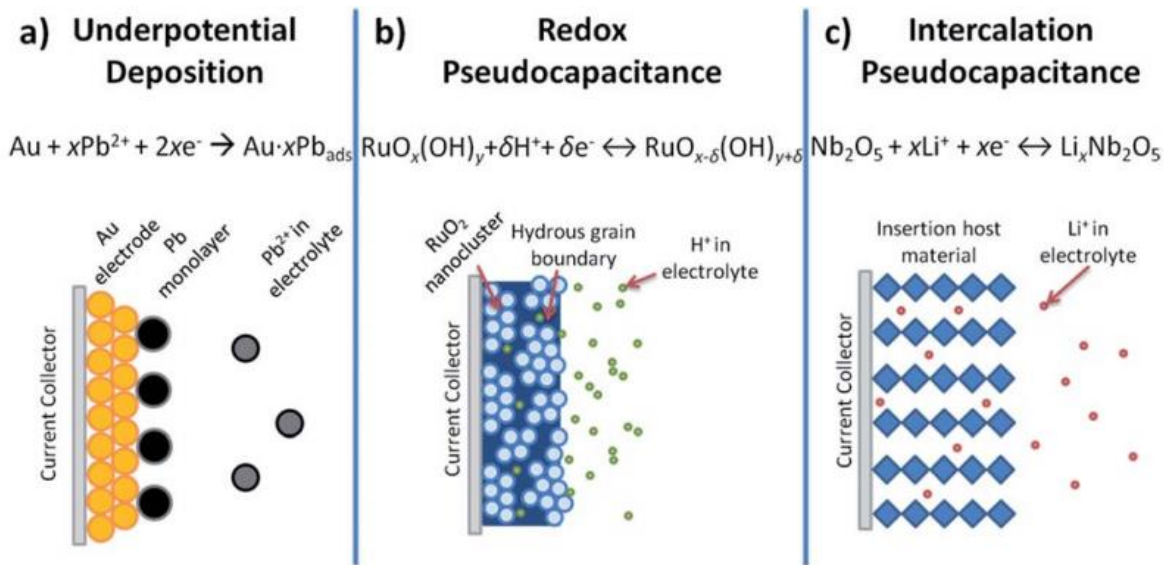


Fig. 1.11. Diferentes tipos de mecanismos redox reversibles que dan lugar a pseudocapacitancia [67].

Las especies activas electroquímicamente más comúnmente conocidas son los grupos funcionales oxigenados superficiales en materiales de carbono, los

polímeros conductores de electricidad y los óxidos de metales de transición, tales como el óxido de rutenio, el óxido de manganeso y el nitrato de vanadio. En principio, los pseudocondensadores pueden proporcionar una densidad de energía más alta que los EDLC, especialmente en sistemas donde se puede acceder a múltiples estados de oxidación. La capacitancia de un pseudocondensador puede ser de 10 a 100 veces mayor que la capacitancia electrostática de un EDLC [68]. Sin embargo, un pseudocondensador generalmente sufre de una baja densidad de potencia y una falta de estabilidad durante el ciclo de cargado/descargado debido al proceso faradaico relativamente lento y los cambios físicos de los electrodos durante estos procesos electroquímicos.

1.5.1.3 Supercondensador híbrido

Recientemente, las investigaciones en el campo de los supercapacitores se han enfocado en supercondensadores híbridos y se han realizados progresos enormes en esta área [69-73]. Los supercondensadores híbridos consisten en el uso de dos tipos de materiales distintos como electrodos, un separador para aislar eléctricamente los dos electrodos y un electrolito (Fig. 12). Para mejorar aún más la densidad de energía, los supercondensadores híbridos normalmente comprenden un electrodo de reacción redox (faradaico) o un electrodo tipo batería, con un electrodo eléctrico de doble capa (normalmente materiales de carbono) en un electrolito orgánico o acuoso [75]. En el mencionado supercondensador híbrido, ambos mecanismos, capacitancia eléctrica de doble capa y capacitancia faradaica o de batería, ocurren simultáneamente. Los electrodos redox o tipo batería tienen una gran densidad de energía, mientras que el electrodo capacitivo no faradaico tiene una alta densidad de potencia y una excelente estabilidad cíclica [75, 76]. Por tanto, el conjunto de electrodos puede mejorar notablemente la densidad de energía del dispositivo.

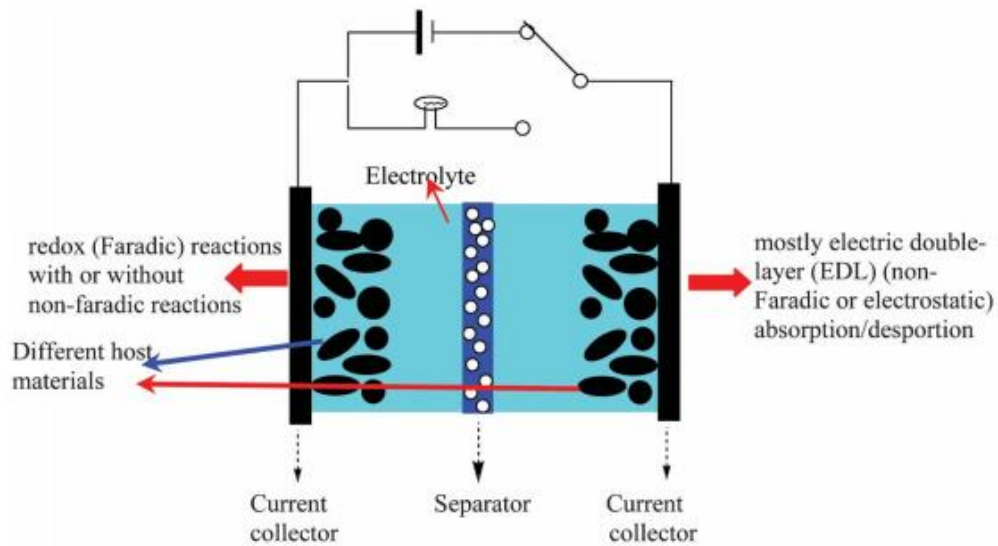


Fig. 1.12. Esquema de la estructura de los supercondensadores híbridos [74].

1.6 Electrolitos para supercondensadores

La elección del electrolito es muy importante para el rendimiento del supercondensador. Por un lado, el voltaje del sistema de un supercondensador depende de la estabilidad del electrolito al potencial aplicado. Por otro lado, la densidad de energía está limitada por el voltaje de ruptura del electrolito mientras que la densidad de potencia depende de la conductividad del electrolito. Por lo tanto, un sistema de alto voltaje operativo puede proporcionar un incremento tanto en la densidad de energía así como la densidad de potencia siempre que se utilice un electrolito adecuado.

Los electrolitos (líquidos o sólidos) se encuentran entre los componentes principales de los supercondensadores, proporcionando la conductividad iónica, lo que facilita la compensación de iones en cada electrodo de la celda durante el proceso de carga-descarga [77]. Las dos propiedades principales de los electrolitos para supercondensadores son: su conductividad iónica, que puede tener un efecto sobre la ESR de los SC, y su ventana de estabilidad electroquímica (ESW, por sus siglas en inglés), que determinará el voltaje de funcionamiento de los SC. Por lo tanto, los electrolitos, que exhiben una ESW más amplia y una conductividad iónica más alta, son la opción deseada para el mejor desempeño capacitivo de los

supercondensadores. La capacidad de almacenar carga depende de la accesibilidad de los iones al área superficial porosa, por lo que el tamaño de los iones y el tamaño de los poros deben ser óptimos. La mejor distribución del tamaño de los poros en el electrodo depende del tamaño de los iones en el electrolito, por lo que tanto el electrodo como el electrolito deben elegirse juntos [78].

Los electrolitos en los supercondensadores juegan un papel importante en la estabilización de otros parámetros importantes de los supercondensadores (Fig. 1.13). Estos incluyen la resistencia interna, el rendimiento de velocidad, la temperatura de funcionamiento, el ciclo de vida y la toxicidad, que deben tenerse en cuenta en el uso práctico de supercondensadores. La fig. 1.13 comprende tres círculos concéntricos; el círculo más interno consta de electrolitos y supercondensadores. El círculo de la parte media comprende los parámetros que determinan el rendimiento de los supercondensadores mientras que el círculo más externo muestra las propiedades de los electrolitos (factores) que afectan los parámetros correspondientes al círculo medio. Sin embargo, los parámetros dentro de cada círculo también se afectan entre sí. Por ejemplo, si el valor de ESR es mayor, la densidad de potencia de los supercondensadores será menor y así sucesivamente.

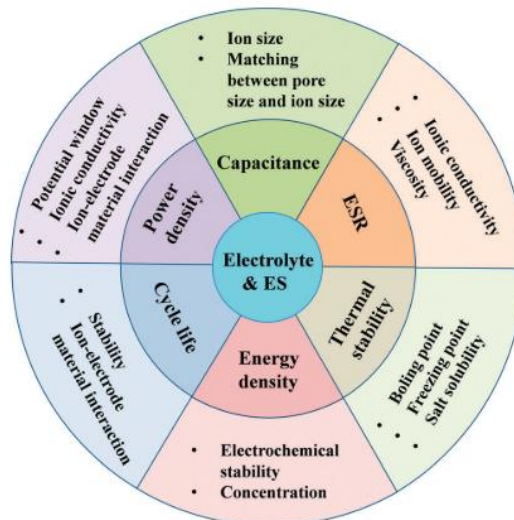


Fig. 1.13. Efectos del electrolito en el desempeño de los supercondensadores [63].

Actualmente, hay tres tipos de electrolitos empleados en supercondensadores: electrolitos acuosos, electrolitos orgánicos y líquidos iónicos [63]. Los electrolitos sólidos o cuasi-sólidos pueden agruparse como electrolitos poliméricos, electrolitos poliméricos en gel y electrolitos sólidos inorgánicos [79] (ver Fig. 1.14).

Hasta ahora, no existe un electrolito perfecto que cumpla con todos los requisitos de los supercondensadores. Siempre existe una compensación entre la conductividad iónica y la ventana de estabilidad electroquímica. Por ejemplo, los supercondensadores con electrolitos acuosos poseen una alta conductividad y capacitancia iónica. Pero su ESW está limitada por la descomposición del electrolito en voltajes cercanos a 1.2 V, lo que resulta en dispositivos de baja densidad de energía. Por otro lado, los electrolitos líquidos orgánicos o iónicos pueden funcionar a un voltaje más alto y exhibirán una mayor densidad de energía en comparación con los electrolitos acuosos; lamentablemente, el manejo de residuos orgánicos es un tema difícil de afrontar aún en estos días. Por otro lado, los electrolitos sólidos poseen la ventaja de evitar el problema de fugas de electrolitos líquidos, pero normalmente sufren de una conductividad iónica más baja. En resumen, cada electrolito tiene sus propias ventajas y desventajas.

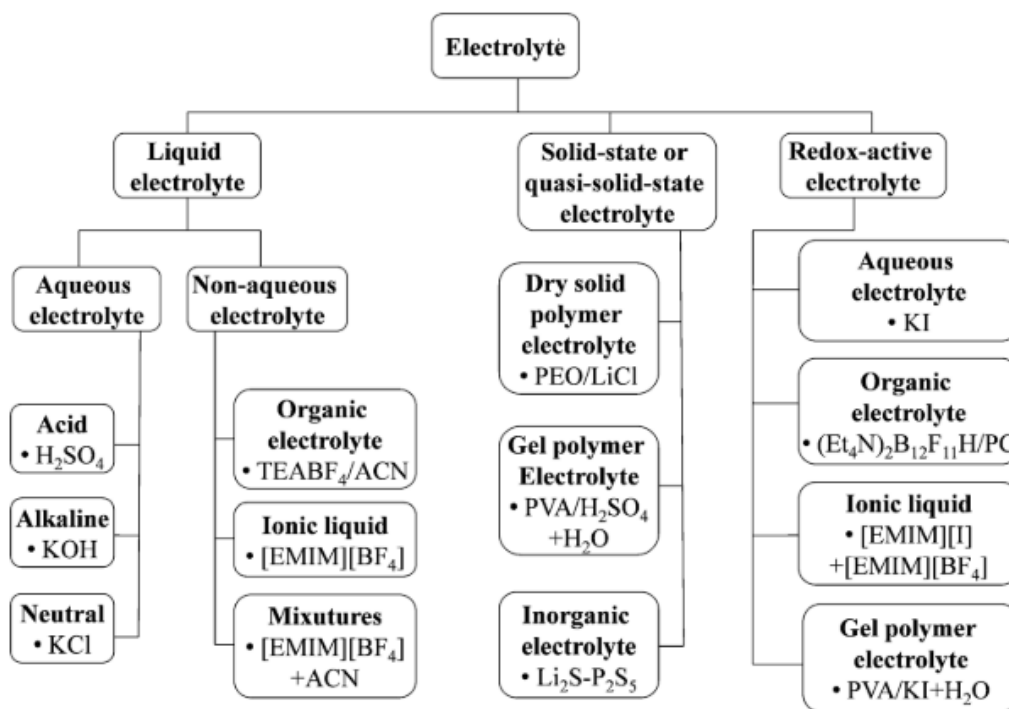


Fig. 1.14. Clasificación de electrolitos para supercondensadores [63].

Debido a las inmensas variantes que existen en las propiedades de los electrolitos, se han llevado a cabo diferentes enfoques para desarrollar electrolitos nuevos y de alto rendimiento para hacer una ventana de potencial operativo más amplia, una conductividad iónica más alta y rangos de temperatura de trabajo más amplios. La finalidad es aprovechar los efectos positivos de determinados electrolitos en el rendimiento de los supercondensadores, como la capacitancia, la energía, la densidad de potencia y la estabilidad térmica.

1.6.1 Electrolitos acuosos

Los electrolitos acuosos resultan poco viables para aplicaciones en supercondensadores comerciales debido a la baja densidad de energía que presentan. Sin embargo, los electrolitos acuosos se han utilizado ampliamente en la investigación porque son económicos y se pueden manipular fácilmente, simplificando así el proceso de fabricación y montaje. Además, los electrolitos acuosos poseen relativamente una conductividad iónica al menos un orden de magnitud mayor que los electrolitos líquidos iónicos y orgánicos [80].

Los electrolitos acuosos que se emplean actualmente se pueden clasificar en tres tipos: solución ácida (como solución de H_2SO_4), solución alcalina (como solución de KOH) y solución neutra (como solución de Li_2SO_4 , Na_2SO_4 o KCl) [81-83]. El principal problema que presentan los electrolitos acuosos es que tienen una ventana de voltaje estrecha de 1.2 V (debido a la descomposición termodinámica del agua) [84], mucho más pequeña que la de los electrolitos orgánicos. Debido a la estrecha ventana de voltaje, las densidades de energía y potencia en los electrolitos acuosos tienen solo una posibilidad limitada de mejora, lo que da como resultado las densidades de energía típicamente más bajas de los supercondensadores con electrolitos acuosos.

En las soluciones ácidas, el electrolito más utilizado es el H_2SO_4 debido a su mayor conductividad iónica de 0.8 S cm^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, beneficioso para aumentar la densidad

de potencia de los supercondensadores [85]. La capacitancia máxima de los supercondensadores con electrolito de ácido fuerte y electrodos de carbón activado se ha informado en el rango de 100 a 300 F g⁻¹ [63,86]. En los pseudocondensadores con H₂SO₄ como electrolito, se ha reportado que la capacitancia específica puede aumentar debido a las reacciones redox rápidas entre algunas funcionalidades en la superficie de los electrodos de carbono (oxígeno, nitrógeno y nitruros y óxidos metálicos) [87,88].

Por otro lado, los electrolitos alcalinos también se utilizan con frecuencia. Entre varias soluciones alcalinas, el KOH es el electrolito más utilizado debido a su alta conductividad iónica (0,6 S cm⁻¹ de NaOH 6 M a 25 °C). También se han investigado otros electrolitos básicos como NaOH y LiOH. La capacitancia máxima del carbón activado y los supercondensadores de base alcalina es similar a la de los de base ácida [63].

Además de ácidos y alcalinos, los electrolitos neutros también se han investigado intensamente en las últimas décadas. Esto se debe a su ventana de potencial de trabajo es más amplia (1.5 – 1.6 V) y presentan menos corrosión [89]. El uso de electrolito acuoso neutro no solo resuelve la corrosión, sino que también aumenta el voltaje de operación de la celda y es rentable. Las capacitancias específicas reportadas para los supercondensadores basados en electrodos de carbón activado y electrolito de Li₂SO₄ 1 M rondan los 180 F g⁻¹ [90].

1.6.2 Electrolitos orgánicos

Los electrolitos orgánicos dominan actualmente el mercado comercial debido a su alto ESW de aproximadamente 3.5 V en comparación con los electrolitos acuosos [91]. Esto da como resultado una gran ventaja con respecto a una mayor densidad de energía cuando se usa un electrolito orgánico en lugar de un electrolito acuoso. Entre los electrolitos orgánicos, el carbonato de propileno (PC, por sus siglas en inglés) es el disolvente más utilizado, porque los electrolitos basados en PC son respetuosos con el medio ambiente y proporcionan una amplia ventana de voltaje, así como una buena conductividad [63]. Sin embargo, hay algunos problemas que

deben tenerse en cuenta al usar electrolitos orgánicos. Por lo general, se asocian con un alto costo, una capacitancia menos específica, una conductividad iónica más baja, una alta inflamabilidad y volatilidad y toxicidad en comparación con los electrolitos acuosos [60,63]. Además, los electrolitos orgánicos poseen un tamaño de iones solvatados más grande y una constante dieléctrica baja, lo que conduce a una menor capacitancia en los supercondensadores en comparación con los electrolitos acuosos.

La ESW de los electrolitos orgánicos es bastante importante ya que determina las densidades de energía y potencia. La ESW del electrolito orgánico depende de varios factores. Estos incluyen el tipo de sales conductoras (cationes y aniones), disolventes e impurezas, especialmente trazas de agua [92]. No obstante, su propiedad intrínseca de volatilidad sigue siendo un inconveniente en comparación con los electrolitos de líquidos iónicos. Además, en algunos casos cuando los supercondensadores basados en electrolitos orgánicos se cargan más allá de los rangos normales de ESW, pueden ocurrir reacciones redox no deseadas en los materiales del electrodo o electrolitos, causando autodescarga y desprendimiento de gas debido a la degradación del electrolito [93].

1.6.3 Electrolitos iónicos

Los líquidos iónicos (IL, por sus siglas en inglés) se definen como aquellas sales compuestas por iones (cationes y aniones) con puntos de fusión por debajo de 100 °C, son candidatos atractivos para los electrolitos debido a propiedades deseables [94], como su alta estabilidad térmica y química, amplia ventana de estabilidad electroquímica entre 2 y 6 V, baja inflamabilidad, no toxicidad, la amplia variedad de combinaciones de cationes y aniones, etc. [95,96].

Los IL por lo general comprenden cationes orgánicos asimétricos y aniones inorgánicos u orgánicos y tienen interacciones débiles entre los iones, lo que lleva a un punto de fusión bajo [71]. Los líquidos iónicos están compuestos enteramente de iones, no contienen solventes y son líquidos a temperatura ambiente, lo que los convierte en atractivos “electrolitos verdes” [97]. Sin embargo, suelen ser líquidos

muy viscosos y de baja conductividad iónica a temperatura ambiente, lo que influye seriamente en su rendimiento electroquímico.

Aun así, el diseño de un líquido iónico con mayor conductividad para aplicaciones prácticas sigue siendo una perspectiva desafiante [98]. Aunque los líquidos iónicos no han cumplido hasta ahora los requisitos para aplicaciones prácticas, su desarrollo futuro será de gran importancia para lograr sistemas de almacenamiento de energía de alto rendimiento, seguridad y "verdes".

1.6.3 Electrolitos sólidos

Un electrolito sólido actúa como la matriz de estado sólido que ha impregnado completamente el separador y los electrodos porosos y, por lo tanto, ofrece el potencial de crear un compuesto estructural con la funcionalidad adicional de supercondensador. El uso de electrolitos de estado sólido en el almacenamiento de energía electroquímica tiene ventajas sobre su contraparte líquida. Entre ellos se incluyen la estabilidad mecánica, la simplificación del envasado y el proceso de fabricación, y la ausencia de fugas de líquido, lo que garantiza la seguridad [63].

Hasta la fecha, la mayoría de los electrolitos de estado sólido desarrollados para el almacenamiento de energía electroquímica son electrolitos de polímero. Los electrolitos poliméricos se definen como conductores iónicos sólidos formados por la disolución de sales en polímeros adecuados de alto peso molecular.

La investigación en este tipo de electrolitos esta fundamentada en que los supercondensadores generalmente utilizan electrodos de carbón activado en combinación con electrolitos líquidos tales como líquidos acuosos, orgánicos o iónicos. Por lo tanto, es inevitable el uso de separadores para evitar contactos eléctricos entre electrodos y materiales de encapsulación pesados para evitar fugas de líquido. Como resultado, estos dispositivos se vuelven inadecuados para integrarse en textiles, microelectrónica o sistemas de almacenamiento de energía livianos [99]. En esta etapa, los dispositivos de energía electroquímica basados en electrolitos sólidos han atraído la atención en los últimos años debido a la creciente

demanda de energía de entrega rápida para dispositivos electrónicos portátiles, dispositivos electrónicos portátiles, microelectrónica, dispositivos electrónicos imprimibles y dispositivos electrónicos generalmente flexibles.

1.7 Enfoque de la investigación

El estudio de las propiedades electroquímicas de los materiales de carbono continúa siendo inmenso, a pesar de que se han publicado una gran cantidad de artículos relacionados con el tema en los últimos años. El tema da para mucho, parece inagotable, debido a la amplia gama de variables que pueden ser modificadas para obtener resultados distintos, buscando siempre la mejor combinación de éstas.

Si bien se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar nuevos materiales a base de carbono para su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía de alto rendimiento (baterías de iones de litio y condensadores) mediante el uso de diferentes electrolitos líquidos, estos dispositivos de almacenamiento de energía sufren una entrega o absorción de energía lenta (en el caso de las baterías) y bajo almacenamiento de energía (en el caso de condensadores). En este sentido, se requiere un dispositivo con mayor energía y densidad de potencia en una serie de aplicaciones que incluyen dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y diferentes industrias de almacenamiento de energía. No obstante, a pesar de la menor densidad de energía, los supercondensadores ofrecen un conjunto prometedor de características, como densidades de potencia más altas, tasas de carga y descarga más altas, mejor estabilidad del ciclo y un funcionamiento más seguro que las baterías. Sin embargo, el principal desafío en la tecnología de supercondensadores es cómo mejorar la densidad de energía sin deteriorar su densidad de potencia y seguridad.

El principal objetivo de esta tesis es desarrollar una técnica adecuada de medición de propiedades electroquímicas en materiales de carbono. Para esto, hay que considerar la cristalinidad grafitica, humectabilidad, morfología, dopado, entre otras características que pueda tener el material para realizar un correcto ensamblado del material en forma de electrodo.

Por tanto, los objetivos específicos se desglosan a continuación:

- Sintetizar nanocebollas de carbono dopadas con nitrógeno y analizar sus propiedades electroquímicas.
- Sintetizar nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y decorados con nanocebollas en un solo paso para analizar sus propiedades electroquímicas dependiendo de la concentración del material activo y/o el electrolito utilizado.
- Sintetizar esferas de carbono a partir de diferentes materias primas para su análisis electroquímico.
- Aprender sobre los supercondensadores en profundidad: parámetros importantes, tecnologías, modos de operación, entre otros.
- Estudiar el efecto de la concentración de aglutinante.
- Considerar los efectos significativos de la estructura de poros en el desempeño de capacitancia de los electrodos de supercondensadores.
- Estudiar el área de superficie, la distribución del tamaño de los poros, la morfología y la estructura de cada muestra mediante el método Brunauer-Emmett-Teller, SEM y TEM.
- Mejorar la estabilidad del ciclo del material del electrodo.
- Estudiar el efecto de la masa activa utilizada en el electrodo a fabricar.

Para cumplir con el objetivo principal y específicos, la presente tesis doctoral proporciona antecedentes relacionados con materiales de carbono y sus aplicaciones en el almacenamiento de energía basado en supercondensadores. Intenta colocar el dispositivo supercondensador en el contexto de las tecnologías disponibles y futuras para la gestión de sistemas de energía alternativa. Además, se estudian limitaciones que pueden ir por la fabricación de los electrodos, las posibles restricciones en sistemas porosos nanoestructurados de carbono y retos clave en el desarrollo de supercondensadores.

Para poder investigar la influencia de la estructura de carbono en los supercondensadores, se diseñaron dos enfoques experimentales principales correspondientes.

1. Con el fin de investigar el rendimiento capacitivo de los materiales a base de carbono, el primer experimento se centra en la síntesis de nano-cebollas de carbono dopadas con nitrógeno para su evaluación como materiales para electrodo.
2. En el segundo enfoque, se diseñaron experimentos para la síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y decorados con esferas de carbono de núcleo metálico. Este material se utiliza para observar las diferencias que existen al utilizar un electrolito básico y ácido dependiendo de las características que presenta el material sintetizado.

Para la caracterización de materiales se utilizaron diferentes técnicas como análisis de área superficial BET (por los desarrolladores de la teoría, Brunauer, Emmett y Teller), XPS (Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X), XRD (Difracción de Rayos X), SEM (Microscopía Electrónica de Barrido), TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión), Raman, FTIR (Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier), medición de conductividad de 4 puntas y análisis elemental. Además, para el análisis electroquímico, se utilizaron técnicas de CV para evaluar el rendimiento de materiales y supercondensadores.

Referencias

- [1] Pierson, H. O. (1993). Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Processing, Properties and Applications (Materials Science and Process Technology). William Andrew Inc 399.
- [2] Khan, Z. U., Kausar, A., & Ullah, H. (2016). A Review on Composite Papers of Graphene Oxide, Carbon Nanotube, Polymer/GO, and Polymer/CNT: Processing Strategies, Properties, and Relevance. Polymer - Plastics Technology and Engineering, 55(6), 559–581.
- [3] Fitzer, E., Köchling, K. H., Boehm, H. P., & Marsh, H. (1995). Recommended terminology for the description of carbon as a solid. Pure and Applied Chemistry, 67(3), 473–506.

- [4] Bokros, J. C. (1969). Deposition, Structure, and Properties of Pyrolytic Carbon. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 5 (Walker, P.L., ed.). Dekker, New York, 1-118.
- [5] Jenkins, G.M. & Kawamura, K. (1976). *Polymeric Carbons - Carbon Fibre, Glass and Char*. Cambridge University Press, Cambridge. London, New York, Melbourne.
- [6] Fitzer, E., *Carbon Fibers and Their Composites*, Berlin: Springer, 1985.
- [7] Gautam, R. K., & Verma, A. (2018). Electrocatalyst materials for oxygen reduction reaction in microbial fuel cell. In *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Microbial Electrochemical Technology: Sustainable Platform for Fuels, Chemicals and Remediation*. Elsevier B.V.
- [8] Gautam, R. K., & Kar, K. K. (2016). Synergistic Effects of Carbon Fillers of Phenolic Resin Based Composite Bipolar Plates on the Performance of PEM Fuel Cell. *Fuel Cells*, 16(2), 179–192.
- [9] Schwartz, W. A., Higgins, F. B., Lee, J. A., Newirth, R., & Pervier, J. W. (1974). *Engineering and Cost Study of Air Pollution Control for the Petrochemical Industry Volume 1: Carbon Black Manufacture by the Furnace Process*.
- [10] R. W. Serth & T. W. Hughes. (1977), *Source Assessment: Carbon Black Manufacture*, EPA-600/2-77-107k, U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.
- [11] Chen, Y., Gerald, J. F., Chadderton, L. T., & Chaffron, L. (1999). Nanoporous carbon produced by ball milling. *Applied Physics Letters*, 74(19), 2782–2784.
- [12] Huang, J. Y., Yasuda, H., & Mori, H. (1999). Highly curved carbon nanostructures produced by ball-milling. *Chemical Physics Letters*, 303(1–2), 130–134.
- [13] Pauling, L. (1964), *College Chemistry*, W.H. Freeman and Co., San Francisco.

- [14] Taylor, R., Hare, J.P., Abdul-Sada, A.K. & Kroto, H.W. (1990). Isolation, Separation and Characterisation of the Fullerenes C₆₀ and C₇₀: The Third Form of Carbon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1423.
- [15] Ettl, R., Chao, I., Diederich F. & Whetten, R.L. (1991). Isolation of C₇₆, a chiral (D₂) allotrope of carbon. *Nature*, 353, 333.
- [16] Diederich, F., Ettl, R., Rubin, Y., Whetten, R.L., Beck, R., Alvarez, M., Anz, S., Sensharma, D., Wudl, F., Khemani, K.C. & Koch, A. (1991). The Higher Fullerenes: Isolation and Characterization of C₇₆, C₈₄, C₉₀, C₉₄, and C₇₀₀, an Oxide of D_{5h}-C₇₀. *Science*, 252, 548.
- [17] Kikuchi, K., Nakahara, N., Wakabayashi, T., Honda, M., Matsumiya, H., Moriwaki, T., Suzuki, S., Shiromaru, H., Saito, K., Yamayuchi, K., Ikemoto, I., & Achiba, Y. (1992). Higher fullerenes; separation and molecular structures. *Chem. Phys. Lett.*, 188, 177.
- [18] Hare, J.P., Kroto, H.W. & Taylor, R. (1991). Preparation and UV/visible spectra of fullerenes C₆₀ and C₇₀. *Chem. Phys. Lett.*, 177, 394.
- [19] Parker, D. H., Chatterjee, K., Wurz, P., Lykke, K. R., Pellin, M. J., Stock, L. M., & Hemminger, J. C. (1992). Fullerenes and giant fullerenes: Synthesis, separation, and mass spectrometric characterization. *Carbon*, 30(8), 1167–1182.
- [20] Scrivens, W.A. & Tour, J. M. (1992). Synthesis of Gram Quantities of C₆₀ by Plasma Discharge in a Modified Round-Bottomed Flask. Key Parameters for Yield Optimization and Purification. *J. Org. Chem.*, 57, 6932.
- [21] Howard, J.B., McKinnon, J.T., Makarovskiy, Y., Lafleur, Y. & Johnson, M.E. (1991), Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames. *Nature*, 352, 139.
- [22] Howard, J.B., McKinnon, J.T., Johnson, M.E., Makarovskiy, Y. & Lafleur, Y. (1992). Production of C₆₀ and C₇₀ in Benzene-Oxygen flames. *J. Phys. Chem.*, 96, 6657.

- [23] Weitz, A., Shabtai, E., Rabinovitz, M., Bratcher, M. S., McComas, C. C., Best, M. D., & Scott, L. T. (1998). Dianions and tetraanions of bowl-shaped fullerene fragments dibenzo[a,g]corannulene and dibenzo[a,g]cyclopenta[kl]corannulene. *Chemistry - A European Journal*, 4(2), 234–239.
- [24] Scott, L. T., Boorum, M. H., McMahon, B. J., Hagen, S., Mack, J., Blank, J., Wegner, H., & De Meijere, A. (2002). A rational chemical synthesis of C₆₀. *Science*, 295(5559), 1500–1503.
- [25] Mamalis, A. G., Vogtländer, L. O. G., & Markopoulos, A. (2004). Nanotechnology and nanostructured materials: Trends in carbon nanotubes. *Precision Engineering*, 28(1), 16–30.
- [26] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (6348), 56.
- [27] Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., & Prato, M. (2006). Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, 106(3), 1105–1136.
- [28] He, H., Pham-Huy, L. A., Dramou, P., Xiao, D., Zuo, P., & Pham-Huy, C. (2013). Carbon nanotubes: Applications in pharmacy and medicine. *BioMed Research International*, 2013.
- [29] Polizu, S., Savadogo, O., Poulin, P., & Yahia, L. (2006). Applications of carbon nanotubes-based biomaterials in biomedical nanotechnology. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(7), 1883–1904.
- [30] Sun, K., Stroschio, M. A., & Dutta, M. (2009). Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 105(7).
- [31] Lee, J. A., Shin, M. K., Kim, S. H., Cho, H. U., Spinks, G. M., Wallace, G. G., Kozlov, M. E., Baughman, R. H., Kim, S. J., Lima, D., & Lepro, X. (2013). Ultrafast charge and discharge bistructured yarn supercapacitors for textiles and microdevices. *May*.

- [32] Zhang, Y., Xia, T., Li, X., Dong, H., Wu, X., Zhang, A., Feng, H., Zhang, L., & Wang, L. (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(11), 4889–4899.
- [33] Kan, X., Chen, X., Chen, W., Mi, J., Zhang, J. Y., Liu, F., Zheng, A., Huang, K., Shen, L., Au, C., & Jiang, L. (2019). Nitrogen-Decorated, Ordered Mesoporous Carbon Spheres as High-Efficient Catalysts for Selective Capture and Oxidation of H₂S [Research-article]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(8), 7609–7618.
- [34] Pang, J., Zhang, W., Zhang, H., Zhang, J., Zhang, H., Cao, G., Han, M., & Yang, Y. (2018). Sustainable nitrogen-containing hierarchical porous carbon spheres derived from sodium lignosulfonate for high-performance supercapacitors. *Carbon*, 132, 280–293.
- [35] Liu, J., Wickramaratne, N. P., Qiao, S. Z., & Jaroniec, M. (2015). Molecular-based design and emerging applications of nanoporous carbon spheres. *Nature Materials*, 14(8), 763–774.
- [36] Kukułka, W., Wenelska, K., Baca, M., Chen, X., & Mijowska, E. (2018). From hollow to solid carbon spheres: Time-dependent facile synthesis. *Nanomaterials*, 8(10).
- [37] Liu, P., Cai, W., Wei, J., Cai, Z., Zhu, M., Han, B., Yang, Z., Chen, J., & Jaroniec, M. (2019). Ultrafast preparation of saccharide-derived carbon microspheres with excellent dispersibility: Via ammonium persulfate-assisted hydrothermal carbonization. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(32), 18840–18845.
- [38] Karthikeyan, G. G., Boopathi, G., & Pandurangan, A. (2018). Facile synthesis of mesoporous carbon spheres using 3d cubic fe-kit-6 by cvd technique for the application of active electrode materials in supercapacitors [Research-article]. *ACS Omega*, 3(12), 16658–16671.

- [39] Liu, X., Song, P., Hou, J., Wang, B., Xu, F., & Zhang, X. (2018). Revealing the Dynamic Formation Process and Mechanism of Hollow Carbon Spheres: From Bowl to Sphere. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(2), 2797–2805.
- [40] Kang, J., Li, O. L., & Saito, N. (2013). Synthesis of structure-controlled carbon nano spheres by solution plasma process. *Carbon*, 60, 292–298.
- [41] Zhao, X., Li, W., Kong, F., Chen, H., Wang, Z., Liu, S., & Jin, C. (2018). Carbon spheres derived from biomass residue via ultrasonic spray pyrolysis for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 219, 461–467.
- [42] Li, Y., Wang, S., Wang, B., Wang, Y., & Wei, J. (2020). Sustainable biomass glucose-derived porous carbon spheres with high nitrogen doping: As a promising adsorbent for CO₂/CH₄/N₂ adsorptive separation. *Nanomaterials*, 10(1).
- [43] Bi, Z., Kong, Q., Cao, Y., Sun, G., Su, F., Wei, X., Li, X., Ahmad, A., Xie, L., & Chen, C. M. (2019). Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: A review. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(27), 16028–16045.
- [44] Li, Y., Qi, J., Li, J., Shen, J., Liu, Y., Sun, X., Shen, J., Han, W., & Wang, L. (2017). Nitrogen-Doped Hollow Mesoporous Carbon Spheres for Efficient Water Desalination by Capacitive Deionization. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(8), 6635–6644.
- [45] Zhang, X., Zhao, R., Wu, Q., Li, W., Shen, C., Ni, L., Yan, H., Diao, G., & Chen, M. (2017). Petal-like MoS₂ Nanosheets Space-Confined in Hollow Mesoporous Carbon Spheres for Enhanced Lithium Storage Performance. *ACS Nano*, 11(8), 8429–8436.
- [46] Zhou, T., Zhou, Y., Ma, R., Zhou, Z., Liu, G., Liu, Q., Zhu, Y., & Wang, J. (2017). Nitrogen-doped hollow mesoporous carbon spheres as a highly active and stable metal-free electrocatalyst for oxygen reduction. *Carbon*, 114, 177–186.

- [47] Heimann, R. B., Evsyukov, S. E., Kavan, L. (199). Carbyne and carbynoid structures. Dordrecht, Boston: Kluwer Academic.
- [48] Kavan, L. (1998). Electrochemical preparation of hydrogen free carbyne-like materials. *Carbon*, 36(5–6), 801–808.
- [49] Heath, J. R., Zhang, Q., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Kroto, H. W., & Smalley, R. E. (1987). The Formation of Long Carbon Chain Molecules during Laser Vaporization of Graphite. *Journal of the American Chemical Society*, 109(2), 359–363.
- [50] Lagow, R. J., Kampa, J. J., Wei, H. C., Battle, S. L., Genge, J. W., Laude, D. A., Harper, C. J., Bau, R., Stevens, R. C., Haw, J. F., & Munson, E. (1995). Synthesis of linear acetylenic carbon: The “sp” carbon allotrope. *Science*, 267(5196), 362–367.
- [51] El Goresy, A., & Donnay, G. (1968). A new allotropic form of carbon from the Ries Crater. *Science*, 161(3839), 363–364.
- [52] Kasatochkin, V. I., Korshak, V. V., Kudryavtsev, Y. P., Sladkov, A. M., & Sterenberg, I. E. (1973). On crystalline structure of carbyne. *Carbon*, 11(1), 70–72.
- [53] Nakamizo, M., Kammereck, R., & Walker, P. L. (1974). Laser raman studies on carbons. *Carbon*, 12(3), 259–267.
- [54] Whittaker, A. G. (1978). Carbon – new view of its high-temperature behavior. *Science*; 200 (4343): 763–4.
- [55] Blank, V. D., Kulnitskiy, B. A., Tatyagin Y. V., Zhigalina, O. M. (1999). A new phase of carbon. *Carbon*; 37 (4): 549–54.
- [56] Fitzgerald, A. G. (1999). Structural models of carbyne – electron diffraction and microscopy. In: Heimann RB, Evsyukov SE, Kavan L, editors. *Carbyne and carbynoid structures*. Dordrecht, Boston: Kluwer Academic; p. 295–308

- [57] Rietmeijer, F. J. M. (1993). Are crystalline C-(H-O-N) carbons the elusive meteoritic carbynes? *Meteoritics*, 28(2), 242–245.
- [58] Reckeweg, O., & Simon, A. (2002). X-ray and Raman investigations on cyanides of mono- and divalent metals and synthesis, crystal structure and Raman spectrum of $Ti_5(CO_3)_2(CN)$. *Zeitschrift Fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, 57(8), 895–900.
- [59] Grumbach, M. P., & Martin, R. M. (1996). Phase diagram of carbon at high pressures and temperatures. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 54(22), 15730–15741.
- [60] Weser, A., Jansch-Kaiser, G., & Sharp, D. H. (2014). Carbon and graphite. *Corrosion Handbook*, 195.
- [61] Roco, M. C. (2011). The long view of nanotechnology development: The National Nanotechnology Initiative at 10 years. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(2), 427–445.
- [62] Taniguchi N. (1974). On the basic concept of nanotechnology. *Proc. ICPB Tokyo*.
- [63] Wu, A. R., & Yu, L. (2017). There's plenty of room at the bottom of a cell. *Chemical Engineering Progress*, 113(10).
- [64] Drexler, K. E. (2006). *Engines of creation 2.0." The Coming Era of Nanotechnology*. Anchor Books- Doubleday, 1986, 576.
- [65] Drexler KE. (1992). *Nanosystems: molecular machinery, manufacturing and computation*. New York: Wiley. (ISBN: 0-471-57518-6).
- [66] Matthes, F. C., Hermann, H., & Zimmer, W. (2011). The Vision Scenario for the European Union 2011 Update for the EU-27. 49(0), 65.

- [67] Simon, P., Gogotsi, Y., & Simon, P. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7, 845–854.
- [68] Zhang, L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520–2531.
- [69] Kandalkar, S. G., Dhawale, D. S., Kim, C. K., & Lokhande, C. D. (2010). Chemical synthesis of cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application. *Synthetic Metals*, 160(11–12), 1299–1302.
- [70] Lu, M., Beguin, F., Frackowak, E. (2013). *Supercapacitors Materials, Systems, and Applications*. John Wiley & Sons, Weinheim, Germany.
- [71] Miller, J., Garche, J., Dyer, C., Pat, M., Ogumu, Z., Rand, D., Scrosati, B. (2009). *Encycl. Electrochem. Power Sources*, Elsevier B.V, Amsterdam.
- [72] Ghosh, A., & Lee, Y. H. (2012). Carbon-based electrochemical capacitors. *ChemSusChem*, 5(3), 480–499.
- [73] Helmholtz, H. (1879). Der phpsik und chemie. *Annalen Der Physik Und Chemie*, 7, 22.
- [74] Conway, B. E. (1999). *Electrochemical Super capacitor and Technological Applications*. New York, Kluwer Academic/Plenum Publisher.
- [75] Stern, O. (1924). Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift Fur Elektrochemie*, 30, 508–516.
- [76] Zhang, L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520–2531.
- [77] Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484–7539.

- [78] Zheng, J. P., Huang, J., & Jow, T. R. (1997). The Limitations of Energy Density for Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(6), 2026–2031.
- [79] Zhao, X., Sánchez, B. M., Dobson, P. J., & Grant, P. S. (2011). The role of nanomaterials in redox-based supercapacitors for next generation energy storage devices. *Nanoscale*, 3(3), 839–855.
- [80] Zhou, L., Li, C., Liu, X., Zhu, Y., Wu, Y., & van Ree, T. (2018). Metal oxides in supercapacitors. In *Metal Oxides in Energy Technologies*. Elsevier Inc.
- [81] Augustyn, V., Simon, P., & Dunn, B. (2014). Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy and Environmental Science*, 7(5), 1597–1614.
- [82] Conway B. E., Birss V., Wojtowicz J. (1997). The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *J. Power Sources*, 66 (1-2), 1-14.
- [83] Wang, X., Kajiyama, S., Iinuma, H., Hosono, E., Oro, S., Moriguchi, I., Okubo, M., & Yamada, A. (2015). Pseudocapacitance of MXene nanosheets for high-power sodium-ion hybrid capacitors. *Nature Communications*, 6, 1–6.
- [84] Yang, J. J., Choi, C. H., Seo, H. B., Kim, H. J., & Park, S. G. (2012). Voltage characteristics and capacitance balancing for Li₄Ti₅O₁₂/activated carbon hybrid capacitors. *Electrochimica Acta*, 86, 277–281.
- [85] Jiang, J., Tan, G., Peng, S., Qian, D., Liu, J., Luo, D., & Liu, Y. (2013). Electrochemical performance of carbon-coated Li₃V₂(PO₄)₃ as a cathode material for asymmetric hybrid capacitors. *Electrochimica Acta*, 107, 59–65.
- [86] Lu, K., Song, B., Gao, X., Dai, H., Zhang, J., & Ma, H. (2016). High-energy cobalt hexacyanoferrate and carbon micro-spheres aqueous sodium-ion capacitors. *Journal of Power Sources*, 303, 347–353.

- [87] Wang, X., Li, M., Chang, Z., Yang, Y., Wu, Y., & Liu, X. (2015). Co₃O₄@MWCNT nanocable as cathode with superior electrochemical performance for supercapacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(4), 2280–2285.
- [88] Wang, F., Xiao, S., Hou, Y., Hu, C., Liu, L., & Wu, Y. (2013). Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors. *RSC Advances*, 3(32), 13059–13084.
- [89] Wang, F., Wang, X., Chang, Z., Wu, X., Liu, X., Fu, L., Zhu, Y., Wu, Y., & Huang, W. (2015). A Quasi-Solid-State Sodium-Ion Capacitor with High Energy Density. *Advanced Materials*, 27(43), 6962–6968.
- [90] Aravindan, V., Gnanaraj, J., Lee, Y. S., & Madhavi, S. (2014). Insertion-type electrodes for nonaqueous Li-ion capacitors. *Chemical Reviews*, 114(23), 11619–11635.
- [91] Rand, D. A. J., & Moseley, P. T. (2015). Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing. In *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*.
- [92] Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484–7539.
- [93] Shaplov, A. S., Marcilla, R., & Mecerreyes, D. (2015). Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly(ionic liquid)s. *Electrochimica Acta*, 175, 18–34.
- [94] Cho, M. Y., Kim, M. H., Kim, H. K., Kim, K. B., Yoon, J. R., & Roh, K. C. (2014). Electrochemical performance of hybrid supercapacitor fabricated using multi-structured activated carbon. *Electrochemistry Communications*, 47, 5–8.
- [95] Wang, X., Li, M., Chang, Z., Wang, Y., Chen, B., Zhang, L., & Wu, Y. (2015). Orientated Co₃O₄ Nanocrystals on MWCNTs as Superior Battery-Type Positive Electrode Material for a Hybrid Capacitor. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(10), A1966–A1971.

- [96] Zhu, L., Wu, W., Zhu, Y., Tang, W., & Wu, Y. (2015). Composite of CoOOH nanoplates with multiwalled carbon nanotubes as superior cathode material for supercapacitors. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(13), 7069–7075.
- [97] Zhou, L., Yang, Z., Li, C., Chen, B., Wang, Y., Fu, L., Zhu, Y., Liu, X., & Wu, Y. (2016). Prussian blue as positive electrode material for aqueous sodium-ion capacitor with excellent performance. *RSC Advances*, 6(111), 109340–109345.
- [98] Wang, G., Fu, L., Zhao, N., Yang, L., Wu, Y., & Wu, H. (2007). An Aqueous Rechargeable Lithium Battery with Good Cycling Performance. *Angewandte Chemie*, 119(1–2), 299–301.
- [99] Toupin, M., Brousse, T., & Bélanger, D. (2004). Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor. *Chemistry of Materials*, 16(16), 3184–3190.
- [100] Chen, Q., Hu, Y., Hu, C., Cheng, H., Zhang, Z., Shao, H., & Qu, L. (2014). Graphene quantum dots-three-dimensional graphene composites for high-performance supercapacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(36), 19307–19313.
- [101] Hulicova, D., Kodama, M., & Hatori, H. (2006). Electrochemical performance of nitrogen-enriched carbons in aqueous and non-aqueous supercapacitors. *Chemistry of Materials*, 18(9), 2318–2326.
- [102] Oda, H., Yamashita, A., Minoura, S., Okamoto, M., & Morimoto, T. (2006). Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor. *Journal of Power Sources*, 158(2 SPEC. ISS.), 1510–1516.
- [103] Demarconnay, L., Raymundo-Piñero, E., & Béguin, F. (2010). A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 v by using a neutral aqueous solution. *Electrochemistry Communications*, 12(10), 1275–1278.

- [104] Fic, K., Lota, G., Meller, M., & Frackowiak, E. (2012). Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors. *Energy and Environmental Science*, 5(2), 5842–5850.
- [105] Marom, R., Amalraj, S. F., Leifer, N., Jacob, D., & Aurbach, D. (2011). A review of advanced and practical lithium battery materials. *Journal of Materials Chemistry*, 21(27), 9938–9954.
- [106] Ue, M., Ida, K., & Mori, S. (1994). Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(11), 2989–2996.
- [107] Ishimoto, S., Asakawa, Y., Shinya, M., & Naoi, K. (2009). Degradation Responses of Activated-Carbon-Based EDLCs for Higher Voltage Operation and Their Factors. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(7), A563.
- [108] Balducci, A., Bardi, U., Caporali, S., Mastragostino, M., & Soavi, F. (2004). Ionic liquids for hybrid supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 6(6), 566–570.
- [109] Snook, G. A., Kao, P., & Best, A. S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(1), 1–12.
- [110] Ohno, H., Fukumoto, K. (2008). Progress in ionic liquids for electrochemical reaction matrices, *Electrochemistry* 76, 16–23.
- [111] Chen, Y., & Ma, Y. (2010). High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon*, 49(2), 573–580.
- [112] Meng, F., Fang, Z., Li, Z., Xu, W., Wang, M., Liu, Y., Zhang, J., Wang, W., Zhao, D., & Guo, X. (2013). Porous Co₃O₄ materials prepared by solid-state thermolysis of a novel Co-MOF crystal and their superior energy storage performances for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(24), 7235–7241.

[113] Khosrozadeh, A., Xing, M., & Wang, Q. (2015). A high-capacitance solid-state supercapacitor based on free-standing film of polyaniline and carbon particles. *Applied Energy*, 153, 87–93.

Capítulo II. Técnicas de caracterización estructural y evaluación de supercondensadores

Recientemente se ha incrementado el interés en los materiales de carbono como materiales de electrodos para supercondensadores. Esto se debe a su elevada área superficial, la posibilidad de adaptar su estructura para una aplicación particular, buena polarización, alta estabilidad química, bajo precio de fabricación, buena conductividad eléctrica, estabilidad térmica y mecánica, amigable con el medio ambiente [1,2]. Es por eso que, como se mencionó en los objetivos de esta tesis, se buscó la síntesis de diferentes materiales de carbono para el estudio de sus propiedades electroquímicas y así poder hacer un estudio amplio alrededor del tema de supercondensadores.

En la primera parte de este capítulo se describen criterios en el diseño de electrodos basados en materiales de carbono. En la siguiente parte, se presentan los tecnicismos experimentales, incluidos los materiales y productos químicos utilizados en el proyecto de investigación, los materiales típicos, las técnicas de caracterización de materiales básicos, los detalles del montaje de la celda utilizada para las pruebas electroquímicas y las especificaciones de estas pruebas.

2.1.1 Importancia de la porosidad en materiales para electrodos de supercondensadores

El carbono es uno de los materiales más abundantes disponible y estructuralmente diverso, y la mayoría de los condensadores electroquímicos de doble capa (EDLC, por sus siglas en inglés) actuales emplean materiales de carbono porosos como material de electrodo activo. Los materiales orgánicos disponibles en abundancia, incluidos los desechos de alimentos, son un recurso natural particularmente atractivo para la producción de materiales de carbono [3,4]. Actualmente, los carbones activados, como los derivados de la cáscara de coco o el carbón vegetal, son los carbones porosos más utilizados comercialmente.

En general, los materiales a base de carbono para supercondensadores pueden clasificarse como: carbones activados [5,6], nanotubos de carbono [7-9], aerogeles de carbono [10,11], nanofibras de carbono [12,13], carbones dopados con heteroátomos [14-16] y el carbono dopado con nitruro metálico [17,18], entre otros. De acuerdo con la nomenclatura de la IUPAC, los materiales porosos carbonosos se pueden agrupar en tres clases según el tamaño de sus poros [2]:

- materiales microporosos, tienen un diámetro de poro < 2 nm
- materiales mesoporosos tienen un diámetro de poro entre 2 y 50 nm
- materiales macroporosos, diámetro de poro mayor a 50 nm

Seleccionar adecuadamente un material de carbono para una aplicación específica depende en gran medida de sus propiedades, como el tamaño de los poros, la conectividad de los poros, el área de superficie específica y la morfología del material. Estas propiedades de los materiales de carbono poroso se pueden ajustar mediante los métodos de síntesis, el tipo de precursores y la presencia de heteroátomos incorporados en la estructura de carbono poroso [2]. Por lo tanto, seleccionar los precursores adecuados y utilizar el método de síntesis adecuado brindaría oportunidades para ajustar y controlar las propiedades de los poros, así como las morfologías de los materiales.

Existe una tendencia general del aumento de la capacitancia con el aumento del área superficial específica; sin embargo, también debe tenerse en cuenta la estructura del carbono, incluida la forma de los poros, los grupos funcionales de la superficie y la conductividad eléctrica. Como resultado, la capacitancia generalmente no aumenta linealmente con el área de superficie específica [19,20]. Esto muestra que el tamaño de los poros de los materiales de los electrodos juega un papel importante en el rendimiento capacitivo de los supercondensadores. La activación de carbones porosos mejora la capacitancia, al abrirse los poros que están cerrados u obstruidos, incrementando su área superficial [20]. Sin embargo, existen desventajas al introducir demasiada porosidad. De hecho, un área de superficie alta o un volumen de poro grande limita la alta potencia o densidad de

energía, y una porosidad muy grande se traduce directamente en una densidad volumétrica baja que da como resultado una potencia volumétrica y un rendimiento energético de moderados a bajos [21]. Todos los carbonos porosos muestran una cierta dispersión en su tamaño de poro, no solo "un" tamaño de poro, que se caracteriza por un tamaño de poro promedio.

En 2006 Chmiola y colaboradores [22], realizaron un estudio de la relación que existe entre el área superficial específica y la capacitancia utilizando carburos derivados de carbón como electrodo y tetrafluoroborato de tetraetilamonio (NEt_4BF_4) en electrolito de acetonitrilo. En la Fig. 2.1A, se muestra que la capacitancia específica, normalizada por el área de superficie específica BET, disminuye al disminuir el tamaño de los poros hasta que se alcanza un valor crítico y, entonces, aumenta. Esto contradice la idea tradicional según la cual supone que la capacitancia disminuye continuamente conforme el tamaño de poro decrece, debido a que el tamaño de poro con menos de 0.5 nm y 1 nm no se suponen accesibles para iones hidratados y iones de electrolitos orgánicos [23,24]. La Fig. 2.1 (B a D) representa iones solvatados que residen en poros con una distancia entre las paredes de los poros adyacentes (Fig. 2.1B) mayor a 2 nm, (Fig. 2.1C) entre 1 y 2 nm y (Fig. 2.1D) menor a 1 nm. A pesar de que estas dos perspectivas son válidas por separado en sus narrativas, el aumento en la capacitancia normalizada de los supercondensadores a partir de la contribución microporosa y mesoporosa es un tema de estudio que debe considerarse en su conjunto para el rendimiento de los supercondensadores.

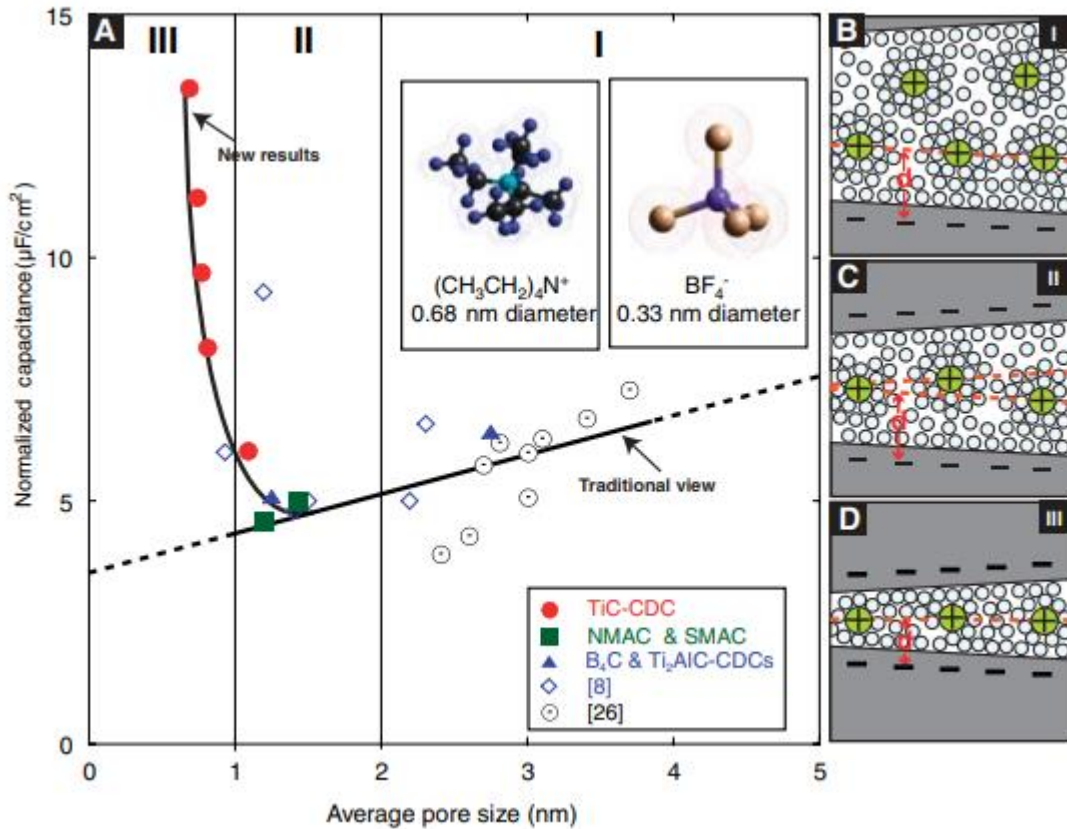


Fig. 2.1. Capacitancia específica normalizada por el área de superficie específica BET de carburo derivado del carbón medida en electrolito $\text{NEt}_4+\text{BF}_4^-$ a diferentes concentraciones [22].

Es importante que el diseño del dispositivo comprenda el efecto que tiene la textura porosa en el rendimiento del supercondensador. Para tener una idea de cómo se adsorben los iones en la superficie de los materiales de carbono, es necesario conceptualizar un modelo estructural y de textura. Los primeros estudios sobre carbonos de R. Franklin en 1951, utilizando datos de difracción de rayos X, propusieron distinguir dos clases: carbonos no grafitizables y grafitizables [25].

En párrafos anteriores, se ha explicado que al inicio del estudio de los supercondensadores se relacionó al área superficial específica y la capacitancia específica mediante una dependencia lineal [26]. Esto, debido a que se asumió que el área BET es la misma que el área de superficie de la interfaz electrodo/electrolito. Si bien, existe una correlación general para valores pequeños de área BET, la

capacitancia se vuelve casi constante para valores superiores de área a 1200-1500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Una explicación aceptada al momento es que, los carbonos con alta área superficial específica tienen paredes de poros demasiado delgadas como para proporcionar un filtro de carga completo de los iones en los poros adyacentes [27]; en contraste con los carbonos de baja área superficial que tienen paredes más gruesas. En hojas de grafeno individuales suspendidas en un electrolito se observó que la capacitancia era mayor cuando solo se exponía una cara de la hoja de grafeno y no cuando se exponían ambas caras [28].

En conclusión, para obtener una comprensión más completa de las propiedades de capacitancia y la correlación entre área superficial específica y capacitancia, se deben explorar otros parámetros de textura porosa. Los tamaños respectivos de iones y poros, así como la forma en que los poros están conectados pueden influir fuertemente en los valores de capacitancia, particularmente bajo altas densidades de corriente operativa que se encuentran en supercondensadores. Además, el tamaño de los iones solvatados o parcialmente desolvatados bajo polarización difiere de las moléculas que se utilizan para caracterizar la porosidad por adsorción de gas (N_2 , CO_2). Por lo tanto, es posible que el área obtenida mediante BET no refleje suficientemente el área de superficie "efectiva" y las características porosas de los materiales de carbono para aplicaciones electroquímicas.

2.1.2 Desolvatación de iones

En el caso de electrolitos orgánicos o acuosos basados en disolventes, el tamaño efectivo del ion es mayor debido a la capa de solvatación en comparación con el ion mismo. Por lo tanto, se deben evitar los poros demasiado pequeños ($< 2 \text{ nm}$) con la finalidad de que entren los iones en el diseño racional de electrodos de carbono poroso en supercondensadores. Debido a esta circunstancia, el tamaño de poro óptimo que produce el mejor rendimiento es más difícil de identificar. La correlación entre el tamaño de los poros y la capacitancia todavía se está investigando con conclusiones e interpretaciones de las investigaciones en desacuerdo [29,30].

Uno de los trabajos realizados más interesantes es el de Vix-Guterl y colaboradores [31], quienes mostraron que la capacitancia es proporcional al volumen de poros menores de 0.7 – 0.8 nm medido por sorción de gas CO₂, tanto en medios acuosos como orgánicos (Fig. 2.2).

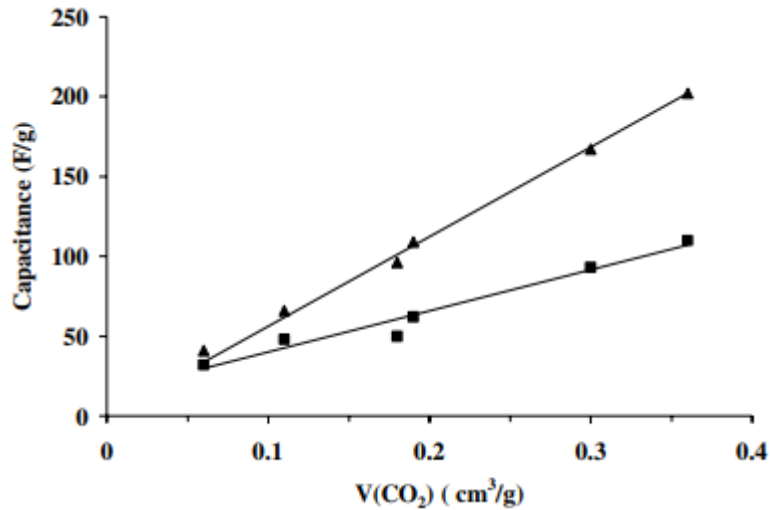


Fig. 2.2. Capacitancia en dos medios electrolíticos frente al volumen de microporos menores de 0.7 – 0.8 nm para varios carbonos con plantilla [31].

La desolvatación ha sido confirmada en carbonos activados o carburos derivados de carbón de tamaño de poro medio variable en electrolitos orgánicos (TEA-BF₄ en acetonitrilo) y acuosos (KOH y H₂SO₄). La capacitancia, aumenta cuando el tamaño promedio de los poros disminuye como se ve en la Fig. 2.3 [22,32].

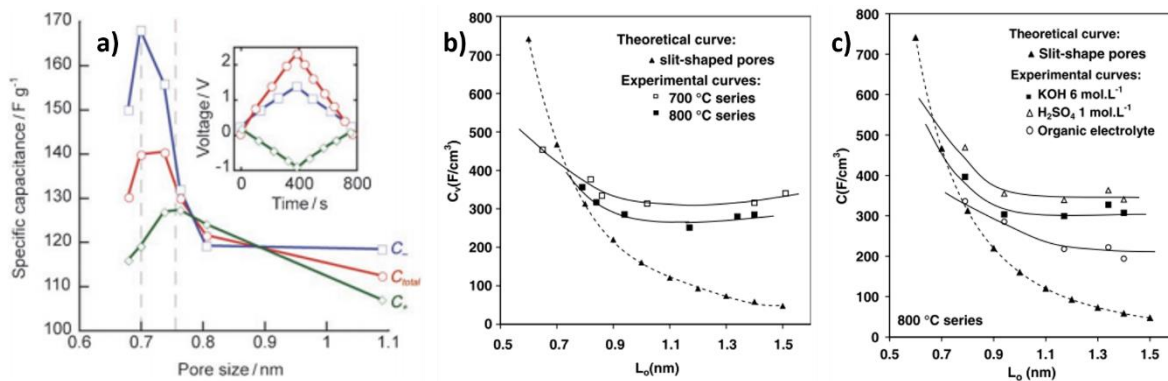


Fig. 2.3. Capacitancia contra el tamaño promedio de poro [32,33].

Chmiola y colaboradores [33], llevaron a cabo el estudio de la capacitancia específica en función del tamaño medio de los poros. Los resultados observados, muestran que la capacitancia específica del sistema (C_{total}) presenta un máximo alrededor de 0.7 nm (Fig. 2.3a), lo que lleva a los autores a confirmar una desolvatación parcial de los iones TEA^+ y BF_4^- . Por tanto, la eliminación del disolvente de la esfera de solvatación juega un papel importante en el mecanismo de almacenamiento de energía. La caída de la capacitancia para los carbonos cuyo tamaño medio de poro es inferior a 0.7 nm (Fig. 2.3a) se explica por el efecto de tamizado cuando los poros se vuelven más pequeños que el tamaño de los iones desolvatados. También es importante tener en cuenta las interacciones entre la pared de los poros y el disolvente. Como ejemplo, Boukhalfa y colaboradores, han demostrado que la accesibilidad de los microporos pequeños varía mucho en ácido sulfúrico acuoso 1 M, como resultado de las diferentes interacciones entre el disolvente y la pared de carbono y el comportamiento de solvatación, cuando se sustituye el H_2O por D_2O [34].

Además de las limitaciones de capacitancia, los poros demasiado estrechos también pueden contribuir a un aumento de la ESR y, en consecuencia, a una disminución de la potencia; especialmente si el carbono es exclusivamente microporoso, la resistencia equivalente es bastante alta [35]. Se recomiendan los carbonos con poros de tamaño subnanométrico para mejorar la captura de iones, pero se necesita una pequeña proporción de mesoporos (es decir, poros entre 2 y 50 nm) para reducir la resistencia a la difusión [36].

El aumento de capacitancia que ocurre cuando el tamaño de los poros disminuye (Fig. 2.3) no puede ser modelado simplemente por el modelo de Helmholtz [32]. Por lo tanto, Huang y colaboradores, han propuesto modelos donde las especies iónicas ingresan a los poros parcialmente desolvatados y se organizan en líneas dentro de toda la longitud de los poros [37]. En los mesoporos, los iones solvatados se acercan a la pared de los poros y forman un capacitor eléctrico de doble cilindro donde su capacitancia es dada por la ecuación 1 y 2.

$$C = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r L}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{b \ln\left(\frac{b}{b-d}\right)} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde L es la longitud de los poros y b y a son los radios de los cilindros exterior e interior, respectivamente (Fig. 2.4). En tal caso, el efecto del tamaño de los poros y la curvatura de los poros se vuelve prominente en comparación con la distancia d entre los iones y la pared de los poros.

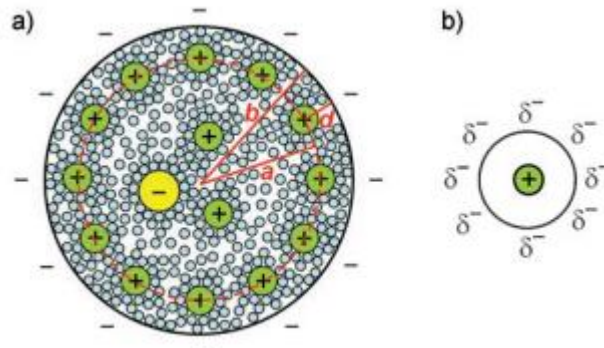


Fig. 2.4. Diagramas esquemáticos (vistas superiores) de a) un mesoporo cargado negativamente con cationes que se acercan a la pared del poro para formar un condensador eléctrico de doble cilindro con radios b y a para los cilindros exterior e interior, respectivamente, separados por una distancia d; b) un microporo cargado negativamente de radio b con cationes de radio a_0 alineados para formar un condensador de cable eléctrico en cilindro [37].

En el caso de los microporos, los iones contrarios desolvatados o parcialmente desolvatados se alinean para formar un condensador de cable en cilindro eléctrico, cuya capacitancia viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{b \ln\left(\frac{b}{a_0}\right)}$$

donde a_0 es el radio del cilindro interior y b el radio de los microporos.

En el caso de los macroporos, los diámetros de los poros son lo suficientemente grandes para que la curvatura de los poros ya no sea significativa y se pueda aplicar la ecuación clásica discutida en el capítulo anterior.

Además, mediante diversos reportes en la literatura se ha demostrado que, si el tamaño de los poros se ajusta al tamaño de los iones, el volumen de los poros puede saturarse por especies de electrolitos, limitando el voltaje operativo máximo y la energía almacenada en el supercondensador [38,39]. Por lo tanto, no es suficiente diseñar materiales de carbono con un tamaño de poro compatible con el de los iones, sino que también es necesario que la porosidad esté lo suficientemente elaborada para “acomodar” un número máximo de iones. Estas dos limitaciones son en parte antagónicas, porque el desarrollo de porosidad generalmente da como resultado un agrandamiento de los poros o una distribución de tamaño de poro ampliada. Se ha demostrado que esto último es perjudicial para lograr valores de densidad de energía elevados.

2.1.3 Carbono exoédrico

Una de las estrategias utilizadas en el mercado para la fabricación de supercondensadores con alta potencia es hacer uso de nanopartículas densas con solo un área de superficie externa y curvatura de superficie positiva, como los nanotubos de carbono cerrados o las nanocebollas de carbono; estos proporcionan abundantes poros entre partículas al aglomerarse. En tales sistemas, el área superficial específica permanece significativamente baja en comparación con los carbonos porosos. Por lo general, estos materiales de carbono exoédricos exhiben un área BET de solo 300 a 500 m² g⁻¹, en consecuencia, muestran generalmente una capacitancia moderada de solo 20 a 100 F g⁻¹. Sin embargo, la naturaleza altamente gráfica y el área de la superficie externa hacen que estos materiales sean adecuados para aplicaciones de carga y descarga rápidas [40,41].

En general, los materiales de carbono exoédricos tienen la capacidad intrínseca de permitir una alta densidad de potencia. La curvatura positiva de los tubos o esferas de la familia del carbono exoédrico (cebollas de carbono y CNTs) facilita la

formación de la doble capa, y el campo eléctrico reducido cerca de superficies esféricas o cilíndricas (Fig. 2.5a) disminuye la fuerza impulsora para la adsorción de contra-iones y la desorción de co-iones [42,43]. Este efecto es más pronunciado para las esferas en comparación con los tubos y aumenta a medida que aumenta la curvatura, observe la Fig. 2.5b [43]. En la mencionada figura, podemos notar que cuando el tamaño de las partículas o los poros es grande, todas las curvas se acercan asintóticamente a la línea horizontal que representa un condensador de placas paralelas.

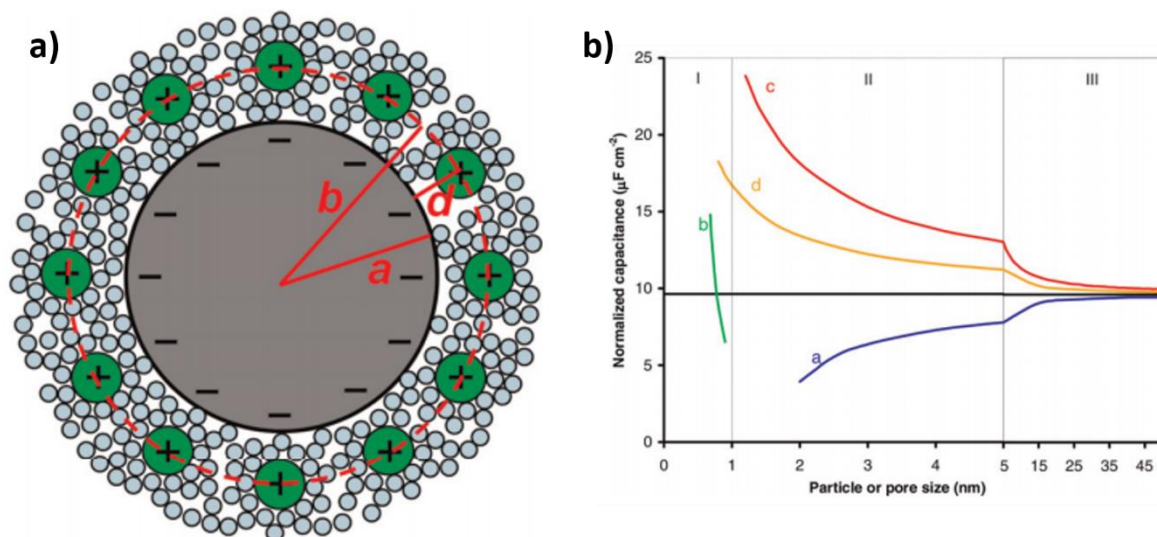


Fig. 2.5. a) Sección transversal de un condensador exoédrico, que consta de dos capas de cargas con radios a y b para las esferas / cilindros interior y exterior, respectivamente, separadas por el espesor efectivo de la doble capa d ; b) Capacitancias normalizadas en función del tamaño de partícula/poro para capacitores endoédricos (curvas a y b para carbonos mesoporosos y microporosos, respectivamente) y capacitores exoédricos (curvas c y d para esferas cero dimensionales y tubos unidimensionales, respectivamente) [43].

De la figura se observa que la curvatura es un parámetro de particular importancia para la densidad de energía resultante. Se ha demostrado para diferentes estructuras superficiales de carbono en nanofibras de carbono que las capas de carbono gráfitico orientadas en paralelo a la superficie muestran una capacitancia

específica más baja en comparación con las fibras con una superficie rugosa con estructuras tubulares o en espiga en la superficie [44].

Los CNTs cerrados de sus puntas son el material de carbono exoédrico más comúnmente conocido y ampliamente investigado y pueden concebirse como alambres de carbono unidimensionales. Los nanotubos de carbono multi-capa oxidados (Área BET: $430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) en un electrolito acuoso de $6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ exhiben una capacitancia de 102 F g^{-1} [45] y estudios posteriores muestran una capacitancia intrínseca moderada (18 a 137 F g^{-1}) para paredes simples y CNT de paredes múltiples en electrolito acuoso $\text{KOH } 6 \text{ M}$ [46]. La activación, por ejemplo, con KOH , aumenta la capacitancia de los MWCNT, pero generalmente viene con la compensación en disminución de la densidad de potencia. [47]

Además de los CNTs cerrados de sus puntas, las cebollas de carbono (Fig. 2.6) son otro grupo de nano-carbonos exoédricos que se utilizan como material de electrodo para supercondensadores [48]. Las cebollas de carbono pueden concebirse como nanopartículas esféricas (cuasi de dimensión cero). Existen varias formas de sintetizar cebollas de carbono, pero la técnica más sencilla es obtenerlas a partir de nano-diamantes de detonación mediante recocido térmico en vacío [40]. El rendimiento de supercondensadores a base de cebollas de carbono ha sido estudiado hasta 200 V s^{-1} , y según lo documentado en H_2SO_4 1 M , las condiciones de síntesis de las cebollas de carbono influyen significativamente en la densidad de energía y potencia [49]. El recocido a bajo vacío ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$) produce cebollas que, cuando se prueban a una velocidad de barrido de 2 V s^{-1} , produjeron una capacitancia de 4.7 F cm^{-3} , el aumento de la temperatura de recocido a $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ resultó en una disminución de la capacitancia ($\approx 3 \text{ F cm}^{-3}$). Sin embargo, la densidad de corriente y de potencia aumentaron con temperaturas de recocido más altas porque están relacionadas con la conductividad eléctrica intrínseca del material.

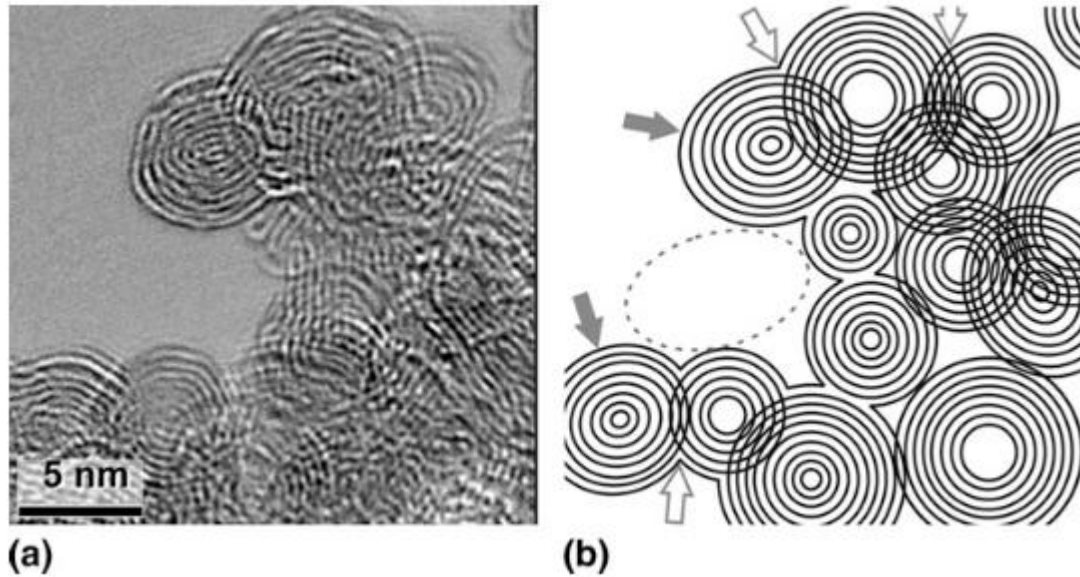


Fig. 2.6 a) Micrografía de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y (b) el diagrama esquemático de las cebollas de carbono que se aglomeran junto con curvaturas positivas y negativas como lo indican las flechas sólidas y huecas, respectivamente, y con pseudo-poros como lo indica el círculo punteado [43].

La capacitancia intrínseca moderada de los CNTs y las cebollas de carbono ha motivado el uso de estos nanomateriales de carbono exoédricos como una alternativa al aditivo de conductividad del negro de carbón en lugar de usarse como material de electrodo activo. Diversos experimentos han sido reportados, por ejemplo, al utilizar como electrolito LiClO_4 /carbonato de etileno - carbonato de dietilo 1 M, la pequeña adición de CNTs de paredes múltiples (3% en peso) a carbón activado produjo una capacitancia y potencia comparable a cuando es mezclado con 9% en peso de negro de carbón [50]. Este efecto puede explicarse por la mejora del transporte de electrones a lo largo de los nanotubos, en comparación con las partículas de negro de carbón esféricas aisladas. Sin embargo, al añadir 15% en peso de CNTs se reduce la capacitancia debido a su baja área superficial específica [51], mientras que la ESR disminuye a medida que aumenta el contenido de CNTs altamente conductivo. Esto puede resultar, en algunas ocasiones, como algo benéfico o perjudicial dependiendo la propiedad que se desee modificar.

Las cebollas de carbono como aditivo conductor fueron descritas por Fulvio y colaboradores [52], donde los carbonos mesoporosos ordenados de plantilla blanda se mezclaron con cebollas de carbono, y el rendimiento electroquímico en acetonitrilo con tetrafluoroborato de trietilmetilamonio 1.8 M evidenció una ESR más baja y, por lo tanto, una densidad de potencia mejorada. En particular, la adición de 5% en peso de cebollas de carbono produjo una ESR más baja que cuando se añadió 25% en peso de negro de carbón, esto puede estar relacionado con la dispersión más fina de las cebollas de carbono en el electrodo [52].

2.1.4 Pseudocapacitancia de carbonos con heteroátomos

Uno de los estudios en los que más se ha trabajado a partir del auge de las estructuras de carbono ha sido su dopaje con átomos de oxígeno y nitrógeno, entre otros. Esto se debe a que se puede obtener una capacitancia muy aumentada mediante el uso de diferentes tipos de reacciones faradaicas que se originan a partir de estos heteroátomos anclados en la red de carbono [53-56]. Tales efectos pseudocapacitivos acompañan a la carga eléctrica de doble capa típica y pueden estar conectados con reacciones faradaicas rápidas de grupos funcionales o también con una modificación local de la estructura electrónica del carbono dopado. En este caso, la disminución del espacio entre las bandas de conducción y de valencia mejora la conductividad eléctrica y, a su vez, la absorción de iones debido a un mayor número de electrones libres locales [57]. Cuando se utilizan carbonos enriquecidos con heteroátomos, se debe prestar especial atención a una selección óptima del material dopado en función de la polaridad del electrodo. Algunos grupos funcionales oxigenados juegan un papel significativo para el electrodo de polaridad positiva [58,59], preferiblemente en medios ácidos; mientras que el nitrógeno cuaternario parece ser una funcionalidad óptima para el electrodo negativo que opera en medios alcalinos [60].

Un método común para lograr un carbono altamente oxigenado es elegir un precursor rico en oxígeno adecuado para la carbonización o realizar un post-tratamiento al material de carbono en una atmósfera fuertemente oxidativa. Un caso de éxito fue el de Raymundo-Piñero y colaboradores al obtener materiales de

carbono con un alto rendimiento mediante la carbonización en un solo paso de alginato de sodio, sin activación adicional [61]. La pirólisis de alginato de sodio a 600 °C bajo flujo de argón produjo un material ligeramente microporoso con área BET de 273 m² g⁻¹ que contiene una gran cantidad de oxígeno (15% atómico) retenido en la estructura de carbono. Si bien, este valor de área BET puede parecer bajo, la capacitancia en 1 M H²SO₄ alcanzó hasta 200 F g⁻¹. Este valor es comparable a los mejores carbonos activados reportados en la literatura. La contribución de la pseudocapacitancia se confirmó con voltamperometría cíclica por la presencia de picos redox reversibles conectados con el par quinona / hidroquinona, y que implican una transferencia de electrones acoplados a protones de dos electrones y dos protones [61]. Las estructuras de tipo pirona (es decir, la combinación de átomos de carbonilo y éter-oxígeno no vecinos en el borde de las capas de grafeno) también pueden aceptar de manera efectiva dos protones y dos electrones en el mismo rango de potencial electroquímico que la quinona / hidroquinona par [62]. En consecuencia, en el carbono obtenido a partir del alginato de sodio, el alto valor de capacitancia está relacionado con reacciones de transferencia de carga en los grupos quinona, fenol y éter [61]. Además, el material resultante también tiene una buena conductividad eléctrica, lo cual produce una capacitancia volumétrica más alta que para los carbonos altamente porosos y velocidades de carga/descarga rápidas sin requerir la presencia de aditivos de conductividad en los electrodos.

Como ya se mencionó en párrafos anteriores, los carbonos enriquecidos con nitrógeno son otro tipo de material de carbono dopado con heteroátomos que ha llamado la atención recientemente. Estos materiales pueden obtenerse por amoxidación de carbonos nanoporosos [63], por carbonización de polímeros ricos en nitrógeno seguida de activación con vapor [64], por pirólisis de soluciones ricas en nitrógeno [65,66], entre otros. Una de las cosas más interesantes de este tipo de síntesis es que, las reacciones involucradas en estos procedimientos ocurren en condiciones oxidativas, generalmente. Por lo tanto, el oxígeno se incorpora junto con el nitrógeno en la red de carbono y, como desventaja, es difícil evaluar los valores medidos de capacitancia a la contribución única de la funcionalidad

nitrogenada. A pesar de esto, se ha encontrado una correlación entre la capacitancia y el contenido de nitrógeno para una serie única de carbonos enriquecidos con nitrógeno preparados por carbonización de poliacrilonitrilo (PAN) o mezclas de brea/PAN y brea/polivinilpiridina, seguida de activación con vapor (Fig. 2.7). Estas muestras de porosidad comparable (Área BET $\approx 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) demuestran una capacitancia proporcional al contenido de nitrógeno en medio acuoso, mientras que era casi constante en un electrolito aprótico orgánico [64]. Esta dependencia muestra el importante papel de los protones en los efectos pseudocapacitivos. La mejora de la capacitancia con el contenido de nitrógeno en el medio H_2SO_4 se interpreta mediante reacciones pseudofaradáicas debido a la funcionalidad nitrogenada.

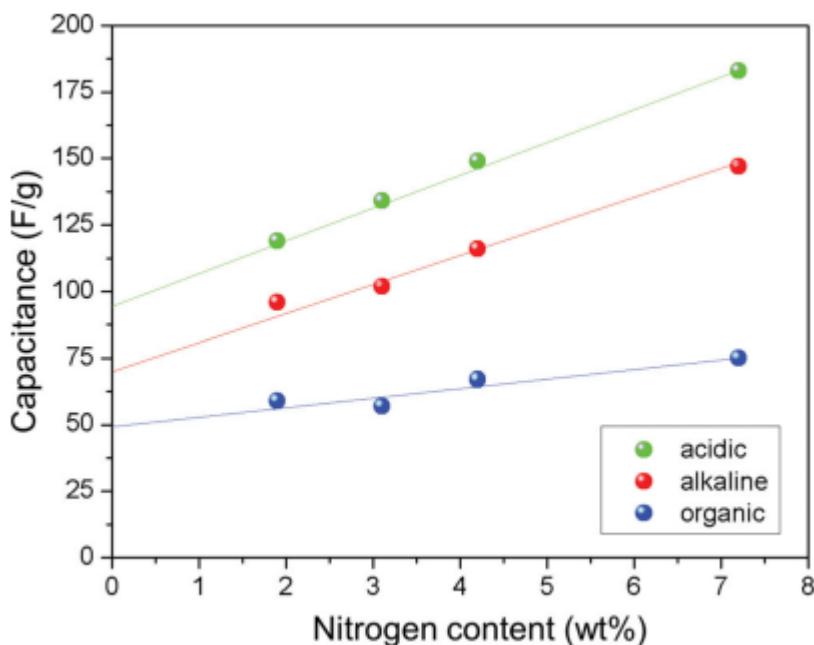


Fig. 2.7. Valores de capacitancia versus el contenido de nitrógeno en carbonos derivados de PAN [64,67]

Además de los materiales ya mencionados, otro material reportado con alto interés es un compuesto de carbono nitrogenado mediante carbonización en un paso de PAN mezclado con nanotubos de carbono (70/30 % en peso) a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ reportado por Béguin y colaboradores [68]. Este material presentó una capacitancia

relativamente alta de 100 F g en contraste con un área superficial específica moderada de 220 m² g⁻¹, la cual está relacionada con la presencia de nitrógeno. Se ha demostrado el efecto beneficioso del nitrógeno en compuestos con una estructura nanotubular incorporada utilizando melamina como precursor de carbono rico en nitrógeno (45% en peso) [69]. Aunque los efectos positivos del nitrógeno, como la capacidad mejorada y la humectabilidad, es importante señalar que un exceso de nitrógeno (presumiblemente más del 15%) agrava las propiedades conductoras y, a su vez, las características de capacitancia y la ciclabilidad del supercondensador [67].

Además del H₂SO₄ acuoso 1 M, también se ha prestado atención a otros electrolitos acuosos, como KOH 6 M o Na₂SO₄ 1 M, y un electrolito orgánico, por ejemplo, TEABF₄ 1 M en AN. El mejor desempeño de Nt+2M+F (101 F g⁻¹) se observa en solución ácida, superando levemente a la alcalina (92 F g⁻¹). En solución orgánica (35 F g⁻¹) y en Na₂SO₄ acuoso neutro (26 F g⁻¹), los valores de capacitancia son relativamente bajos debido a la ausencia de reacciones pseudo-faradaicas en estos medios y a la baja área superficial específica del material del electrodo (Área BET = 393 m² g⁻¹) [54].

Se han propuesto otras rutas para preparar carbonos nitrogenados utilizando precursores ricos en N. Por ejemplo, haciendo uso de melamina polimerizada en mica [70] seguida de tratamiento con amoníaco [71], los valores de capacitancia más altos se han obtenido en KOH (198 F g⁻¹), mientras que en ácido sulfúrico se obtuvieron valores de 115 F g⁻¹. Otro enfoque se basa en el tratamiento de grafeno con plasma de nitrógeno y se informó de unos valores de capacitancia altos de alrededor de 280 F g⁻¹, que era 4 veces mayor que para el grafeno prístino [72].

2.2 Técnicas de caracterización de los materiales

Las siguientes técnicas de caracterización de materiales se implementaron en el proyecto de investigación para identificar características físicas y químicas de los materiales preparados.

2.2.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD) aprovecha la dispersión coherente de rayos X por materiales cristalinos para obtener una amplia gama de información cristalográfica. El rayo entrante hace que cada dispersor vuelva a irradiar una pequeña parte de su intensidad como una onda esférica. Si los dispersores están dispuestos simétricamente con una separación d , estas ondas esféricas estarán sincronizadas solo en direcciones donde su diferencia de longitud de trayectoria $2d \sin \theta$ es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda λ (Ley de Bragg). En ese caso, parte del haz entrante se desvía en un ángulo 2θ , produciendo un punto de reflexión en el patrón de difracción. En condiciones ideales, la ley de Bragg predice que la difracción se produce a valores discretos del ángulo θ , pero en la práctica se produce un ensanchamiento alrededor de este ángulo debido a factores instrumentales y al tamaño finito de los cristales [73].

En este trabajo se obtuvieron difractogramas de distintas muestras. Las muestras se prepararon en polvo. El equipo utilizado fue un difractómetro SmartLab RIGAKU con radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) y un paso de 0.01° .

2.2.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que permite obtener información química y estructural de compuestos orgánicos e inorgánicos. Un espectro Raman proporciona la huella dactilar del material analizado. El análisis mediante esta técnica se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático, es decir, un láser. Se realiza directamente sobre el material en cuestión sin que este necesite algún tipo de preparación especial y, además, no conlleva alteración, es decir, es no-destructiva.

En general, la luz que dispersa el material se puede clasificar en: elástica e inelástica. La dispersión elástica representa un porcentaje muy alto respecto al porcentaje de la dispersión inelástica. Sin embargo, es esta segunda la que se utiliza al analizar sus cambios en frecuencia los cuales nos dan detalles de la estructura

química del material analizado y es independiente de la frecuencia de la luz incidente [74]. Este cambio en la frecuencia observado en el efecto Raman se debe a la interacción y, por ende, a la variación de energía entre los enlaces atómicos en el material que está siendo analizado. Se puede entender un enlace atómico como dos (o más) masas unidas por resortes (Fig. 2.8) que al ser excitados con luz monocromática se mueven en forma vibrante o rotacional y con una frecuencia que define las características de cada enlace [75,76].

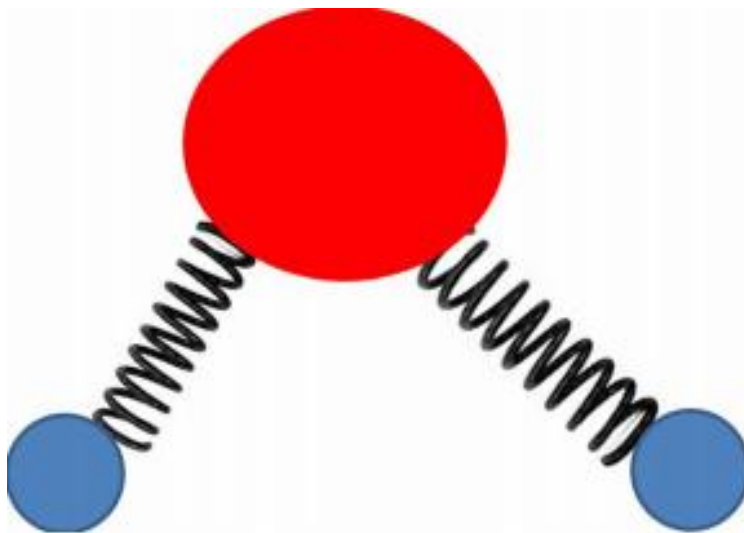


Fig. 2.8. Modelo de bola y resorte de molécula de agua [77].

En la dispersión inelástica se pueden identificar dos casos. Cuando el fotón dispersado tiene una energía menor que el incidente y cuando la energía es mayor (Fig. 2.9). Esto se conoce como dispersión Stokes y dispersión anti-Stokes, respectivamente [78]. La dispersión Stokes es la que probabilísticamente pasa con mayor frecuencia debido a que la mayoría de las moléculas se encuentran en el estado de menor energía. Por ende, la intensidad de esta dispersión es del orden de cien veces mayor a la dispersión Anti-Stokes. Como consecuencia los espectros Raman se trabajan midiendo el efecto Stokes colocándolo en la parte positiva del eje de las ordenadas (Fig. 2.10) [79]. Entonces, un espectro Raman representa intensidad óptica dispersada contra número de onda normalizado u [cm^{-1}]:

$$u = \nu / c = 1 / \lambda$$

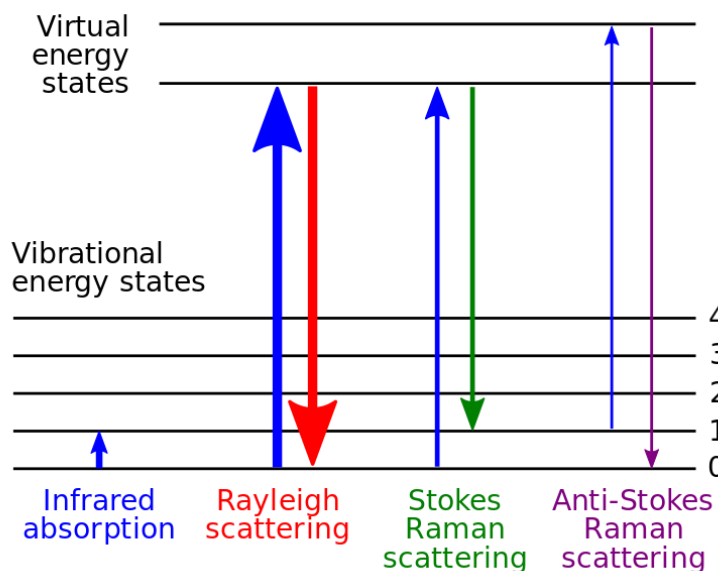


Fig. 2.9. Diagrama de nivel de energía mostrando los estados implicados en la señal de Raman. El grosor de la línea es proporcional a la fuerza de la señal de las diferentes transiciones [80].

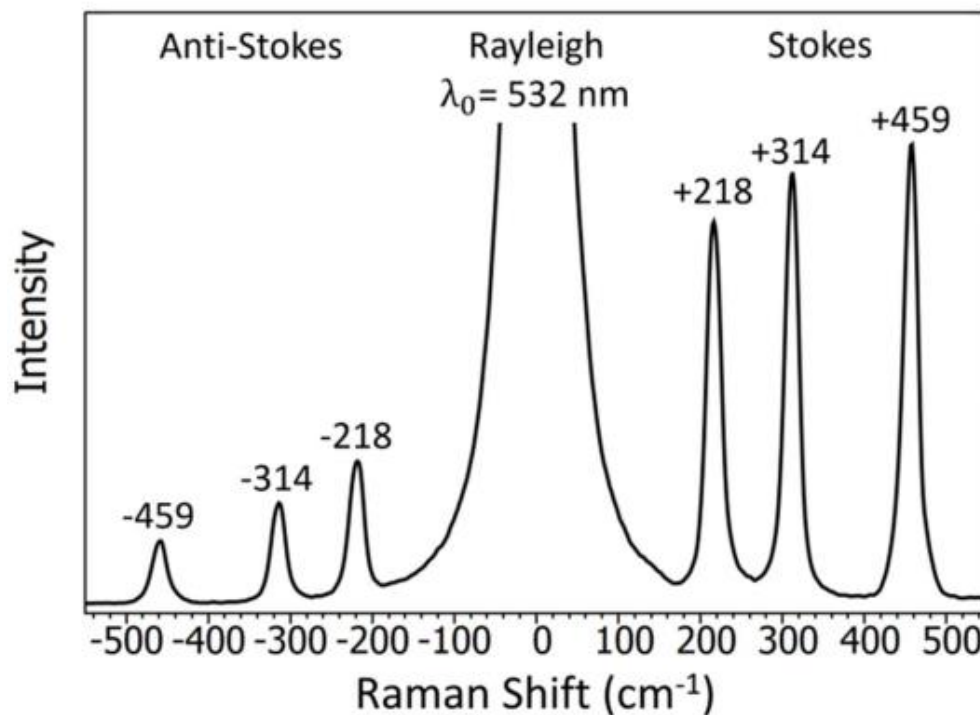


Fig. 2.10. Espectro Raman de CCl₄ obtenido con láser de 532 nm [81].

La relación señal-ruido (Signal to Noise Ratio) es importante que se mantenga alta en los espectros para mejorarlos [82]; si esto sucede así, la intensidad de la señal ha de ser más grande que la del ruido. Sin embargo, se presentan problemas a la hora de amplificar la señal recibida, precisamente, porque el ruido también se amplifica. Es por esto por lo que se han realizado estudios sobre los distintos tipos de ruidos para poder eliminarlos y así evitar contaminación en el espectro. En la Fig. 2.11 se observan componentes típicos observados en un espectro Raman.

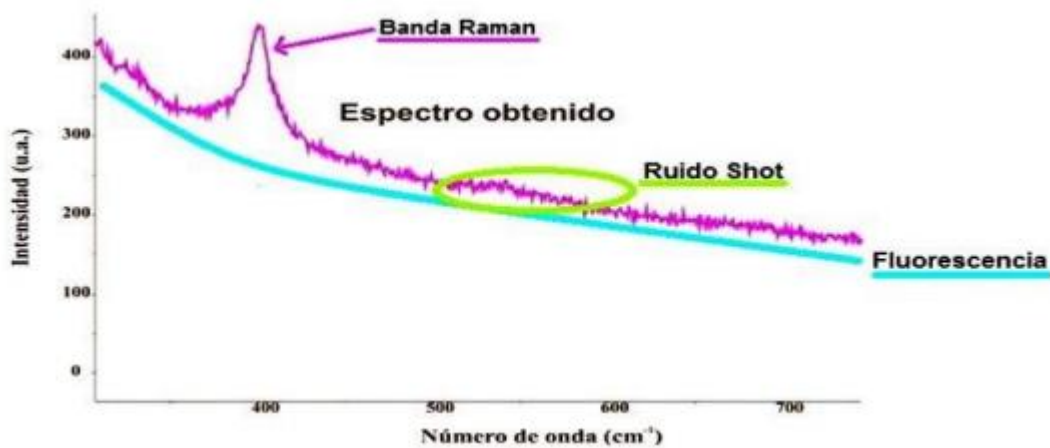


Fig. 2.11. Ruidos principales en espectroscopía Raman [83].

Los ruidos pueden ser clasificados en deterministas y aleatorios. Un ruido determinista será fácil de eliminar pues aparece siempre en la misma medida. Un ruido aleatorio no es trivial pues es distinto en cada adquisición que se hace. Aun así, los ruidos aleatorios aumentan con una velocidad menor que la señal dependiendo del número de adquisiciones.

Un tipo de ruido aleatorio es el llamado ruido shot, el cual se da por la naturaleza aleatoria de la luz y es inevitable durante la adquisición de espectros Raman. La muestra también puede generar ruidos como es el caso de la fluorescencia. En este caso, se da cuando un fotón incide sobre una molécula, éste es absorbido y la molécula pasa a un estado electrónico excitado donde permanece unas decenas de nanosegundos, para posteriormente saltar a otro estado excitado, pero de menor

energía, liberando un fotón de frecuencia más baja que el incidente. En el espectro se suele observar la fluorescencia como una suave curvatura de la línea base.

En conclusión, la espectroscopia Raman es una herramienta estándar no destructiva muy útil en la caracterización de materiales; de gran importancia en materiales de carbono cristalino y amorfo. Por ende, de gran utilidad para la realización de este trabajo.

2.2.3 Microscopía Electrónica

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. La longitud de onda más corta de la luz visible es del orden de 400 nm. Mientras que el microscopio electrónico utiliza, precisamente, electrones para observar una muestra. La longitud de onda de los electrones que se utilizan en esta microscopía es de alrededor de 0.05 nm. Esto indica que se puede obtener, al menos teóricamente, resolución atómica.

La microscopía electrónica cuenta con elementos básicos muy particulares, por ejemplo: para que la muestra a observar se analice correctamente se requiere de la eliminación de moléculas que puedan llegar a desviar a los electrones; es por eso por lo que, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema de vacío. Los electrones se generan por efecto termoiónico y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial eléctrico en el sistema. Para dar dirección y un correcto enfoque al haz de electrones se utilizan lentes magnéticas, ya que las lentes convencionales de microscopios ópticos no funcionan con electrones.

La interacción de la muestra con los electrones incidentes es lo que hace posible la microscopía electrónica. Esta se divide en dos tipos: microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) y microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM). Las señales originadas por la superficie de la muestra, como se observa en la Fig. 2.12, son características para ser analizadas por SEM y las señales producidas en la parte inferior son idóneas para ser caracterizados por TEM.

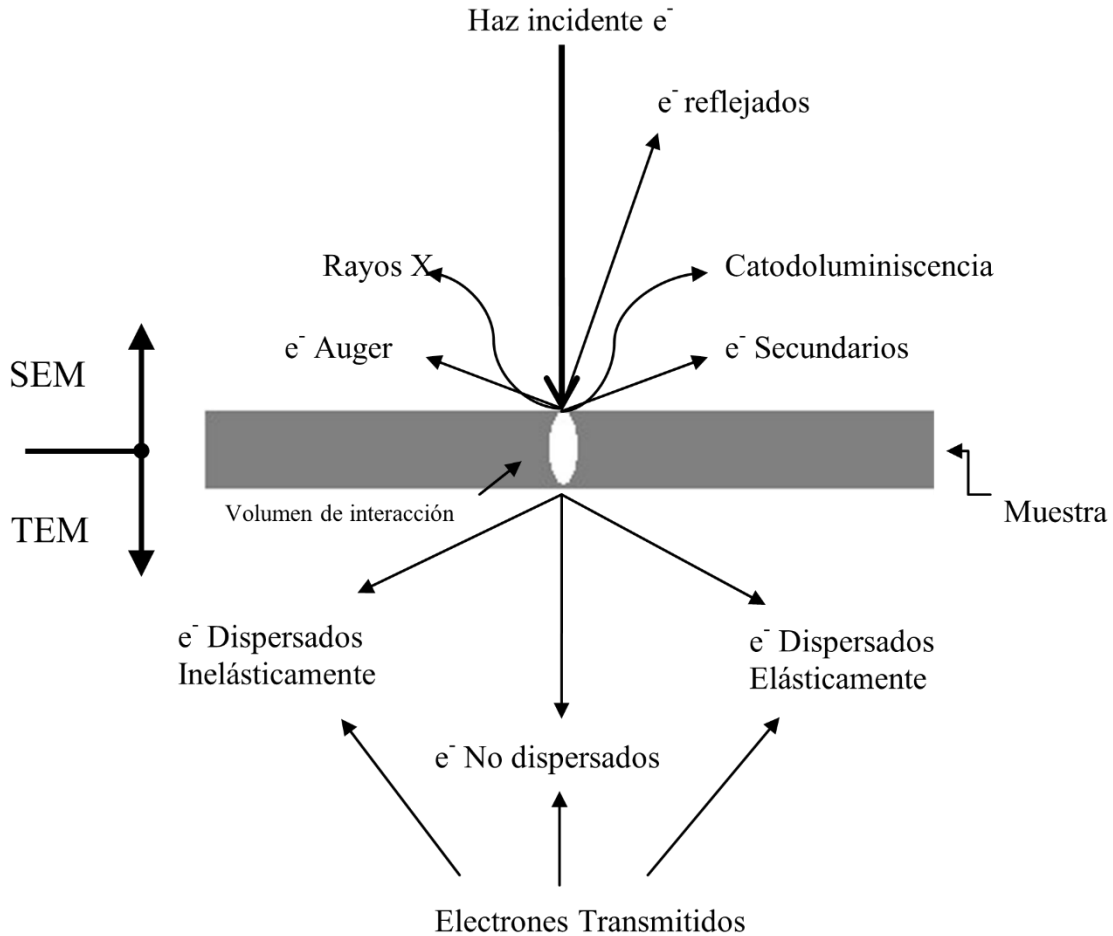


Fig. 2.12. Gráfico de las diversas interacciones muestra-haz de electrones [84].

2.2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Este tipo de microscopía electrónica se basa en el bombardeo de la superficie de la muestra que se desea analizar. Si la muestra no es buena conductora eléctrica se suele recubrir con una película metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada. El haz de electrones se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de esta siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. De la interacción del haz incidente y la muestra, principalmente, se producen electrones secundarios y electrones retrodispersados. Los electrones secundarios son captados por un detector que los hace incidir sobre un “scintillator” (scintillator: centelleador; material que exhibe luminiscencia cuando por él pasa radiación ionizante), donde cada uno de ellos origina uno o varios fotones. Estos

fotones se dirigen a un fotomultiplicador a través del cañón de luz para dar origen a un fotoelectrón y producir una gran cantidad de electrones secundarios (Fig. 2.13). Finalmente se dirigirán a un amplificador de vídeo y, posteriormente, a un osciloscopio de rayos catódicos sobre cuya pantalla se producirá la imagen.

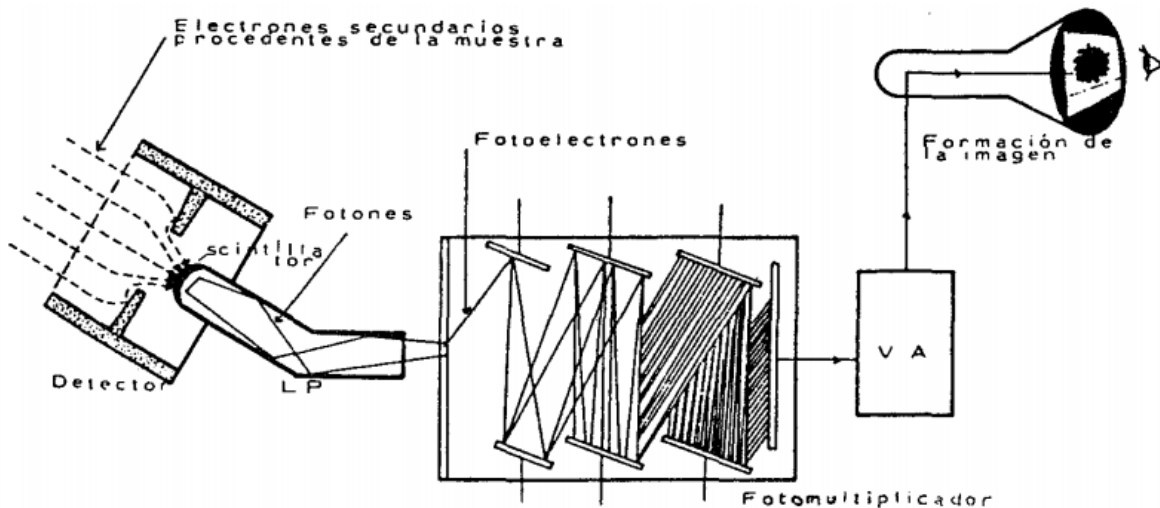


Fig. 2.13. Camino seguido por los electrones secundarios a partir de la muestra hasta la formación de la imagen [85].

Algunos otros detectores importantes con los que pueden contar ciertos equipos de microscopía SEM en específico pueden ser:

- Detector de electrones retrodispersados: La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico de la muestra, por lo que los átomos más pesados producen más electrones retrodispersados. Esta herramienta puede ser utilizada para crear mapas de densidad de elementos en una muestra.
- Detector de energía dispersiva (Energy-Dispersive Spectroscopy, EDS). Detecta los rayos X generados por la muestra después de que se irradia con el haz de electrones. Por lo tanto, permite el análisis cualitativo y cuantitativo de la composición elemental de la superficie de la muestra.

2.2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

Los microscopios electrónicos de transmisión son muy similares a los microscopios ópticos (Fig. 2.14); ambos tienen lentes y condensadores para enfocar la iluminación en la muestra. Este tipo de microscopía se caracteriza por el uso de muestras ultrafinas, donde las imágenes se obtienen a partir de los electrones que atraviesan a esta. El haz de electrones pasa a través de la muestra y es enfocado por la lente del objetivo y la lente de proyección para formar una imagen ampliada en una pantalla de fósforo [86]. Sin embargo, esto es solo en un sentido amplio, porque en la práctica suele ser más complicado.

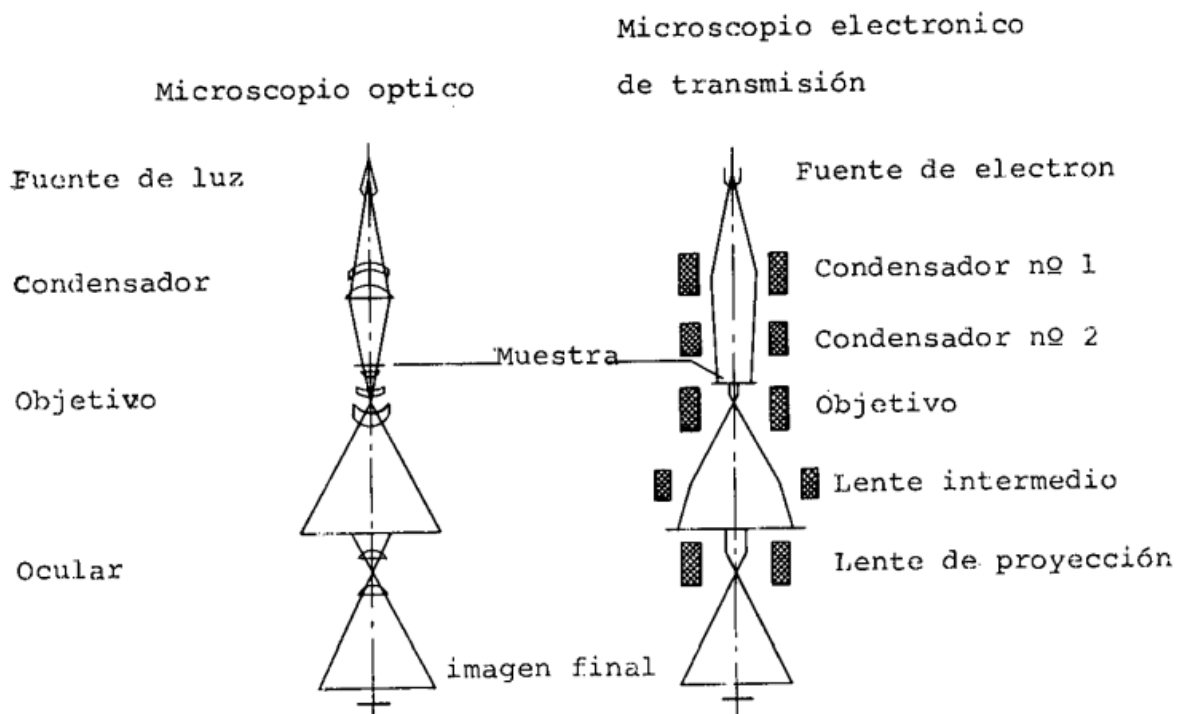


Fig. 2.14. Esquema simplificado ilustrando la semejanza entre microscopio óptico y microscopio electrónico de transmisión [87].

Al igual que con los microscopios electrónicos de barrido, en los microscopios de transmisión, se debe trabajar en condiciones de alto vacío para que los electrones puedan acelerarse a una velocidad preestablecida. El equipo que proporciona la corriente necesaria está ubicado a cierta distancia para evitar interferencias de campos magnéticos. Además, en general, este tipo de microscopios están

equipados con dispositivos de seguridad para evitar la conexión de filamentos de alto voltaje cuando aún no se alcanza el vacío requerido [86].

Se puede concluir que, la microscopía TEM es especialmente útil pues proporciona información de la forma, tamaño y arreglo de las partículas que constituyen la muestra observada.

2.2.4 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones se basa en el descubrimiento experimental de finales del siglo pasado del efecto fotoeléctrico (Hertz, 1887). Sin embargo, a pesar de lo atractivo que resultaba el análisis de energía de ligadura de los electrones mediante la medida de la energía cinética de los fotoelectrones, los primeros instrumentos no se desarrollaron hasta cincuenta años después. Este retraso se debió a la existencia de grandes problemas a nivel experimental. En la actualidad, la espectroscopia de fotoelectrones, que se caracteriza por su elevada sensibilidad superficial, se puede aplicar al análisis de multitud de materiales y se utiliza en una gran variedad de campos de estudio.

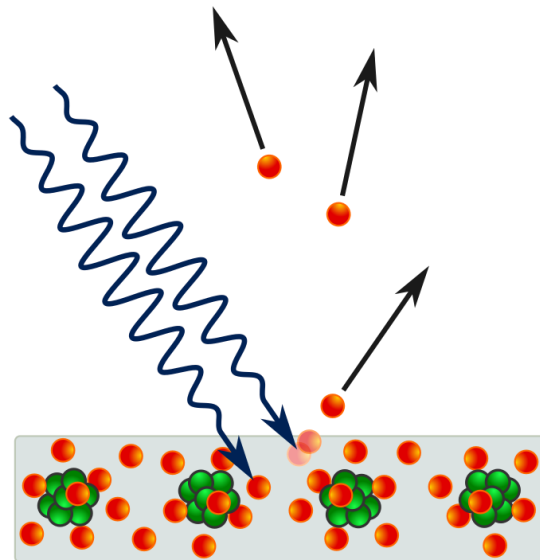


Fig. 2.15. Esquema simplificado ilustrando el efecto fotoeléctrico [88].

Esta espectroscopia se basa, como todas las espectroscopias, en la interacción entre la materia y los fotones. Cuando un fotón interacciona con un átomo, pueden ocurrir tres fenómenos diferentes: (1) el fotón puede pasar sin ninguna interacción, (2) el fotón puede interaccionar con una pérdida de energía parcial (scattering), y (3) el fotón puede interaccionar con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón al electrón, dando lugar a la emisión del fotoelectrón del átomo [86]. Es el tercer caso el que describe exactamente el proceso de la fotoemisión que es la base del XPS.

La energía que aporta el fotón se puede dividir en: la energía necesaria para arrancar un electrón desde su estado fundamental, energía de ligadura (EL, que es la energía de ionización del electrón en su nivel energético), la energía para pasar desde el estado de Fermi, por definición el estado de energía de ligadura igual a cero, al vacío (Φ), y la energía cinética que obtiene el electrón. Pero desde el punto de vista del espectrómetro, es decir, lo que se mide experimentalmente, sufre una ligera variación en la distribución de los valores de energía, de tal forma que el balance de energía se recoge en la siguiente ecuación:

$$E_{C_{med}} = h\nu - EL - \Phi_{espectrometro}$$

La energía cinética medida ($E_{C_{med}}$) con el analizador del espectrómetro es función de la energía del fotón, la energía de ligadura del electrón y de la función de trabajo del espectrómetro, este factor se puede aproximar a una constante en cada equipo y su valor debe ser comprobado periódicamente, porque depende de diferentes valores experimentales como vacío residual, eficacia de las lentes de electrones, etc.

A pesar de que los rayos X blandos (denominados así por ser de baja energía, oscila entre 1.2×10^1 y 1.2×10^2 eV) utilizados en XPS pueden penetrar unos pocos micrómetros en una muestra sólida, los fotoelectrones que se emiten provienen solamente de las capas más externas del sólido [89]. Este hecho se debe a que los fotoelectrones producidos de las capas más externas sufren colisiones inelásticas, que provocan una pérdida de energía suficiente para que no puedan abandonar la

superficie de la muestra. Los fotoelectrones estudiados en la espectroscopia de fotoelectrones poseen una energía cinética entre 0 y 1300 eV, si se aplica la curva universal del camino libre medio de los electrones (que prácticamente no depende del material que se estudia) indica que en un material sólido un electrón puede moverse solamente entre 0.4 y 4 nm antes de sufrir alguna colisión inelástica con los átomos del sólido.

2.3 Métodos de evaluación para un supercondensador

Como se ha mencionado previamente, una característica importante a considerar en un material que será utilizado para fabricar electrodos de un supercondensador es su área superficial. Si bien, ya se ha discutido que no es la única característica en la que hay que centrarnos, es importante su cuantificación para poder relacionarla y entenderla mejor con la capacitancia específica del material.

En términos generales, la superficie es la parte por donde un sólido interacciona con lo que le rodea, ya sea gas, un líquido u otros sólidos. A medida que el tamaño de partícula con que se relaciona un objeto disminuye, el área superficial por unidad de masa aumenta. La adición de porosidad, especialmente si se trata de poros muy pequeños hace que la superficie aumente mucho más. Polvos muy gruesos pueden tener áreas superficiales de unos pocos centímetros cuadrados por gramo mientras que materiales porosos pueden tener áreas mayores que un campo de fútbol (varios miles de metros cuadrados por gramo) [90,91].

El área superficial está relacionada con la velocidad de disolución de un sólido y con otros fenómenos como la actividad de un catalizador, las propiedades electrostáticas de materiales en polvo, la dispersión de luz, la opacidad, las propiedades de sinterización, la cristalización, la retención de humedad, la caducidad y muchas otras propiedades que pueden influir en el procesado y comportamiento de polvos y sólidos porosos. Por tanto, la medida del área superficial es una de las más utilizadas para la caracterización de materiales porosos [90,91]. Dado que el área superficial corresponde a la rugosidad del exterior de la partícula y a su interior poroso, la técnica más usada es la adsorción de gases.

Por el contrario, las técnicas de tamaño de partícula suelen calcular valores de área asumiendo que las partículas son esferas, con superficie suave y no porosas.

La tendencia de todas las superficies sólidas para atraer moléculas de gas circundantes da lugar al proceso denominado adsorción de gas [90]. La monitorización de este proceso da lugar a una información muy útil sobre las características texturales de materiales sólidos. Antes de realizar un ensayo de adsorción, la superficie del material debe limpiarse de contaminantes como agua y aceite, este proceso de limpieza se denomina desgasificación y consiste en colocar una cantidad conocida de muestra en una celda de vidrio y calentarla bajo vacío o flujo de gas inerte. Una vez que la muestra está limpia, la llevamos a temperatura constante mediante un Dewar (recipiente diseñado para proporcionar aislamiento térmico, disminuir las pérdidas de calor por conducción, convección o radiación) externo que normalmente contiene Nitrógeno líquido, evacuamos todo el aire de la celda y añadimos pequeñas cantidades de gas (adsorbato). Las moléculas de gas se van adsorbiendo sobre la superficie hasta que llega un momento donde se forma una monocapa estadística sobre la superficie accesible tanto interna como externa, a partir de este punto puede determinarse el área superficial [90].

Si seguimos aumentando la presión de gas, pueden formarse multicapas de moléculas de gas y finalmente llenarse determinados poros. A partir de la isoterma completa de adsorción/ desorción pueden obtenerse distribuciones de microporos/mesoporos, volumen de poros, entre otros; esto mediante la teoría desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (BET). Los métodos de determinación de tamaño de partícula por medio de laser se basan en el hecho de que las partículas en suspensión -líquida o gaseosa- difractan la luz, y el ángulo de esta difracción es inversamente proporcional al tamaño de la partícula.

Hay seis isotermas de adsorción estándares para gases en sólidos como se muestra en la Figura 2.16 [90,91].

El tipo I está relacionado con sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas (por ejemplo, carbón activado, zeolitas moleculares y

ciertos tipos de óxidos). La cantidad limitada de adsorción depende del volumen accesible de los microporos más que del área de la superficie interna.

El tipo II es la forma normal de isotermas obtenidas con materiales adsorbentes macroporosos o no porosos. Este tipo de isoterma representa la adsorción de una sola capa y varias capas. El punto B en la Fig. 2.16 generalmente se interpreta como el comienzo de la formación completa de una sola capa y la adsorción de múltiples capas.

El tipo III no es muy común, pero hay muchos sistemas (como el nitrógeno en el polietileno) que dan una isoterma gradualmente curvada. Indica que la interacción adsorbato-adsorbente es débil.

El tipo IV se caracteriza por una curva de histéresis causada por la condensación capilar en los mesoporos. Esta isoterma aparece en muchos adsorbentes mesoporosos industriales.

Las isotermas tipo V no son comunes. Está relacionado con la isoterma de tipo III con una interacción adsorbato-adsorbente más débil. Se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

Isoterma de tipo VI, donde la forma del escalón depende del sistema y la temperatura, y representa la adsorción multicapa en una superficie uniforme y no porosa.

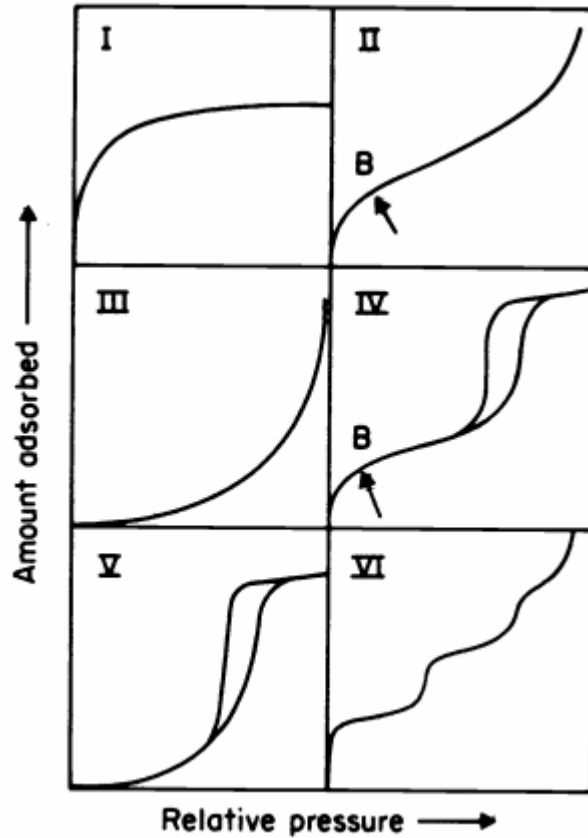


Fig. 2.16. Tipos de isothermas de fisisorción.

La estructura de un supercondensador es similar a la de una batería. Un supercondensador de celda única consta de dos electrodos en contacto con una solución de electrolito separados por un separador. Un supercondensador de celda completa se puede tratar como dos condensadores en serie. La Fig. 2.17 ilustra la representación del circuito equivalente resistor-capacitor (RC, por sus siglas en inglés) de un supercondensador de celda única. Donde C_a y C_c son las capacitancias del ánodo y el cátodo, respectivamente. R_s es la resistencia en serie equivalente (ESR, por sus siglas en inglés) de la celda. R_f es la resistencia responsable de la autodescarga de un solo electrodo. Por lo tanto, la capacitancia total de toda la celda (C_T) se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_c}$$

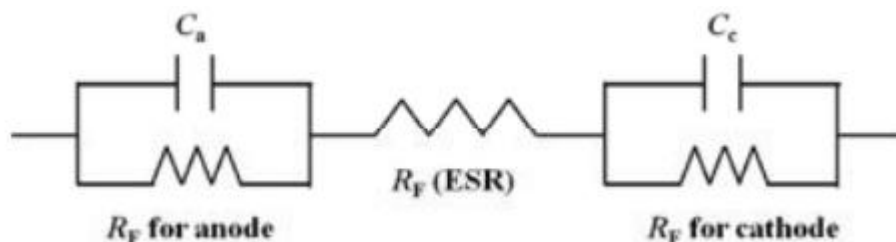


Fig. 2.17. Representación del circuito equivalente resistor-condensador (RC) de la operación básica de un supercondensador de celda única.

Si los dos electrodos son iguales, es decir, $C_a = C_c$, la capacitancia total C_T sería la mitad de la capacitancia de cualquiera de los electrodos, el supercondensador correspondiente se llama supercondensador simétrico. En el caso de que los materiales del ánodo y del cátodo sean diferentes, es decir, $C_a \neq C_c$, el supercondensador correspondiente se denomina supercondensador asimétrico. El C_T está dominado principalmente por el de menor capacitancia [92].

La energía máxima almacenada (E) y las densidades de potencia entregadas (P) para un supercondensador de celda única se pueden expresar como las ecuaciones mostradas a continuación:

$$E = \frac{1}{2} C_T V^2$$

$$P = \frac{V^2}{4R_s}$$

donde V es el voltaje de la celda (en voltios), C_T es la capacitancia total de la celda (en faradios) y R_s es la ESR (en ohmios).

A partir de estas dos ecuaciones, se puede ver que V , C_T y R_s son tres parámetros cruciales para el rendimiento final del supercondensador. El voltaje de la celda depende de los materiales utilizados para el electrodo y está limitado por la estabilidad termodinámica de la solución de electrolito. La ESR proviene de varios tipos de resistencia asociados con las propiedades electrónicas intrínsecas de la matriz del electrodo y la solución del electrolito, la resistencia de transferencia de

masa de los iones en la matriz y la resistencia de contacto entre el colector de corriente y el electrodo [93]. Las capacitancias de ambos electrodos deben aumentarse para aumentar la capacitancia general de la celda. Por lo tanto, como se adelantó en el capítulo anterior, un valor de capacitancia grande, un voltaje de celda de operación alto y una ESR mínima deben lograrse simultáneamente para que un supercondensador tenga un buen rendimiento.

Una celda electroquímica de tres electrodos se usa comúnmente en la investigación electroquímica para determinar las características electroquímicas específicas del material, que consta de un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo. La capacitancia específica de un solo electrodo reportada en la literatura se basa en una configuración de celda de tres electrodos. Una configuración de dispositivo de prueba de dos electrodos coincide más estrechamente con el desempeño de un supercondensador y proporciona una mejor indicación del desempeño electroquímico de los materiales del electrodo [94]. Los dispositivos de prueba de dos electrodos están disponibles comercialmente o pueden fabricarse a partir de dos placas de acero inoxidable, como se muestra en la Fig. 2.18 [95]. Sin embargo, la configuración de dos electrodos es utilizada más comúnmente, para la fabricación de dispositivos y su evaluación completa. Es decir, no sólo se evaluará la capacitancia específica del material, como se suele hacer al utilizar una celda de tres electrodos, sino que también se considerarán otras variables como: cantidad de material activo, colector de corriente, cantidad de electrolito, empaquetamiento, entre otros [96-98] Con respecto a la configuración de tres electrodos, solo el electrodo de trabajo contiene el material que se analiza y el voltaje aplicado y la transferencia de carga a través del único electrodo son obviamente diferentes con una configuración de celda de dos electrodos. Más significativamente, para una celda de tres electrodos, el potencial de voltaje aplicado al electrodo de trabajo es el rango de potencial establecido para el sistema electroquímico y es con respecto al electrodo de referencia particular utilizado. En una celda simétrica de dos electrodos, las diferencias de potencial se aplican al sistema electroquímico y se distribuyen por igual a cada electrodo. Por lo tanto, para un rango de potencial dado en el sistema electroquímico, el electrodo de trabajo de

una celda de tres electrodos tiene el doble del rango de potencial aplicado que se aplica a los electrodos en una celda de dos electrodos, lo que da como resultado una duplicación de la capacitancia calculada.

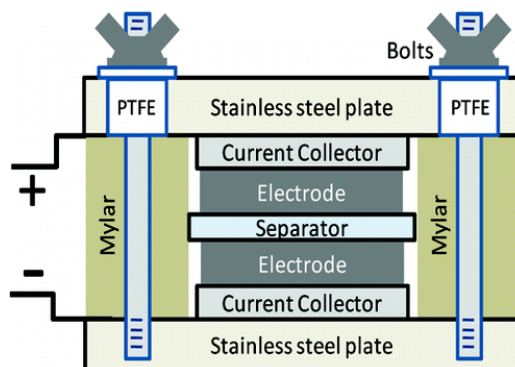


Fig. 2.18. Configuración de celda de prueba de dos electrodos [95].

2.3.1 Principio y método de evaluación experimental

La voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés), la carga/descarga galvanostática (GCD) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) son las técnicas más utilizadas para evaluar el rendimiento electroquímico de los supercondensadores.

La voltamperometría cíclica es una técnica versátil comúnmente utilizada por los electroquímicos [99]. CV es una técnica eficiente y eficaz para el estudio de los procesos de transferencia de carga reversible. Se pueden identificar una serie de cuestiones en el análisis de propiedades cinéticas a partir de un amplio rango de velocidad de exploración (mV s^{-1}) que incluye la determinación de la ventana de voltaje/potencial y los mecanismos de almacenamiento de energía entre características capacitivas y de tipo batería. Pero en realidad, esta es una técnica transitoria, con dificultad para implementar alta corriente desde unos pocos cientos hasta miles de amperios desde un punto de vista técnico. Por lo tanto, CV es mucho más adecuado para investigar las características de un electrodo dado en una celda de tres electrodos y pequeños dispositivos es decir de laboratorio de dos electrodos, es decir, dispositivos que están siendo evaluados para observar su desempeño y

poderlo modificar constantemente hasta encontrar la combinación ideal para una posible comercialización.

La voltamperometría cíclica es un procedimiento de selección rápido para identificar materiales potenciales de condensadores. En las pruebas de CV, el voltaje se barre entre dos valores a una velocidad de exploración constante ($v = \pm dV/dt$). La corriente resultante (I) se registra en función del tiempo. Para un EDLC ideal, la forma del CV es rectangular, lo que indica que la corriente es independiente del potencial. La capacitancia se determina como $C = I/v$. Sin embargo, para aquellos EDLC y pseudo-condensadores no ideales, la forma rectangular está distorsionada. En estos casos, la corriente, $I(t)$, es una función del tiempo, y la capacitancia se determina por la siguiente ecuación:

$$C_{esp} = \frac{\int IdV}{mv\Delta V}$$

Donde I es la corriente promedio y ΔV la ventana de voltaje, v es la velocidad de barrido en $mV s^{-1}$ y m la masa total de material activo del electrodo.

La técnica CV se ha convertido en un método importante para evaluar el desempeño de los supercondensadores porque es conveniente para determinar el ciclo de vida. Además, mediante un análisis de las formas de los voltamogramas en función de v , se puede revelar la información sobre los efectos de resistencia interna y las consiguientes pérdidas disipativas.

Para un proceso electroquímico reversible, la forma de los EDLC debe ser cercana a la forma rectangular, mientras que los capacitores faradaicos tienen una forma curvada con pico anódico y catódico para un proceso electroquímico reversible, como se muestra en la Fig. 2.19.

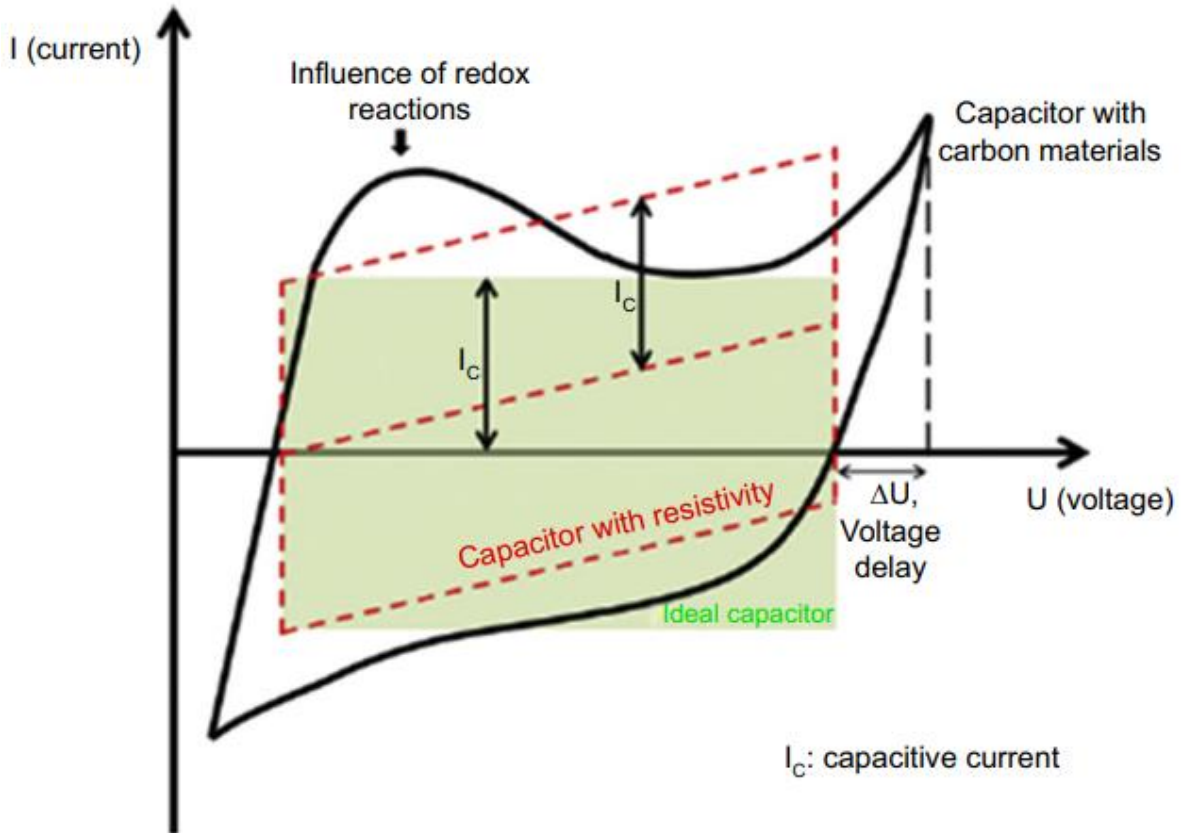


Fig. 2.19. Características típicas de voltamperometría de carga/descarga de un condensador electroquímico [100].

Para la técnica GCD, el potencial es generalmente lineal con respecto al tiempo de carga/descarga ($dV/dt = \text{constante}$) durante una operación de corriente constante. La capacitancia específica total de un supercondensador de una celda (C_T) se puede expresar como la ecuación que se muestra a continuación:

$$C_T = \frac{I}{m \frac{dV}{dt}}$$

donde I (en A) es la corriente de descarga, m (en g) es la masa total de materiales activos en dos electrodos y dV/dt es la pendiente de la curva de descarga. Se recomienda que la capacitancia específica se calcule utilizando dos puntos de datos de la curva de descarga con $\frac{dV}{dt} = \frac{V_{max} - \frac{1}{2}V_{max}}{t_2 - t_1}$, especialmente en el caso de la

respuesta no lineal entre potencial y tiempo resultante de conductas pseudocapacitivas [94]. Aquí, t_2 y t_1 (en s) son los tiempos de descarga en los puntos de máximo potencial (V_{max}) y la mitad del voltaje ($\frac{1}{2}V_{max}$). Las siguientes ecuaciones transformadas también se utilizan para calcular la densidad máxima de energía y la densidad de potencia [99]:

$$E_{max} = \frac{0.5C_T V^2}{3.6}$$

$$P_{max} = \frac{3600E_{max}}{t}$$

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una herramienta poderosa para investigar el comportamiento de la frecuencia del supercondensador y la ESR. La medición de EIS se realiza al potencial de circuito abierto (OCV) aplicando una perturbación de AC de pequeña amplitud (p. Ej., ± 5 a ± 10 mV) en un rango de frecuencias (p. Ej., 10 mHz a 10 kHz). La resistencia (Z) se define como $Z = Z' + jZ''$, donde Z' y Z'' son la parte real y la parte imaginaria de la impedancia, respectivamente. La capacitancia específica se calcula a partir de la parte imaginaria (Z'') de los datos EIS recopilados de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C_T = -\frac{1}{2\pi f Z'' m}$$

donde f (en Hz) es la frecuencia y m es la masa de los materiales de los electrodos.

El diagrama de Nyquist es una expresión comúnmente utilizada para las mediciones EIS y es un diagrama de la parte imaginaria de la impedancia contra la parte real. La resistencia en serie equivalente (ESR) del electrodo se puede obtener a partir de la intersección con el eje x del gráfico de Nyquist, lo que implica la conductividad tanto de los materiales activos como del electrolito. Se puede ver un semicírculo sobre la alta frecuencia para supercondensadores con pseudocomportamiento obvio. Se puede obtener una resistencia de transferencia de carga a partir del diámetro de este arco, incluida la resistencia de contacto dentro del material del electrodo y la resistencia asociada con el tipo de interacción entre el electrolito y el

electrodo, que depende del sistema. Una línea inclinada de 45° en rangos de baja frecuencia está asociada con la difusión de iones causada por reacciones redox en el electrodo o la difusión de los iones del electrolito dentro del electrodo. Por lo general, se puede ver una línea casi vertical a muy baja frecuencia, que es el rasgo característico de un capacitor ideal. La interpretación cuantitativa de estos parámetros se puede obtener ajustando los espectros de impedancia utilizando el circuito equivalente eléctrico [102].

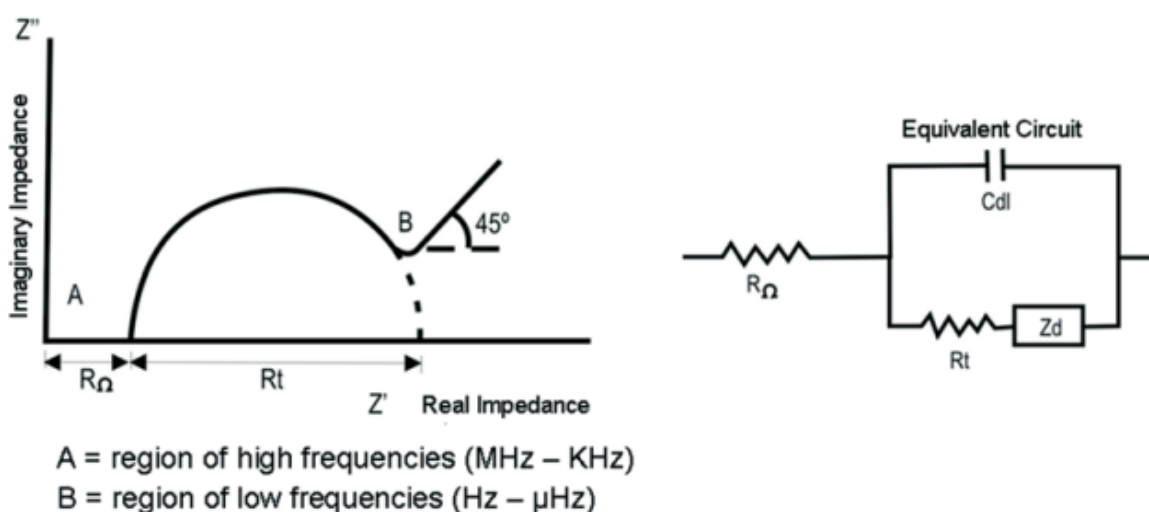


Fig. 2.20. Ilustración de un gráfico de Nyquist y su circuito equivalente correspondiente para el análisis de ajuste de impedancia [102].

Cabe señalar que el análisis y la comprensión del EIS se deben realizar cuidadosamente caso por caso, especialmente para los materiales pseudocapacitivos con una cinética compleja de proceso de electrodo, ya que generalmente no se obtiene un semicírculo perfecto [103].

Referencias

- [1] Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., & Frackowiak, E. (2014). Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced Materials*, 26(14), 2219–2251.
- [2] Lee, J., Kim, J., & Hyeon, T. (2006). Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Advanced Materials*, 18(16), 2073–2094.

- [3] Vol'fkovich, Y. M., Rychagov, A. Y., Kiselev, M. R., Sosenkin, V. E., & Seliverstov, A. F. (2020). Electrochemical, Structural, and Thermogravimetric Studies of Activated Supercapacitor Electrodes Based on Carbonized Cellulose Cloth. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 94(4), 864–873.
- [4] Sun, Y., Xue, J., Dong, S., Zhang, Y., An, Y., Ding, B., Zhang, T., Dou, H., & Zhang, X. (2020). Biomass-derived porous carbon electrodes for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 55(12), 5166–5176.
- [5] Ramasamy, C., Palma Del Vel, J., & Anderson, M. (2014). An activated carbon supercapacitor analysis by using a gel electrolyte of sodium salt-polyethylene oxide in an organic mixture solvent. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(8), 2217–2223.
- [6] Li, M., Xiao, H., Zhang, T., Li, Q., & Zhao, Y. (2019). Activated Carbon Fiber Derived from Sisal with Large Specific Surface Area for High-Performance Supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(5), 4716–4723.
- [7] Zhou, C., & Liu, J. (2014). Carbon nanotube network film directly grown on carbon cloth for high-performance solid-state flexible supercapacitors. *Nanotechnology*, 25(3).
- [8] Senokos, E., Reguero, V., Palma, J., Vilatela, J. J., & Marcilla, R. (2016). Macroscopic fibres of CNTs as electrodes for multifunctional electric double layer capacitors: From quantum capacitance to device performance. *Nanoscale*, 8(6), 3620–3628.
- [9] Paquin, F., Rivnay, J., Salleo, A., Stingelin, N., & Silva, C. (2015). Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors. *J. Mater. Chem. C*, 3, 10715–10722.
- [10] Lv, Y., Ding, L., Wu, X., Guo, N., Guo, J., Hou, S., Tong, F., Jia, D., & Zhang, H. (2020). Coal-based 3D hierarchical porous carbon aerogels for high performance and super-long life supercapacitors. *Scientific Reports*, 10(1), 1–11.

- [11] Xu, Y., Ren, B., Wang, S., Dong, X., Zhang, L., & Liu, Z. (2019). Carbon aerogels with oxygen-containing surface groups for use in supercapacitors. *Solid State Ionics*, 339(January), 115005.
- [12] Wang, T., He, X., Gong, W., Sun, K., Lu, W., Yao, Y., Chen, Z., Sun, T., & Fan, M. (2020). Flexible carbon nanofibers for high-performance free-standing supercapacitor electrodes derived from Powder River Basin coal. *Fuel*, 278(April), 117985.
- [13] Pan, G., Cao, F., Zhang, Y., & Xia, X. (2020). N-doped carbon nanofibers arrays as advanced electrodes for supercapacitors. *Journal of Materials Science and Technology*, 55, 144–151.
- [14] Ewert, J. K., Weingarh, D., Denner, C., Friedrich, M., Zeiger, M., Schreiber, A., Jäckel, N., Presser, V., & Kempe, R. (2015). Enhanced capacitance of nitrogen-doped hierarchically porous carbide-derived carbon in matched ionic liquids. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(37), 18906–18912.
- [15] Tiruye, G. A., Muñoz-Torrero, D., Berthold, T., Palma, J., Antonietti, M., Fechler, N., & Marcilla, R. (2017). Functional porous carbon nanospheres from sustainable precursors for high performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(31), 16263–16272.
- [16] Yan, K., Kong, L. Bin, Shen, K. W., Dai, Y. H., Shi, M., Hu, B., Luo, Y. C., & Kang, L. (2016). Facile preparation of nitrogen-doped hierarchical porous carbon with high performance in supercapacitors. *Applied Surface Science*, 364, 850–861.
- [17] Zhu, C., Yang, P., Chao, D., Wang, X., Zhang, X., Chen, S., Tay, B. K., Huang, H., Zhang, H., Mai, W., & Fan, H. J. (2015). All Metal Nitrides Solid-State Asymmetric Supercapacitors. *Advanced Materials*, 27(31), 4566–4571.
- [18] Balogun, M. S., Qiu, W., Wang, W., Fang, P., Lu, X., & Tong, Y. (2015). Recent advances in metal nitrides as high-performance electrode materials for energy storage devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(4), 1364–1387.

- [19] Kötz, R., Carlen, M. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45, 2483–2498.
- [20] Gamby, J., Taberna, P. L., Simon, P., Fauvarque, J. F., & Chesneau, M. (2001). Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 101(1), 109–116.
- [21] Presser, V., Zhang, L., Niu, J. J., McDonough, J., Perez, C., Fong, H., & Gogotsi, Y. (2011). Flexible nano-felts of carbide-derived carbon with ultra-high power handling capability. *Advanced Energy Materials*, 1(3), 423–430.
- [22] Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P., & Taberna, P. L. (2006). Anomalous increase in carbon at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*, 313(5794), 1760–1763.
- [23] Shi, H. (1996). Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochimica Acta*, 41(10), 1633–1639.
- [24] Kim, Y. J., Horie, Y., Ozaki, S., Matsuzawa, Y., Suezaki, H., Kim, C., Miyashita, N., & Endo, M. (2004). Correlation between the pore and solvated ion size on capacitance uptake of PVDC-based carbons. *Carbon*, 42(8–9), 1491–1500.
- [25] Franklin, R. E., & A, P. R. S. L. (1951). Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 209(1097), 196–218.
- [26] Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Shiraishi, S., Kurihara, H., & Oya, A. (2003). Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte. *Carbon*, 41(9), 1765–1775.
- [27] Barbieri, O., Hahn, M., Herzog, A., & Kötz, R. (2005). Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon*, 43(6), 1303–1310.

- [28] Stoller, M. D., Magnuson, C. W., Zhu, Y., Murali, S., Suk, J. W., Piner, R., & Ruoff, R. S. (2011). Interfacial capacitance of single layer graphene. *Energy and Environmental Science*, 4(11), 4685–4689.
- [29] Centeno, T. A., Sereda, O., & Stoeckli, F. (2011). Capacitance in carbon pores of 0.7 to 15 nm: A regular pattern. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(27), 12403–12406.
- [30] Centeno, T. A., Sevilla, M., Fuertes, A. B., & Stoeckli, F. (2005). On the electrical double-layer capacitance of mesoporous templated carbons. *Carbon*, 43(14), 3012–3015.
- [31] Vix-Guterl, C., Frackowiak, E., Jurewicz, K., Friebe, M., Parmentier, J., & Béguin, F. (2005). Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. *Carbon*, 43(6), 1293–1302.
- [32] Raymundo-Piñero, E., Kierzek, K., Machnikowski, J., & Béguin, F. (2006). Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes. *Carbon*, 44(12), 2498–2507.
- [33] Chmiola, J., Largeot, C., Taberna, P. L., Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(18), 3392–3395.
- [34] Boukhalfa, S., He, L., Melnichenko, Y. B., & Yushin, G. (2013). Small-Angle Neutron Scattering for In Situ Probing of Ion Adsorption Inside Micropores. *Angewandte Chemie*, 125(17), 4716–4720.
- [35] Segalini, J., Daffos, B., Taberna, P. L., Gogotsi, Y., & Simon, P. (2010). Qualitative Electrochemical Impedance Spectroscopy study of ion transport into sub-nanometer carbon pores in Electrochemical Double Layer Capacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 55(25), 7489–7494.

- [36] Korenblit, Y., Rose, M., Kockrick, E., Borchardt, L., Kvit, A., Kaskel, S., & Yushin, G. (2010). High-rate electrochemical capacitors based on ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon. *ACS Nano*, 4(3), 1337–1344.
- [37] Huang, J., Sumpter, B. G., & Meunier, V. (2008). Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(3), 520–524.
- [38] Huang, J., Sumpter, B. G., & Meunier, V. (2008). Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(3), 520–524.
- [39] Mysyk, R., Raymundo-Piñero, E., Pernak, J., & Béguin, F. (2009). Confinement of symmetric tetraalkylammonium ions in nanoporous carbon electrodes of electric double-layer capacitors. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(30), 13443–13449.
- [40] McDonough, J. K., Frolov, A. I., Presser, V., Niu, J., Miller, C. H., Ubieta, T., Fedorov, M. V., & Gogotsi, Y. (2012). Influence of the structure of carbon onions on their electrochemical performance in supercapacitor electrodes. *Carbon*, 50(9), 3298–3309.
- [41] Frackowiak, E., Béguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39, 937.
- [42] Feng, G., Qiao, R., Huang, J., Dai, S., Sumpter, B. G., & Meunier, V. (2011). The importance of ion size and electrode curvature on electrical double layers in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(3), 1152–1161.
- [43] Huang, J., Sumpter, B. G., Meunier, V., Yushin, G., Portet, C., & Gogotsi, Y. (2010). Curvature effects in carbon nanomaterials: Exohedral versus endohedral supercapacitors. *Journal of Materials Research*, 25(8), 1525–1531.
- [44] Kim, T., Lim, S., Kwon, K., Hong, S. H., Qiao, W., Rhee, C. K., Yoon, S. H., & Mochida, I. (2006). Electrochemical capacitances of well-defined carbon surfaces. *Langmuir*, 22(22), 9086–9088.

- [45] Niu, C., Sichel, E. K., Hoch, R., Moy, D., & Tennent, H. (1997). High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Applied Physics Letters*, 70(11), 1480–1482.
- [46] Frackowiak, E., Jurewicz, K., Delpeux, S., & Béguin, F. (2001). Nanotubular materials for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 97–98, 822–825.
- [47] Du, C., & Pan, N. (2006). Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition. *Journal of Power Sources*, 160(2 SPEC. ISS.), 1487–1494.
- [48] Plonska-Brzezinska, M. E., & Echegoyen, L. (2013). Carbon nano-onions for supercapacitor electrodes: recent developments and applications. *J. Mater. Chem. A*, 1, 13703-13714.
- [49] Portet, C., Chmiola, J., Gogotsi, Y., Park, S., & Lian, K. (2008). Electrochemical characterizations of carbon nanomaterials by the cavity microelectrode technique. *Electrochimica Acta*, 53(26), 7675–7680.
- [50] Wang, G., Shao, Z., & Yu, Z. (2007). Comparisons of different carbon conductive additives on the electrochemical performance of activated carbon. *Nanotechnology*, 18(20).
- [51] Wang, G., Shao, Z., & Yu, Z. (2007). Comparisons of different carbon conductive additives on the electrochemical performance of activated carbon. *Nanotechnology*, 18(20).
- [52] Wang, G., Shao, Z., & Yu, Z. (2007). Comparisons of different carbon conductive additives on the electrochemical performance of activated carbon. *Nanotechnology*, 18(20).
- [53] Tanahashi, I., Yoshida, A., & Nishino, A. (1990). Electrochemical Characterization of Activated Carbon-Fiber Cloth Polarizable Electrodes for Electric Double-Layer Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(10), 3052–3057.

- [54] Malak, A., Fic, K., Lota, G., Vix-Guterl, C., & Frackowiak, E. (2010). Hybrid materials for supercapacitor application. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(5), 811–816.
- [55] Zhang, W. De, Xu, B., & Jiang, L. C. (2010). Functional hybrid materials based on carbon nanotubes and metal oxides. *Journal of Materials Chemistry*, 20(31), 6383–6391.
- [56] Pan, H., Li, J., & Feng, Y. P. (2010). Carbon nanotubes for supercapacitor. *Nanoscale Research Letters*, 5(3), 654–668.
- [57] Lota, G., Fic, K., & Frackowiak, E. (2011). Carbon nanotubes and their composites in electrochemical applications. *Energy and Environmental Science*, 4(5), 1592–1605.
- [58] Frackowiak, E., Metenier, K., Bertagna, V., & Béguin, F. (2000). Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 77(15), 2421–2423.
- [59] Raymundo-Piñero, E., Cadek, M., & Béguin, F. (2009). Tuning carbon materials for supercapacitors by direct pyrolysis of seaweeds. *Advanced Functional Materials*, 19(7), 1032–1039.
- [60] Aida, T., Murayama, I., Yamada, K., & Morita, M. (2007). Analyses of Capacity Loss and Improvement of Cycle Performance for a High-Voltage Hybrid Electrochemical Capacitor. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(8), A798.
- [61] Raymundo-Piñero, E., Leroux, F., & Béguin, F. (2006). A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer. *Advanced Materials*, 18(14), 1877–1882.
- [62] Montes-Morán, M. A., Suárez, D., Menéndez, J. A., & Fuente, E. (2004). On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon*, 42(7), 1219–1225.

- [63] Jurewicz, K., Babeł, K., Żiółkowski, A., & Wachowska, H. (2003). Ammoxidation of active carbons for improvement of supercapacitor characteristics. *Electrochimica Acta*, 48(11), 1491–1498.
- [64] Frackowiak, E., Lota, G., Machnikowski, J., Vix-Guterl, C., & Béguin, F. (2006). Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content. *Electrochimica Acta*, 51(11), 2209–2214.
- [65] Tovar-Martinez, E., Cabrera-Salazar, J. V., Hernandez-Arriaga, D., Reyes-Reyes, M., Chazaro-Ruiz, L. F., & López-Sandoval, R. (2019). Nitrogen doped carbon nanotubes decorated with iron carbide nanoparticles and their electrochemical capacitance. *Materials Today Communications*, 21(June), 100667.
- [66] Tovar-Martinez, E., Moreno-Torres, J. A., Cabrera-Salazar, J. V., Reyes-Reyes, M., Chazaro-Ruiz, L. F., & López-Sandoval, R. (2018). Synthesis of carbon nanoions doped with nitrogen using spray pyrolysis. *Carbon*, 140.
- [67] Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., & Frackowiak, E. (2014). Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced Materials*, 26(14), 2219–2251.
- [68] Bøguin, B. F., & Szostak, K. (2005). A Self-Supporting Electrode for Supercapacitors Prepared by One-Step Pyrolysis of Carbon Nanotube / Polyacrylonitrile Blends. 2380–2384.
- [69] Lota, G., Lota, K., & Frackowiak, E. (2007). Nanotubes based composites rich in nitrogen for supercapacitor application. *Electrochemistry Communications*, 9(7), 1828–1832.
- [70] Hulicova, D., Yamashita, J., Soneda, Y., Hatori, H., & Kodama, M. (2005). Supercapacitors prepared from melamine-based carbon. *Chemistry of Materials*, 17(5), 1241–1247.
- [71] Hulicova-Jurcakova, D., Kodama, M., Shiraishi, S., Hatori, H., Zhu, Z. H., & Lu, G. Q. (2009). Nitrogen-enriched nonporous carbon electrodes with extraordinary supercapacitance. *Advanced Functional Materials*, 19(11), 1800–1809.

- [72] Jurewicz, K., Frackowiak, E., & Béguin, F. (2001). Enhancement of reversible hydrogen capacity into activated carbon through water electrolysis. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(3), 27–29.
- [73] Ergun, S. (1968). X-ray studies of coal and carbonaceous materials. In U.S. Bureau of Mines Bulletin (Vol. 648, pp. 1–38).
- [74] Kudelski, A. (2008). Analytical applications of Raman spectroscopy. *Talanta*, 76(1), 1–8.
- [75] Diem, M. (1994). *Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy*. Wiley Interscience.
- [76] Saleh, B., Teich M. (1991). *Fundamental of photonics*. editor Goodman J. W.
- [77] Priya, P., Kesheri, M., Sinha, R. P., & Kanchan, S. (2015). *Molecular Dynamics Simulations for Biological Systems* (Issue December 2015).
- [78] Kauffmann, T. H., Kokanyan, N., & Fontana, M. D. (2019). Use of Stokes and anti-Stokes Raman scattering for new applications. *Journal of Raman Spectroscopy*, 50(3), 418–424.
- [79] Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, parts A and B*. Wiley.
- [80] De Moxfyre – Vectorización del archivo: Raman_energy_levels.jpg, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=7845122>
- [81] Spectroscopy, R., & Scattering, R. (1928). Application note - What is Raman Spectroscopy? *General Microtechnology and Photonics*.
- [82] Chen, S., Lin, X., Yuen, C., Padmanabhan, S., Beuerman, R. W., & Liu, Q. (2014). Recovery of Raman spectra with low signal-to-noise ratio using Wiener estimation. *Optics Express*, 22(10), 12102.

- [83] Mata, M. C., & González-vidal, J. J. (2015). Técnicas de clustering aplicadas a la discriminación de pigmentos en espectroscopía Raman. 1–50.
- [84] Díaz, G. (2008). Síntesis de nanotubos de carbón por pirolisis de hidrocarburos botánicos. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 34.
- [85] Renau-piqueras, J., & Faura, M. (1965). Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. Centro de Investigación Hospital “La Fé,” 73–92.
- [86] Faraldos, M. (2014). Técnicas de análisis y caracterización de Materiales. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [87] Naik Kardile, A. (1975). Fundamentos del microscopia electrónica y su aplicación en la investigación textil.
- [88] Image By Ponor, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=92684859>.
- [89] Watts, J. F., Wolstenholme, J. (2003). An introduction to surface analysis by XPS and AES, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester.
- [90] Correa-guimaraes, A. (2016). Aprovechamiento de residuos lignocelulosicos para produccion de biocombustibles y bioproductos TESIS DOCTORAL: Presentada por Viviane da Silva Lacerda para Jesús Martín-Gil. September 2015.
- [91] Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). In "Pure and Applied Chemistry", Vol. 57, pp. 603.
- [92] Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. Chemical Society Reviews, 41(2), 797–828.
- [93] Zhang, L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. Chemical Society Reviews, 38(9), 2520–2531.
- [94] Stoller, M. D., & Ruoff, R. S. (2010). Best practice methods for determining an electrode material' s performance for ultracapacitors. Energy Environ. 3 1294–1301.

- [95] Stoller, M. D., Park S., Zhu Y., An J., & Ruoff R. S. (2008). Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.*, 8 (10), 3498-3502.
- [96] Li, J., & Gao, F. (2009). Analysis of electrodes matching for asymmetric electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources*, 194(2), 1184–1193.
- [97] Bello, A., Fashedemi, O. O., Lekitima, J. N., Fabiane, M., Dodoo-Arhin, D., Ozoemena, K. I., Gogotsi, Y., Charlie Johnson, A. T., & Manyala, N. (2013). High-performance symmetric electrochemical capacitor based on graphene foam and nanostructured manganese oxide. *AIP Advances*, 3(8), 0–9.
- [98] Cuentas Gallegos, A. K., & Rincón, M. E. (2006). Carbon nanofiber and PEDOT-PSS bilayer systems as electrodes for symmetric and asymmetric electrochemical capacitor cells. *Journal of Power Sources*, 162(1), 743–747.
- [99] Chang, C. W., & Liao, Y. C. (2016). Accelerated Sedimentation Velocity Assessment for Nanowires Stabilized in a Non-Newtonian Fluid. *Langmuir*, 32(51), 13620–13626.
- [100] Kakaei, K., Esrafil, M. D., & Ehsani, A. (2019). Graphene-Based Electrochemical Supercapacitors. In *Interface Science and Technology* (Vol. 27).
- [101] Denisa, H. J., Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Fabian, S. G., Tascón, J. M. D., & Lu, G. Q. (2009). Highly stable performance of supercapacitors from phosphorus-enriched carbons. *Journal of the American Chemical Society*, 131(14), 5026–5027.
- [102] RIBEIRO, D. V., SOUZA, C. A. C., & ABRANTES, J. C. C. (2015). Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, 8(4), 529–546.
- [103] Niu, Z., Zhou, W., Chen, J., Feng, G., Li, H., Ma, W., Li, J., Dong, H., Ren, Y., Zhao, D., & Xie, S. (2011). Compact-designed supercapacitors using free-standing single-walled carbon nanotube films. *Energy and Environmental Science*, 4(4), 1440–1446.

Capítulo III. Síntesis y caracterización de nano-cebollas de carbono dopadas con nitrógeno

3.1 Introducción

Recientemente, la ciencia de materiales ha sido uno de los campos que más se ha desarrollado. Esto implica, principalmente, la síntesis de nuevos materiales o la modificación de sus superficies para que mediante nuevas propiedades permitan su aplicación práctica. Se ha prestado mucha atención a las nanopartículas debido a que pueden formar sistemas micro y macromoleculares más grandes. Las nanopartículas se pueden proteger de la degradación debida a las condiciones ambientales, al mismo tiempo que se conservan sus propiedades intrínsecas cuando se encapsulan. Un interesante sistema es el de nanopartículas magnéticas con estructura de tipo núcleo/capa en el que el núcleo magnético está cubierto con una capa no magnética, anti ferromagnética o ferromagnética. El núcleo magnético está hecho de un material metálico (p. Ej., Cobalto, óxido de hierro, entre otros) y la capa o el revestimiento suele ser de un segundo material que puede proporcionar no solo una protección al núcleo, sino también un medio para la funcionalización de la superficie de las nanopartículas. La encapsulación de nanopartículas ha atraído la atención por sus prometedoras aplicaciones, como en tecnología de la información y biomedicina [1-3]. Sin embargo, envolver a una nanopartícula no es siempre necesario. En algunas aplicaciones tecnológicas, como en los sensores de gas, es posible utilizar nanopartículas de carbono huecas [4].

Desde el descubrimiento de los fullerenos en 1985 [5], las nanopartículas de carbono se han utilizado con bastante frecuencia en sistemas de encapsulación. Las nano-cebollas de carbono (CNOs, por sus siglas en inglés) son un miembro de la familia de los fullerenos y consisten en capas gráficas de forma cuasi esférica y poliédrica cercanas entre sí. La distancia entre las capas de grafito es de 0,335 nm y es aproximadamente igual a la distancia entre dos planos de grafito (0,334 nm) [6]. La estructura de los CNOs contiene anillos hexagonales y pentagonales con átomos de carbono ubicados en los vértices que forman dos enlaces simples y un

enlace doble con átomos de carbono vecinos con electrones π deslocalizados a través de la molécula [7,8]. Las capas de grafito en la estructura de este nanomaterial consisten en un número significativo de defectos y agujeros [9]. Los agujeros se pueden rellenar de diversas formas con anillos de carbono heptagonales y pentagonales, creando cebollas amorfas o cristalinas cuasi esféricas [10].

Los CNOs fueron descubiertos por S. Iijima en 1980 [11], pero fue D. Ugarte quien informó sobre una técnica reproducible para obtener estas nanoestructuras mediante la irradiación de hollín de carbono con un haz de electrones [12]. Desde entonces, se han utilizado varias técnicas para la síntesis de este material [13]. Sin embargo, el método más utilizado es la grafitización de nano-diamantes de carbono a altas temperaturas (1100-1700 °C) en un gas inerte o en condiciones de vacío [13,14]. Otras técnicas para sintetizar CNOs incluyen la excitación láser, la implantación de iones y la deposición de vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés Chemical Vapor Deposition) [15-18].

Las CNOs tienen buenas características eléctricas para su uso en condensadores eléctricos de doble capa (EDLCs, por sus siglas en inglés Electrostatic double-layer capacitor) porque se pueden sintetizar con diámetros pequeños <10 nm [19-21]. Esto está relacionado con el hecho de que cuanto más pequeños son los diámetros de las CNOs, mayor es la superficie expuesta y, por tanto, mucho mayor es la capacitancia [13,19-21]. Sin embargo, el uso de CNOs en EDLC, así como en otras posibles aplicaciones tecnológicas, puede requerir su funcionalización superficial [22] y, en algunos casos, la modificación de sus propiedades electrónicas [23]. En general, la funcionalización superficial de las CNOs se lleva a cabo mediante oxidación química con ácidos inorgánicos [24] o con hidróxido de potasio [25]. Esta activación química genera grupos funcionales oxigenados en la superficie, que aumentan la solubilidad de las CNOs en disolventes polares. Sin embargo, esta funcionalización superficial genera defectos y, como consecuencia, una pérdida del carácter sp^2 de la capa de grafeno, con la consecuente pérdida de su gran conductividad eléctrica. Para retener la alta conductividad de los CNOs, es

necesario realizar una funcionalización de la superficie en condiciones suaves, como haciendo uso de ácido nítrico diluido [26]. Por otro lado, las propiedades electrónicas de las CNOs pueden modificarse introduciendo heteroátomos en la red de grafeno [27-29]. Este método es eficaz para modificar las propiedades físicas y químicas de las CNOs, lo que resulta en un enfoque prometedor para su uso en diversas aplicaciones. La incorporación de átomos de N en la capa de grafeno genera un exceso de electrones en las nanoestructuras de carbono [30], que se denominan nanoestructuras de tipo n. Además, las CNO dopados con N presentan una alta actividad catalítica en las reacciones de transferencia de electrones [29,31].

En este capítulo, se expone sobre la síntesis de CNOs dopadas con átomos de N, que encapsulan nanopartículas de carburo de hierro. Estos materiales se sintetizaron usando pirólisis por atomización a 850 °C de varias mezclas de reacción. Las mezclas de reacción contenían etanol (con una relación C/O = 2 átomos) o isopropanol (con una relación C/O = 3 átomos), como fuentes principales de carbono; también se usó bencilamina (C_7H_9N), como agente que contiene átomos de nitrógeno, y ferroceno como catalizador. Se utilizaron dos relaciones en volumen de alcohol - bencilamina para variar las cantidades de átomos de C, O y N en la mezcla de reacción. Esto permitió observar el efecto de diferentes relaciones C/O y O/N en la disposición cristalina de las capas de grafeno que rodean las nanopartículas metálicas, la fase de la nanopartícula de hierro sintetizada, la cantidad de heteroátomos de N introducido en la red de grafeno, con el consecuente cambio en sus propiedades físicas y químicas, y el anclaje de grupos funcionales oxigenados en las superficies de las nanoestructuras. Este método de síntesis de CNOs es un proceso de bajo costo y bien controlado, ya que permite la obtención de CNOs puros, es decir, sin la presencia de otras nanoestructuras de carbono (como nanotubos, nanofibras, entre otras) en el rendimiento final.

3.2 Metodología experimental

3.2.1 Síntesis de nano-cebollas de carbono dopadas con nitrógeno

Las mezclas de reacción fueron preparadas utilizando etanol o isopropanol, como fuentes principales de carbono y bencilamina, como reactivo que contiene el dopante de nitrógeno. Las relaciones volumen a volumen (v/v) fueron de 9 a 1 (9/1) y de 4 a 1 (4/1) (alcohol a bencilamina), que corresponden a proporciones 16.8:1M (proporciones atómicas de C/O = 2.4 y O/N = 16.8) y 7.5:1M (C/O = 2.9 y O/N = 7.5 proporciones de átomos) para mezclas de etanol a bencilamina (EB). Además, se utilizaron las mismas relaciones en volumen para las mezclas de isopropanol a bencilamina (IB). Estas corresponden a proporciones 12.9:1M (C/O = 3.6 y O/N = 12.9 proporciones de átomos) y 5.7:1M (C/O = 4.2 y O/N = 5.7 relaciones de átomos). En general, se utilizaron relaciones de volumen en lugar de relaciones molares. En todos los experimentos, el volumen total de las soluciones se fijó en 11 ml a los que se añadió 3% en peso de ferroceno. La mezcla de reacción se sometió a un baño de ultrasonidos durante 20 min. La solución homogénea final se transfirió a un recipiente para producir un rocío que fue pirolizado a 850 °C utilizando un horno tubular y argón como gas acarreador con un flujo de 0.20 L min⁻¹ (Fig. 3.1). Posteriormente, se enfrió el horno tubular a temperatura ambiente y se obtuvo el material raspando el tubo de cuarzo.

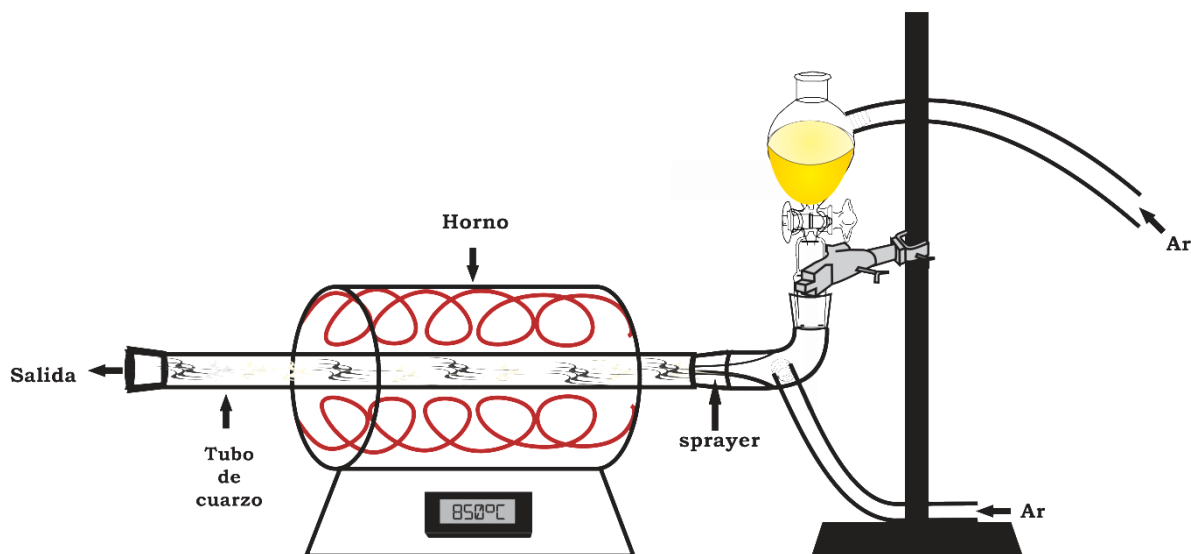


Fig. 3.1. Esquema de la síntesis por pirólisis de las CNOs.

3.2.2 Caracterización de las nano-cebollas de carbono dopadas con nitrógeno

Se prepararon muestras para microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución (TEM, HRTEM) disolviendo el polvo recuperado en isopropanol usando un baño de ultrasonidos durante 20 min. Se colocó una gota de solución sobre una rejilla de carbono y se dejó evaporar el isopropanol. Las rejillas se examinaron usando un microscopio TECNAI-F30 HRTEM operado a 300 kV.

Los espectros Raman se registraron a temperatura ambiente utilizando un sistema InVía Micro-Raman Renishaw. La línea de excitación láser fue de 514.5 nm (2.41 eV) se enfocó utilizando el objetivo de aumento de 50 x a un punto de ~ 1 mm.

El análisis de difracción de rayos X se realizó mediante un difractómetro SmartLab RIGAKU, que tiene un tubo de cobre como generador de rayos X y un detector de centelleo de NaI. Las mediciones de XRD se obtuvieron a temperatura ambiente con un paso de 0,01 en un rango de 35 a 70.

Por último, las mediciones de XPS se realizaron con el equipo PHI5000 VersaProbe II utilizando un haz de rayos X monocromático Al-Ka. Las muestras fueron colocadas en cinta de cobre sin tratamiento extra.

3.2.3 Fabricación de electrodo y mediciones electroquímicas

El electrodo de trabajo (WE) se preparó usando el siguiente procedimiento:

1. Se disolvió un agente aglutinante, poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF), en 5 ml de N, N-dimetilformamida (DMF).
2. Carbono activado derivado de cáscara de coco (AC-CS), así como las CNOs sintetizados, utilizados como aditivo conductor y material activo respectivamente, se agregaron a la disolución de PVDF. Las relaciones en peso (% en peso) fueron 22.13/67.87/10 de PVDF, AC-CS y CNOs, respectivamente.
3. Esta mezcla se agitó a 100 °C, permitiendo la evaporación completa del disolvente para obtener una pasta, que se depositó sobre un área activa predeterminada de un electrodo de carbono vítreo utilizado como colector de corriente.

4. Finalmente, el electrodo se puso a secar a 80 °C. La carga de masa de los electrodos osciló entre 5 y 10 mg por cm², que es una carga estándar para evaluar las propiedades de un electrodo para condensadores.



Fig. 3.2. Fotografía de electrodo de trabajo fabricado.

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en una celda electroquímica con una disposición de tres electrodos que contenía como solución acuosa al electrolito KOH 2M. Se utilizó un potenciostato/galvanostato VMP3 Bio-Logic SAS controlado por el software EC-Lab. El sistema Hg/HgO/NaOH 1M se utilizó como electrodo de referencia y una malla de platino como contraelectrodo. Los electrodos preparados de cada material obtenido se probaron mediante voltamperometría cíclica (CV)

realizada a diferentes velocidades de escaneo que van de 1 a 5 mV s⁻¹ en una ventana de potencial de -0.1 a 0.2 V. Las capacitancias específicas se calcularon a partir de las curvas CV mediante las ecuaciones presentadas en el capítulo anterior para esta técnica.

3.3 Resultados y discusiones

El raspado del tubo de cuarzo se llevó a cabo separando tres zonas (observe Fig. 3.1). Los materiales sintetizados fueron polvos negros que mostraron propiedades ferromagnéticas. El material recolectado en la zona que hemos denominado z₃, los 20 centímetros próximos a la parte final del horno, fue analizado mediante las diferentes técnicas de caracterización expuestas en los capítulos anteriores.

3.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las micrografías de TEM (Fig. 3.1) revelaron que las nanopartículas presentan forma cuasi esférica y tienen una estructura de capa central, con un núcleo de hierro y capas de carbono. Los diámetros de las CNOs variaron en el rango de 5 a los 14 nm, con la excepción de la muestra EB-41 (Fig. 3.3b), que muestra una mezcla entre CNOs pequeños (menores a 14 nm) y grandes (mayores a 30 nm). Las nanopartículas sintetizadas tienen, en general, diámetros <15 nm, independientemente del alcohol utilizado y las proporciones volumétricas de alcohol a bencilamina.

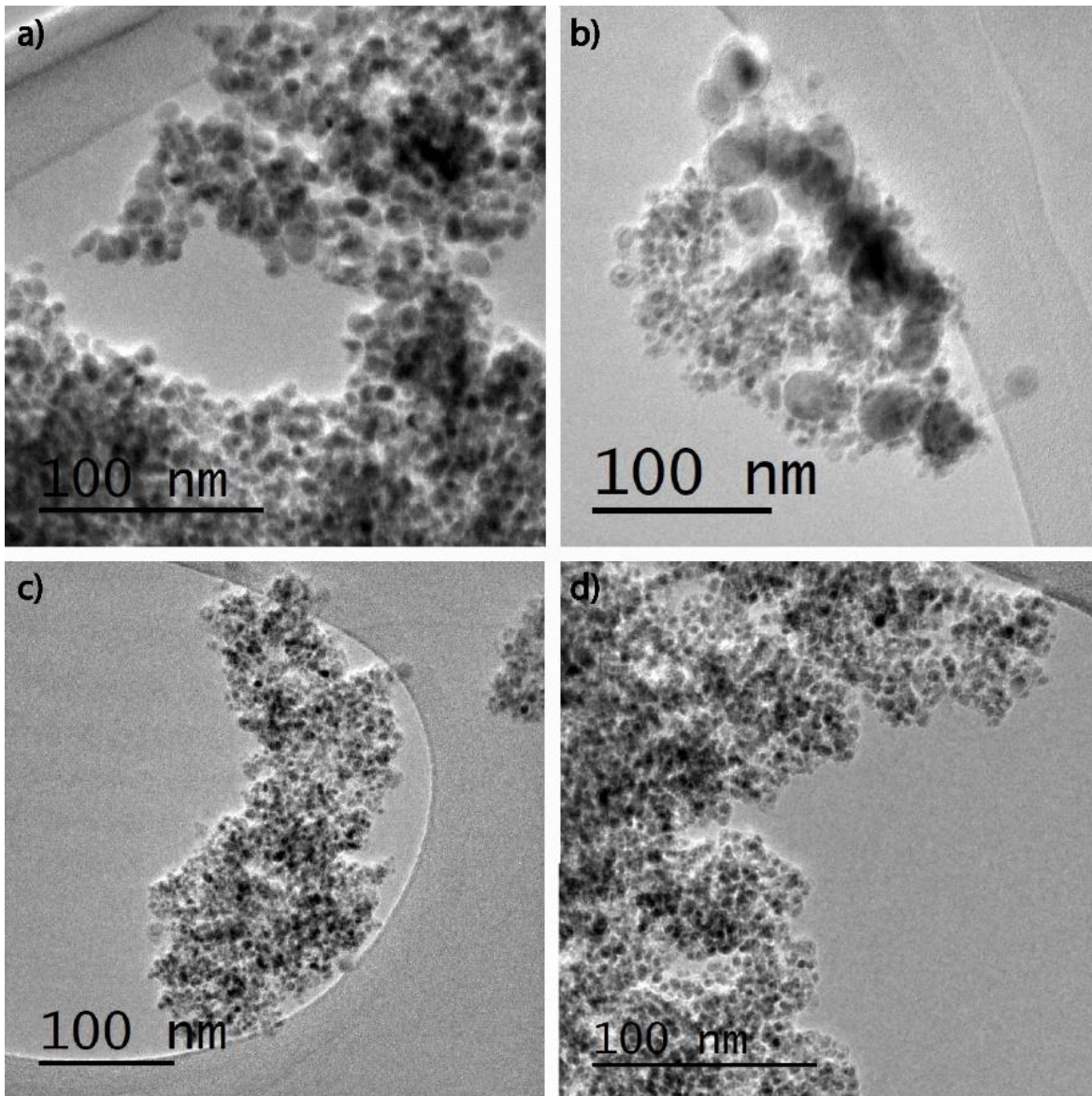


Fig. 3.3. Imágenes TEM de las CNOs sintetizadas usando las diferentes mezclas de reacción alcohol-bencilamina: (a) EB-91, (b) EB-41, (c) IB-91 and (d) IB-41.

Las micrografías HRTEM muestran que las capas de carbono rodean firmemente las nanopartículas centrales (Fig. 3.4 y Fig. 3.5), y no se observan espacios entre el núcleo de hierro y las cáscaras de carbono. La distancia interplanar entre las láminas de grafeno es de aproximadamente 0.35 nm, que es cercana a la de los planos (002) del grafito, lo que indica una buena grafitización.

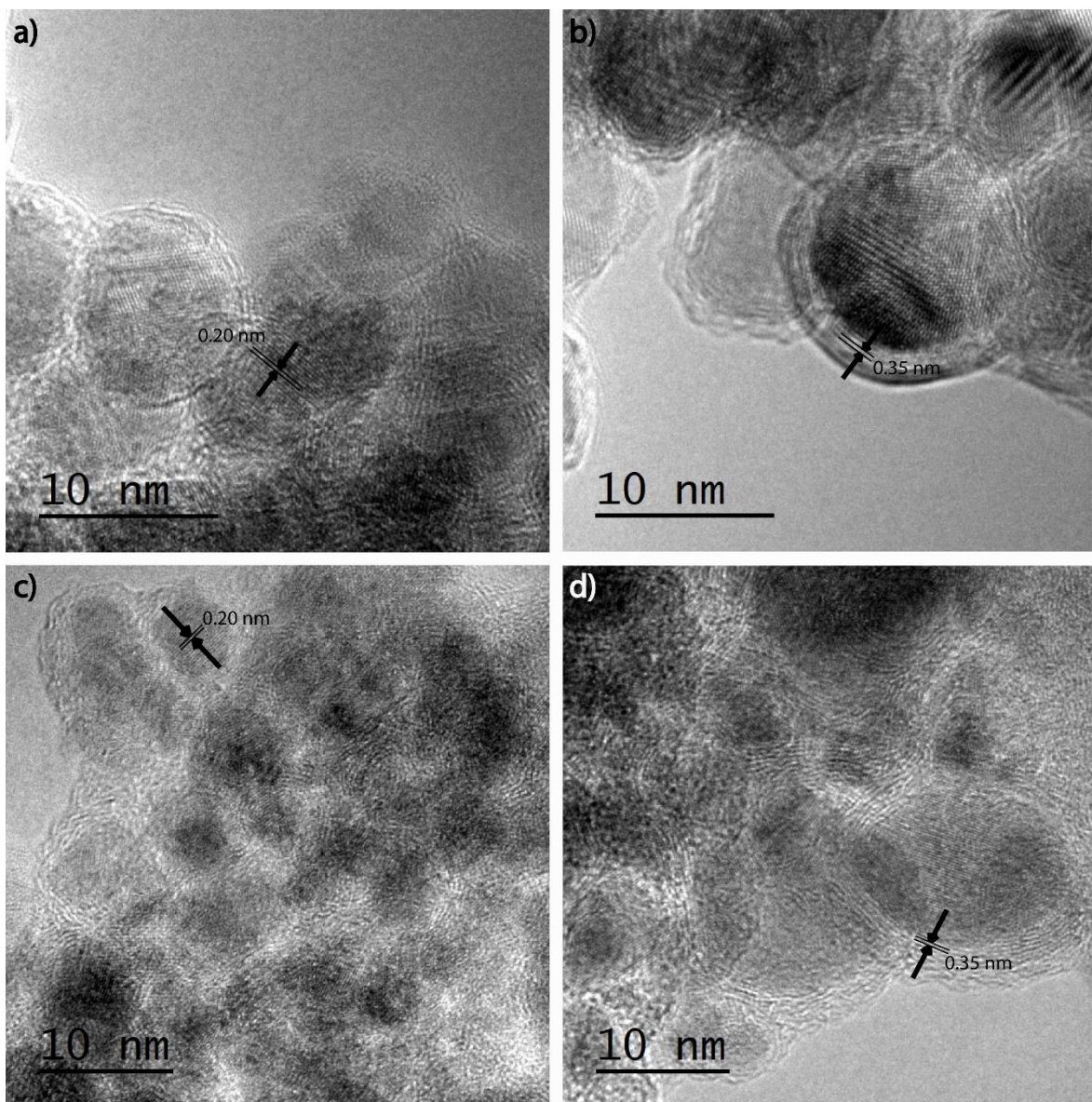


Fig. 3.4. Imágenes HRTEM de las CNOs sintetizadas: (a) y (b) muestra EB-91; c) y d) muestra EB-41.

En las micrografías de la muestra EB-91 (Fig. 3.4a-b) se pueden observar CNOs bien grafitizadas, que se pueden distinguir individualmente, mientras que las nanoestructuras de carbono que surgen a partir de las mezclas de reacción EB-41 (Fig. 3.4c-d), EB-91 (Fig. 3.5a-b), EB-41 (Fig. 3.5c-d) se observan más como nanopartículas de hierro incrustadas en nano-capas de carbono.

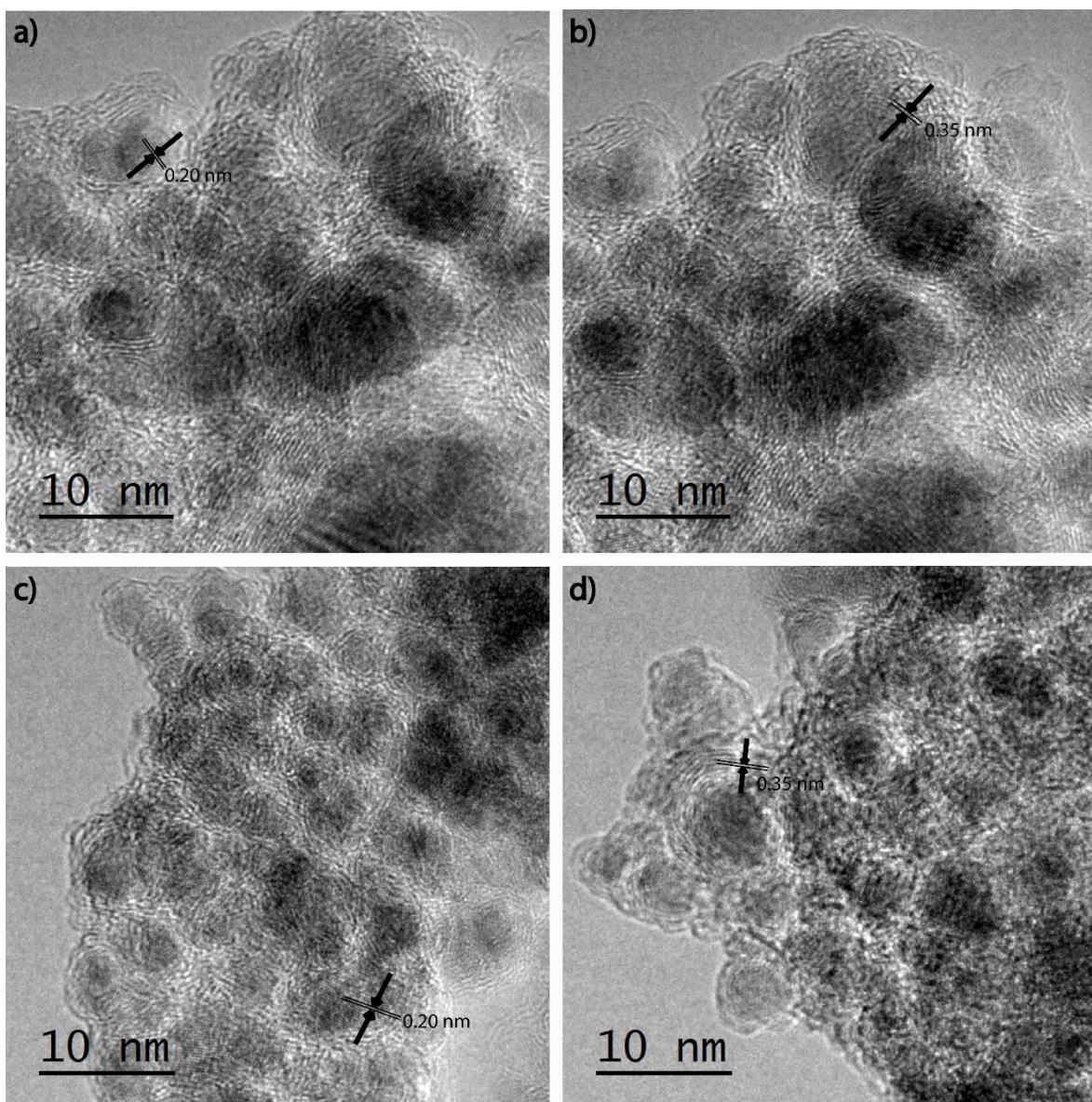


Fig. 3.5. Imágenes HRTEM de CNOS sintetizadas: (a) y (b) muestra IB-91; c) y d) muestra EB-41. En ambos casos, las cáscaras de carbono que encapsulan el núcleo de hierro no están bien grafritizadas.

Las diferencias morfológicas mencionadas en los párrafos anteriores, como se mostrará a continuación, tienen importantes consecuencias sobre las propiedades conductoras y electroquímicas de las películas de CNOs. Se puede notar que la relación C/O utilizada en la mezcla de reacción es un parámetro importante que influye en las diferencias observadas en las CNOs sintetizadas. Asimismo, es

posible observar que los núcleos de hierro de estas CNOs son cristalinos y muestran una distancia interplanar de 0.20 nm (Fig. 3.4 y 3.5), lo cual se puede asociar con los planos (110) del Fe-bcc (JCPDS 6 -0696) o a los planos (031) del cristal Fe₃C (JCPDS 35-0775). Sin embargo, la identificación de la fase de hierro se llevó a cabo con mediciones de difracción de rayos X (XRD) lo cuál se discute en los siguientes párrafos.

3.3.2 Difracción de Rayos X

Se observa en la Fig. 3.6 los patrones de XRD obtenidos de las diferentes CNOs sintetizadas. Los patrones de XRD indican la presencia de carburo de hierro (Fe₃C, cohenita) en todas las muestras sintetizadas. No se observaron picos característicos de óxido de hierro, como magnetita o hematita, como ya se ha informado en otro reporte del grupo de trabajo utilizando mezclas de alcohol [18]. Este resultado es importante ya que indica que la mezcla de reacción define el tipo de núcleo de hierro producido en las nanopartículas sintetizadas. Por otro lado, el pico de grafito (002) es muy débil y ancho en los patrones de XRD, lo que muestra que las estructuras de carbono están parcialmente grafitizadas y las muestras consisten principalmente en núcleos de carburo de hierro cubiertos por unas pocas capas de grafito turboestrático.

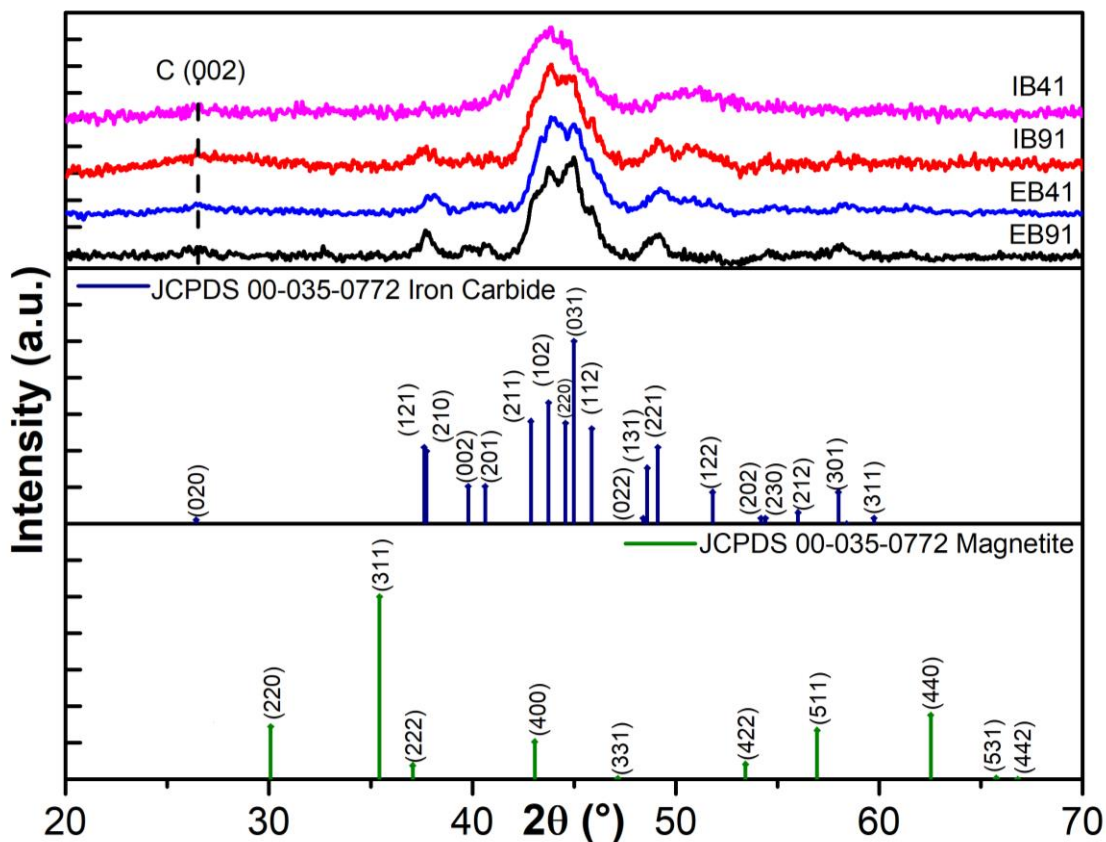


Fig. 3.6. Patrones de difracción XRD de las diferentes muestras sintetizadas (Arriba). Tarjetas cristalográficas de carburo de hierro y magnetita (Abajo).

3.3.3 Espectroscopía Raman

Otra técnica utilizada para la caracterización de las CNOs sintetizadas fue la espectroscopia Raman. La Fig. 3.7 muestra los espectros Raman utilizando una línea láser de 514,5 nm (2,41 eV) y con una potencia láser baja (0,5 mW), para evitar la erosión de las cáscaras de carbono que protegen los núcleos de hierro de las muestras sintetizadas. En la figura, se puede observar dos bandas Raman: una a $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ (banda D1) y la otra a $\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$ (banda G). Tuinstra y Koenig demostraron que la relación entre la intensidad máxima de la banda D (I_D) y la intensidad máxima de la banda G (I_G) es inversamente proporcional al tamaño del cristal en el plano L_a , es decir, $I_D/I_G \propto 1/L_a$ [32]. Esta relación se utiliza ampliamente para caracterizar la cantidad y el tipo de defectos en materiales gráficos [32,33]. Tuinstra y Koenig obtuvieron este resultado estudiando la relación entre las

intensidades I_D/I_G , mediante espectroscopía Raman, y el tamaño de cristalito del plano del grafeno, mediante difracción de rayos X. Basándose en estas ideas, Knight y White llevaron a cabo una serie de medidas y observaron que el tamaño de los nanocristales de grafito se puede calcular utilizando espectros Raman con la ayuda de la siguiente ecuación:

$$L_a(nm) = C_\lambda(I_D/I_G)^{-1} \quad \text{Ec. 1.}$$

Donde $C_{\lambda=512\text{ nm}} = 4.4\text{ nm}$. Esta ecuación se ha aplicado popularmente para obtener resultados comparables a los obtenidos por difracción de rayos X.

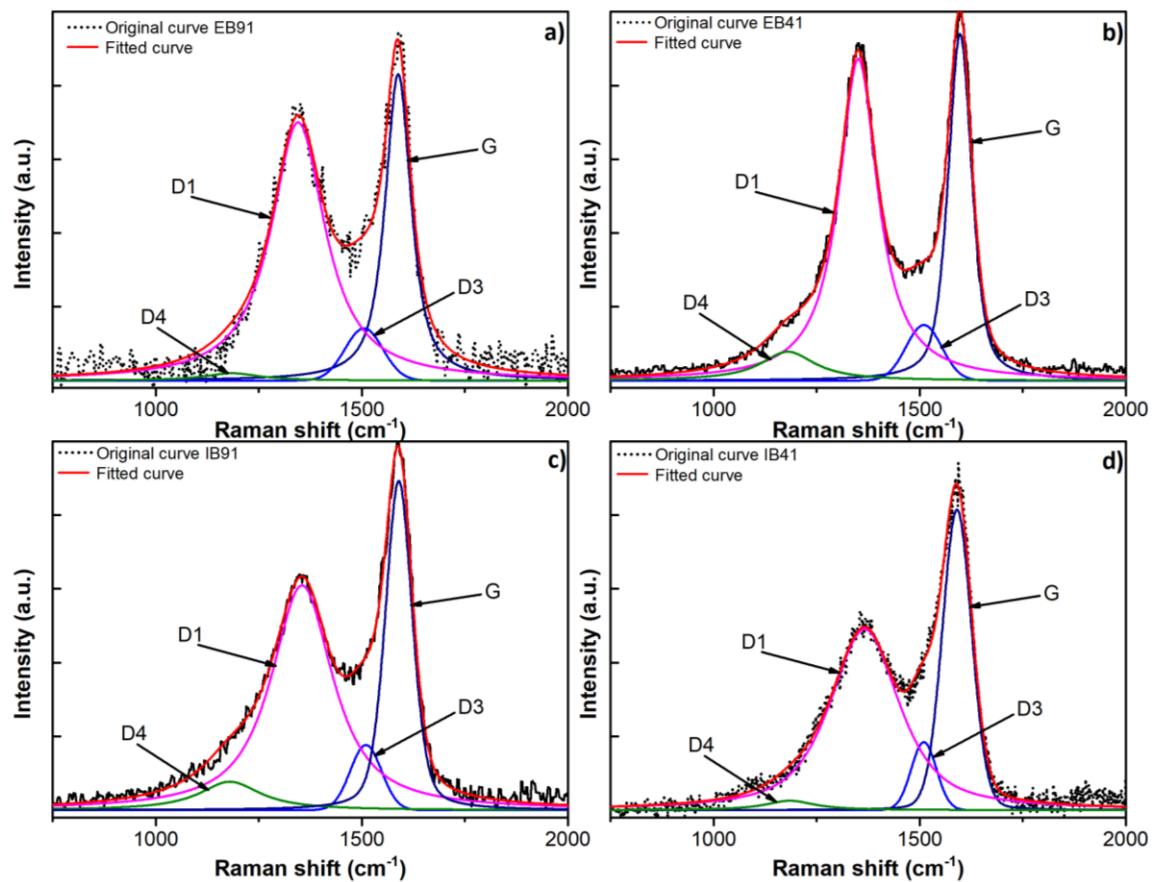


Fig. 3.7. Espectros Raman de muestras sintetizadas y sus curvas ajustadas. Los espectros Raman se obtuvieron utilizando una línea láser de 514 nm con una potencia de 0,5 mW.

Sin embargo, la ecuación previamente mencionada solo es válida cuando la medición Raman se realiza utilizando una línea láser de 514,5 nm. Cançado y colaboradores [34], propusieron la siguiente ecuación en la que el cociente de las intensidades integradas de ambas bandas Raman (A_D/A_G) se utiliza para el cálculo de los tamaños de cristalitos sin importar longitud de onda de excitación:

$$L_a(nm) = (560/E_l^4)(A_D/A_G)^{-1} \text{ Ec. 2.}$$

donde E_l es la energía de excitación láser utilizada en la medición Raman en unidades de eV. No obstante, para utilizar adecuadamente estas ecuaciones, es necesaria una buena definición de la banda D_1 y la banda G que sólo se da en monocristales o en grafito policristalino [32,34]; es decir, se requieren bandas delgadas y con una alta intensidad, las cuales se pueden predecir de forma teórica y se presentan en cristales que muestran una baja densidad de defectos. En el caso de las CNOs, así como en otras nanoestructuras de carbono, se deben considerar otras bandas relacionadas con el desorden [35-38]: una en $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ (D_4) asignada a carbono sp^3 o a impurezas, otra a $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ (D_3) asociado al carbono amorfo, y otro a $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ (D_2), que se ha relacionado con las capas de grafito en la superficie de los nanocristales de grafito. Así, para obtener una buena determinación de los tamaños de L_a se requiere considerar la presencia de estas bandas mediante una adecuada deconvolución de los espectros Raman obtenidos a partir de las nanoestructuras sintetizadas.

Los espectros Raman fueron ajustados utilizando cuatro curvas de tipo Lorentz y una de Gauss, que se muestran en la Fig. 3.7. A partir de los ajustes de figura y curva (Tabla 3.1), observamos que las contribuciones de la banda D_2 a los espectros de Raman son despreciables y no es necesario considerar su contribución. A partir de ambas ecuaciones, los valores de los tamaños de cristalitos L_a para las diversas CNOs sintetizadas utilizando las diferentes mezclas de reacción se enumeran en la Tabla 3.2. A partir de estos resultados, es posible observar que dependiendo de las fórmulas utilizadas para calcular los tamaños de cristalitos, diferentes valores de L_a son obtenidos para la misma mezcla de reacción, y no existe una correlación directa

entre las relaciones C/O y O/N de las diferentes mezclas de reacción con el tamaño de los cristalitas de grafeno.

Tabla 3.1. Parámetros principales de las curvas Gaussiana y Lorentziana obtenidas después del ajuste de los espectros Raman.

<i>Sample</i>	<i>D1</i>	<i>D3</i>	<i>D4</i>	<i>Dtot = D1+D3+D4</i>	<i>G</i>
<i>E:B 9:1</i>	Peak position 1341.6 cm ⁻¹	Peak position 1180 cm ⁻¹	Peak position 1510 cm ⁻¹	Dtot Area 176.3	Peak position 1589.1 cm ⁻¹
	FWHM 151.8 cm ⁻¹	FWHM 166 cm ⁻¹	FWHM 122.7 cm ⁻¹	D4/Dtot 0.14	FWHM 75.0 cm ⁻¹
	Peak area 143.4	Peak area 8.3	Peak area 24.6		Peak area 97.2
<i>E:B 4:1</i>	Peak position 1351.1 cm ⁻¹	Peak position 1180 cm ⁻¹	Peak position 1510 cm ⁻¹	Dtot area 193.0	Peak position 1598.0 cm ⁻¹
	FWHM 114.5 cm ⁻¹	FWHM 160 cm ⁻¹	FWHM 102.3 cm ⁻¹	D4/Dtot 0.085	FWHM 68.0 cm ⁻¹
	Peak area 156.9	Peak area 19.7	Peak area 16.4		Peak area 85.1
<i>I:B 9:1</i>	Peak position 1354.9 cm ⁻¹	Peak position 1180 cm ⁻¹	Peak position 1510 cm ⁻¹	Dtot area 205.3	Peak position 1589.7 cm ⁻¹
	FWHM 180 cm ⁻¹	FWHM 180 cm ⁻¹	FWHM 89.3 cm ⁻¹	D4/Dtot 0.082	FWHM 77.1 cm ⁻¹
	Peak area 166.7	Peak area 21.8	Peak area 16.8		Peak area 85.5
<i>I:B 4:1</i>	Peak position 1366.4 cm ⁻¹	Peak position 1185 cm ⁻¹	Peak position 1510 cm ⁻¹	Dtot area 154.8	Peak position 1590.2 cm ⁻¹
	FWHM 205.5 cm ⁻¹	FWHM 145.6 cm ⁻¹	FWHM 68.5 cm ⁻¹	D4/Dtot 0.083	FWHM 84.1 cm ⁻¹
	Peak area 136.1	Peak area 5.8	Peak area 12.9		Peak area 78.7

También es posible observar, a partir de la Tabla 3.2, que las muestras sintetizadas que utilizan la misma mezcla de reacción de alcohol a bencilamina, pero con diferentes proporciones de volumen, tienen la misma tendencia de tamaño L_a independientemente de la fórmula utilizada para su cálculo.

Tabla 3.2. Relaciones de intensidad y área de las diferentes muestras, así como el tamaño de cristalito L_a obtenido usando las ecuaciones de Knight-White (Ec. 1) y Cançado (Ec. 2).

<i>Sample</i>	I_{D1}/I_G	<i>Crystallite sizes using Ec. 1</i>	A_{D1}/A_G	A_{Dtot}/A_G	<i>Crystallite sizes using D1 in Ec. 2</i>	<i>Crystallite sizes using Dtot in Ec. 2</i>
<i>E:B-9:1</i>	0.859	5.12 nm	1.475	1.81	11.26 nm	9.2 nm

E:B-4:1	0.928	4.74 nm	1.843	2.27	9.01 nm	7.31 nm
I:B-9:1	0.683	6.44 nm	1.951	2.40	8.51 nm	6.92 nm
I:B-4:1	0.589	7.47 nm	1.728	1.97	9.61 nm	8.42 nm

En los espectros Raman obtenidos mediante láser de baja potencia (Fig. 3.7), no se encontraron bandas asociadas a nanopartículas de carburo de hierro, que deberían estar en la región entre 200 y 700 cm^{-1} , similar a las nanopartículas de óxidos de hierro [39,40]. Esto podría deberse a los modos vibratorios inactivos Raman del monocristal de carburo de hierro [41]. Sin embargo, algunos estudios muestran la existencia de bandas Raman a partir de nanoestructuras de carburo de hierro [42], aunque sin mencionar la potencia del láser utilizada para su caracterización. Es probable que el carburo de hierro sea un dispersor Raman deficiente, por tanto, se requiere una alta potencia de láser para observar sus bandas Raman. Es por este motivo que, se aumentó la potencia del láser a 2.5 mW para realizar la espectroscopia Raman de las muestras sintetizadas. Además, con un láser de alta potencia, es posible estudiar la estabilidad térmica de la fase de hierro encapsulada por las capas de grafito [40]. En la Fig. 3.8, se observan los espectros Raman de las diferentes muestras sintetizadas utilizando una potencia de laser de 2.5 mW. Estos espectros Raman muestran varias bandas: a 222 cm^{-1} , 241 cm^{-1} , 288 cm^{-1} , 302 cm^{-1} , 405 cm^{-1} , 495 cm^{-1} y 604 cm^{-1} que corresponden a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [34]. Utilizando esta potencia de láser, las bandas Raman correspondientes a las capas gráficas disminuyen en intensidad y muestran un aumento en la intensidad de la banda D con respecto a la banda G, lo que indica la amorfización de las capas gráficas, así como su erosión. Esto implica que el uso de láser de alta potencia primero remueve las capas de grafito turboestrático que rodean las nanopartículas de carburo de hierro y, luego, las partículas de carburo de hierro son calentadas con láser a altas temperaturas, reaccionan con oxígeno y cambian su fase de carburo de hierro a hematita. Se observa un efecto similar cuando estas estructuras se calientan a 500 °C en condiciones ambientales. Estos resultados sugieren que los modos vibracionales de las nanopartículas de carburo de hierro son Raman inactivos y las bandas Raman reportadas en la literatura para estas nanopartículas

son transformaciones de fase debido a la alta potencia utilizada durante su caracterización Raman [41,42].

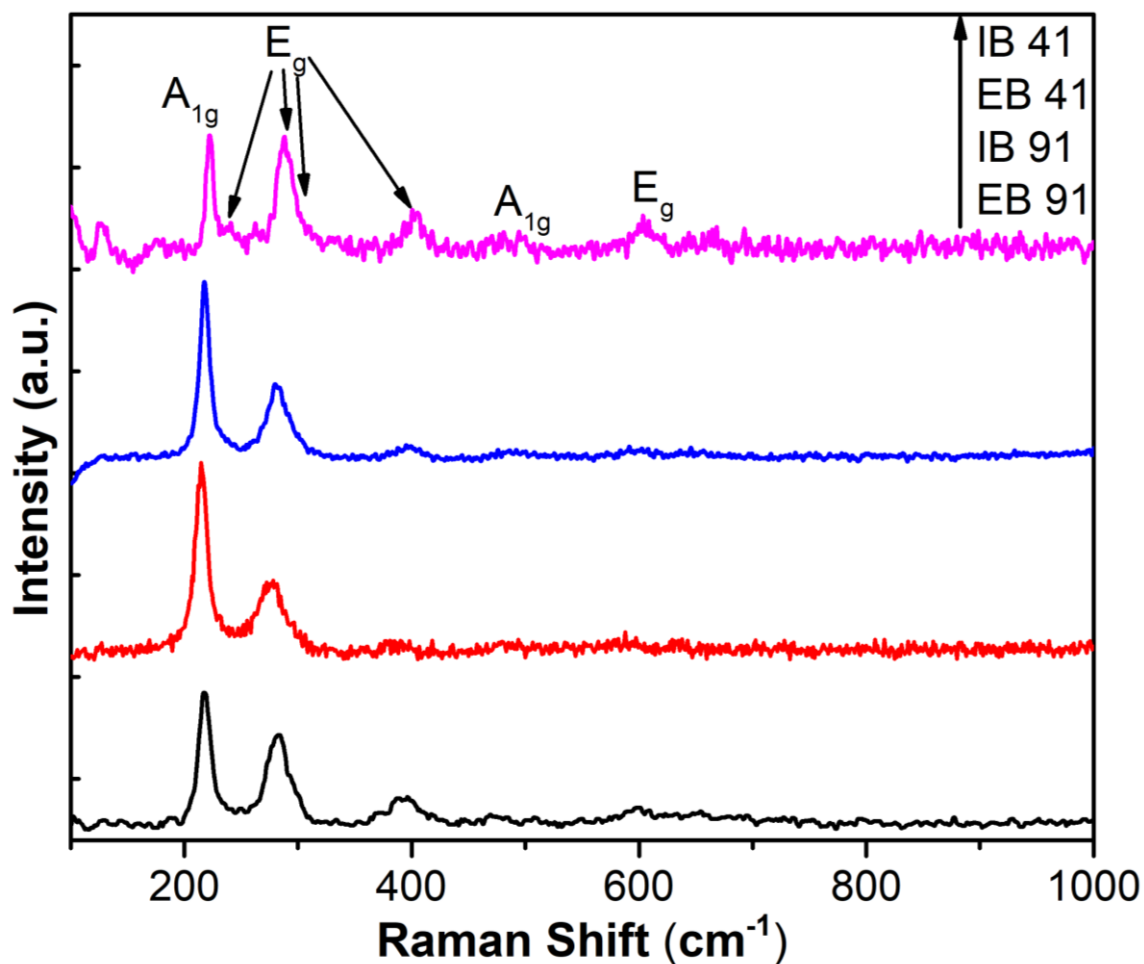


Fig. 3.8. Espectros Raman de las muestras utilizando una potencia de láser de 2.5 mW. Las cáscaras de carbono que encapsulan el núcleo de hierro se erosionan debido a la potencia del láser utilizada durante la caracterización Raman.

3.3.4 Conductividad eléctrica

Una de las propiedades más interesantes de las CNOs es su buena conductividad eléctrica, lo que las hace atractivas para aplicaciones en condensadores EDLC de alta potencia o para su uso como aditivo en condensadores EDLC basados en partículas de carbón activado, donde solo se utilizan pequeñas cantidades (~ 5-10 % masa) [19-21,43]. En este trabajo, hemos realizado medidas de conductividad

eléctrica de las muestras sintetizadas mediante el método de cuatro puntas en pastillas fabricadas mediante prensa mecánica, obteniendo los siguientes resultados: $\sigma = 0.7 \text{ S cm}^{-1}$ (EB -91), $\sigma = 2.2 \text{ S cm}^{-1}$ (EB-41), $\sigma = 3.5 \text{ S cm}^{-1}$ (IB-91) y $\sigma = 2.2 \text{ S cm}^{-1}$ (IB-41).

La técnica de medición de conductividad por el método de cuatro puntas puede presentar sesgos que pueden relacionarse al grosor de las pastillas, la separación entre cada punta, la resistividad que presenta cada punta, entre otros. Es por esto por lo que, hemos utilizado otras técnicas de fabricación de películas con la finalidad de corroborar nuestra información. Sustratos de cuarzo fueron introducidos en el dispositivo de síntesis y las CNOs se depositaron directamente sobre estos sustratos. Las conductividades de las películas mostraron valores similares a las obtenidas para gránulos fabricados con el mismo tipo de muestra. Se observó que la conductividad de las muestras depende de la mezcla de reacción, obteniendo los mejores resultados para muestras donde la relación C/O es mayor y la relación O/N es menor. Además, el valor de conductividad más alto, 3.5 S cm^{-1} , de la película IB-91 es comparable a los valores informados por McDonough y colaboradores ($\sim 4 \text{ S cm}^{-1}$) [44] y es un orden de magnitud mayor que el carbón activado ($< 0.5 \text{ S cm}^{-1}$) [45]. Sin embargo, a partir de la Tabla 3.2, podemos observar que las películas de CNOs con mayor conductividad eléctrica no presentan tamaños L_a mayores. Más aún, en el caso de mezclas de reacción con el mismo alcohol, pero diferentes proporciones volumétricas, las muestras que presentan valores de L_a mayores son aquellas cuyas películas presentan una σ menor.

Los resultados previamente mencionados, indican que son varios los parámetros que juegan un papel clave en la conductividad. Uno de ellos es la cantidad de carbono amorfo en la superficie de las CNOs [37,38]. Se ha considerado que la relación ID_4/IG proporciona información sobre la cantidad relativa de carbono amorfo en la muestra [37]. Los valores ID_4/IG de las muestras sintetizadas corresponden a 0.23, 0.16, 0.20 y 0.16, para las muestras EB-91, EB-41, IB-91 e IB-41, respectivamente. Por lo tanto, a partir de estos resultados, la muestra EB-91, a pesar de tener un valor de L_a mayor, contiene más carbono amorfo en su

superficie, que es en parte responsable de su σ más bajo. Además, el valor σ en la Tabla 3.2 es inversamente proporcional a D_4/D_{tot} , es decir, a la contribución del carbono amorfo al área total de la banda D. Por otro lado, se ha demostrado que las CNOs sintetizadas a partir de nanodiamantes de carbono recocidos en flujo de argón muestran tamaños de aglomerado más grandes en comparación con los sintetizados mediante el recocido al vacío de nanodiamantes de carbono [38]. Este aumento en la aglomeración de CNOs en flujo de argón proviene de la sinterización de partículas y la redistribución del carbono durante el recocido térmico. Las películas fabricadas que utilizan CNOs recocidos en flujo de argón presentan mejores conductividades que las películas fabricadas con CNOs recocido al vacío. Las diferencias en conductividades entre ambos tipos de muestras se deben a la presencia de cintas de grafito entre las CNOs con recocido en atmosfera de argón. A partir de las micrografías HRTEM (Fig. 3.4, 3.5 y 3.9) de muestras IB-91, EB-41 e IB-41, que presentan las mejores conductividades, observamos que son similares a las nanoláminas de grafito con incrustaciones de nanopartículas de carburo de hierro. Si estas nanoestructuras se estudian de manera detallada, se observa que las CNOs en estas muestras se conectan entre sí con cintas de grafito, de manera similar a las CNOs recocidas con argón. Esto explica que a pesar de que la muestra EB-91 está bien grafitizada en comparación con las demás, estas presentan una conductividad menor.

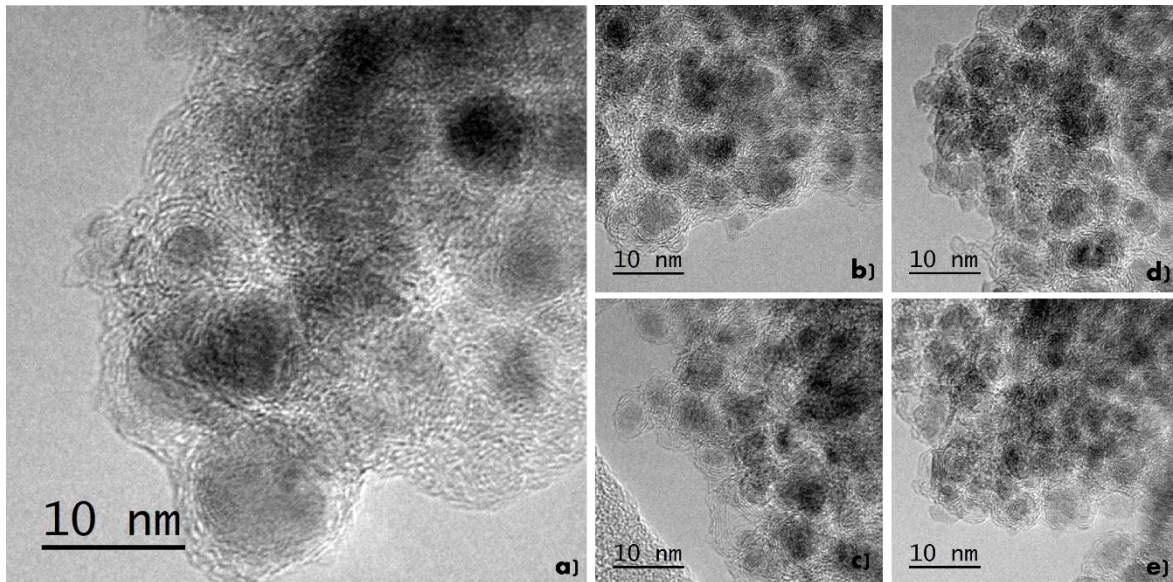


Fig. 3.9. Micrografías HRTEM de las muestras: a) EB-41, b) y c) IB-91, d) y e) IB-41. Algunas CNOs están conectados entre ellos con cintas de grafito.

3.3.5 Composición Elemental por Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Otro parámetro importante para modificar las propiedades físicas, químicas y eléctricas de las CNOs es la cantidad de átomos de N en la red de grafeno, así como el entorno químico que los rodea, donde los átomos de N actúan como donantes de electrones. Se realizaron mediciones XPS de alta resolución de las muestras de CNOs en dos puntos diferentes de las muestras utilizando un haz de rayos X de 100 μm de tamaño, lo que permitió corroborar la homogeneidad de la muestra. Los resultados se discuten a continuación.

En el caso de las muestras EB-91, IB-91 e IB-41, estas mostraron porcentajes atómicos similares de C, O, N y Fe en ambos puntos medidos, mientras que las muestras sintetizadas usando la mezcla de reacción EB-41 mostraron porcentajes atómicos de O, N y Fe diferente en los puntos medidos (Tabla 3.3). Estos resultados concuerdan bien con lo observado en la microscopía electrónica.

Tabla 3.3. Concentración atómica de C, O, N y Fe en dos puntos de las muestras sintetizadas después de las mediciones de XPS.

<i>Samples</i>		<i>C (%)</i>	<i>O (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>Fe (%)</i>
<i>EB-91</i>	Pt. 001	83.25	11.29	1.19	4.27
	Pt. 002	82.06	12.58	1.07	4.29
	Average	82.66	11.94	1.13	4.28
<i>EB-41</i>	Pt. 001	85.99	3.48	1.72	8.81
	Pt. 002	82.78	13.47	0.95	2.80
	Average	84.39	8.48	1.34	5.80
<i>IB-91</i>	Pt. 001	84.36	11.61	0.89	3.14
	Pt. 002	84.58	13.67	0.55	1.20
	Average	84.47	12.64	0.72	2.17
<i>IB-41</i>	Pt. 001	86.51	9.07	1.75	2.67
	Pt. 002	87.42	6.63	1.82	4.12
	Average	86.97	7.85	1.79	3.4

Las micrografías TEM de la muestra EB-41 muestran que está integrada por una mezcla de nanoestructuras con dos tamaños diferentes del núcleo de carburo de hierro, algunas con tamaños inferiores a 14 nm y otras con tamaños superiores a 30 nm. Por el contrario, las muestras EB-91, IB-91 e IB-41 presentan una buena homogeneidad en los tamaños de las nanoestructuras. Las mediciones XPS de alta resolución del estado C1s de las cuatro muestras sintetizadas se muestran en la Fig. 3.10. A partir de la figura, se observa que los espectros C1s muestran un pico en aproximadamente 284.4 eV, con una cola a una energía de enlace más alta. Un análisis detallado de los datos provenientes de los espectros XPS de alta resolución conduce a las siguientes atribuciones de los componentes observados (Tabla 3.4). El pico de 283.5 eV se asigna a las contribuciones de los enlaces C-Fe [46,47]. La existencia de este pico reconfirma la presencia de la fase de carburo de hierro en las muestras sintetizadas. Además, las capas de carbono que encapsulan estas nanopartículas metálicas presentan espesores menores a 10 nm, debido a que la técnica XPS es superficial, es decir, capaz de medir los estados químicos de átomos que se encuentran entre 0 y 10 nm de superficie de muestra. Se observa un segundo pico relacionado con el carbono grafitico en 284.4 eV, lo que indica que las capas de carbono están encapsulando nanopartículas metálicas [46-49]. Además, se presenta una contribución de átomos de carbono con una hibridación sp^3 la cual se encuentra en 285.3 eV [47-49].

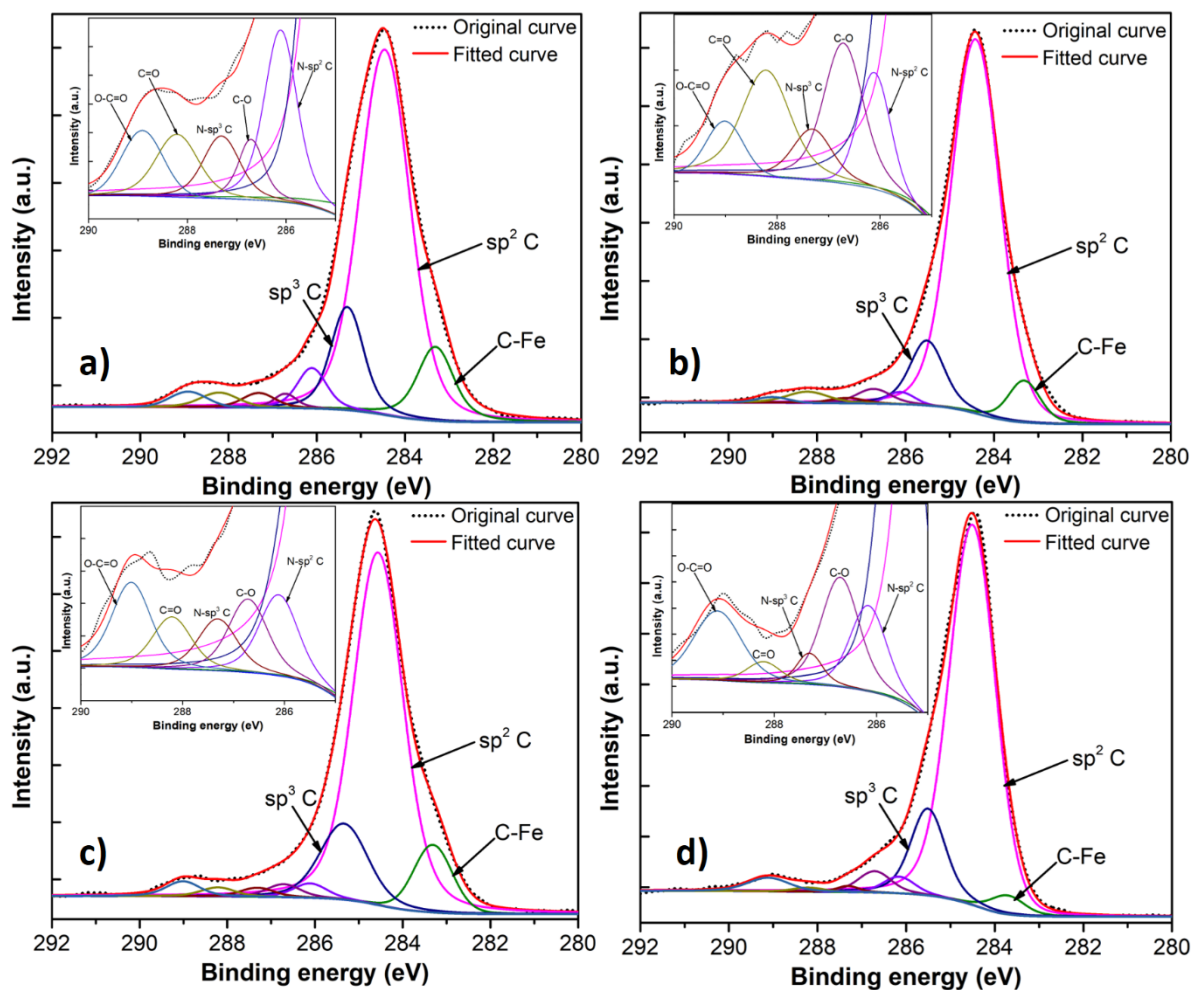


Fig. 3.10. Espectros XPS de C1s con sus respectivos picos deconvolucionados de las muestras sintetizadas: a) EB-91, b) EB-41, c) IB-91 y d) IB-41.

Otro dato importante que podemos obtener de la Tabla 3.4 es que las muestras EB-91 e IB-91 muestran una mayor proporción de la contribución de sp^3 al espectro de C1s; mientras que las muestras de EB-41 e IB-41 muestran una contribución de sp^3 menor, lo que está de acuerdo con las mediciones Raman realizadas.

Tabla 3.4. Datos de la deconvolución de los picos en los espectros C1s para las diferentes muestras.

<i>Samples</i>		<i>C-Fe</i>	<i>sp²</i>	<i>sp³</i>	<i>C=N</i>	<i>C-N</i>	<i>C-O</i>	<i>C=O</i>	<i>O=C-OH</i>
EB-91	B.E.	283.3	284.45	285.3	286.1	287.3	286.7	288.2	288.9

EB-41	% conc.	10.549	65.157	12.697	4.563	1.808	1.31	2.056	1.861
	B.E.	283.3	284.4	285.5	286.101	287.3	286.701	288.201	283.3
IB-91	% conc.	6.00	76.225	10.330	1.388	0.852	2.340	2.166	0.690
	B.E.	283.3	284.55	285.329	286.1	287.3	286.705	288.2	289
IB-41	% conc.	9.4943	68.020	14.097	1.981	1.265	1.796	1.272	2.075
	B.E.	283.7	284.45	285.5	286.15	287.3	286.7	288.2	289.1
	% conc.	3.00	73.871	13.766	2.406	0.650	3.239	0.566	2.500

Los espectros C1s también muestran la presencia de 3 picos adicionales, que se deben a interacciones carbono-oxígeno y se encuentran en 286.7, 288.3 y 289.2 eV, correspondientes a los grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo [48-50], respectivamente. La presencia de los grupos funcionales oxigenados proviene del uso de alcoholes en la mezcla de reacción, lo que indica que las CNOs presentan cierto grado de funcionalización superficial, lo que permite una buena disolución de los CNO en solventes polares, como se observa en la Fig. 3.11.

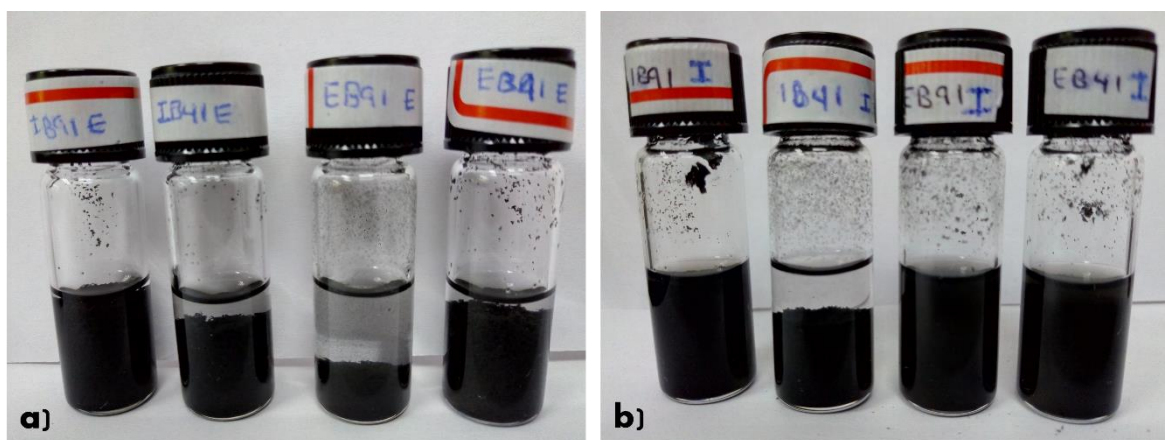


Fig. 3.11. Prueba de solubilidad de muestras sintetizadas en dos disolventes diferentes: a) en etanol y b) en isopropanol.

Usando mediciones XPS de alta resolución de los espectros de O1s de las muestras sintetizadas, se corroboró la presencia de grupos funcionales oxigenados (Fig. 3.12

y Tabla 3.5). Además, las muestras EB-41 e IB-41 muestran una pequeña contribución de un óxido metálico, que no se podía detectar con rayos X, es decir, los núcleos de carburo de hierro contienen una fina capa de óxido de hierro.

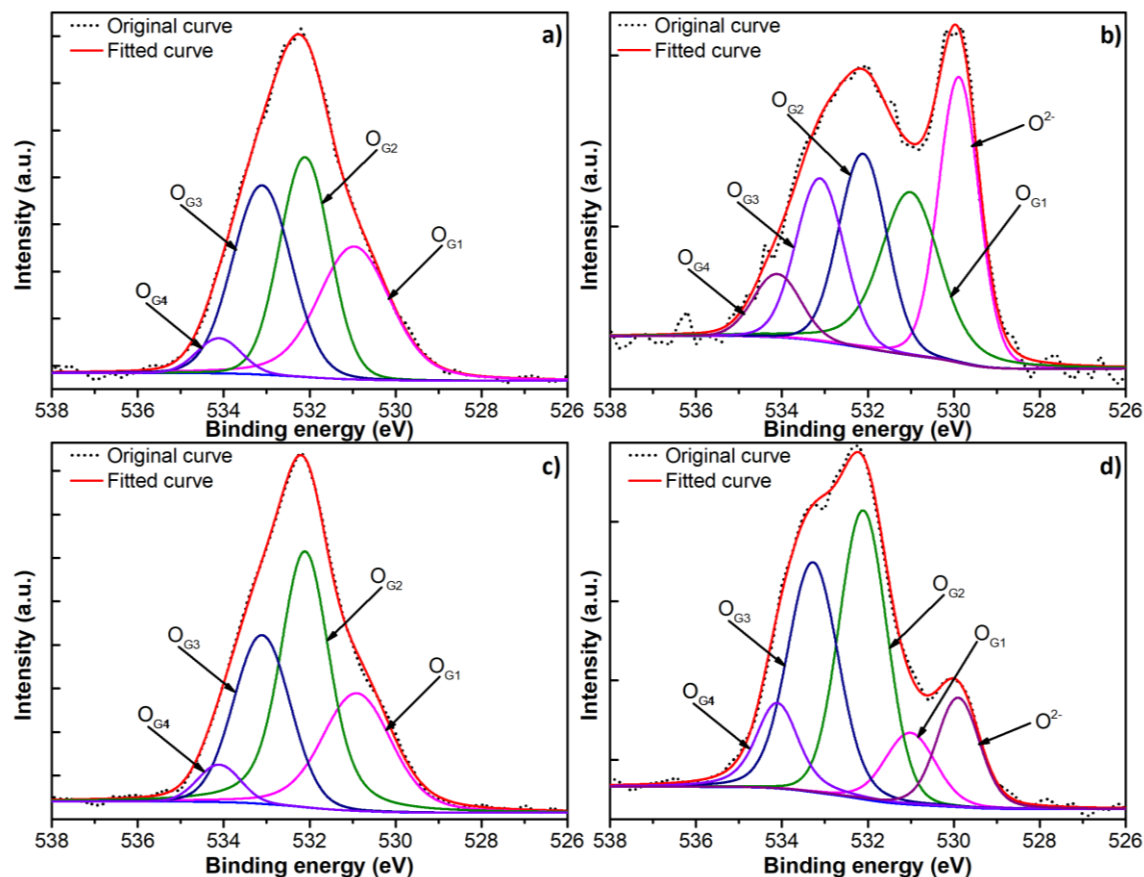


Fig. 3.12. Espectros XPS de O1s con sus respectivos picos deconvolucionados de las muestras sintetizadas: a) EB-91, b) EB-41, c) IB-91 y d) IB-41.

Tabla 3.5. Datos de la deconvolución de los picos de los espectros C1s para las diferentes muestras.

<i>Samples</i>		<i>Metal oxide</i>	<i>Carbonyl</i>	<i>Carbonyl in esters, amides and anhydrides</i>	<i>Ether in esters and anhydrides</i>	<i>Oxygen in carboxyl</i>
<i>E:B</i> <i>9:1</i>	B.E.	-	530.9545	532.1	533.1	534.1
	% conc.	-	30.457	32.387	32.637	4.519
	B.E.	529.867	531	532.1	533.1	534.1

E:B 4:1	% conc.	27.5736	25.547	21.711	18.219	6.948
	B.E.	-	530.8959	532.1	533.1	534.1
I:B 9:1	% conc.	-	25.879	41.522	27.981	4.618
	B.E.	529.8894	531	532.1	533.2685	534.1
I:B 4:1	% conc.	12.764	9.738	35.479	31.214	10.804

La presencia de átomos de N que actúan como dopantes dentro de la red de grafeno también se observa en estos espectros de C1s, lo que puede estar relacionado con el uso de bencilamina como precursor de las muestras sintetizadas. El efecto de los átomos de N en los espectros de C1s se puede observar cómo dos picos adicionales a 286.1 y 287.3 eV, relacionados con su hibridación sp^2 y sp^3 , respectivamente [48,51]. Además, las mediciones de XPS muestran la siguiente relación $IB-41 > EB-41 > EB-91 > IB-91$ en concentración atómica promedio de N. A partir de estos resultados observamos que, aunque los átomos de N pueden actuar como donantes de electrones de la red de grafeno, el dopaje con N no puede ser responsable de la mayor conductividad de la muestra IB-91. Las mediciones XPS de alta resolución de los espectros de N1s (Fig. 3.13 y Tabla 3.6) muestran la presencia de átomos de nitrógeno en diferentes entornos químicos. Los espectros de N1s se deconvolucionaron en 4 picos. Los picos se ubican a 398.6 eV, 400.0 eV, 401.1 eV y 403.4 eV, que corresponden a los grupos nitrógeno piridínico, nitrógeno pirrólico, nitrógeno grafitico y piridina-N-óxido, según lo reportado en la literatura [46,48,51-54].

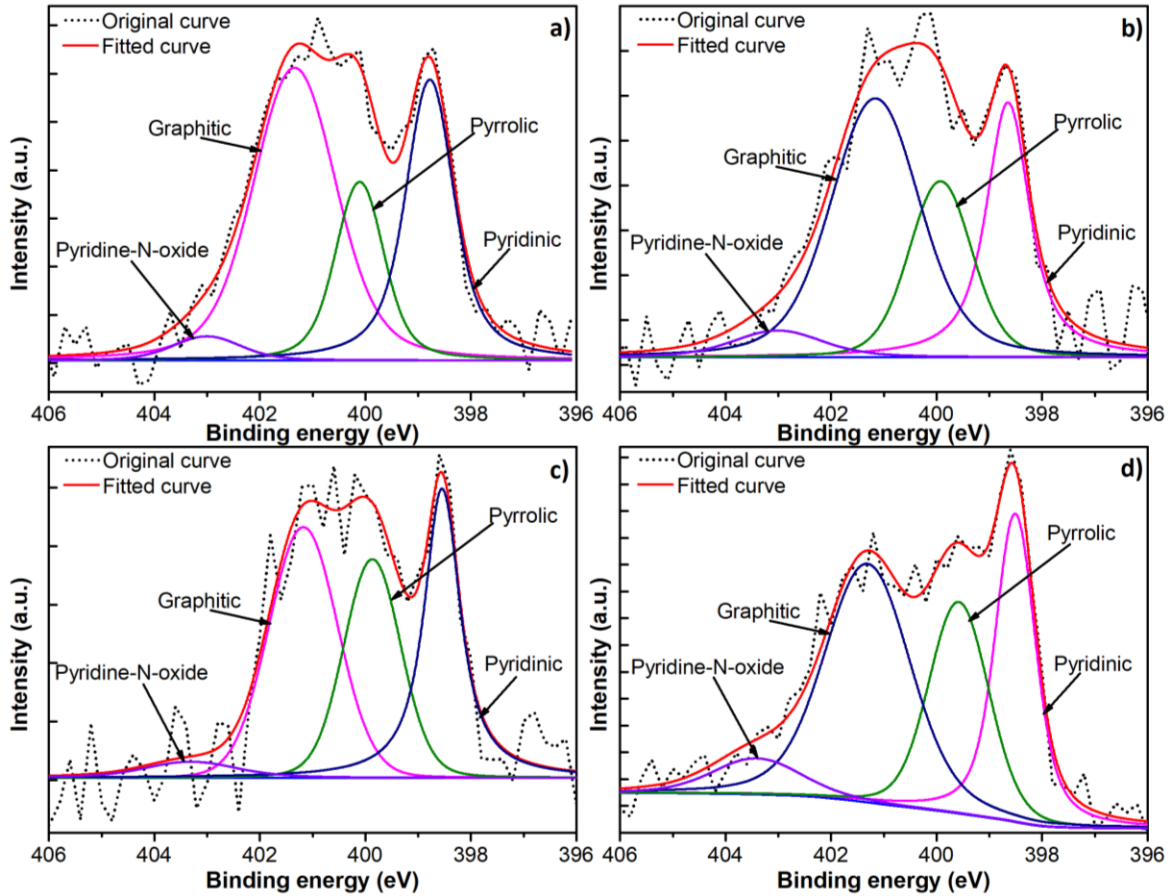


Fig. 3.13. Espectros XPS de N1s con sus respectivos picos deconvolucionados de las muestras sintetizadas: a) EB-91, b) EB-41, c) IB-91 y d) IB-41.

Tabla 3.6. Datos de los picos deconvolucionados de los espectros N1s para las diferentes muestras.

<i>Samples</i>		<i>Pyridinic</i>	<i>Pyrrolic</i>	<i>Graphitic</i>	<i>Pyridine-N-oxide</i>
<i>E:B 9:1</i>	B.E.	398.771	400.1	401.332	403
	% conc.	30.307	17.959	48.409	3.326
<i>E:B 4:1</i>	B.E.	398.636	399.914	401.15	403
	% conc.	26.719	21.881	46.401	4.998
<i>I:B 9:1</i>	B.E.	398.535	399.858	401.166	403.3
	% conc.	30.762	27.781	37.774	3.682

I:B 4:1	B.E.	398.498	399.567	401.3	403.4
	% conc.	27.473	24.827	41.196	6.504

3.3.6 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica se realizó con electrodos fabricados con muestras representativas de las dos morfologías de las CNOs sintetizadas, EB-91 e IB-91, que corresponden al de menor conductividad y mayor conductividad respectivamente. Los CV de los electrodos EB-91 e IB-91 (Fig. 3.14a y b, respectivamente) presentaron la forma rectangular característica de un comportamiento capacitivo. A una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} , el electrodo con la muestra EB-91 presentó la mayor capacitancia específica $C = 101.8 \text{ F g}^{-1}$, mientras que la menor capacitancia específica correspondió al electrodo con la muestra IB-91, que fue $C = 24.9 \text{ F g}^{-1}$. Es importante mencionar que el voltamperograma del aditivo conductor fue plano.

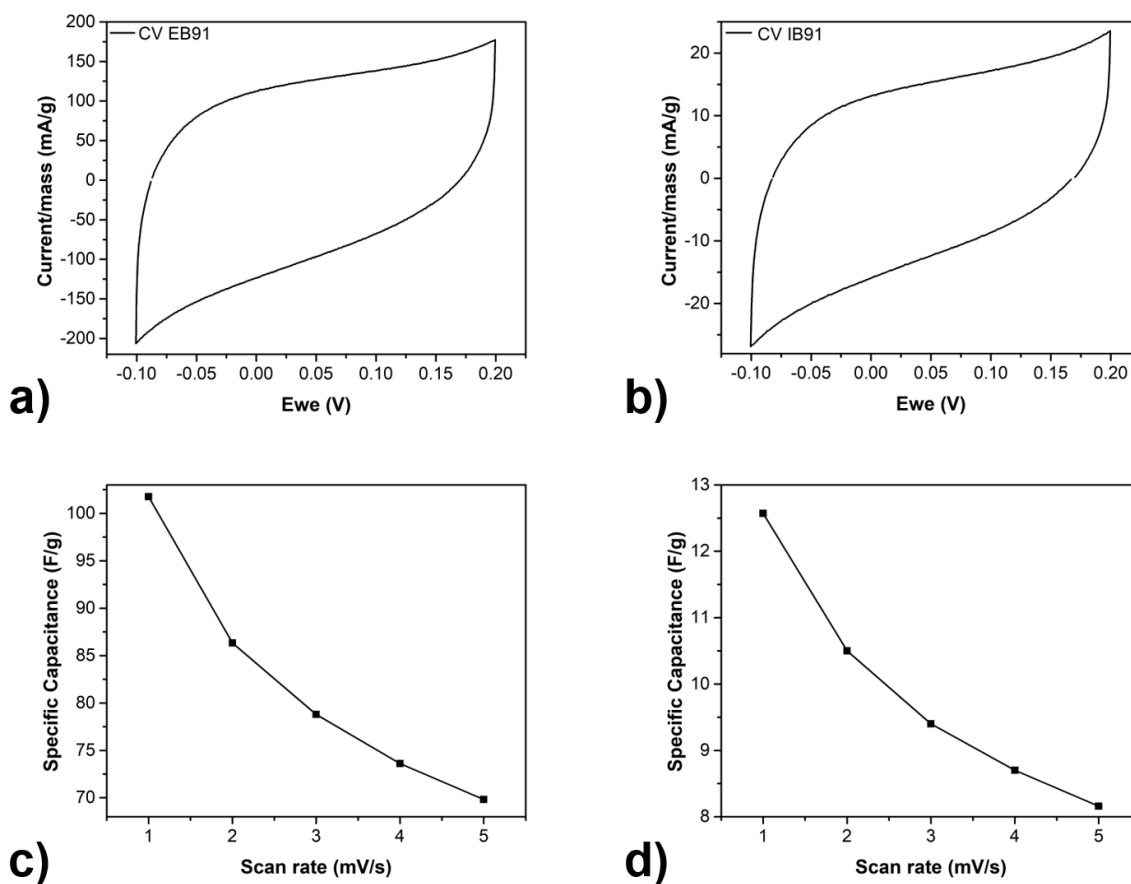


Fig. 3.14. Voltamogramas cíclicos de electrodos fabricados con muestras (a) EB-91 y (b) IB-91, en KOH acuoso 2 M a una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} . Capacitancia específica de los electrodos (c) EB-91 y (d) IB-91 a velocidades de exploración entre 1 y 5 mV s^{-1} .

Las diferencias en las capacitancias específicas presentadas en el párrafo anterior están relacionadas con la morfología de la muestra, ya que las CNOs de la muestra EB-91 se observaron como partículas individuales, por lo que el área de superficie de cada una de ellas contribuye a la capacitancia. Por otro lado, las muestras de IB-91 se observaron como nanoláminas de carbono con nanopartículas de carburo de hierro incrustadas, por lo que se dificulta el acceso de los iones a la superficie de los CNO. Estos resultados resaltan la importancia de incrementar la conductividad de los CNOs, pero sin afectar su superficie efectiva para su uso en dispositivos EDLC.

3.4 Conclusiones

En esta parte del trabajo, se sintetizaron CNOs dopadas con nitrógeno encapsulando nanopartículas de carburos de hierro usando varias mezclas de alcohol-bencilamina. Se utilizaron dos tipos de alcoholes, etanol (relación C/O = 2 átomos) e isopropanol (relación C/O = 3 átomos), como fuente principal de carbono, bencilamina principalmente como fuente de nitrógeno y ferroceno como catalizador. Se utilizaron diferentes proporciones de alcohol a bencilamina en las mezclas de reacción para estudiar los efectos de diferentes proporciones de C/O y O/N en las propiedades físicas, químicas, electrónicas y eléctricas de las CNOs sintetizadas, así como del núcleo de hierro. Estas relaciones jugaron un papel importante en la morfología, la cantidad de carbono amorfo de las muestras, el dopaje de N de las CNOs, la conductividad eléctrica, la capacitancia específica, así como la fase del núcleo de hierro de las muestras sintetizadas.

Los núcleos de hierro consisten en nanopartículas de carburo de hierro y algunos de ellos tienen una fina capa de óxido de hierro en su superficie. Debido al uso de alcohol en las mezclas de reacción, las CNOs sintetizadas presentaron grupos

oxigenados anclados en su superficie, permitiendo su buena disolución en solventes polares.

La muestra sintetizada con CNOs (EB-91) bien definidos contenía la mayor cantidad de carbono amorfo y su película fabricada mostró la conductividad eléctrica más baja. Por otro lado, las muestras que contenían la menor cantidad de carbono amorfo mostraron una morfología más similar a las nanoláminas de carbono con nanopartículas de carburo de hierro incrustadas y presentaron las mejores conductividades eléctricas de película. En las mejores muestras de conductividad, las CNOs se conectan entre ellos con cintas de grafito turboestrático, que es similar a las CNOs obtenidas recociendo nanodiamantes de carbono en atmósfera de argón. Sin embargo, la película más conductora mostró una capacitancia específica menor que la muestra que conduce menos electricidad, lo que indica la importancia de aumentar la conductividad de las CNOs, pero sin disminuir su área de superficie efectiva para su uso en EDLC.

Referencias

- [1] Aguiló-Aguayo, N., Maurizi, L., Galmarini, S., Ollivier-Beuzelin, M. G., Coullerez, G., Bertran, E., & Hofmann, H. (2014). Aqueous stabilisation of carbon-encapsulated superparamagnetic α -iron nanoparticles for biomedical applications. *Dalton Transactions*, 43(36), 13764–13775.
- [2] Chaitoglou, S., Sanaee, M. R., Aguiló-Aguayo, N., & Bertran, E. (2014). Arc-discharge synthesis of iron encapsulated in carbon nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- [3] Sanaee, M. R., Chaitoglou, S., Aguiló-Aguayo, N., & Bertran, E. (2017). Size control of carbon encapsulated iron nanoparticles by arc discharge plasma method. *Applied Sciences (Switzerland)*, 7(1).
- [4] Mutuma, B. K., Rodrigues, R., Ranganathan, K., Matsoso, B., Wamwangi, D., Hümmelgen, I. A., & Coville, N. J. (2017). Hollow carbon spheres and a hollow

carbon sphere/polyvinylpyrrolidone composite as ammonia sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(6), 2539–2549.

[5] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. & Smalley, R.E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162–163.

[6] Bacon, R. (1960). Growth, structure, and properties of graphite whiskers. *Journal of Applied Physics*, 31(2), 283–290.

[7] Brabec, C. J., Maiti, A., & Bernholc, J. (1994). Structural defects and the shape of large fullerenes. *Chemical Physics Letters*, 219(5–6), 473–478.

[8] José-Yacamán, M., Terrones, H., Rendón, L., & Domínguez, J. M. (1995). Carbon structures grown from decomposition of a phenylacetylene and thiophene mixture on Ni nanoparticles. *Carbon*, 33(5), 669–678.

[9] Sattler, K. D. (2016). Carbon nanomaterials sourcebook: Graphene, fullerenes, nanotubes, and nanodiamonds. In *Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds* (Vol. 1).

[10] Terrones, H., & Terrones, M. (1997). The transformation of polyhedral particles into graphitic onions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(11), 1789–1796.

[11] Iijima, S. (1980). DIRECT OBSERVATION OF THE TETRAHEDRAL BONDING IN GRAPHITIZED CARBON BLACK BY. 50.

[12] Ugarte. D. (1992). Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, 359 (6397), 707-709.

[13] Mykhailiv, O., Zubyk, H., & Plonska-brzezinska, M. E. (2017). Inorganica Chimica Acta Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications. *Inorganica Chimica Acta*, 468, 49–66.

- [14] Xiao, J., Ouyang, G., Liu, P., Wang, C. X., & Yang, G. W. (2014). Reversible Nanodiamond-Carbon Onion Phase Transformations.
- [15] Choucair, M., & Stride, J. A. (2012). The gram-scale synthesis of carbon onions. *Carbon*, 50(3), 1109–1115.
- [16] Sawant, S. Y., Somani, R. S., Panda, A. B., & Bajaj, H. C. (2013). Formation and characterization of onions shaped carbon soot from plastic wastes. *Materials Letters*, 94, 132–135.
- [17] Leishan, C., & Cunjing, W. (2013). Synthesis of carbon onions with high purity by chemical vapor deposition. *642(3)*, 43–46.
- [18] Segura-Cardenas, E., López-Sandoval, R., Hernández-Arriaga, D., Percino, J., Chapela, V. M., & Reyes-Reyes, M. (2014). Oxygen to carbon atoms ratio effect on the size, morphology, and purity of functionalized carbon nanoshells by using alcohol mixtures as carbon source. *Carbon*, 76, 292–300.
- [19] McDonough, J. K., & Gogotsi, Y. (2013). Carbon onions: Synthesis and electrochemical applications. *Electrochemical Society Interface*, 22(3), 61–66.
- [20] Zeiger, M., Jäckel, N., Mochalin, V. N., & Presser, V. (2016). Review: Carbon onions for electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(9), 3172–3196.
- [21] Gu, W., & Yushin, G. (2013). Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* 3 (5) 424–473.
- [22] Georgakilas, V., Guldi, D. M., Signorini, R., Bozio, R., & Prato, M. (2003). Organic Functionalization and Optical Properties of Carbon Onions. *Journal of the American Chemical Society*, 125(47), 14268–14269.

- [23] Navarro-Santos, P., Ricardo-Chávez, J. L., Reyes-Reyes, M., Rivera, J. L., & López-Sandoval, R. (2010). Tuning the electronic properties of armchair carbon nanoribbons by a selective boron doping. *Journal of Physics Condensed Matter*, 22(50).
- [24] Liu, Y., & Kim, D. Y. (2014). Enhancement of capacitance by electrochemical oxidation of nanodiamond derived carbon nano-onions. *Electrochimica Acta*, 139, 82–87.
- [25] Gao, Y., Zhou, Y. S., Qian, M., He, X. N., Redepenning, J., Goodman, P., Li, H. M., Jiang, L., & Lu, Y. F. (2013). Chemical activation of carbon nano-onions for high-rate supercapacitor electrodes. *Carbon*, 51(1), 52–58.
- [26] Plonska-Brzezinska, M. E., Dubis, A. T., Lapinski, A., Villalta-Cerdas, A., & Echegoyen, L. (2011). Electrochemical properties of oxidized carbon nano-onions: DRIFTS-FTIR and raman spectroscopic analyses. *ChemPhysChem*, 12(14), 2659–2668.
- [27] Lin, Y., Zhu, Y., Zhang, B., Kim, Y. A., Endo, M., & Su, D. S. (2015). Boron-doped onion-like carbon with enriched substitutional boron: The relationship between electronic properties and catalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(43), 21805–21814.
- [28] Lin, Y., Zhu, Y., Zhang, B., Kim, Y. A., Endo, M., & Su, D. S. (2015). Boron-doped onion-like carbon with enriched substitutional boron: The relationship between electronic properties and catalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(43), 21805–21814.
- [29] Kim, S. M., Heo, Y. K., Bae, K. T., Oh, Y. T., Lee, M. H., & Lee, S. Y. (2016). In situ formation of nitrogen-doped onion-like carbon as catalyst support for enhanced oxygen reduction activity and durability. *Carbon*, 101, 420–430.
- [30] Czerw, R., Terrones, M., Charlier, J. C., Blase, X., Foley, B., Kamalakaran, R., Grobert, N., Terrones, H., Tekleab, D., Ajayan, P. M., Blau, W., Rühle, M., & Carroll,

D. L. (2001). Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 1(9), 457–460.

[31] Chen, S., Bi, J., Zhao, Y., Yang, L., Zhang, C., Ma, Y., Wu, Q., Wang, X., & Hu, Z. (2012). Nitrogen-doped carbon nanocages as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Advanced Materials*, 24(41), 5593–5597.

[32] TUINSTRA F, & KOENIG JL. (1970). Raman Spectrum of Graphite. *Journal of Chemical Physics*, 53(3), 1126–1130.

[33] Knight, D. S., & White, W. B. (1989). Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 4(2), 385–393.

[34] Cançado, L. G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y. A., Mizusaki, H., Jorio, A., Coelho, L. N., Magalhães-Paniago, R., & Pimenta, M. A. (2006). General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 88(16), 1–4.

[35] Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., & Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8), 1731–1742.

[36] Seong, H. J., & Boehman, A. L. (2013). Evaluation of Raman parameters using visible Raman microscopy for soot oxidative reactivity. *Energy and Fuels*, 27(3), 1613–1624.

[37] Bogdanov, K., Fedorov, A., Osipov, V., Enoki, T., Takai, K., Hayashi, T., Ermakov, V., Moshkalev, S., & Baranov, A. (2014). Annealing-induced structural changes of carbon onions: High-resolution transmission electron microscopy and Raman studies. *Carbon*, 73, 78–86.

[38] Zeiger, M., Jäckel, N., Weingarh, D., & Presser, V. (2015). Vacuum or flowing argon: What is the best synthesis atmosphere for nanodiamond-derived carbon onions for supercapacitor electrodes? *Carbon*, 94, 507–517.

- [39] Reyes-Reyes, M., Hernández-Arriaga, D., & López-Sandoval, R. (2015). Carbon-coated hexagonal magnetite nanoflakes production by spray CVD of alcohols in mixture with water. *Materials Research Express*, 1(4), 45607.
- [40] Reyes-Reyes, M., Ávila-Niño, J. A., López-Sandoval, R., & Silva-Pereyra, H. G. (2016). Thermal stability of magnetite hexagonal nanoflakes coated with carbon layers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(13).
- [41] Park, E., Zhang, J., Thomson, S., Ostrovski, O., & Howe, R. (2001). Characterization of phases formed in the iron carbide process by X-ray diffraction, Mossbauer, X-ray photoelectron spectroscopy, and Raman spectroscopy analyses. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 32(5), 839–845.
- [42] Pradhan, S. K., Nayak, B. B., Mohapatra, B. K., & Mishra, B. K. (2007). Micro Raman spectroscopy and electron probe microanalysis of graphite spherulites and flakes in cast iron. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 38(10), 2363–2370.
- [43] Simon, P., Gogotsi, Y., & Simon, P. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7, 845–854.
- [44] McDonough, J. K., Frolov, A. I., Presser, V., Niu, J., Miller, C. H., Ubieto, T., Fedorov, M. V., & Gogotsi, Y. (2012). Influence of the structure of carbon onions on their electrochemical performance in supercapacitor electrodes. *Carbon*, 50(9), 3298–3309.
- [45] Portet, C., Yushin, G., & Gogotsi, Y. (2007). Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors. *Carbon*, 45(13), 2511–2518.
- [46] Lu, Y., Yan, Q., Han, J., Cao, B., Street, J., & Yu, F. (2017). Fischer–Tropsch synthesis of olefin-rich liquid hydrocarbons from biomass-derived syngas over carbon-encapsulated iron carbide/iron nanoparticles catalyst. *Fuel*, 193, 369–384.

- [47] Furlan, A., Jansson, U., Lu, J., Hultman, L., & Magnuson, M. (2015). Structure and bonding in amorphous iron carbide thin films. *Journal of Physics Condensed Matter*, 27(4), 45002.
- [48] Kumar, N. A., Nolan, H., McEvoy, N., Rezvani, E., Doyle, R. L., Lyons, M. E. G., & Duesberg, G. S. (2013). Plasma-assisted simultaneous reduction and nitrogen doping of graphene oxide nanosheets. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(14), 4431–4435.
- [49] Tseng, W. S., Tseng, C. Y., & Kuo, C. T. (2009). Effects of gas composition on highly efficient surface modification of multi-walled carbon nanotubes by cation treatment. *Nanoscale Research Letters*, 4(3), 234–239.
- [50] Sun, D., Yan, X., Lang, J., & Xue, Q. (2013). High performance supercapacitor electrode based on graphene paper via flame-induced reduction of graphene oxide paper. *Journal of Power Sources*, 222, 52–58.
- [51] Hu, T., Sun, X., Sun, H., Xin, G., Shao, D., Liu, C., & Lian, J. (2014). Rapid synthesis of nitrogen doped graphene for a lithium ion battery anode with excellent rate performance and super-long cyclic stability. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 16 (3) 1060-1066.
- [52] Arrigo, R., Hävecker, M., Schlögl, R., & Su, D. S. (2008). Dynamic surface rearrangement and thermal stability of nitrogen functional groups on carbon nanotubes. *Chemical Communications*, 40, 4891–4893.
- [53] Kundu, S., Nagaiah, T. C., Xia, W., Wang, Y., Van Dommele, S., Bitter, J. H., Santa, M., Grundmeier, G., Bron, M., Schuhmann, W., & Muhler, M. (2009). Electrocatalytic activity and stability of nitrogen-containing carbon nanotubes in the oxygen reduction reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(32), 14302–14310.
- [54] Liu, Y. L., Xu, E. Y., Sun, P. C., & Chen, T. H. (2015). N-doped porous carbon nanosheets with embedded iron carbide nanoparticles for oxygen reduction reaction in acidic media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(13), 4531–4539.

Capítulo IV. Síntesis, caracterización y comportamiento electroquímico de nanotubos de carbono

4.1 Introducción

Con el rápido desarrollo de la economía mundial, los desafíos sin precedentes, incluida la crisis en la disminución de combustibles fósiles a nivel global, así como la contaminación ambiental y el cambio climático, se están volviendo cada vez más importantes. Por lo tanto, es urgente buscar fuentes de energía limpias y sostenibles a gran escala. Debido a esto, los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica para su uso como sistema de energía limpia han atraído una enorme atención [1]. Entre ellos, dos sistemas complementarios de almacenamiento de energía eléctrica, las baterías de iones de litio (LIBs, por sus siglas en inglés) y los supercondensadores (SCs), por sus siglas en inglés), se reconocen como dos sistemas prometedores. Los SCs y las baterías son dispositivos de almacenamiento de energía y se complementan entre sí en sistemas eléctricos con nichos de aplicación específicos [2]. Para dar una idea acerca del estado del arte de los SCs, comparándolos con las baterías, los SCs presentan diversas ventajas entre las cuales destacamos: (i) una baja resistencia en serie equivalente óhmica (ESR, por sus siglas en inglés), que permite altas corrientes de carga/descarga y muy alta potencia específica; (ii) carga y descarga en segundos sin necesidad de terminación de carga; (iii) se puede cargar/descargar durante millones de veces con un ciclo de vida casi ilimitado; y (iv) alta eficiencia Coulómbica [3]. Por otro lado, las limitantes de los SCs incluyen: (i) baja energía específica de $\sim 1/30$ de una batería normal; (ii) voltaje de descarga lineal que podría evitar el uso de toda la energía almacenada, y (iii) mayor autodescarga y mayor costo por vatio que la mayoría de las baterías [2,4]. Por lo tanto, es muy deseable desarrollar un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica que permita combinar los méritos tanto de las baterías, como la de los SCs, es decir un dispositivo que presente alta energía como densidad de potencia.

Los nanotubos de carbono se han estudiado en los últimos años con vistas a su aplicación en el almacenamiento de energía, en particular, en condensadores electroquímicos de doble capa, también llamados supercondensadores [5-10]. Como se demostró [11], los supercondensadores hechos de CNTs exhiben una potencia y densidad de energía suficientemente altas para cerrar la brecha entre las baterías (con densidades de potencia limitadas) y los condensadores convencionales (con densidades de energía limitadas). Dichos dispositivos podrían usarse en vehículos eléctricos y dispositivos de comunicación electrónica.

Las propiedades superiores de los electrodos de CNTs se atribuyen a su doble capa idealmente capacitiva, a la extremadamente alta relación de superficie a volumen, así como a la estabilidad química y mecánica de los CNTs, y a que los CNTs poseen estructuras de poros regulares y trayectorias conductoras [12]. Sin embargo, a diferencia del carbón activado (AC) [13], los nanotubos de carbono con multicapas (MWCNTs, por sus siglas en inglés) tienen una superficie específica (SSA, por sus siglas en inglés) relativamente baja y, en consecuencia, una baja densidad de almacenamiento de energía [13,14]. Mientras que la baja SSA de los MWCNTs limita su capacitancia, su alta conductividad eléctrica y su porosidad abierta permiten un rápido transporte de iones y, de esta forma, muestran buenas características de potencia eléctrica [13].

En general, para condensadores eléctricos de doble capa, los MWCNTs se activan químicamente en ácidos inorgánicos (ácido nítrico y mezclas) para aumentar su SSA, lo que implica un aumento en su capacitancia, así como una procesabilidad más idónea [15-18]. Dependiendo del tipo de MWCNTs y del tratamiento con ácido, se han reportado capacitancias en el rango de 4 a 80 F g⁻¹ [18]. Sin embargo, se ha demostrado que el tratamiento de MWCNTs en ácido nítrico concentrado (69%) a 80 °C durante 1 h aumenta la cantidad de grupos oxigenados en la superficie, así como su SSA a 475 m² g⁻¹, dando lugar a un aumento en la capacitancia de 137 F g⁻¹ [18]. Sin embargo, una desventaja que se presentaron fue que los grupos oxigenados en la superficie de estos MWCNTs, que eran responsables de la alta

capacitancia, provocaban una autodescarga en el condensador, por lo que estos MWCNTs altamente oxidados tienen una aplicación muy limitada [18].

En otros trabajos, se ha reportado la fabricación de electrodos nanocompuestos utilizando diferentes tipos de nanoestructuras de carbono y MWCNTs. En el caso de los electrodos nanocompuestos de carbono-MWCNTs (C-MWCNTs), estos electrodos se obtuvieron después de realizar un tratamiento con ácido nítrico a los MWCNTs, los cuales se mezclaron con una resina de fenol-formaldehído y se procesaron hasta obtener una película delgada, para luego ser carbonizada a 850 °C [19]. La película resultante de C-MWCNTs, de con una composición porosa, presento un SSA de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de 150 m² g⁻¹, un volumen de poro de 0.45 cm³ g⁻¹ y con una capacitancia de 90.8 F g⁻¹ en un electrolito de H₂SO₄ concentrado (38% en peso) [19]. Estos electrodos compuestos de carbono poroso con alta superficie y buena conductividad eléctrica ofrecen una combinación de alta densidad de energía y potencia.

Para mejorar la densidad de energía, es necesario aumentar la capacitancia específica de los electrodos o aumentar el voltaje de trabajo de las celdas [20-23]. Actualmente, la estrategia principal consiste en desarrollar electrodos pseudo-capacitivos basados en las reacciones redox rápidas en las regiones de la superficie del electrodo o dentro de los nano dominios [24-35]. Sin embargo, sigue siendo un desafío enorme mejorar la densidad de energía de los supercondensadores sin sacrificar las características más valiosas de los EDLC que son las densidades de alta potencia y el ciclo de vida prolongado.

La investigación sobre los materiales de los electrodos para EC con densidad de energía mejorada se ha dirigido hacia muchos materiales nuevos, como los óxidos metálicos a nano escala [25-27], los polímeros conductores [28] y los carbonos dopados con heteroátomos (como N, B, P, O y S) [29-35]. Sin embargo, algunos inconvenientes han obstaculizado sus aplicaciones prácticas, que incluyen baja conductividad, alto costo y estabilidad de ciclo limitada [25-28]. Entre los carbonos dopados, los carbonos dopados con nitrógeno (NC, por sus siglas en inglés) han demostrado recientemente ser prometedores para mejorar la capacitancia a través

de reacciones faradaicas de superficie sin sacrificar la capacidad de alta velocidad y el ciclo de vida prolongado. Los nuevos NC muestran una buena conductividad electrónica y pueden prepararse fácilmente a bajo costo [23,35]. Hasta donde sabemos, el nitrógeno se ha convertido en el heteroátomo dopado más estudiado para materiales de electrodos carbonosos durante los últimos años.

En este capítulo, se expone sobre la síntesis de MWCNTs dopados con nitrógeno (N-MWCNTs) utilizando mezclas de reacción con diferente relación de volumen de etanol-bencilamina (EB). Además, se ha variado la concentración del catalizador en la mezcla de reacción. Se ha descubierto que la morfología general de las nanoestructuras sintetizadas depende en gran medida de la relación de volumen de EB, así como de la concentración de ferroceno utilizado como catalizador. En el caso de altas concentraciones de ferroceno en la mezcla de reacción, los N-MWCNTs sintetizados se decoran con CNOs con nanopartículas de carburo de hierro como núcleo. Estas nanoestructuras sintetizadas con diferentes morfologías mostraron diversas propiedades eléctricas y electroquímicas.

4.2 Metodología experimental

4.2.1 Síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

Las muestras de N-MWCNTs se sintetizaron mediante el método de pirólisis por pulverización utilizando un reactor de cuarzo, calentado por un horno eléctrico a 850 °C. Se prepararon soluciones de reacción de etanol como fuente de átomos de carbono y bencilamina como reactivo dopante de nitrógeno; utilizando diferentes relaciones de volumen de etanol: bencilamina (9:1 v/v y 1:1 v/v). Además, se añadió ferroceno (1 o 3% en peso) que actúa como catalizador. Las soluciones de reacción se sometieron a ultrasonidos durante 20 min y se transfirieron al interior del horno usando argón como gas acarreador (0.20 L min⁻¹). Los N-MWCNTs se depositaron en la zona de máxima temperatura del reactor de cuarzo (observe Fig. 3.1 del capítulo anterior). Al final de la reacción, el horno se enfrió a temperatura ambiente de manera natural. Este material se recuperó con una espátula de metal.

4.2.2 Caracterización de los N-MWCNTs

Se prepararon muestras para microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución (TEM, HRTEM) disolviendo polvo de las diferentes muestras sintetizadas en isopropanol usando un baño de ultrasonidos durante 20 min. Se colocó una gota de solución sobre una rejilla de carbón y se dejó evaporar el isopropanol. Las rejillas se examinaron usando un microscopio TECNAI F30 HRTEM operado a 300 kV.

Los espectros Raman se registraron a temperatura ambiente utilizando un sistema InVía Micro-Raman Renishaw. La línea de excitación del láser de 514.5 nm (2.51 eV) se enfocó utilizando el objetivo de aumento de 50x a un punto de $\sim 1 \mu\text{m}$.

El análisis de difracción de rayos X se realizó mediante un difractómetro SmartLab RIGAKU, que tiene un tubo de cobre como generador de rayos X y un detector de centelleo de NaI. Las mediciones de XRD se obtuvieron a temperatura ambiente con un paso de 0.01° en un rango de $20 - 80^\circ$.

Las conductividades de las películas de N-MWCNTs se determinaron mediante mediciones del método de cuatro puntas; mientras que, los contenidos de carbono y nitrógeno de cada muestra se determinaron utilizando un sistema de combustión elemental CHNS-O ECS-4010.

Por último, el área de superficie específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el diámetro de poro promedio se determinaron a partir de isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno mediante el uso de un sistema de superficie y porosimetría Micromeritics ASAP 2020.

4.2.3 Fabricación de electrodos y mediciones electroquímicas

Los electrodos de trabajo (WE, por sus siglas en inglés) se prepararon usando el siguiente procedimiento:

1. Se disolvió un agente aglutinante, poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF), en 5 ml de N, N-dimetilformamida (DMF).

2. Carbono activado derivado de cáscara de coco (AC-CS), así como los N-MWCNTs sintetizados, utilizados como aditivo conductor y material activo respectivamente, se agregaron a la disolución de PVDF. Las relaciones en peso (% en peso) fueron 22.13/67.87/10 de PVDF, AC-CS y N-MWCNTs, respectivamente.
3. Esta mezcla se agitó a 100 °C, permitiendo la evaporación completa del disolvente para obtener una pasta, que se depositó sobre un área activa predeterminada de un electrodo de carbono vítreo utilizado como colector de corriente.
4. Finalmente, el electrodo se puso a secar a 80 °C. La carga de masa de los electrodos osciló entre 5 y 10 mg por cm², que es una carga estándar para evaluar las propiedades de un electrodo para condensadores.

La metodología mencionada anteriormente fue utilizada para la evaluación electroquímica de los WEs. Sin embargo, se añadió una técnica de fabricación de electrodos sin el uso de AC-CS y PVDF. Con la finalidad de eliminar los posibles efectos resistivos y capacitivos de estos componentes. Estos WEs se prepararon de la siguiente manera: se depositaron 100 µL de suspensión de N-MWCNTs/DMF (1 mg/mL) sobre un electrodo de carbón vítreo y se secaron durante 24 h a 100 °C.

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en una celda electroquímica con una disposición de tres electrodos que contenía como solución acuosa al electrolito KOH 2M. Se utilizó un potencióstato/galvanostato VMP3 Bio-Logic SAS controlado por el software EC-Lab. El sistema Hg/HgO/NaOH 1M se utilizó como electrodo de referencia y una malla de platino como contraelectrodo. Los electrodos preparados de cada material obtenido se probaron mediante voltamperometría cíclica (CV) realizada a diferentes velocidades de escaneo que van de 1 a 50 mV s⁻¹. Las capacitancias específicas se calcularon a partir de las curvas CV mediante las ecuaciones presentadas en el capítulo dos para esta técnica.

4.3 Resultados y discusiones

El raspado del tubo de cuarzo se llevó a cabo separando tres zonas. El material recolectado en la zona que hemos denominado z₂, los 20 centímetros centrales del horno, fue analizado mediante las diferentes técnicas de caracterización mencionadas en párrafos anteriores.

4.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía

La Fig. 4.1 muestra doce micrografías SEM, utilizando dos magnificaciones, correspondientes a las cuatro muestras sintetizadas. En todas las muestras analizadas se observaron nanopartículas de hierro recubiertas con láminas de grafeno. En general, estas nanopartículas de hierro se observaron en las puntas de los N-MWCNTs, pero las muestras sintetizadas utilizando 3% en peso de catalizador mostraron nanopartículas ancladas a las paredes de N-MWCNTs. En particular, esto es evidente en las imágenes correspondientes a la muestra de EB91-3% en peso (Fig. 4.1a).

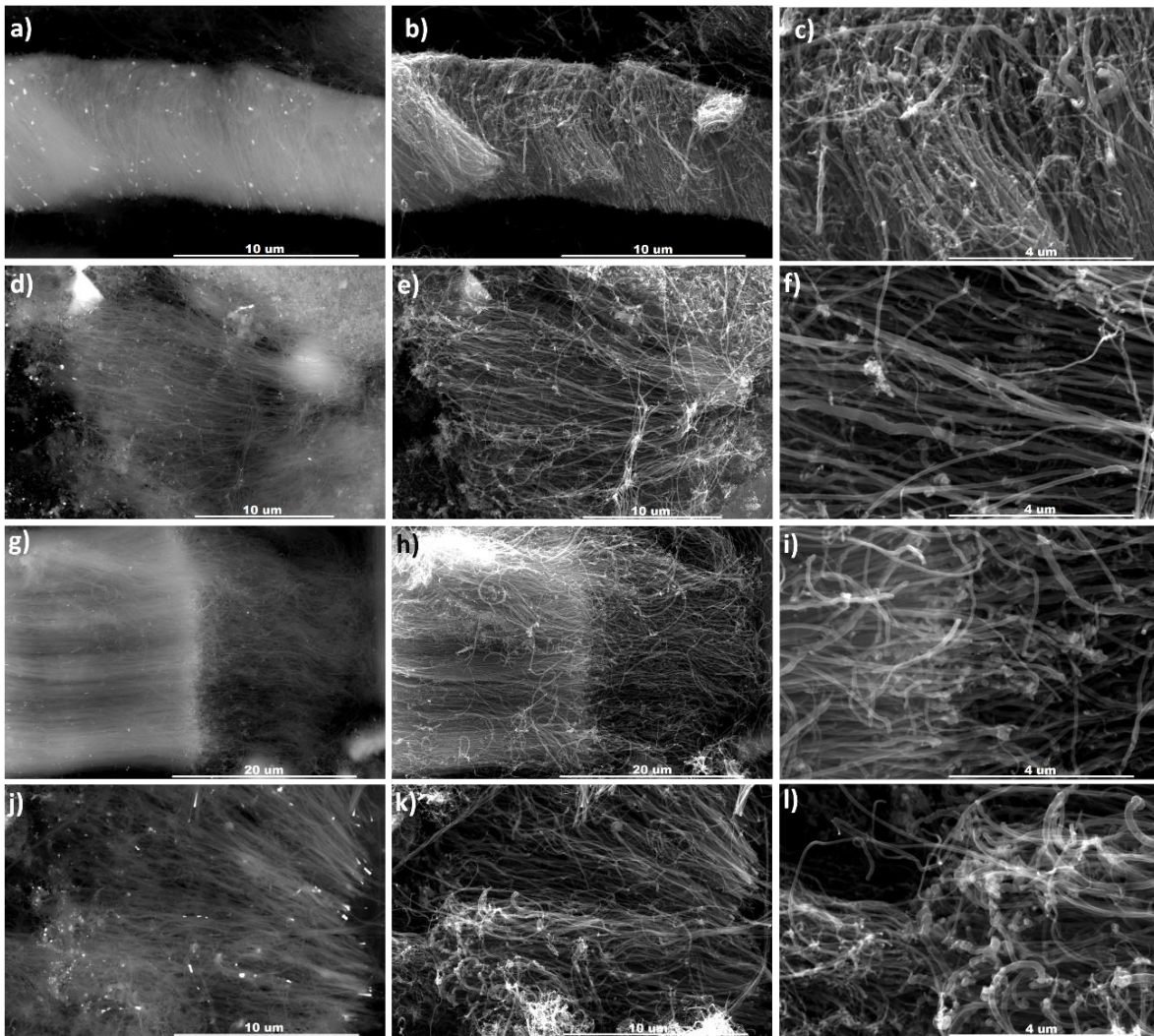


Fig. 4.1. Micrografías SEM de los diferentes N-MWCNTs sintetizados usando diferentes concentraciones de etanol bencilamina y diferente % en peso de catalizador en la reacción de mezcla. Las imágenes corresponden a: a), b) y c) muestra EB91-3%; d), e) y f) muestra EB91-1%, g), h) e i) muestra EB11-3%, j), k) y l) muestra EB11-1%.

Debido a los cambios de contraste observados en las micrografías SEM, se tomaron medidas de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) para obtener la composición elemental de las muestras. La cuantificación de los datos de EDS obtenidos para EB91-3% en peso y EB91-1% en peso se puede encontrar en la (Fig. 4.2). De la Fig. 4.2 y la cuantificación de los datos de EDS, obtenemos que la muestra EB91-3% en peso (Fe 9.9% en peso) muestra más nanopartículas de hierro

cubiertas con capas de carbono que la muestra EB91-1% en peso (Fe 1.3% en peso).

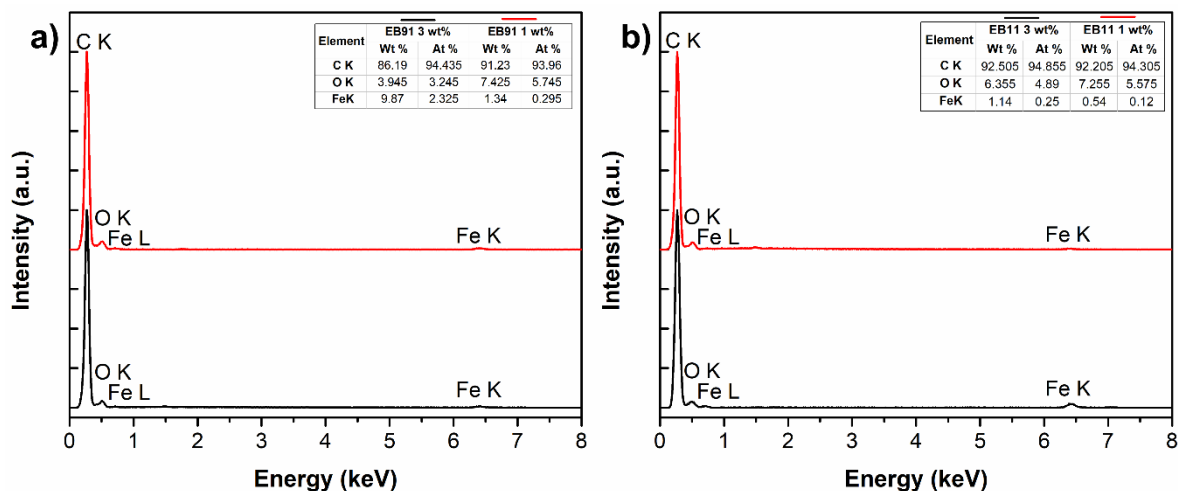


Fig. 4.2. Espectros EDS de todas las muestras sintetizadas.

4.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

La Fig. 4.3 muestra imágenes TEM y HRTEM correspondientes a la muestra de N-EB91-1%, mientras que la Fig. 4.4 muestran imágenes TEM y HRTEM correspondientes a la muestra EB91-3% en peso. A partir de las figuras, observamos que ambas muestras presentan N-MWCNTs de tipo bambú y de paredes de compartimentos [36]. Estas diferentes morfologías de los N-MWCNTs provienen del dopaje de los átomos de nitrógeno en la red de grafito. Como se ha reportado en la literatura, las diferencias en la morfología pueden estar relacionadas con los diferentes parámetros experimentales utilizados en el proceso de síntesis [37-40]. En el caso de que la bencilamina se utilice exclusivamente como fuente principal de carbono y nitrógeno, la morfología obtenida es principalmente de tipo bambú [37,40].

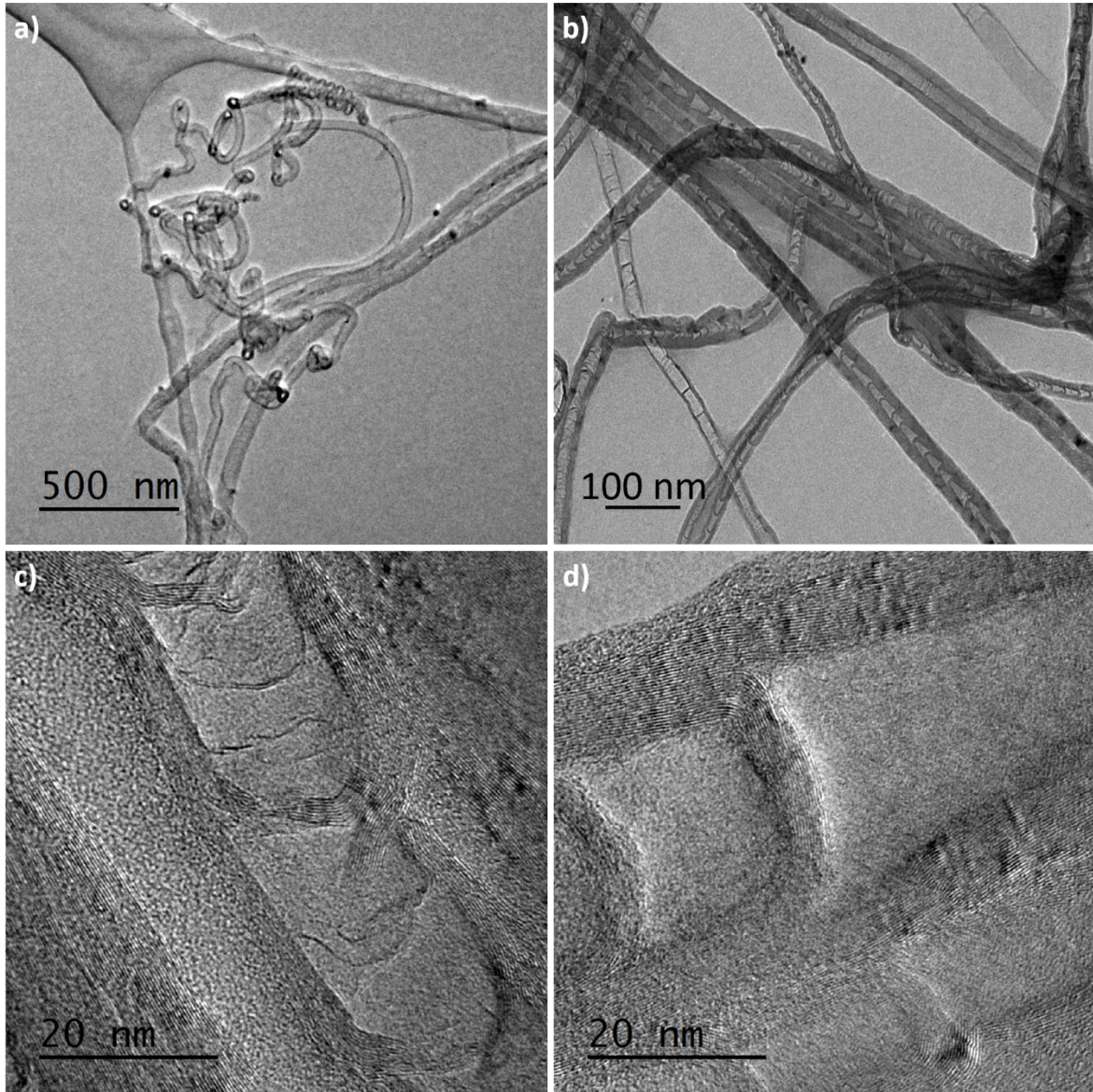


Fig. 4.3. Micrografías TEM (a,b) y HRTEM (c,d) de la muestra EB91-1%.

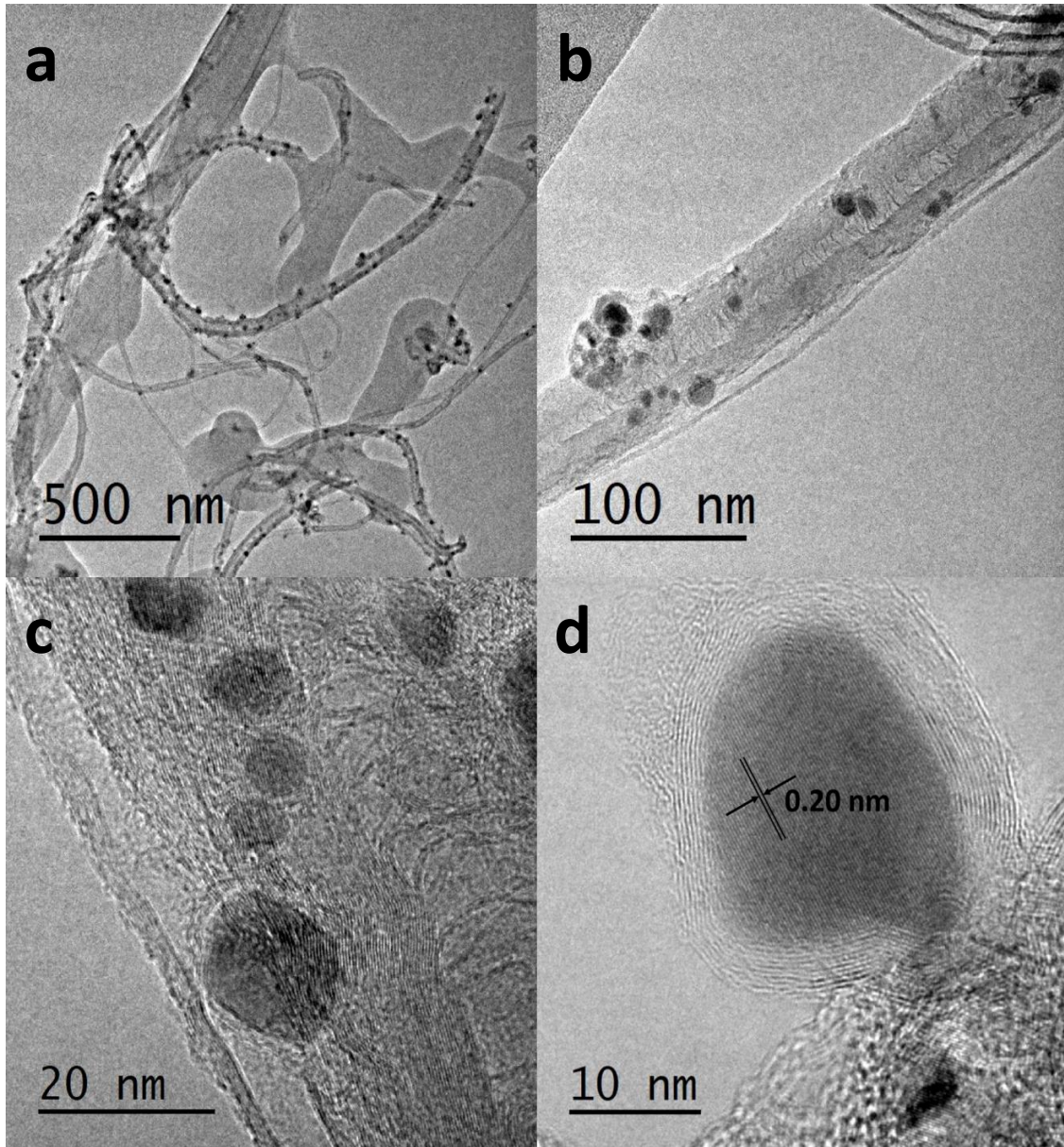


Fig. 4.4. Micrografías TEM (a.b) y HRTEM (c.d) de la muestra EB91-3%.

El uso de etanol juega un papel importante para la síntesis de N-MWCNTs del tipo de compartimento de pared debido a lo reportado haciendo uso de bencilamina como fuente principal de átomos de carbono. Las Fig. 4.3 y 4.4 muestran las diferencias en la morfología general de las muestras sintetizadas usando diferentes % en peso del catalizador en la mezcla de reacción. Sin embargo, siendo más puntuales, la mayor diferencia entre las muestras sintetizadas que utilizan 1 % en peso de catalizador (Fig. 4.3 - EB91 y Fig. 4.5 - EB11), con respecto a las

sintetizadas utilizando 3 % en peso de catalizador (Fig. 4.4 - EB91 y Fig. 4.6 EB 11), es que los sintetizados usando 1 % en peso, muestran muy pocas nanopartículas de hierro cuasi esféricas cubiertas con capas de grafeno, mientras que las sintetizadas usando 3 % en peso se observa que son muestras de tipo nanocompuesto de CNOs y N-MWCNTs.

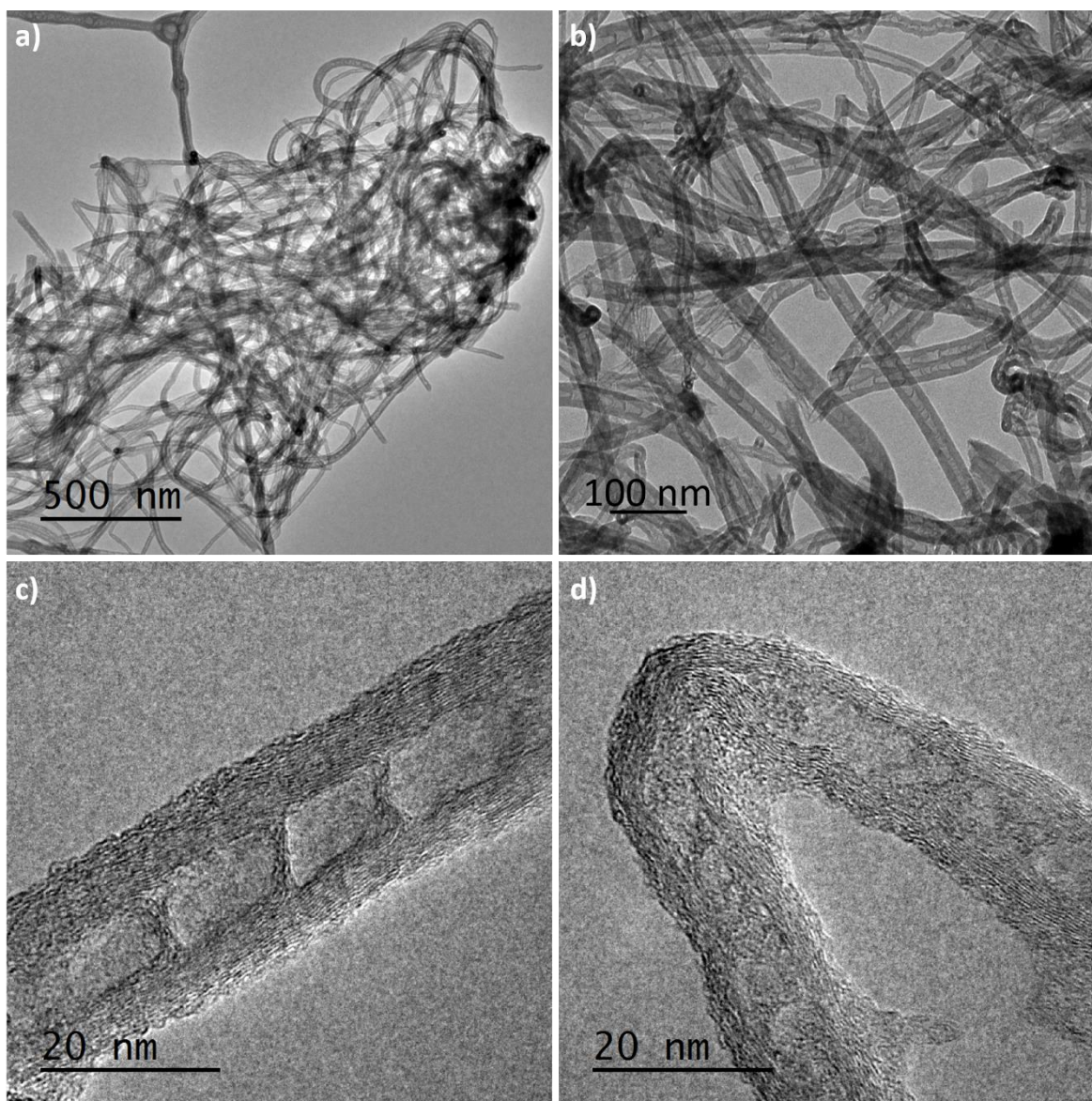


Fig. 4.5. Micrografías TEM (a,b) y HRTEM (c.d) de la muestra EB11-1%.

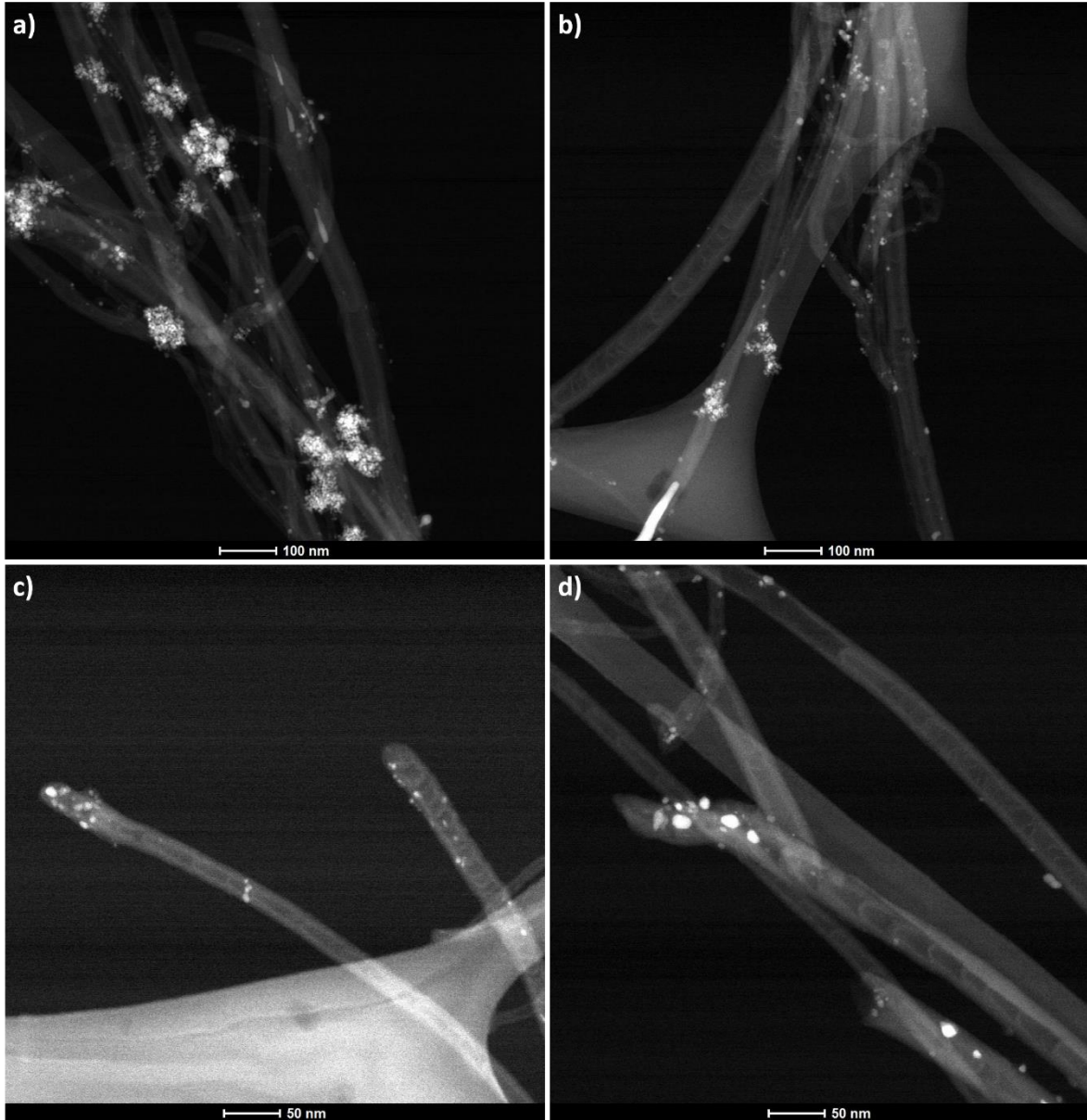


Fig. 4.6. Imágenes por contraste Z de la muestra EB11-3%.

A pesar del hecho de que ambas muestras al 3% en peso están conformadas por una mezcla de CNOs y N-MWCNTs, la forma en que estos CNOs se distribuyen en toda la muestra es completamente diferente. En la muestra de EB91-3%, la mayoría de las CNOs están bien dispersas y decoran las paredes de los N-MWCNTs (Fig. 4.4 y Fig. 4.7); mientras que la muestra de EB11-3% en peso está formada por agregados de CNOs y N-MWCNTs (Fig. 4.6), solo algunos de los N-MWCNTs muestran algunas CNOs ancladas en sus superficies. Estas diferencias en su

morfología tienen importantes consecuencias sobre sus propiedades electroquímicas, como veremos más adelante.

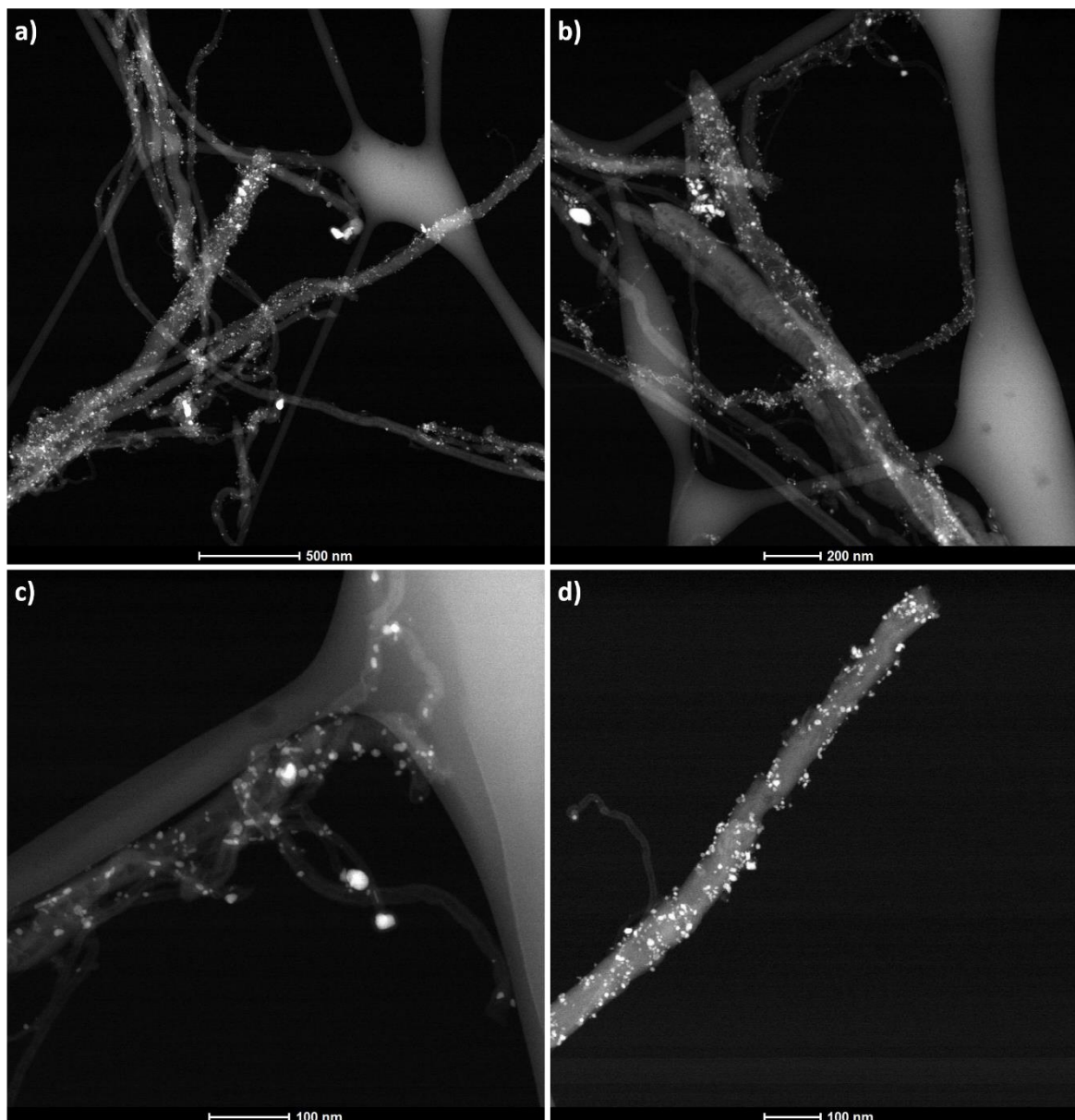


Fig. 4.7. Imágenes por contraste Z de la muestra EB91-3%.

A partir de los resultados mencionados en los párrafos previos, podemos ver que la gran diferencia en las muestras se debe a que las que fueron sintetizadas utilizando la mayor cantidad de etanol en la mezcla de reacción, es decir las muestras EB91, tienen más grupos funcionales oxigenados en las superficies de los nanotubos, lo

que permite un mayor número de CNOs para ser ancladas en las paredes de los N-MWCNTs. Este resultado es muy importante porque, en general, para la fijación de nanopartículas metálicas en la superficie de los MWCNTs es necesario realizar su activación química y, posteriormente, un proceso de anclaje de las nanopartículas mediante precursores metálicos [41]. En nuestro caso, todo el proceso se realiza en un solo paso; el proceso de funcionalización proviene del oxígeno existente en el alcohol utilizado en la mezcla de reacción y los CNO con núcleo metálico proceden del catalizador utilizado. Lo cual es una gran ventaja en nuestra metodología.

4.3.3 Espectroscopía Raman

Es necesario estudiar el efecto de los diferentes parámetros experimentales sobre el tamaño de los cristales de grafito de las nanoestructuras, donde una cualidad importante que se busca en los electrodos fabricados con nanoestructura de carbono es una alta conductividad. La espectroscopía Raman es un método poderoso utilizado para determinar el grado de ordenamiento estructural en materiales grafiticos.

La Fig. 4.8 presenta los espectros Raman para los N-MWCNTs sintetizados. Los espectros muestran dos picos principales alrededor de 1358 y 1590 cm^{-1} , correspondientes a las bandas D y G, respectivamente [42,43]. Los efectos del tamaño finito, la existencia de vacantes u otros defectos topológicos en el plano rompen la simetría de la hoja de grafeno provocando que el modo D se convierta en Raman activo [42]. La banda G está relacionada con la vibración en el plano de una estructura de carbono enlazada en forma sp^2 . Utilizando ambas bandas, se puede calcular el tamaño medio de los nanocristales en la hoja de grafeno (L_a) [42,43]. Para ello, es necesaria una buena definición de las bandas D y G. Además de que deben considerarse otras bandas relacionadas con las bandas D y G [44]. La banda de $\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ (D4) se ha asignado al carbono sp^3 o de impurezas, la banda de $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ (D3) se ha asociado al carbono amorfo, mientras que la banda de $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ (D') está relacionado con las capas de grafeno en la superficie de los nanocristales de grafito [44,45].

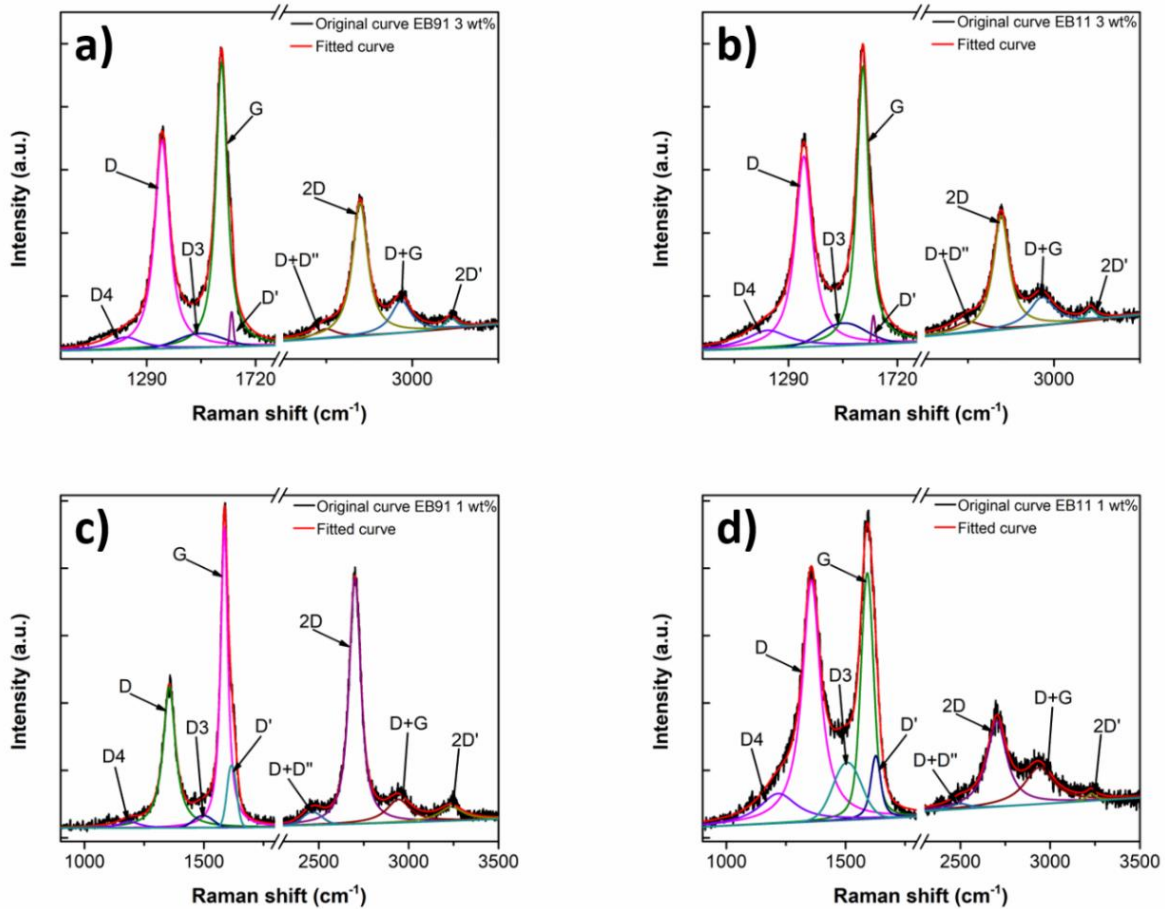


Fig. 4.8. Espectros Raman de todas las muestras sintetizadas y sus curvas de ajuste.

Otra observación importante es que se presentan cuatro picos en la región de 2400 - 3300 cm^{-1} relacionados con los espectros Raman de segundo orden en muestras con orden gráfico de largo alcance. La banda 2D es el primer armónico de la banda D; se utiliza principalmente para inferir el orden de largo alcance en la estructura gráfica [42,43]. Las otras bandas de esta región son armónicos de primer orden (2D') o provienen de la combinación de bandas Raman de primer orden (D + D'' y D + G).

Las relaciones I_D/I_G , I_{2D}/I_G e I_{2D}/I_D se utilizan generalmente como una indicación de la calidad de los materiales de carbono [43,45]. Como se discutió anteriormente, la relación I_D/I_G está asociada con el número de defectos estructurales en las láminas de grafeno. Por otro lado, la relación I_{2D}/I_D es un buen indicador de la calidad

cristalina general de la red gráfrica. Esto se puede entender de la siguiente manera: la banda I_{2D} proviene de un proceso que involucra dos fonones; para que esta banda sea banda Raman activa, es necesario un orden gráfrico de largo alcance para la existencia de los efectos de acoplamiento de fonones. Por tanto, la relación de intensidades I_{2D}/I_D es bastante sensible a la calidad cristalina global de la muestra, es decir, también considera el tamaño medio (L_c) y el tipo de apilamiento (AA, AB o BB) de las láminas de grafeno [42,43].

Tabla 4.1. Relaciones de intensidad de los picos Raman, así como también de sus áreas integradas obtenidas después del ajuste de curvas.

Sample	I_D/I_G	A_D/A_G	I_{2D}/I_D	A_{2D}/A_D	I_{2D}/I_G	A_{2D}/A_G
EB91-3wt%	0.74	0.96	0.72	0.97	0.53	0.93
EB91-1wt%	0.49	0.82	1.71	2.08	0.84	1.7
EB11-3wt%	0.69	0.97	0.71	0.83	0.49	0.80
EB11-1wt%	0.97	1.26	0.75	0.98	0.44	1.23

En la Tabla 1 se resumen las relaciones de las intensidades de pico, así como sus intensidades integradas de la banda D a la banda G, de la banda 2D a la banda D y de la banda 2D a la banda G. En el caso de la relación de la banda D a la banda G, observamos que la muestra EB91-1% en peso presenta las relaciones más pequeñas de sus intensidades (I_D/I_G) así como sus áreas (A_D/A_G). Esto indica que esta muestra tiene el tamaño medio más grande de nanocristales de la hoja de grafeno (L_a), es decir, tiene una menor cantidad de defectos en sus hojas de grafeno. Esta muestra también presenta la mejor calidad cristalina global, es decir, las nanoestructuras de carbono también presentan un buen tamaño medio de cristales de L_c , relacionado con el apilamiento de las láminas de grafeno. La muestra de EB11-1% en peso, por otro lado, muestra el tamaño promedio más pequeño de la hoja de grafeno (L_a). Sin embargo, esta muestra tiene una buena calidad cristalina global, lo que indica un buen tamaño cristalino medio L_c . Se debe tener en cuenta que en ambos casos las nanoestructuras se sintetizaron utilizando 1% en peso de ferroceno. Las muestras sintetizadas que utilizan 3% en peso de ferroceno, EB91-3% y EB11-3%, muestran un tamaño promedio similar de la hoja de grafeno L_a , así como una calidad cristalina general, sin importar la diferencia en la concentración de bencilamina con respecto al etanol utilizado en la mezcla de reacción.

4.3.4 Difracción de Rayos X

En la Fig. 4.9, se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras. A partir de los difractogramas de rayos X se observa que el FWHM (β) del pico de $2\theta \sim 26^\circ$, correspondiente al plano de grafito (002), para las diferentes muestras sigue la relación $EB91-1\% \approx EB91-3\% < EB11-1\% < EB11-3\%$ y las posiciones de los picos son similares para todos. Los tamaños medios de L_c ($L_c \sim 1 / (\beta \cos \theta)$) de las muestras se pueden calcular utilizando la ecuación de Scherrer y los resultados se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Parámetros principales obtenidos de los difractogramas de Rayos X a partir del pico 002 de grafito para todas las muestras sintetizadas.

Sample	Peak center ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	(002) peak		
			L_c (nm)	d (nm)	L_c/d
EB91-3wt%	26.24	1.19	7.16	0.34	21.1
EB91-1wt%	26.34	1.19	7.16	0.34	21.2
EB11-3wt%	26.17	2.18	3.91	0.34	11.5
EB11-1wt%	26.05	2.00	4.26	0.34	12.5

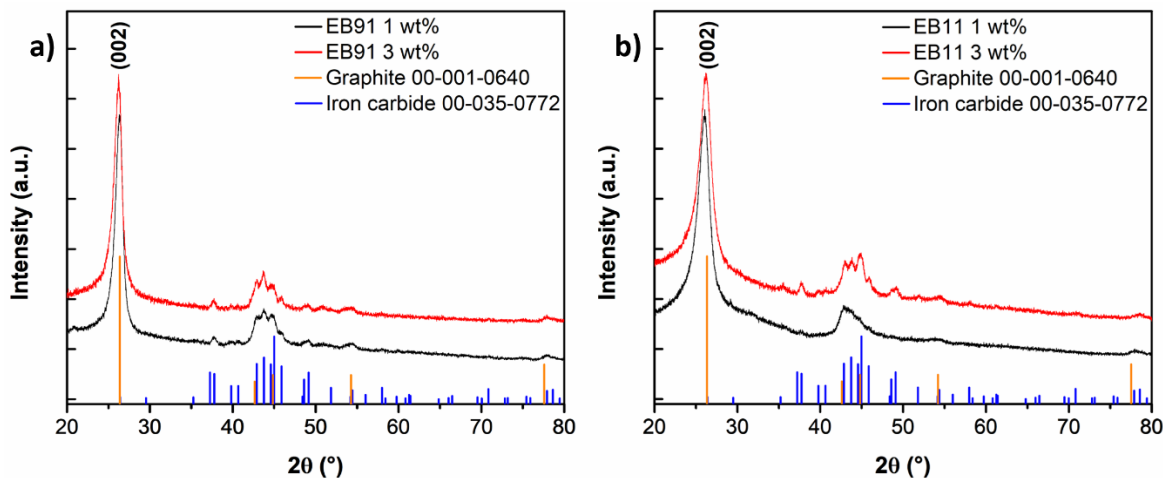


Fig. 4.9. Difractogramas de Rayos X de las muestras: (a) EB91-1% y EB91-3%; (b) EB11-1% y EB11-3%

De la tabla 4.2, obtenemos que el tamaño L_c de los nanocristales de grafito tiene el siguiente orden: $EB91-1\% \approx EB91-3\% > EB11-1\% > EB11-3\%$. Los resultados obtenidos con la espectroscopia Raman, en general, concuerdan bien con los

obtenidos mediante difractogramas de rayos X; la muestra con la calidad cristalina más alta es la EB91-1% y la muestra con la peor calidad cristalina es el EB11-3%. Así, el efecto del dopaje con nitrógeno en el nanocrystal de grafito, al igual que sus diferencias en las morfologías de la muestra, se pueden observar en las variaciones de intensidad de la banda 2D Raman, las posiciones y sus semianchos del pico de grafito (002) en los espectros de rayos X.

En los difractogramas obtenidos, también podemos observar, los planos cristalinos correspondientes al carburo de hierro de las nanopartículas metálicas. Los picos de rayos X en los difractogramas, asociados con la fase de carburo de hierro, se definen mejor en muestras sintetizadas utilizando una mayor cantidad de catalizador en la mezcla de reacción, lo cual es un resultado esperado. Sin embargo, la novedad de este trabajo es que la mayoría de estas nanopartículas de hierro cubiertas con capas de grafeno están decorando las paredes de los nanotubos EB91-3% en peso.

4.3.5 Conductividad eléctrica de los N-MWCNTs y Análisis Elemental

En este trabajo, también se ha investigado si la cristalinidad de las nanoestructuras sintetizadas se correlaciona con su conductividad. En la Tabla 4.3, se muestran los resultados de las mediciones de conductividad. De la tabla, observamos que generalmente las muestras que presentan una mejor calidad cristalina general muestran una mejor conductividad eléctrica. Este es un resultado esperado. Sin embargo, la muestra EB11-1% en peso tiene una mejor conductividad eléctrica que la muestra EB91-1% en peso, aunque esta última presenta una mejor calidad gráfica general. Este resultado puede explicarse debido a que la muestra EB11-1% en peso tiene una mayor cantidad de átomos de nitrógeno dopando la red gráfica respecto a la muestra EB91-1% en peso, porque los átomos de nitrógeno pueden contribuir con un electrón más a la banda π [46]. El efecto de un mayor dopaje de átomos de nitrógeno en la red de grafito de la muestra de porcentaje en peso de EB11-1 en comparación con la muestra de porcentaje en peso de EB91-1 se puede observar en las diferencias de intensidad de las bandas Raman 2D de ambas muestras, así como en las diferencias del semi ancho de los picos $2\theta = 26^\circ$ de los difractogramas de rayos X.

La composición elemental fue realizada para corroborar los resultados. Esto se realizó midiendo el contenido de nitrógeno de todas las muestras sintetizadas utilizando un sistema de combustión elemental CHNS-O ECS-4010 (Tabla 4.4). De la tabla, podemos observar que las muestras que contienen la mayor cantidad de átomos de nitrógeno son las que se sintetizaron utilizando una relación de volumen de bencilamina más alta en la mezcla de reacción, es decir, las muestras EB11.

Tabla 4.3. Conductividad eléctrica y capacitancia electroquímica de las muestras sintetizadas.

Sample	Capacitance (F/g)	Conductivity (S/cm)
EB91-3wt%	100.9	2.1
EB91-1wt%	6.6	6.1
EB11-3wt%	32.1	2.7
EB11-1wt%	12.5	12.3

Tabla 4.4. Determinación del contenido de carbono y nitrógeno de todas las muestras sintetizadas.

Sample	N (Wt %)	C (Wt %)
EB91-3wt%	0.50	82.33
EB91-1wt%	0.11	93.96
EB11-3wt%	3.41	94.57
EB11-1wt%	2.53	91.96

4.3.6 Voltamperometría cíclica

Como se mencionó anteriormente, los MWCNTs se han utilizado para la fabricación de supercondensadores y se han explorado diversas rutas para aumentar su capacitancia, como la activación química de la superficie, el dopaje de las estructuras gráficas con heteroátomos, principalmente con átomos de nitrógeno, el anclaje de nanopartículas metálicas en la superficie de los MWCNTs para generar propiedades redox. En un trabajo reciente, Ornela y colaboradores [47] han reportado de una capacitancia extremadamente alta [$C \sim 160 \text{ F g}^{-1}$ usando una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1}] de N-MWCNT sintetizados en un proceso de un solo paso, es decir, los N-MWCNT sintetizados no necesitaron procesos posteriores como la activación química de su superficie y/o el dopado de estructuras gráficas con átomos de nitrógeno mediante el recocido de precursores ricos en nitrógeno.

Similar al trabajo realizado por Ornela y colaboradores [47], hemos podido sintetizar N-MWCNTs mediante un proceso CVD de un solo paso. Las propiedades estructurales de nuestras muestras sintetizadas dependen de los parámetros experimentales utilizados.

Para estudiar las capacitancias específicas, hemos realizado mediciones de CV de las diferentes muestras, las cuales se muestran en la Fig. 4.10 y en la Tabla 4.3. De la figura y tabla, observamos que la muestra que presenta la mayor capacitancia es la EB91-3% (100.9 F g^{-1}), seguida de la muestra EB11-3% (32.1 F g^{-1}), posteriormente la muestra EB11-1% (12.5 F g^{-1}) y, finalmente, la muestra EB91-1% (6.6 F g^{-1}). Este es un resultado esperado, porque la muestra EB91-3% es un compuesto formado por N-MWCNTs cuyas paredes están decoradas con CNOs.

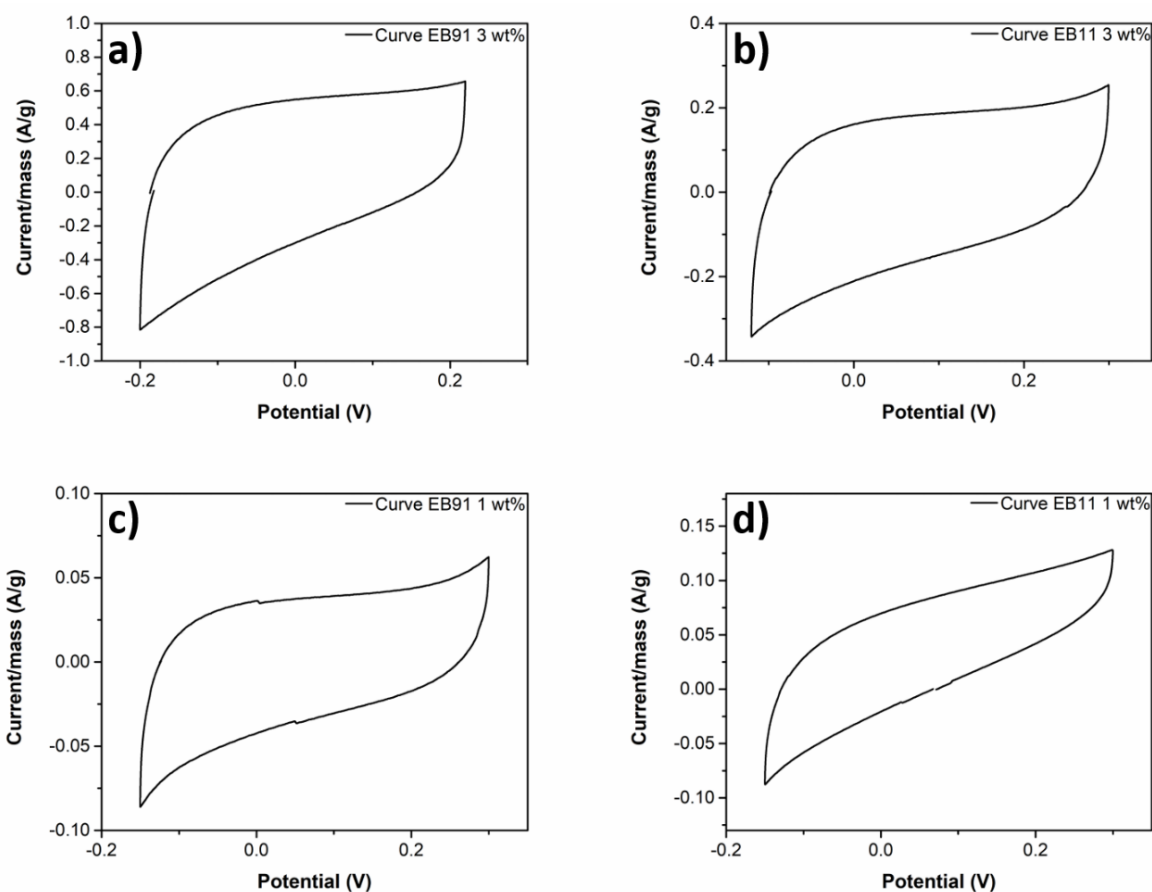


Fig. 4.10. Voltamogramas cíclicos de electrodos fabricados con las muestras (a) EB91-3%, (b) EB11-3%, (c) EB91-1% y (d) EB11-1%; las mediciones se realizaron en KOH acuoso 2 M a una velocidad de barrido de 1 mV s⁻¹.

Se ha demostrado en la literatura (revisar capítulo anterior) que los CNOs tienen una superficie mayor que los MWCNTs, por lo que la combinación de ambas estructuras aumenta el área total de la muestra y, en consecuencia, su capacitancia, lo cual fue corroborado mediante mediciones del área superficial específica de las muestras (ver Tabla 4.5). Este es un resultado importante que abre la posibilidad de generar este compuesto, agregando y aumentando la cantidad de grupos nitrogenados en la superficie de las nanoestructuras de carbono en la forma implementada por Ornelas y colaboradores [47]. De esta manera, la capacitancia de la muestra EB91-3% podría incrementarse debido a procesos pseudo-capacitivos provenientes de la reacción electroquímica de estos grupos nitrogenados.

Table 4.5. Área superficial específica, volumen de poro y diámetro de poro de las muestras que presentan la capacitancia electroquímica más alta (EB91-3%) y más baja (EB91-1%).

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _{Pore} (cm ³ /g)	D _{Pore} (nm)
EB91 3 wt%	42.7	0.14	13.26
EB91 1 wt%	36.6	0.08	8.5

Adicionalmente, se prepararon electrodos de trabajo con las muestras EB91-3% y EB91-1%, es decir, con las muestras que presentaron la mejor y peor capacitancia, respectivamente, sin el uso de AC-CS y PVDF, lo que permite eliminar sus posibles efectos resistivos y capacitivos. Los resultados de las diferentes mediciones de CV se muestran en las Figs. 4.11 y 4.12, así como en la Tabla 4.6.

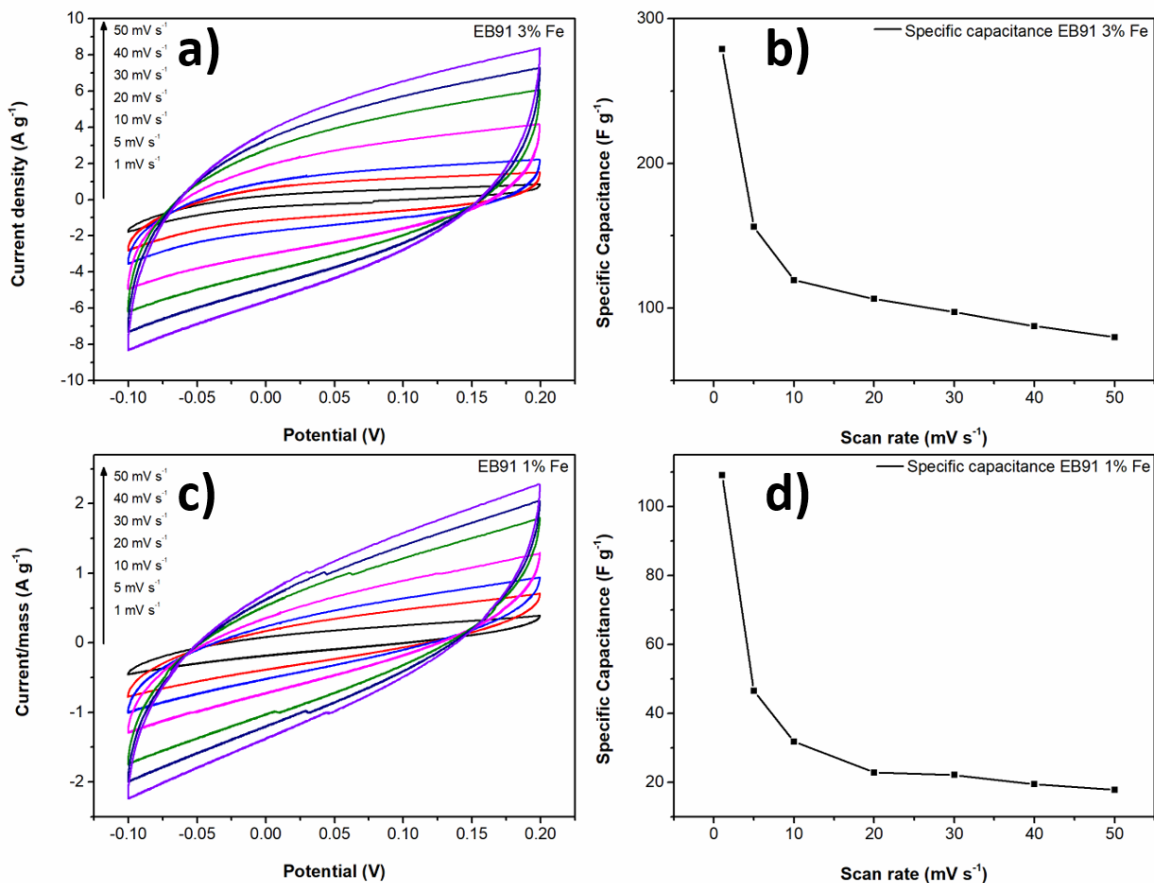


Fig. 4.11. Voltamogramas cíclicos y capacitancias electroquímicas de electrodos fabricados con EB91-3% (a) y (b), y EB91-1% (c) y (d); sin el uso de AC-CS y PVDF.

Tabla 4.6. Capacitancias electroquímicas en función de la velocidad de barrido de todas las muestras sintetizadas.

Sample	Capacitance (F/g)						
	1 mV/s	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	30 mV/s	40 mV/s	50 mV/s
EB91-3wt%	278.9	156.1	119.3	106.4	97.3	87.5	80.0
EB91-1 wt%	109.1	46.5	31.8	22.8	22.1	19.4	17.8
EB11-3wt%	143.7	77.2	58.0	42.0	41.4	36.2	32.5
EB11-1wt%	72.4	44.4	34.4	27.5	23.7	21.3	19.6

En la Fig. 4.11 y la Tabla 4.6, las capacitancias de los diferentes N-MWCNTs sintetizados se muestran en función de la velocidad de barrido. De la figura y la tabla, observamos que la capacitancia disminuye para ambas muestras a medida que aumenta la velocidad de barrido. En el caso de la muestra EB91-3%, se

obtuvieron capacitancias que van desde 278.9 F g^{-1} (1 mV s^{-1}) a 80 F g^{-1} (50 mV s^{-1}), mientras que en la muestra EB91-1%, se obtienen capacitancias que van desde 109.1 F g^{-1} (1 mV s^{-1}) a 17.8 F g^{-1} (50 mV s^{-1}). Se debe tener en cuenta que las capacitancias obtenidas a una velocidad de exploración baja (1 mV s^{-1}) son mucho mayores que las obtenidas para los electrodos fabricados con AC-CS y PVDF a la misma velocidad de exploración. (Fig. 4.10 y Tabla 4.3). Esto está principalmente relacionado con la cantidad de material activo utilizado para la fabricación de los electrodos y ligeramente relacionado con el uso de PVDF y AC-CS [48,49]. Como la cantidad de material activo depositado sobre la superficie del colector de corriente es menor, los iones tienen un acceso más fácil a la superficie de las nanoestructuras de carbono y, en consecuencia, se incrementa la capacitancia específica. Es decir, es una técnica eficiente para medir la capacitancia intrínseca del material. Sin embargo, al momento de la fabricación de un condensador habrá que tomar en cuenta el tipo de colector de corriente, los aditivos, entre otros factores, como se ha mencionado en capítulos previos.

Después de realizar los ciclos de CV variando la velocidad de barrido, estos mismos electrodos se utilizaron para estudiar la estabilidad de la capacitancia electroquímica en función de los ciclos de CV utilizando una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} (Fig. 4.12).

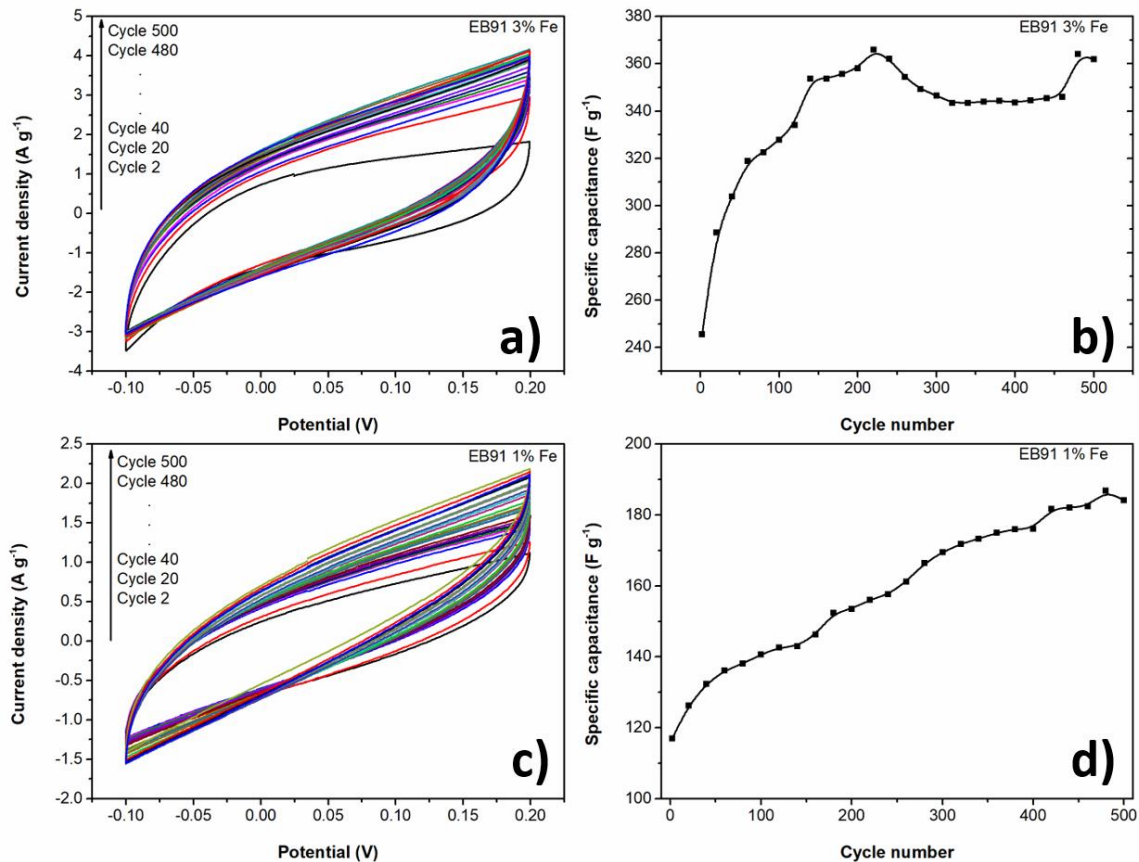


Fig. 4.12. Rendimientos cíclicos y capacitancias electroquímicas de las muestras EB91-3% (a) y (b), y EB91-1% (c) y (d); muestras en KOH acuoso 2 M a una velocidad de barrido de $5\ mV\ s^{-1}$.

De la figura observamos que, en el primer ciclo de CV, la capacitancia para ambos electrodos fue mayor que la obtenida con la misma frecuencia de barrido, cuando el estudio de CV se realizó en función de la frecuencia de barrido (Fig. 4.11, Tabla 4.6). Además, la figura muestra que la capacitancia de los electrodos aumenta en función de los ciclos CV. En el caso de la muestra EB91-3%, aumenta $\sim 150\%$, de $\sim 230\ F\ g^{-1}$ en el primer ciclo CV a $\sim 360\ F\ g^{-1}$ en el ciclo 500 de CV, mientras que la muestra EB91-1% aumenta $\sim 163\%$, pasando de $110\ F\ g^{-1}$ en el primer ciclo CV a $180\ F\ g^{-1}$ en el ciclo 500 de CV. Este efecto ha sido reportado previamente en electrodos de óxido de grafeno reducido y se ha asociado a los efectos de reducción y/u oxidación de grupos funcionales oxigenados anclados en nanoestructuras de carbono [50]. Cuando estos grupos oxigenados residuales anclados en las

superficies de las nanoestructuras de carbono son estables, en nuestro caso en las superficies de los N-MWCNTs, estos resultan en una propiedad deseable ya que la capacitancia electroquímica aumenta continuamente durante la vida útil del supercondensador. En las muestras sintetizadas reportadas en este capítulo, esto se observa al menos durante algunos cientos de ciclos de CV.

4.4 Conclusiones

Variando las concentraciones de etanol-bencilamina en la mezcla de reacción, así como la concentración del catalizador, se han sintetizado nanoestructuras de carbono.

Las muestras sintetizadas en este capítulo presentan diferentes morfologías, que dependen principalmente de la concentración de catalizador. A bajas concentraciones de ferroceno, las muestras sintetizadas, EB91-1% y EB11-1%, son N-MWCNTs con nanopartículas de carburo de hierro en sus puntas. En concentraciones altas de ferroceno, las muestras sintetizadas, EB91-3% y EB11-3%, son una mezcla de N-MWCNTs y CNOs.

La forma en que se distribuyen las CNOs en la muestra depende en gran medida de la cantidad de etanol en la mezcla de reacción. En concentraciones altas de etanol, para la muestra EB91-3%, las CNOs decoran las paredes de los N-MWCNTs, mientras que, en la muestra de baja concentración de etanol, EB11-3% en peso, en general se separan de los N-MWCNTs. En concentraciones elevadas de etanol se incrementa la probabilidad de tener grupos funcionales oxigenados en la superficie de los nanotubos, y la existencia de estos grupos funcionales oxigenados permite el anclaje de las CNOs. El proceso de anclaje de las CNOs se lleva a cabo durante el proceso de síntesis, es decir, en un solo paso, y no requiere un postproceso de funcionalización química.

Las muestras sintetizadas mostraron diferentes conductividades, que dependen principalmente de su grafitización, y diferentes propiedades electroquímicas, que dependen principalmente de la morfología general de la muestra. La muestra de

EB91-3% mostró la capacitancia más alta, lo que puede estar relacionado con que las CNOs se distribuyen de manera más homogénea en las paredes de los N-MWCNTs, aumentando así el área de superficie total de la muestra.

Otra conclusión importante es que la capacitancia electroquímica aumenta en función de los ciclos CV debido a la reacción redox de los grupos funcionales oxigenados anclados en los N-MWCNTs.

Con estos resultados se abre la posibilidad de sintetizar nanoestructuras de carbono y agregar más grupos funcionales que contienen nitrógeno, en un solo paso, utilizando la técnica CVD. Este tipo de muestras podrían presentar diferentes mecanismos de almacenamiento de energía, pseudocapacitancia, debido a reacciones redox tanto en el grupo oxigenado como en los grupos nitrogenados, y doble capa, debido a mezclas de dos tipos de nanoestructuras de carbono, por lo que aumentando el área superficial específica se aumentaría la capacitancia en estructuras carbonosas.

Referencias

- [1] Larcher, D., & Tarascon, J. M. (2015). Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature Chemistry*, 7(1), 19–29.
- [2] Beguin, F., Frackowiak, E., Ed. (2013). *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, Germany).
- [3] Buchmann, I. (2018). BU-209: How Does a Supercapacitor Work? Battery University.
- [4] Conway, B. E. (1999). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, 1st ed., Springer US, New York.
- [5] Futaba, D. N., Hata, K., Yamada, T., Hiraoka, T., Hayamizu, Y., Kakudate, Y., Tanaike, O., Hatori, H., Yumura, M., & Iijima, S. (2006). Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes. *Nature Materials*, 5(12), 987–994.

- [6] Zhang, H., Cao, G., & Yang, Y. (2007). Electrochemical properties of ultra-long, aligned, carbon nanotube array electrode in organic electrolyte. *Journal of Power Sources*, 172(1), 476–480.
- [7] Ruch, P. W., Hardwick, L. J., Hahn, M., Foelske, A., Kötz, R., & Wokaun, A. (2009). Electrochemical doping of single-walled carbon nanotubes in double layer capacitors studied by in situ Raman spectroscopy. *Carbon*, 47(1), 38–52.
- [8] Du, C., & Pan, N. (2006). High power density supercapacitor electrodes of carbon nanotube films by electrophoretic deposition. *Nanotechnology*, 17(21), 5314–5318.
- [9] Zhao, F., Vincenzo, A., Hashempour, M., & Bestetti, M. (2014). Supercapacitor electrodes by direct growth of multi-walled carbon nanotubes on Al: A study of performance versus layer growth evolution. *Electrochimica Acta*, 150, 35–45.
- [10] Reit, R., Nguyen, J., & Ready, W. J. (2013). Growth time performance dependence of vertically aligned carbon nanotube supercapacitors grown on aluminum substrates. *Electrochimica Acta*, 91, 96–100.
- [11] Arbizzani, C., Mastragostino, M., & Soavi, F. (2001). New trends in electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 100(1–2), 164–170.
- [12] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (6348), 56.
- [13] Gu, W., & Yushin, G. (2013). Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* 3 (5) 424–473.
- [14] Deng, Y., Xie, Y., Zou, K., & Ji, X. (2015). Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: Preparations and applications in supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(4), 1144–1173.

- [15] Frackowiak, E., Delpoux, S., Jurewicz, K., Szostak, K., Cazorla-Amoros, D., & Béguin, F. (2002). Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation. *Chemical Physics Letters*, 361(1–2), 35–41.
- [16] Jiang, Q., Qu, M. Z., Zhou, G. M., Zhang, B. L., & Yu, Z. L. (2002). A study of activated carbon nanotubes as electrochemical super capacitors electrode materials. *Materials Letters*, 57(4), 988–991.
- [17] Lu, W., Qu, L., Henry, K., & Dai, L. (2009). High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube electrodes and ionic liquid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 189(2), 1270–1277.
- [18] Frackowiak, E., Metenier, K., Bertagna, V., & Béguin, F. (2000). Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 77(15), 2421–2423.
- [19] Ma, R., Liang, J., Wei, B., Zhang, B., Xu, C., & Wu, D. (1999). Processing and performance of electric double-layer capacitors with block-type carbon nanotube electrodes. In *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (Vol. 72, Issue 11, pp. 2563–2566).
- [20] Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 797–828.
- [21] Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W., Ferreira, P. J., Pirkle, A., Wallace, R. M., Cychosz, K. A., Thommes, M., Su, D., Stach, E. A., Ruoff, R. S. (2011). Carbon-Based Supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*. 332(6037):1537-41.
- [22] Zhang, L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520–2531.
- [23] Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., & Frackowiak, E. (2014). Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced Materials*, 26(14), 2219–2251.

- [24] Candelaria, S. L., Shao, Y., Zhou, W., Li, X., Xiao, J., Zhang, J. G., Wang, Y., Liu, J., Li, J., & Cao, G. (2012). Nanostructured carbon for energy storage and conversion. *Nano Energy*, 1(2), 195–220.
- [25] Sassoie, C., Laberty, C., Khanh, H. Le, Cassaignon, S., Boissière, C., Antonietti, M., & Sanchez, C. (2009). Block-copolymer-templated synthesis of electroactive RuO_2 -based mesoporous thin films. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1922–1929.
- [26] Augustyn, V., Simon, P., & Dunn, B. (2014). Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy and Environmental Science*, 7(5), 1597–1614.
- [27] Jiang, J., Li, Y., Liu, J., Huang, X., Yuan, C., & Lou, X. W. (2012). Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage. *Advanced Materials*, 24(38), 5166–5180.
- [28] Ramya, R., Sivasubramanian, R., & Sangaranarayanan, M. V. (2013). Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors - Progress and prospects. *Electrochimica Acta*, 101, 109–129.
- [29] Raymundo-Piñero, E., Cadek, M., & Béguin, F. (2009). Tuning carbon materials for supercapacitors by direct pyrolysis of seaweeds. *Advanced Functional Materials*, 19(7), 1032–1039.
- [30] Xu, B., Yue, S., Sui, Z., Zhang, X., Hou, S., Cao, G., & Yang, Y. (2011). What is the choice for supercapacitors: Graphene or graphene oxide? *Energy and Environmental Science*, 4(8), 2826–2830.
- [31] Han, J., Zhang, L. L., Lee, S., Oh, J., Lee, K. S., Potts, J. R., Ji, J., Zhao, X., Ruoff, R. S., & Park, S. (2013). Generation of B-doped graphene nanoplatelets using a solution process and their supercapacitor applications. *ACS Nano*, 7(1), 19–26.
- [32] Paraknowitsch, J. P., & Thomas, A. (2013). Doping carbons beyond nitrogen: An overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and

phosphorus for energy applications. *Energy and Environmental Science*, 6(10), 2839–2855.

[33] Lee, W. S. V., Leng, M., Li, M., Huang, X. L., & Xue, J. M. (2015). Sulphur-functionalized graphene towards high performance supercapacitor. *Nano Energy*, 12, 250–257.

[34] Wen, Y., Wang, B., Huang, C., Wang, L., & Hulicova-Jurcakova, D. (2015). Synthesis of phosphorus-doped graphene and its wide potential window in aqueous supercapacitors. *Chemistry - A European Journal*, 21(1), 80–85.

[35] Yang, Z., Ren, J., Zhang, Z., Chen, X., Guan, G., Qiu, L., Zhang, Y., & Peng, H. (2015). Recent Advancement of Nanostructured Carbon for Energy Applications. *Chemical Reviews*, 115(11), 5159–5223.

[36] Sharifi, T., Nitze, F., Barzegar, H. R., Tai, C. W., Mazurkiewicz, M., Malolepszy, A., Stobinski, L., & Wågberg, T. (2012). Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion. *Carbon*, 50(10), 3535–3541.

[37] Reyes-Reyes, M., Grobert, N., Kamalakaran, R., Seeger, T., Golberg, D., Rühle, M., Bando, Y., Terrones, H., & Terrones, M. (2004). Efficient encapsulation of gaseous nitrogen inside carbon nanotubes with bamboo-like structure using aerosol thermolysis. *Chemical Physics Letters*, 396(1–3), 167–173.

[38] Yao, Y., Zhang, B., Shi, J., & Yang, Q. (2015). Preparation of nitrogen-doped carbon nanotubes with different morphologies from melamine-formaldehyde resin. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(13), 7413–7420.

[39] Jang, J. W., Lee, C. E., Lyu, S. C., Lee, T. J., & Lee, C. J. (2004). Structural study of nitrogen-doping effects in bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 84(15), 2877–2879.

- [40] Koós, A. A., Dowling, M., Jurkschat, K., Crossley, A., & Grobert, N. (2009). Effect of the experimental parameters on the structure of nitrogen-doped carbon nanotubes produced by aerosol chemical vapour deposition. *Carbon*, 47(1), 30–37.
- [41] Xing, Y. (2004). Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes. 3, 19255–19259.
- [42] Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., & Canc, L. G. (2007). Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy w. 1276–1291.
- [43] Santangelo, S., Messina, G., Faggio, G., Lanza, M., & Milone, C. (2011). Evaluation of crystalline perfection degree of multi-walled carbon nanotubes : correlations between thermal kinetic analysis and micro-Raman spectroscopy. 2010(April 2010), 593–602.
- [44] Seong, H. J., & Boehman, A. L. (2013). Evaluation of Raman parameters using visible Raman microscopy for soot oxidative reactivity. *Energy and Fuels*, 27(3), 1613–1624.
- [45] Bokobza, L., Bruneel, J.-L., & Couzi, M. (2015). Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites. *C*, 1(1), 77–94.
- [46] Kim, J., Jang, J. S., Peck, D. H., Lee, B., Yoon, S. H., & Jung, D. H. (2016). Control of nitrogen content and its effects on the electrochemical behavior of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 768, 34–40.
- [47] Ornelas, O., Sieben, J. M., Ruiz-Rosas, R., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Geng, J., Soin, N., Siores, E., & Johnson, B. F. G. (2014). On the origin of the high capacitance of nitrogen-containing carbon nanotubes in acidic and alkaline electrolytes. *Chemical Communications*, 50(77), 11343–11346.

[48] Hu, L., Choi, J. W., Yang, Y., Jeong, S., La Mantia, F., Cui, L. F., & Cui, Y. (2009). Highly conductive paper for energy-storage devices. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(51), 21490–21494.

[49] Stoller, M. D., & Ruoff, R. S. (2010). Best practice methods for determining an electrode material' s performance for ultracapacitors. *Energy Environ.* 3 1294–1301.

[50] Chen, Y., Zhang, X., Zhang, D., Yu, P., & Ma, Y. (2011). High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon*, 49, 573–580.

Capítulo V. Síntesis, caracterización y comportamiento electroquímico de esferas de carbono

5.1 Introducción

En años recientes, diferentes materiales de carbono han sido ampliamente utilizados para aplicaciones en los campos de la energía y el medio ambiente. En particular, las esferas de carbono (CS, por sus siglas en inglés) han ganado gran atención recientemente debido a sus extraordinarias propiedades y posibles aplicaciones. Las CS destacan como material prometedor para ser utilizadas como materiales de electrodos para condensadores eléctricos de doble capa (EDLC, por sus siglas en inglés) y baterías, soportes de catalizadores y adsorbentes, entre otros [1-4].

Diversos métodos de síntesis han sido utilizados para la fabricación de las CS: pirólisis [5-7], deposición química en fase de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) [8-10], pirólisis instantánea de un vapor de hidrocarburo poliaromático [11,12], entre otros. Sin embargo, una de la más interesantes es la carbonización hidrotermal (HTC, por sus siglas en inglés). El uso de HTC para la obtención de partículas esféricas de carbono ha destacado por ser considerado un método de síntesis sencillo, económico y ecológico. El proceso HTC consiste en el calentamiento de una disolución acuosa [13-18] de un material entre cuyos componentes se encuentra el carbono. Investigaciones recientes muestran variaciones sobre cómo controlar el tamaño de las CS [15,19,20], el mecanismo de formación de estas [18,21,22] así como las distintas fuentes de átomos de carbono [22,23] utilizadas para su síntesis, tales como glucosa, fructosa, celulosa y otros componentes de la biomasa. Mediante la metodología de HTC, se pueden obtener esferas de carbono que van desde 50 nm aproximadamente, hasta el orden de micrómetros. Estas variaciones dependen directamente de las condiciones de procesamiento tales como el tiempo de síntesis, la temperatura y la presión ejercida en la reacción, la concentración y el tipo de reactivo [24-26], entre otros. Adicionalmente, un parámetro clave para evitar la fusión de las esferas (sintering), es decir tener esferas

individuales, es la concentración del material carbonoso usado en el disolvente. La concentración debe ser en general menor a 100 mg mL^{-1} . Un hecho importante de tener esferas individuales es que el área superficial expuesta debería ser mayor que si estas estuvieran fusionadas.

Actualmente, una de las materias primas de átomos de carbono más utilizadas para la síntesis de distintos materiales carbonosos es la biomasa [27-29]. Esta presenta la ventaja de estar disponible en grandes cantidades (por ejemplo, sacarosa), además de que es un recurso renovable y respetuoso con el medio ambiente. La HTC es una técnica eficiente para la síntesis de materiales de carbono a partir de biomasa y en algunos casos de desechos de biomasa como residuos de café, pencas de agave proveniente de la fabricación de mezcales y tequilas, entre otros. Esto representa una opción significativamente importante debido a que los materiales obtenidos tienen un valor agregado al partir de algo que se consideraría desechos [30]. Además, estos materiales de carbono pueden combinarse con otros, como nanopartículas metálicas, o pueden ser dopados in situ para formar compuestos con distintas propiedades fisicoquímicas.

Las esferas de carbono tienen propiedades interesantes como cavidades huecas que les confieren una gran superficie específica y una masa reducida. Además, los mesoporos de las capas facilitan la difusión de iones debido al acortamiento de las distancias de difusión. Estas notables propiedades de las esferas de carbono las convierten en candidatos prometedores para los condensadores eléctricos de doble capa (EDLC, por sus siglas en inglés), a veces denominados supercondensadores [31,32]. Los EDLC son dispositivos de almacenamiento de energía que han atraído gran atención en diversos campos de aplicación, como los dispositivos electrónicos portátiles y los vehículos eléctricos [33]. Esto se debe a que tienen una alta densidad de potencia y se pueden cargar en tiempos cortos. La operación EDLC se debe a la adsorción electrostática de iones en el electrodo; por lo tanto, el rendimiento de EDLC está directamente relacionado con las propiedades de los materiales de los electrodos [34,35].

En este estudio, sintetizamos esferas de carbono a partir de glucosa mediante el método de carbonización hidrotermal e investigamos el efecto de la concentración de glucosa usada en la síntesis, de los tratamientos ácidos y del recocido térmico en la morfología, en la estructura del carbono y en sus propiedades electroquímicas mediante técnicas analíticas que incluyen espectroscopia Raman, espectroscopia FTIR, cuantificación atómica usando espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), difracción de rayos X, así como la caracterización morfológica usando la microscopia electrónica de barrido (SEM). Además, las propiedades electroquímicas de las esferas de carbono sintetizadas fueron evaluadas para su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía.

5.2 Metodología experimental

5.2.1 Síntesis de las esferas de carbono

Las esferas de carbono se prepararon mediante polimerización en emulsión hidrotérmica de glucosa. En un procedimiento típico, se prepararon 3 soluciones de síntesis de 0.72, 1.44 y 7.28 gramos de D-glucosa disueltos en 14 ml de agua desionizada (DI), es decir 51.4 mg mL^{-1} , 102.8 mg mL^{-1} y 520 mg mL^{-1} . Todas las soluciones se agitaron durante 6 horas a temperatura ambiente para tener una solución bien homogenizada. Posteriormente, cada solución se transfirió a una autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón y se trató hidrotermalmente a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. Después de enfriar naturalmente, el producto marrón obtenido se lavó varias veces alternativamente con agua desionizada y etanol y se secó a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante toda una noche. Los polvos color marrón obtenidos fueron identificados como esferas de carbono y etiquetados como: CS1, CS2 y CS3 para las muestras con concentración de 0.72, 1.44 y 7.28 g de D-glucosa, respectivamente.

5.2.2 Sulfonación de esferas de carbono

Se colocó ácido sulfúrico concentrado (98%, 10 ml) en un vaso de precipitado. Se añadió polvo de CS1 (200 mg) bajo agitación magnética. Se permitió que la reacción

de sulfonación tuviera lugar a 80 °C durante 4 h bajo agitación magnética. Cuando el recipiente se enfrió a temperatura ambiente, el sólido se lavó varias veces con agua DI y etanol alternamente. El procedimiento se repitió utilizando CS2 y CS3. Se obtuvieron polvos finos de color negro y fueron etiquetado como CS1-A, CS2-A y CS3-A.

5.2.3 Tratamiento térmico a las distintas CS sintetizadas

CS1 fueron carbonizadas a 800 °C utilizando una rampa de 5 °C por minuto y una atmosfera de gas argón durante 1 h. Posteriormente, el horno fue enfriado de manera natural hasta temperatura ambiente. El rendimiento del material obtenido es de 60 % en peso, aproximadamente. Este procedimiento se realizó con las demás muestras sintetizadas. Los materiales obtenidos fueron etiquetados como CS1-T, CS2-T, CS3-T, CS1-AT, CS2-AT y CS3-AT partiendo de las muestras CS1, CS2, CS3, CS1-A, CS2-A y CS3-A, respectivamente.

5.2.4 Caracterización de las diferentes esferas de carbono sintetizadas

La morfología de la superficie y la estructura de las muestras fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido (SEM). Se colocó polvo fino de cada muestra en cinta de carbono, la cual fue analizada utilizando un FEI - ESEM QUANTA FEG-250. Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos utilizando un difractómetro SmartLab RIGAKU; los difractogramas fueron obtenidos de 5 a 70 °. Las mediciones de ATR-FTIR fueron recolectadas en un espectrofotómetro FTIR shimadzu IRTracer-100 de 4000 a 600 cm^{-1} con acumulaciones de 64 barridos, trabajando con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Los espectros Raman se registraron a temperatura ambiente usando un sistema InVía Micro-Raman Renishaw. El objetivo de magnificación 50x del microscopio enfocó un rayo láser a un punto de ~ 1 μm de diámetro. La longitud de onda de excitación utilizada fue de 514.5 nm.

5.2.5 Fabricación de electrodos y mediciones electroquímicas

Los electrodos de trabajo (WE, por sus siglas en inglés) se prepararon usando el siguiente procedimiento:

1. Se disolvió un agente aglutinante, poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF), en 5 ml de N, N-dimetilformamida (DMF).
2. Carbono activado derivado de cáscara de coco (AC-CS), así como las CSs sintetizadas, utilizados como aditivo conductor y material activo respectivamente, se agregaron a la disolución de PVDF. Las relaciones en peso (% en peso) fueron 10/10/80 de PVDF, AC-CS y CSs, respectivamente.
3. Esta mezcla se agitó a 100 °C, permitiendo la evaporación completa del disolvente para obtener una pasta, que se depositó sobre un área activa predeterminada de un electrodo de carbono vítreo utilizado como colector de corriente.
4. Finalmente, el electrodo se puso a secar a 80 °C. La carga de masa de los electrodos osciló entre 5 y 10 mg por cm², que es una carga estándar para evaluar las propiedades de un electrodo para condensadores.

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en una celda electroquímica con un arreglo de 3 electrodos. El electrolito utilizado fue una solución acuosa de H₂SO₄ 1M. El equipo utilizado para realizar las mediciones fue un potencióstato/galvanostato VMP3 Bio-Logic SAS controlado por el software EC-Lab. El electrodo de referencia utilizado fue Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ sat. y como contra electrodo se utilizó una malla de platino. Los electrodos de trabajo preparados fueron medidos mediante voltamperometría cíclica (CV) a diferentes velocidades de barrido de 5 mV s⁻¹ a 50 mV s⁻¹.

5.3 Resultados y discusiones

El material para analizar fue recolectado haciendo uso de filtros después de los diferentes lavados mencionados. El polvo del que se partió es color marrón y fue etiquetado como CS; este fue caracterizado por las técnicas mencionadas en párrafos anteriores y los resultados se presentan a continuación.

5.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía

La morfología de la superficie y la estructura de las diferentes esferas de carbono sintetizadas se presentan en las Fig. 5.1 y Fig. 5.2. En las imágenes SEM se observó la formación de esferas de carbono. Sin embargo, estas no son perfectamente definidas; si bien, en algunas zonas se observan esferas regulares con superficies externas lisas, la mayoría de las esferas tienden a estar en un gran aglomerado. La morfología de las esferas advierte que las capas de grafito deben contener anillos de átomos de carbono heptagonal y pentagonal combinados con la estructura hexagonal plana del grafeno para generar la curvatura de las esferas [36]. Los diámetros de estas esferas rondan entre los 150 y los 350 nm. Se observó también que, entre mayor es la concentración de glucosa usada en el proceso HTC, las esferas tienden a fusionarse en forma de maní y otras formas irregulares (Fig. 5.1f), en aquellas que sólo recibieron tratamiento térmico post- síntesis. Mientras que, esferas de carbono sintetizadas que recibieron tratamiento de sulfonación y tratamiento térmico post-síntesis (Fig. 5.2) presentan una menor tendencia a fusionarse al incrementar concentración de glucosa (Fig. 5.2f). La superficie de las esferas se observó lisa, a diferencia de otros materiales similares reportados donde se observa una superficie rugosa [37]. Esto puede asociarse al hecho de que nuestras muestras recibieron tratamiento térmico con la finalidad de mejorar su estructura cristalina y, a su vez, la conductividad eléctrica para poder ser utilizados como materiales de electrodo en EDLC.

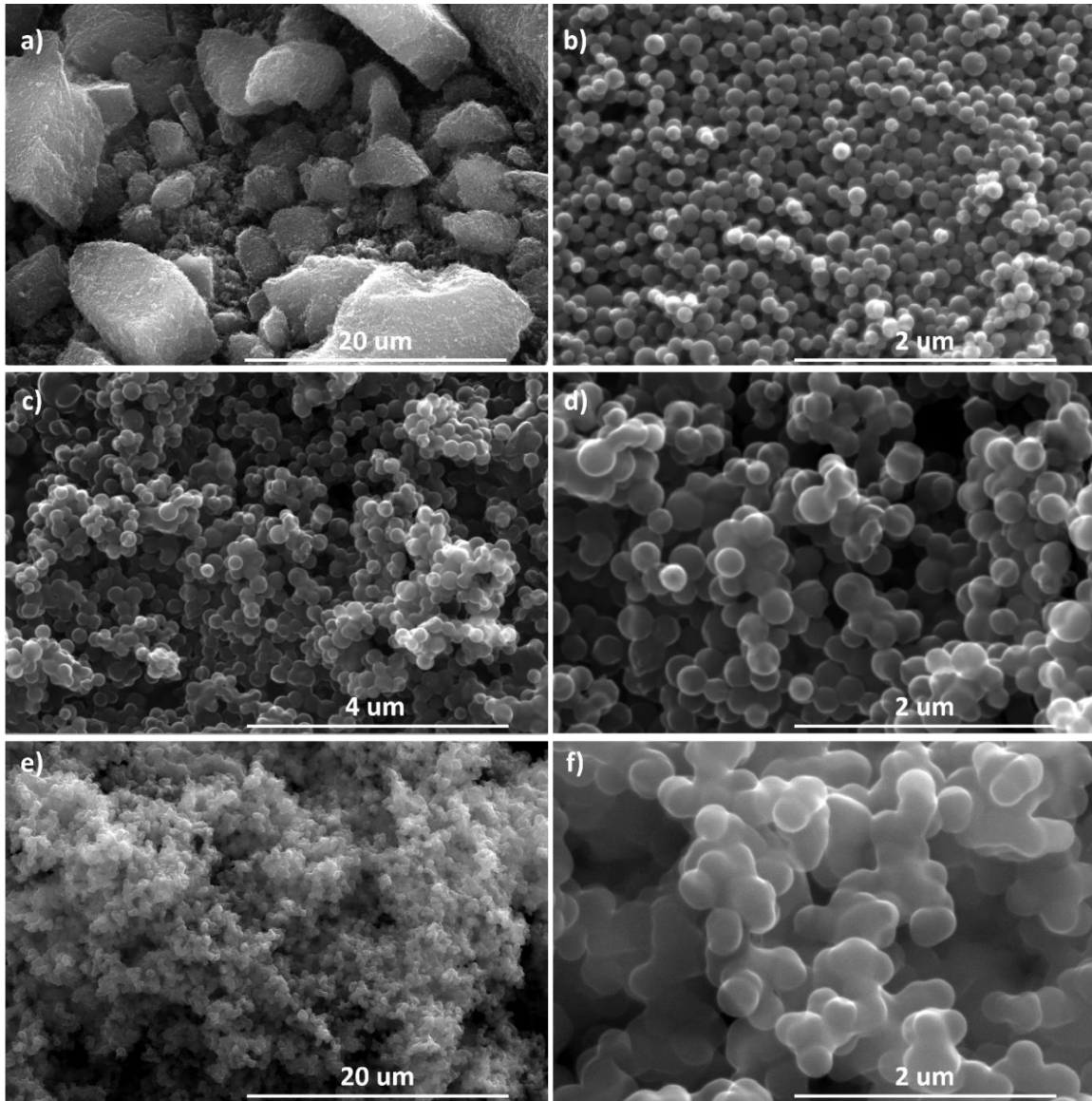


Fig. 5.1. Micrografías SEM de esferas de carbono sintetizadas que recibieron tratamiento térmico post-síntesis. a),b) CS1-T; c),d) CS2; e),f) CS3-T.

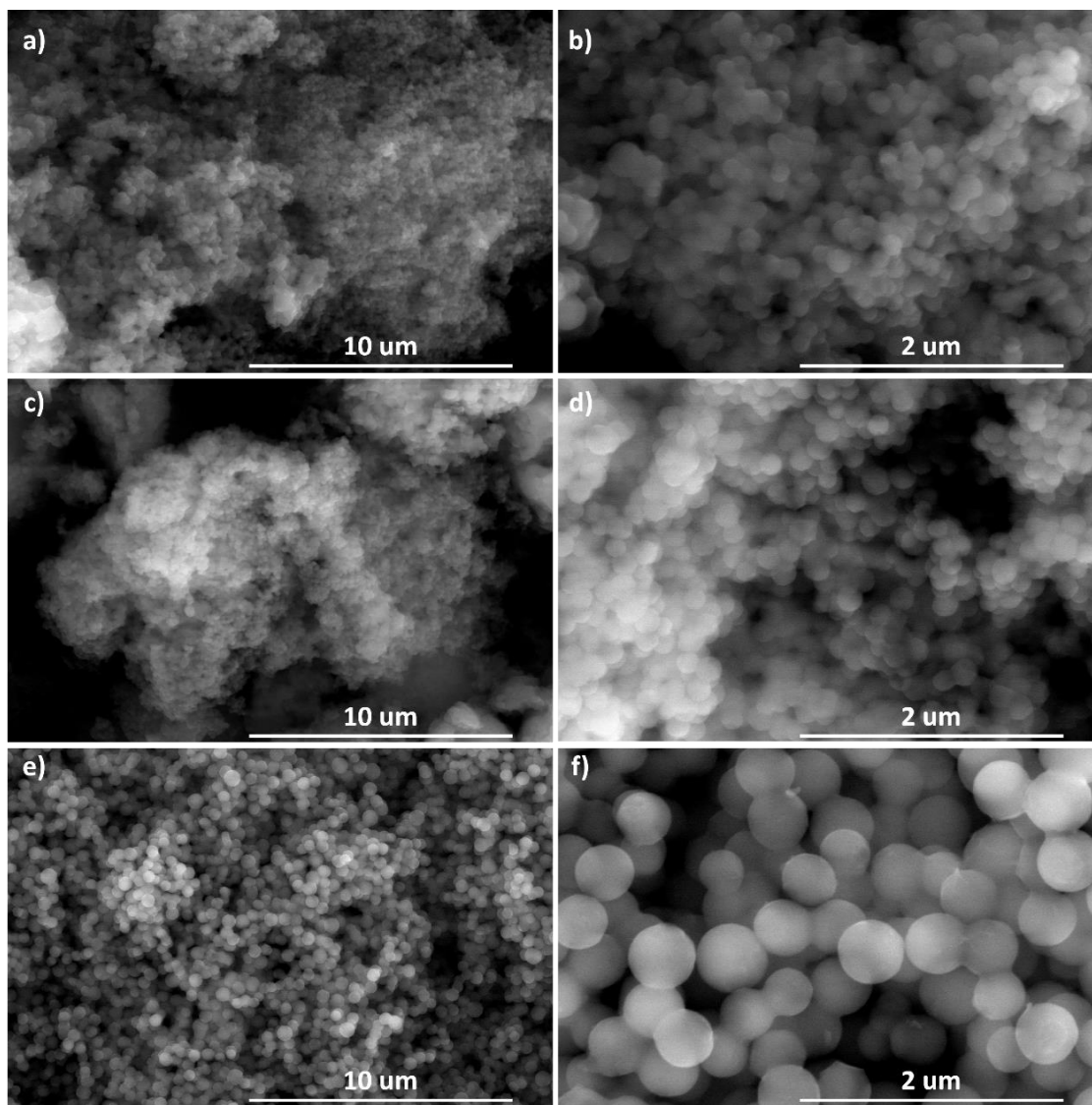


Fig. 5.2. Micrografías SEM de esferas de carbono sintetizadas que recibieron tratamiento de sulfonación y tratamiento térmico post-síntesis. a),b) CS1-AT c),d) CS2-AT; e),f) CS3-AT.

El análisis de la composición elemental de los distintos materiales sintetizados fue analizada más a fondo. Para esto, su composición elemental fue obtenida utilizando la por la técnica de EDS. Los resultados mostraron que las muestras contienen carbono y oxígeno como los elementos principales en su estructura (Tabla 5.1). Se observa que, a pesar de recibir un tratamiento térmico posterior a la sulfonación de los materiales, se conserva un porcentaje mayor al 30 % en peso de oxígeno, lo cual podría indicar el anclaje de grupos funcionales oxígeno y azufre a las

superficies de las CS, se requiere identificarlos por espectroscopía FTIR. Esto representaría un resultado favorable, ya que generaría un área superficial mayor y, a su vez, una capacitancia específica más alta. Aunque, también podría afectar la conductividad eléctrica de los materiales. Sin embargo, como se ha discutido en trabajos anteriores, se debe buscar un equilibrio entre cristalinidad y la cantidad de defectos de la muestra para evitar que la conductividad eléctrica sea muy baja y, por tanto, no pueda ser aprovechada su capacitancia electroquímica [5,38].

Tabla 5.1. Parámetros químicos obtenidos a partir de los análisis EDS realizados.

<i>Elementos</i>		<i>Muestras</i>					
		CS1-T	CS2-T	CS3-T	CS1-AT	CS2-AT	CS3-AT
<i>% en peso</i>	C	92.0	90.5	91.3	61.4	64.4	62.0
	O	8.0	9.5	8.7	35.7	32.2	32.6
	S	-	-	-	2.9	3.3	5.4

5.3.2 Difracción de rayos X

Se llevaron a cabo caracterizaciones de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y espectroscopía Raman para confirmar la presencia de la estructura gráfica en las esferas de carbono. La Fig. 5.3 muestra los patrones de difracción XRD de las esferas de carbono que recibieron tratamiento térmico, sin y con sulfonación previa. Las seis muestras sintetizadas exhibieron dos picos anchos, el primero en $\approx 23.5^\circ$ y el segundo en $\approx 43^\circ$, los cuales fueron asignados a los planos (0 0 2) y (1 0 0) de grafito, respectivamente. Los parámetros estructurales obtenidos a partir de los patrones de difracción XRD son muy similares para las seis muestras, como se puede observar en la tabla 5.2. El ensanchamiento de los picos sugiere una baja cristalinidad y una gran cantidad de desorden estructural [39-41], que puede atribuirse a los defectos que generan la estructura esférica. La diferencia principal entre las distintas muestras sintetizadas, radica en las intensidades observadas para ambos picos obtenidos. Las muestras que recibieron un tratamiento de sulfonación y, posteriormente, tratamiento térmico presentan picos con menor intensidad. Esto es de esperarse puesto que estas CS presentan una mayor cantidad de defectos estructurales al tener grupos funcionales de oxígeno y

de azufre anclados a sus paredes gráficas. Esto puede resultar favorable, en caso de que las características gráficas de las esferas de carbono se preserven a la par de los defectos estructurales generados por grupos funcionales, que incrementan el área superficial. Sin embargo, un exceso de defectos en la estructura puede reducir la conductividad eléctrica que repercute directamente en la capacitancia específica a medir. Los resultados de capacitancia específica se muestran más adelante.

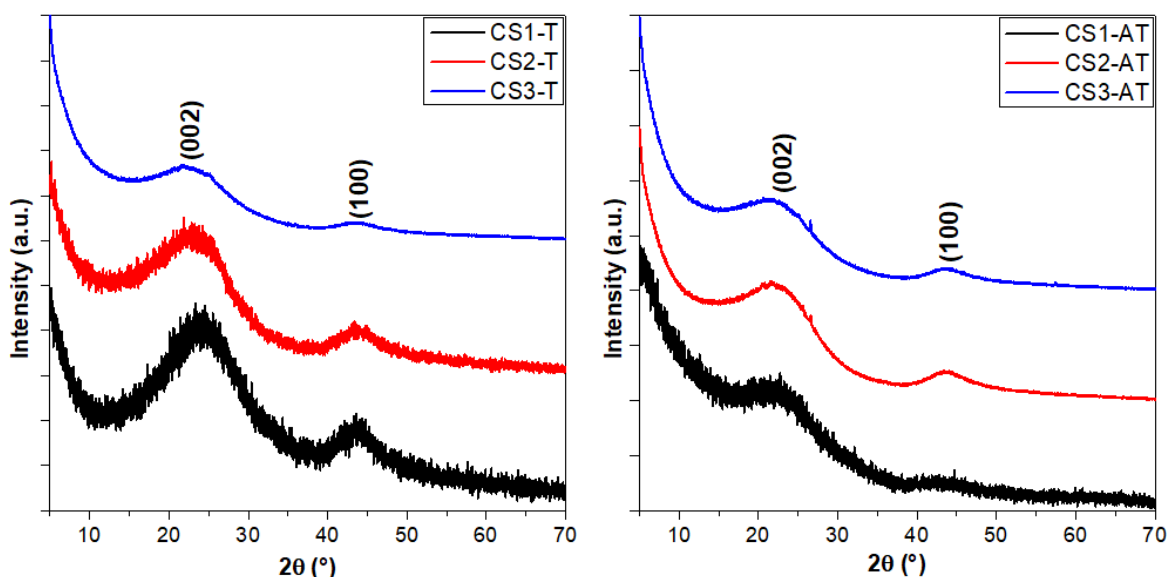


Fig. 5.3. Patrones de difracción XRD obtenidos de las distintas muestras de CS sintetizadas.

Tabla 5.2. Parámetros estructurales de las distintas CS a partir de los patrones XRD.

<i>Muestra</i>	<i>Pico (0 0 2)</i>		
	2θ (°)	FWHM (°)	Height (u.a.)
CS1-T	24.1	11.7	0.47
CS1-AT	23.3	10.2	0.16
CS2-T	23.0	10.1	0.36
CS2-AT	22.8	7.6	0.15
CS3-T	23.4	9.2	0.15
CS3-AT	22.5	7.9	0.12
	Pico (1 0 0)		
CS1-T	44.3	9.9	0.14

CS1-AT	44.8	5.4	0.04
CS2-T	44.6	7.1	0.09
CS2-AT	44.1	5.3	0.04
CS3-T	44.0	6.9	0.03
CS3-AT	43.8	5.1	0.03

5.3.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman se ha empleado ampliamente como una herramienta versátil para estudiar las propiedades de los materiales de carbono, incluida la calidad cristalina y las microestructuras. Los espectros Raman obtenidos de las distintas esferas de carbono se presentan en la Fig. 5.4. Las bandas D y G asociadas con defectos y la estructura de grafito del carbono, respectivamente, se detectaron para todas las muestras. El pico D inducido por desorden en $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los efectos de tamaño finito, existencia de vacantes u otros defectos topológicos en el plano rompen la simetría de las láminas del grafeno [42,43]. El pico G alrededor de 1580 cm^{-1} está relacionado con las vibraciones de la estructura del carbono en el plano vinculado con la forma del tipo de hibridación, sp^2 [44].

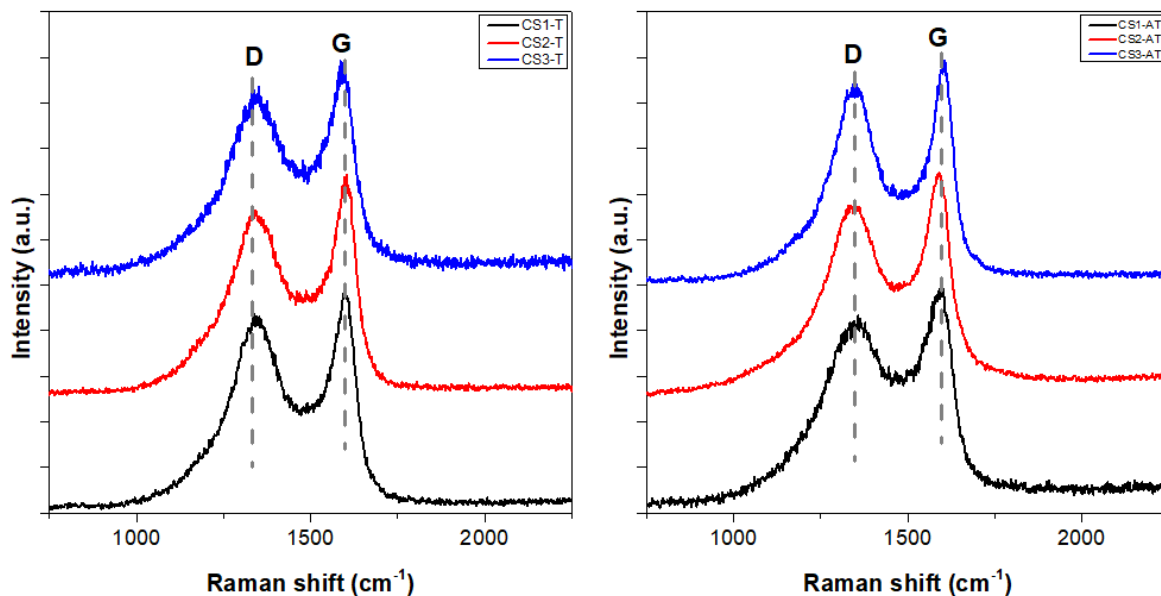


Fig. 5.4. Espectros Raman obtenidos de las distintas muestras de CS sintetizadas.

En la mayoría de los informes sobre materiales carbonosos, la relación I_D/I_G y A_D/A_G se ha utilizado arbitrariamente para investigar estructuras gráficas. De hecho, además de las relaciones mencionadas, se informa que tanto las posiciones de la banda como el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés) de las bandas Raman están fuertemente relacionadas con defectos y desorden estructural en los materiales a base de carbono [45-47]. La relación de la banda D a la banda G (I_D/I_G y A_D/A_G) se midió y presentó en la Tabla 5.3. Es evidente que, con los procesos de funcionalización y el tratamiento térmico aplicados a las muestras, el valor de I_D/I_G aumenta, lo que implica un incremento del desorden o defectos en las láminas de carbono [42]. Sin embargo, esto no necesariamente es un resultado desfavorable, puesto que la cantidad de defectos generados en la estructura puede causar una mejora en la transferencia de carga, en el proceso de electroadsorción [48].

Tabla 5.3. Características estructurales Raman de las diferentes esferas de carbono sintetizadas.

<i>Muestra</i>	I_D/I_G	A_D/A_G	I_{D3}/I_G	Área D_3	$D1$ FWHM
CS1-T	1.02	1.94	0.60	97.5	130.2
CS1-AT	1.32	1.69	0.70	89.9	170.1
CS2-T	0.84	1.57	0.64	96.2	122.1
CS2-AT	1.08	2.19	0.50	64.5	154.2
CS3-T	0.88	1.22	0.40	47.3	151.2
CS3-AT	0.96	1.82	0.34	39.3	146.2

Los materiales carbonosos desordenados y amorfos muestran picos adicionales a los picos D y G (Fig. 5.5), que aparecen en ≈ 1190 (D_4) y ≈ 1500 (D_3) cm^{-1} , estos están relacionados con el carbono sp^3 o impurezas [49,50] y el carbono amorfo [49-51], respectivamente. La presencia de la banda D_3 aquí es consistente con observaciones previas de muchos tipos de carbonos desordenados, incluyendo negros de humo [52], carbonos activados [53], cebollas de carbón [54], grafeno [55], entre otros. Como parámetros Raman, el área de D_3 , y el FWHM de D_1 se comparan en la Tabla 5.3 y se observa en la Fig. 5.5 los picos deconvolucionados. En general,

mediante microscopía electrónica de transmisión podemos observar que la muestra con menor concentración de glucosa en la solución a sintetizar presenta un menor tamaño de partícula y las esferas se encuentran aglomeradas, pero poco fusionadas respecto a las muestras que tienen una concentración de glucosa mayor. Esta característica permite que el tratamiento de sulfonación modifique de mejor manera a las esferas, generándoles mayor anclaje de grupos funcionales en sus paredes y, por tanto, se ve reflejado como una disminución en la cristalinidad de la estructura gráfica. Para los parámetros D_3 y FWHM, se observa que las muestras con tratamiento de sulfonación y térmico tienen los valores más bajos en comparación con aquellas que no reciben tratamiento de sulfonación, lo que indica que las muestras al recibir un recocido térmico tienen un menor contenido de carbono amorfo. Esto también se aprecia, con una disminución en la intensidad de la banda D_3 que es la característica más destacada de los cambios inducidos por la temperatura en los espectros Raman de las esferas de carbono, que muestran una gran reducción de la fase de carbono amorfo.

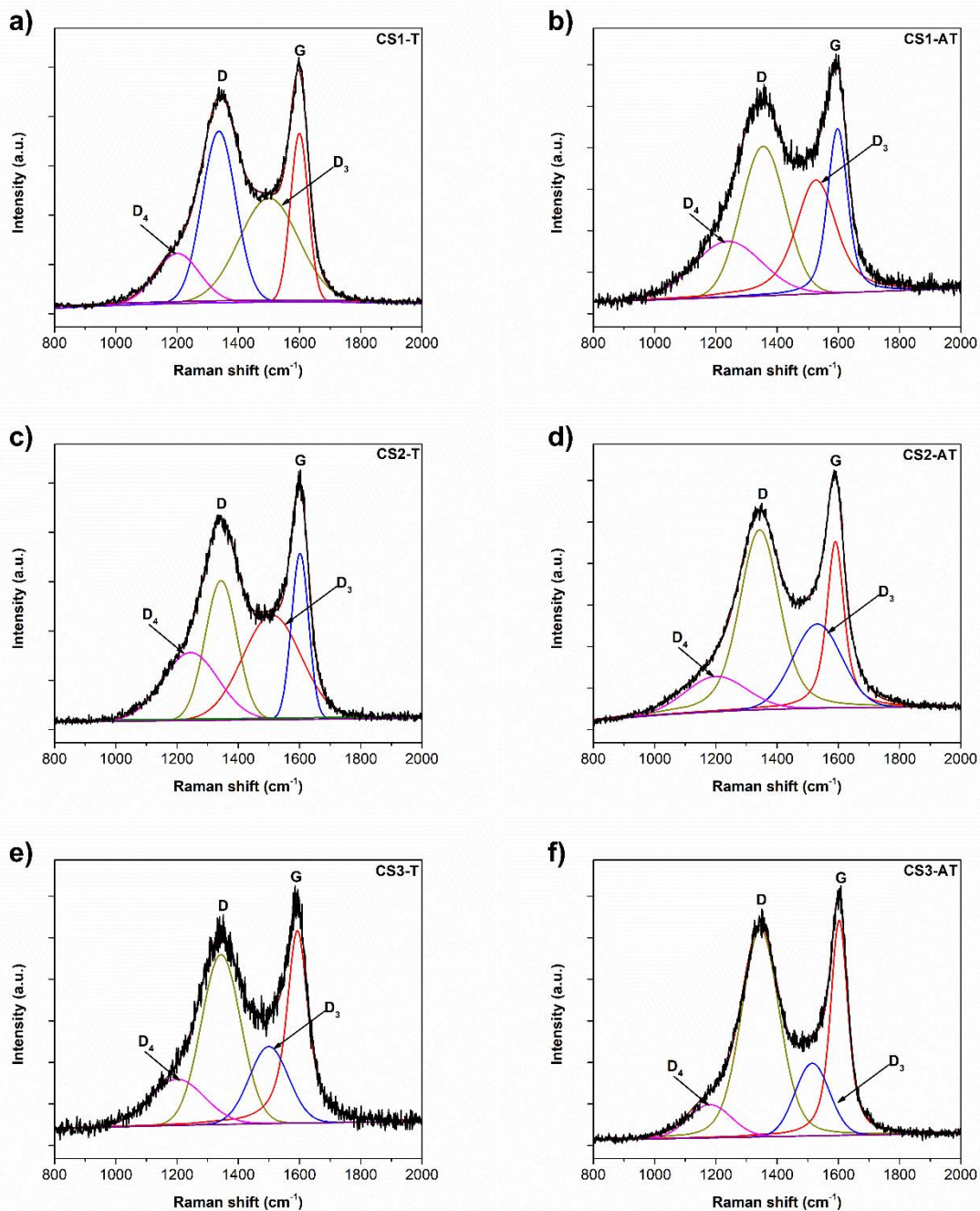


Fig. 5.5. Espectros Raman obtenidos de las distintas muestras de CS sintetizadas con sus respectivas deconvoluciones.

5.3.4 Voltamperometría cíclica

La capacitancia específica de cada muestra de CS fue calculada utilizando la técnica de voltamperometría cíclica que se llevó a cabo a diferentes velocidades de barrido de 5 a 50 mV s⁻¹, los resultados se pueden observar en la Fig. 5.6. Del lado

izquierdo, se tiene a la gráfica de capacitancia específica vs velocidad de barrido para las muestras CSx-T. Los resultados observados muestran que la capacitancia específica más alta alcanzada fue de 72 F g⁻¹ para la muestra CS3-T a una velocidad de 5 mV s⁻¹, seguido de 70 F g⁻¹ que presentó la muestra CS1-T. No obstante, la muestra CS2-T mostro capacitancias específicas bajas, alcanzando un máximo de 27 a la menor velocidad de barrido. Un detalle para notar es que las capacitancias específicas obtenidas a la velocidad de 50 mV s⁻¹ fue de 24,16 y 41 F g⁻¹ para las muestras CS1-T, CS2-T y CS3-T, respectivamente; dándonos así, una tasa de capacidad de 34, 59 y 56 %. Estos resultados nos reflejan que la muestra CS3-T tiene la capacitancia más alta y su pendiente de caída conforme crece la velocidad de barrido es, relativamente, buena comparada con la muestra CS2-T. Del lado derecho, se observan las capacitancias específicas calculadas para las muestras CSx-AT. Nuevamente, las muestras CS1-AT y CS3-AT presentaron los mejores resultados, teniendo capacitancias específicas doblemente mayores que las que exhibió la muestra CS2-T. La tasa de capacidad que mostraron las muestras sulfonadas y que, posteriormente, recibieron un tratamiento térmico es de: 55, 58 y 60 % para las muestras CS1-AT, CS2-AT y CS3-AT. Si bien, las tasas de capacidad mejoraron respecto a las muestras CSx-T, las capacitancias específicas son inferiores que cuando sólo reciben un tratamiento térmico posterior a la síntesis. El porcentaje que disminuyó la capacitancia específica de cada muestra respecto a recibir un tratamiento de sulfonación previo a el tratamiento térmico, o no, fue de 27, 29 y 37 %, respectivamente. Los resultados muestran que el lote de esferas sintetizado a partir de la mayor concentración de glucosa y, solamente, con tratamiento hidrotermal exhibe los mejores resultados; por lo que resulta ser el material más prometedor para aplicaciones de almacenamiento de energía.

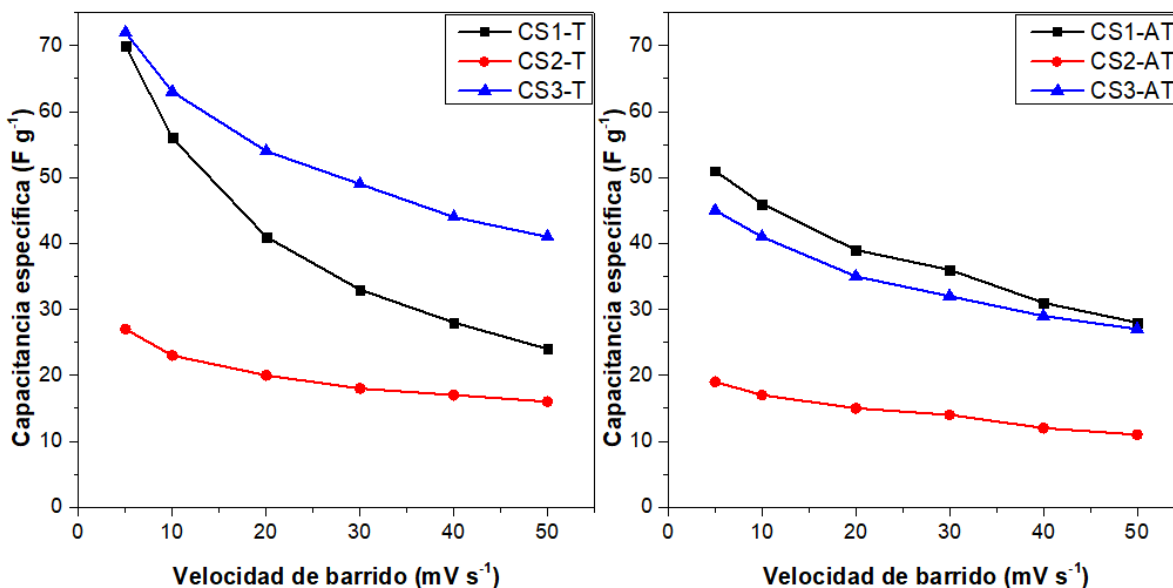


Fig. 5.6. Capacitancias específicas calculadas para cada muestra de CS sintetizadas.

Sin embargo, de lo observado en las demás caracterizaciones, se esperaba que los electrodos fabricados con las esferas de carbono que recibieron tanto tratamiento térmico como tratamiento ácido mostrarán capacitancias más altas, que aquellas con sólo un tratamiento térmico. Al no obtenerlas, se procedió a analizar las diferencias entre los electrodos fabricados con las diferentes estructuras, éstas se muestran en la Fig. 5.7. En la Fig. 5.7a podemos observar un electrodo fabricado con esferas CS1-T recién retirado de la solución ácida, en la que se realizan las mediciones de Voltametría cíclica. Mientras que, las figuras b y c corresponden a un electrodo fabricado con CS1-AT, donde se muestra una gota de solución ácida colocada encima de éste. De donde se observa que no se absorbe la solución en el electrodo. En capítulos anteriores se ha mencionado en detalle en la importancia que juega la humectabilidad al momento de fabricar electrodos para supercondensadores. Si el electrodo no es humectado correctamente por el electrolito, no podemos cuantificar la masa exacta que esta aportando a la curva de corriente-voltaje para un cálculo real de capacitancia específica. Por tanto, las mediciones mostradas en la parte derecha de la Fig. 5.6 no se consideran fidedignas.

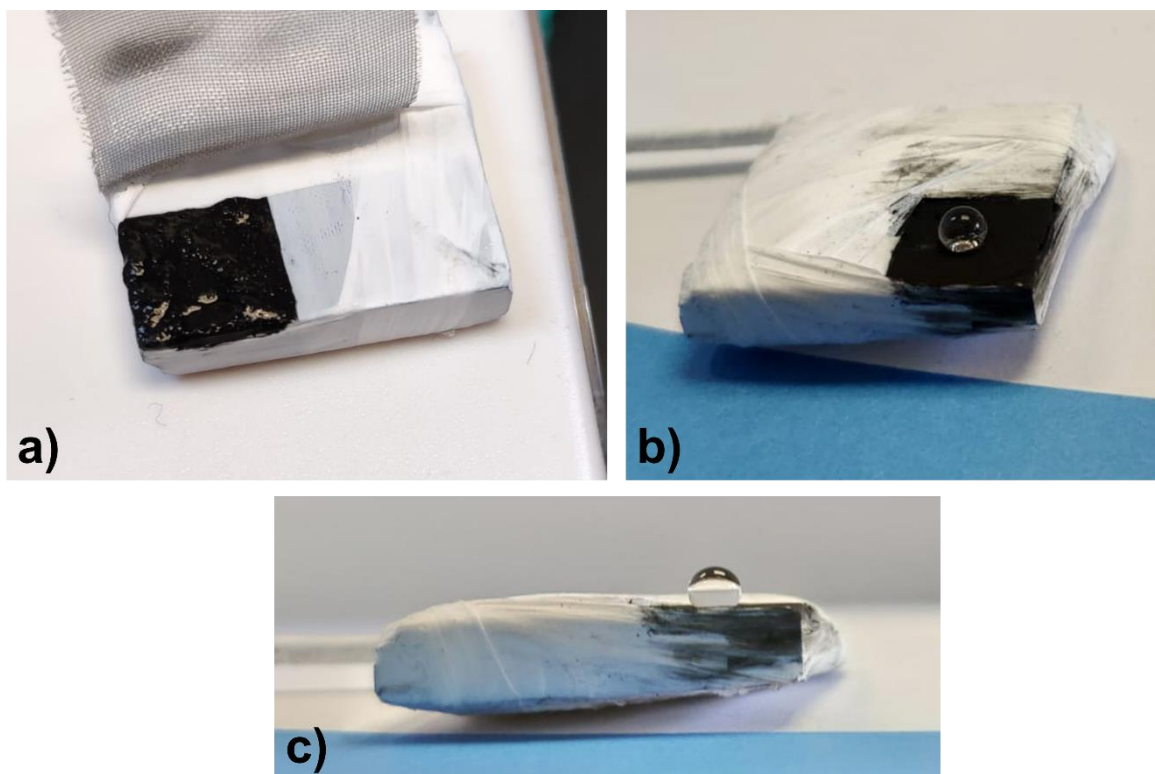


Fig. 5.7. Fotografías de diferentes electrodos fabricados para su medición.

Debido a la nula humectabilidad que presentan los electrodos fabricados con esferas de carbono CSx-AT, se procedió a sumergir el electrodo fabricado en la solución de electrolito a utilizar en la medición de Voltametría. Además, se mantuvo en agitación a 60 °C por cuatro horas para asegurar buena humectabilidad. Posterior a esto, se retiró el electrodo y se procedió a medir. Cabe notar que el electrodo, bajo este procedimiento, ya presentaba buena humectabilidad. Los resultados de las nuevas mediciones se presentan en la Fig. 5.8. De la Figura, se observa que los valores mejoraron debido a la correcta absorción del electrolito. Este es un problema recurrente en materiales con buena cristalinidad gráfica; en nuestro caso, los materiales reciben tratamiento térmico para mejorar su conductividad eléctrica y evitar que la generación de defectos por la sulfonación la nulifiquen. Sin embargo, encontrar un equilibrio entre defectos y cristalinidad puede llegar a ser complejo dependiendo de la nanoestructura de carbono, su aglomeración, el porcentaje de material utilizado en la fabricación del electrodo, el electrolito utilizado, la calibración del electrodo, entre otros.

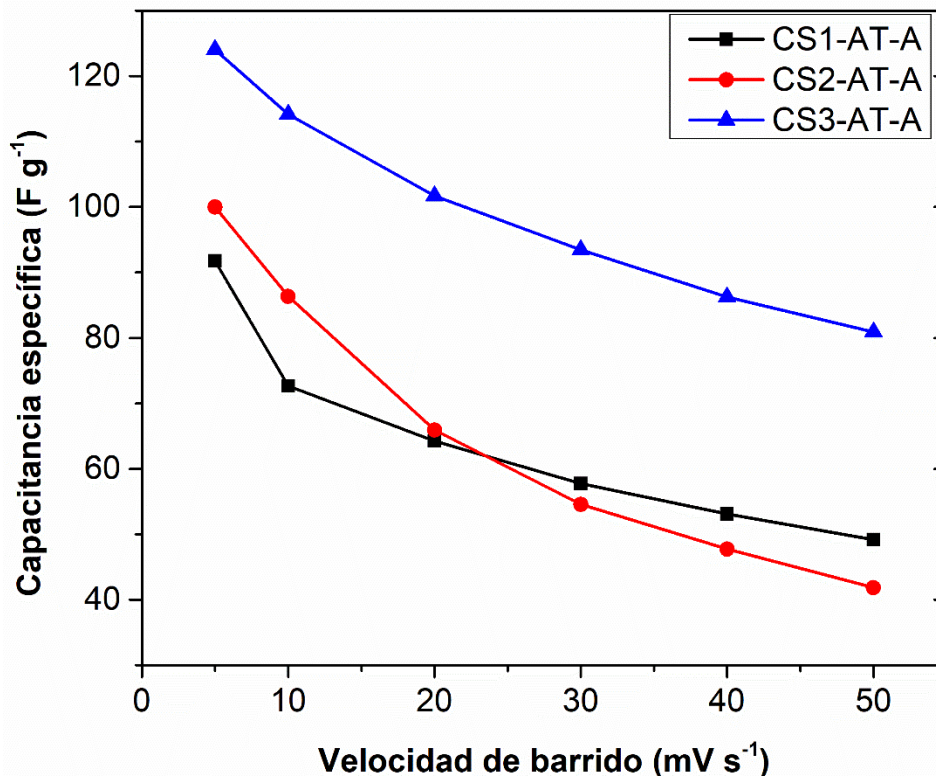


Fig. 5.8. Capacitancias específicas calculadas para cada muestra de CS sintetizadas que recibieron tratamiento de sulfonación y térmico.

De los resultados presentados evidencian que la muestra que presenta los mejores valores de capacitancia específica es la CS3. La muestra CS3 recibió un tratamiento térmico y obtuvo valores de hasta 45 F g^{-1} a 50 mV s^{-1} ; mientras que la muestra CS3 que recibió sulfonación y tratamiento térmico alcanza hasta 85 F g^{-1} a 50 mV s^{-1} . Es decir, una inversión de 8 horas de trabajo (4 al realizar la sulfonación y 4 al hidratar el electrodo) puede mejorar casi un 90% la capacitancia específica de estos materiales.

5.4 Conclusiones

Para este capítulo, se prepararon esferas de carbono a partir de la glucosa mediante reacciones de polimerización haciendo uso de tratamiento hidrotérmico. Se tomaron dos variantes post-síntesis para su análisis: 1) tratamiento térmico a 800 °C en atmosfera de argón y 2) proceso de sulfonación y tratamiento térmico posterior. Se observó la morfología de las seis muestras sintetizadas. Todas las muestras

sintetizadas presentan la característica de generar grandes aglomerados de esferas de carbono; algunas están interconectadas y fusionadas entre si formando una red tridimensional de microesferas y otras figuras irregulares. Esta aglomeración puede parecer algo negativo debido a la, aparente, reducción de área superficial específica. Sin embargo, por los resultados obtenidos esto nos favorece para la generación de macroporos y, por ende, una mayor facilidad para la inserción de iones en procesos de carga y descarga.

El grado de cristalinidad fue observado mediante la caracterización Raman y XRD. Se observa que las muestras presentan dos picos, uno correspondiente al plano (002) y otro al plano (100), ambos del grafito. Mientras que, en Raman, se obtuvieron las dos bandas características de los materiales de carbono (D y G). La relación ID/IG fue calculada para cada muestra, observando que las muestras CS1-T y CS1-AT presentan el valor más alto; por lo tanto, se asocia a que estas muestras son las de menor calidad cristalina. Esto se debe a que las muestras con menor concentración de glucosa presentaron menos aglomeración de esferas y tamaños menores de partícula. Por tanto, la formación de estas esferas requiere de anillos heptagonales y pentagonales, generando curvatura, para su correcto cierre, arrojando así señal de defectos en la espectroscopía Raman.

En las micrografías observadas de las muestras CS3 se puede apreciar que presentan grandes aglomeraciones y es la muestra que más formas irregulares presenta, como esferas fusionadas en forma de cacahuate, por ejemplo. Sin embargo, estas muestras presentaron la mayor capacitancia específica. Esto se asocia a que, si bien, no presentan una alta calidad cristalina, los defectos morfológicos producen una mayor cantidad de área superficial permitiendo así el ingreso de los iones de mejor manera.

Las muestras CS1-T y CS3-T tienen capacitancias específicas similares a las reportadas por Mohamed y colaboradores [56]. Sin embargo, cabe destacar que en este trabajo se reducen tiempos: un 50 % en proceso hidrotérmal y un 75 % en tratamiento térmico. Además, la presión que se genera en nuestro reactor hidrotérmal es menor al reducir un 15 % el volumen en nuestro proceso utilizado.

Un detalle más a destacar es el que se pudo sintetizar esferas de carbono con una concentración de glucosa alta (muestra CS3), las cuales presentaron un rendimiento de casi el 75%. Además, son las muestras que presentaron las capacitancias específicas más altas. Es, por tanto, los derivados de la síntesis CS3 el material más prometedor de este trabajo para su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía:

- Alto rendimiento en el proceso de síntesis, obteniendo gramos en un proceso simple.
- Altas capacitancias específicas.
- Menor velocidad de caída en la curva de capacitancia conforme se aumenta la velocidad de barrido.

Referencias

[1] Tian, H., Liang, J., & Liu, J. (2019). Nanoengineering Carbon Spheres as Nanoreactors for Sustainable Energy Applications. *Advanced Materials*, 31(50), 1–30.

[2] Liu, J., Wickramaratne, N. P., Qiao, S. Z., & Jaroniec, M. (2015). Molecular-based design and emerging applications of nanoporous carbon spheres. *Nature Materials*, 14(8), 763–774.

[3] Liu, P., Cai, W., Wei, J., Cai, Z., Zhu, M., Han, B., ... Jaroniec, M. (2019). Ultrafast preparation of saccharide-derived carbon microspheres with excellent dispersibility: Via ammonium persulfate-assisted hydrothermal carbonization. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(32), 18840–18845.

[4] Zhou, G., Zhou, L., Sun, H., Ang, H. M., Tadé, M. O., & Wang, S. (2015). Carbon microspheres supported cobalt catalysts for phenol oxidation with peroxymonosulfate. *Chemical Engineering Research and Design*, 101, 15–21.

- [5] Tovar-Martinez, E., Moreno-Torres, J. A., Cabrera-Salazar, J. V., Reyes-Reyes, M., Chazaro-Ruiz, L. F., & López-Sandoval, R. (2018). Synthesis of carbon nano-onions doped with nitrogen using spray pyrolysis. *Carbon*, 140.
- [6] Yoo, H., & Moon, J. H. (2012). Facile synthesis of microporous carbon spheres by selective pyrolysis. *RSC Advances*, 2(24), 8934–8936.
- [7] Du, J., Liu, L., Yu, Y., Qin, Y., Wu, H., & Chen, A. (2019). A confined space pyrolysis strategy for controlling the structure of hollow mesoporous carbon spheres with high supercapacitor performance. *Nanoscale*, 11(10), 4453–4462.
- [8] Chen, X., Kierzek, K., Cendrowski, K., Pelech, I., Zhao, X., Feng, J., Kalenczuk, R. J., Tang, T., & Mijowska, E. (2012). CVD generated mesoporous hollow carbon spheres as supercapacitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 396, 246–250.
- [9] Manoukian, M., Tavakol, H., & Fashandi, H. (2018). Synthesis of highly uniform sulfur-doped carbon sphere using CVD method and its application for cationic dye removal in comparison with undoped product. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 6, Issue 6). Elsevier B.V.
- [10] Qian, H. S., Han, F. M., Zhang, B., Guo, Y. C., Yue, J., & Peng, B. X. (2004). Non-catalytic CVD preparation of carbon spheres with a specific size. *Carbon*, 42(4), 761–766.
- [11] Choucair, M., & Stride, J. A. (2012). The gram-scale synthesis of carbon onions. *Carbon*, 50(3), 1109–1115.
- [12] Hou, S. S., Chung, D. H., & Lin, T. H. (2009). High-yield synthesis of carbon nano-onions in counterflow diffusion flames. *Carbon*, 47(4), 938–947.
- [13] Fang, J., Zhan, L., Ok, Y. S., & Gao, B. (2018). Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 57, 15–21.

- [14] Kazak, O., Eker, Y. R., Akin, I., Bingol, H., & Tor, A. (2017). A novel red mud@sucrose based carbon composite: Preparation, characterization and its adsorption performance toward methylene blue in aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2639–2647.
- [15] Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S. H., Antonietti, M., & Titirici, M. M. (2010). Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Advanced Materials*, 22(7), 813–828.
- [16] Titirici, M. M., & Antonietti, M. (2010). Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 103–116.
- [17] Ryu, J., Suh, Y. W., Suh, D. J., & Ahn, D. J. (2010). Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds. *Carbon*, 48(7), 1990–1998.
- [18] Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 160–177.
- [19] Xu, S., Liu, C., Ye, F., Guo, Y., & Wiezorek, J. (2017). Alkali-assisted hydrothermal route to control submicron-sized nanoporous carbon spheres with uniform distribution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 515, 1–11.
- [20] Yang, H., Wang, G., Ding, N., Yin, C., & Chen, Y. (2016). Size-controllable synthesis of carbon spheres with assistance of metal ions. *Synthetic Metals*, 214, 1–4.
- [21] Zhao, Q., Tao, S., Miao, X., & Zhu, Y. (2019). A green, rapid, scalable and versatile hydrothermal strategy to fabricate monodisperse carbon spheres with tunable micrometer size and hierarchical porosity. *Chemical Engineering Journal*, 372(April), 1164–1173.

- [22] Khan, T. A., Saud, A. S., Jamari, S. S., Rahim, M. H. A., Park, J. W., & Kim, H. J. (2019). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*, 130(August), 105384.
- [23] Kang, S., Li, X., Fan, J., & Chang, J. (2012). Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-xylose, and wood meal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(26), 9023–9031.
- [24] Li, Y., Shi, Q., Luo, Y., Chu, G., Zou, H., Zhang, L., & Sun, B. (2020). Hydrothermal controllable synthesis of hollow carbon particles: Reaction-growth mechanism. *Chemical Engineering Science*, 225(2020), 115787.
- [25] Liang, Z., Zhang, L., Liu, H., Zeng, J., Zhou, J., Li, H., & Xia, H. (2019). Soft-template assisted hydrothermal synthesis of size-tunable, N-doped porous carbon spheres for supercapacitor electrodes. *Results in Physics*, 12(January), 1984–1990.
- [26] Wang, Z., Ogata, H., Melvin, G. J. H., Obata, M., Morimoto, S., Ortiz-Medina, J., Cruz-Silva, R., Fujishige, M., Takeuchi, K., Muramatsu, H., Kim, T. Y., Kim, Y. A., Hayashi, T., Terrones, M., Hashimoto, Y., & Endo, M. (2017). Structural evolution of hydrothermal carbon spheres induced by high temperatures and their electrical properties under compression. *Carbon*, 121, 426–433.
- [27] Zhao, H., Cheng, Y., Liu, W., Yang, L., Zhang, B., Wang, L. P., ... Xu, Z. J. (2019). Biomass-Derived Porous Carbon-Based Nanostructures for Microwave Absorption. *Nano-Micro Letters*, 11(1), 1–17.
- [28] Ronix, A., Pezoti, O., Souza, L. S., Souza, I. P. A. F., Bedin, K. C., Souza, P. S. C., Silva, T. L., Melo, S. A. R., Cazetta, A. L., & Almeida, V. C. (2017). Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4841–4849.
- [29] Han, B., Cai, W., & Yang, Z. (2019). Easily Regenerative Carbon/Boehmite Composites with Enhanced Cyclic Adsorption Performance toward Methylene Blue

in Batch and Continuous Aqueous Systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(16), 6635–6643. research-article.

[30] Do Minh, T., Song, J., Deb, A., Cha, L., Srivastava, V., & Sillanpää, M. (2020). Biochar based catalysts for the abatement of emerging pollutants: A review. *Chemical Engineering Journal*, 394(December 2019), 124856.

[31] Portet, C., Yushin, G., & Gogotsi, Y. (2007). Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors. *Carbon*, 45(13), 2511–2518.

[32] Pech, D., Brunet, M., Durou, H., Huang, P., Mochalin, V., Gogotsi, Y., Taberna, P. L., & Simon, P. (2010). Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nature Nanotechnology*, 5(9), 651–654.

[33] Miller, J. R. (2016). Engineering electrochemical capacitor applications. *Journal of Power Sources*, 326, 726–735.

[34] Da Silva, L. M., Cesar, R., Moreira, C. M. R., Santos, J. H. M., De Souza, L. G., Pires, B. M., Vicentini, R., Nunes, W., & Zanin, H. (2019). Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. *Energy Storage Materials*.

[35] Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K., & Thirumalai, J. (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101(July 2018), 123–145.

[36] Han, F. D., Yao, B., & Bai, Y. J. (2011). Preparation of carbon nano-onions and their application as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(18), 8923–8927.

[37] Singh, G., Ismail, I. S., Bilen, C., Shanbhag, D., Sathish, C. I., Ramadass, K., & Vinu, A. (2019). A facile synthesis of activated porous carbon spheres from D-

glucose using a non-corrosive activating agent for efficient carbon dioxide capture. *Applied Energy*, 255(September).

[38] Tovar-Martinez, E., Cabrera-Salazar, J. V., Hernandez-Arriaga, D., Reyes-Reyes, M., Chazaro-Ruiz, L. F., & López-Sandoval, R. (2019). Nitrogen doped carbon nanotubes decorated with iron carbide nanoparticles and their electrochemical capacitance. *Materials Today Communications*, 21(June), 100667.

[39] Caballero, A., Hernán, L., & Morales, J. (2011). Limitations of disordered carbons obtained from biomass as anodes for real lithium-ion batteries. *ChemSusChem*, 4(5), 658–663.

[40] Taheri-Torbati, M., Eshghi, H., Rounaghi, S. A., Shiri, A., & Mirzaei, M. (2017). Synthesis, characterization and application of nitrogen–sulfur-doped carbon spheres as an efficient catalyst for the preparation of novel α -aminophosphonates. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 14(9), 1971–1982.

[41] Wang, Q., Cao, F., Chen, Q., & Chen, C. (2005). Preparation of carbon microspheres by hydrothermal treatment of methylcellulose sol. *Materials Letters*, 59(28), 3738–3741.

[42] Dou, X., Hasa, I., Saurel, D., Vaalma, C., Wu, L., Buchholz, D., Bresser, D., Komaba, S., & Passerini, S. (2019). Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Materials Today*, 23(March), 87–104.

[43] Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., & Canc, L. G. (2007). Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. 1276–1291.

[44] Bokobza, L., Bruneel, J.-L., & Couzi, M. (2015). Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites. *C*, 1(1), 77–94.

- [45] Wu, J. Bin, Lin, M. L., Cong, X., Liu, H. N., & Tan, P. H. (2018). Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, 47(5), 1822–1873.
- [46] Cho, Y. J., Kim, H. S., Baik, S. Y., Myung, Y., Jung, C. S., Kim, C. H., Park, J., & Kang, H. S. (2011). Selective nitrogen-doping structure of nanosize graphitic layers. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(9), 3737–3744.
- [47] Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *PHYSICAL REVIEW B*, 61(20), 14095–14107.
- [48] Nie, C., Pan, L., Li, H., Chen, T., Lu, T., & Sun, Z. (2012). Electrophoretic deposition of carbon nanotubes film electrodes for capacitive deionization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 666, 85–88.
- [49] Goodman, P. A., Li, H., Gao, Y., Lu, Y. F., Stenger-Smith, J. D., & Redepenning, J. (2013). Preparation and characterization of high surface area, high porosity carbon monoliths from pyrolyzed bovine bone and their performance as supercapacitor electrodes. *Carbon*, 55, 291–298.
- [50] Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., & Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8), 1731–1742.
- [51] Seong, H. J., & Boehman, A. L. (2013). Evaluation of Raman parameters using visible Raman microscopy for soot oxidative reactivity. *Energy and Fuels*, 27(3), 1613–1624.
- [52] Feng, Y., Liu, L., Yang, Y., Deng, Y., Li, K., Cheng, H., Dong, X., Li, W., & Zhang, L. (2019). The application of Raman spectroscopy combined with multivariable analysis on source apportionment of atmospheric black carbon aerosols. *Science of the Total Environment*, 685, 189–196.
- [53] Lazzarini, A., Piovano, A., Pellegrini, R., Agostini, G., Rudić, S., Lamberti, C., & Groppo, E. (2016). Graphitization of Activated Carbons: A Molecular-level

Investigation by INS, DRIFT, XRD and Raman Techniques. *Physics Procedia*, 85, 20–26.

[54] Bogdanov, K., Fedorov, A., Osipov, V., Enoki, T., Takai, K., Hayashi, T., Ermakov, V., Moshkalev, S., & Baranov, A. (2014). Annealing-induced structural changes of carbon onions: High-resolution transmission electron microscopy and Raman studies. *Carbon*, 73, 78–86.

[55] Rajender, G., & Giri, P. K. (2016). Formation mechanism of graphene quantum dots and their edge state conversion probed by photoluminescence and Raman spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(46), 10852–10865.

[56] Mohamed, S. K., Abuelhamd, M., Allam, N. K., Shahat, A., Ramadan, M., & Hassan, H. M. A. (2020). Eco-friendly facile synthesis of glucose-derived microporous carbon spheres electrodes with enhanced performance for water capacitive deionization. *Desalination*, 477(October 2019), 114278.

Perspectivas a futuro

Varios resultados informados aquí pueden ser investigados con mayor profundidad para perfeccionar las conclusiones obtenidas. Algunas sugerencias para el trabajo a futuro se enumeran a continuación:

1- Investigar a detalle el efecto en la concentración de material activo, aglomerante y carbono activado. Esto, con la intención de reducir el porcentaje de aglomerante y carbono activado (que fungen como “peso muerto”) y obtener una alta capacitancia electroquímica.

2- Profundizar la investigación sobre el área superficial de los diferentes materiales. Este punto se puede subdividir en:

- Investigar las diferentes estructuras de poros y distribución de tamaños de poro en los materiales activos.
- Investigar las diferentes estructuras de poros y distribución de tamaños de poro en los materiales compuestos que involucran al aglomerante y el carbono activado.

Esto es debido a que se ha observado diferencias significativas entre la cantidad de material activo y el aglomerante.

3- La investigación futura debe dirigirse a alterar la distribución del tamaño de los poros y diseñar un electrodo con un tamaño de poro predeterminado o controlado.

4- Estudiar el efecto que puede producir un tratamiento ácido, tanto al material activo aislado como al electrodo fabricado. El efecto de la humectabilidad es de gran importancia para poder obtener capacitancias específicas altas.

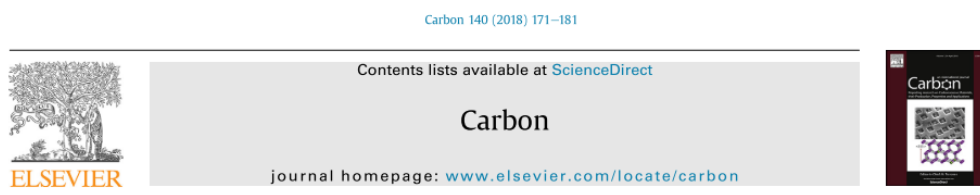
5- Si bien, los electrolitos ácidos han sido reportados como los mejores por la interacción que tiene con los materiales de carbono, resulta preciso mencionar que los electrolitos orgánicos podrían presentar buenos resultados debido a las investigaciones que se han presentado en la literatura sobre su buen

comportamiento con hojas de grafeno. Por tanto, sería ideal profundizar en su investigación.

Anexos

Durante la realización de la tesis doctoral se generaron las siguientes publicaciones:

- Tovar-Martinez, E., Moreno-Torres, J. A., Cabrera-Salazar, J. V., Reyes-Reyes, M., Chazaro-Ruiz, L. F., & López-Sandoval, R. (2018). Synthesis of carbon nano-onions doped with nitrogen using spray pyrolysis. *Carbon*, 140. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.056>



Synthesis of carbon nano-onions doped with nitrogen using spray pyrolysis



E. Tovar-Martinez ^{a, b}, J.A. Moreno-Torres ^b, J.V. Cabrera-Salazar ^a, M. Reyes-Reyes ^b, Luis F. Chazaro-Ruiz ^c, R. López-Sandoval ^{a, *}

^a Advanced Materials Department, IPICYT, Camino a La Presa San José 2055, Col. Lomas 4a Sección, San Luis Potosí, 78216, Mexico

^b Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Álvaro Obregón 64, San Luis Potosí, 78000, Mexico

^c Environmental Science Department, IPICYT, Camino a La Presa San José 2055, Col. Lomas 4a Sección, San Luis Potosí, 78216, Mexico

- Tovar-Martinez, E., Cabrera-Salazar, J. V., Hernandez-Arriaga, D., Reyes-Reyes, M., Chazaro-Ruiz, L. F., & López-Sandoval, R. (2019). Nitrogen doped carbon nanotubes decorated with iron carbide nanoparticles and their electrochemical capacitance. *Materials Today Communications*, 21(June), 100667. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100667>



Nitrogen doped carbon nanotubes decorated with iron carbide nanoparticles and their electrochemical capacitance



E. Tovar-Martinez ^a, J.V. Cabrera-Salazar ^a, D. Hernandez-Arriaga ^b, M. Reyes-Reyes ^{b, *}, Luis F. Chazaro-Ruiz ^c, R. López-Sandoval ^{a, *}

^a Advanced Materials Department, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a sección, San Luis Potosí 78216, Mexico

^b Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Álvaro Obregón 64, San Luis Potosí 78000, Mexico

^c Environmental Science Department, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a sección, San Luis Potosí 78216, Mexico

Durante la realización de la tesis doctoral se generaron una serie de publicaciones no incluidas en esta memoria, aunque de temática íntimamente relacionada.

- Reyes-Reyes, M., López-Sandoval, R., Tovar-Martínez, E., Cabrera-Salazar, J. V., & Martínez-Ponce, G. (2018). Tuning the dedoping process of PEDOT:PSS films using DBU-solvent complexes. *Synthetic Metals*, 243. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.05.004>



Tuning the dedoping process of PEDOT:PSS films using DBU-solvent complexes



Marisol Reyes-Reyes^{a,*}, Román López-Sandoval^b, Eduardo Tovar-Martínez^b,
Jorge V. Cabrera-Salazar^b, Geminiano Martínez-Ponce^c

^a Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Álvaro Obregón 64, San Luis Potosí 78000, Mexico

^b Advanced Materials Department, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a Sección, San Luis Potosí 78216, Mexico

^c Centro de Investigaciones en Óptica, Apdo. Postal 1-948, 37000 León, Guanajuato, Mexico

- Cabrera-Salazar, J. V., Tovar-Martínez, E., Reyes-Reyes, M., & López-Sandoval, R. (2020). Formation and trapping of CO₂ due to the decomposition of amide solvents during the chemical reduction of graphene oxide by using the solvothermal method. *Diamond and Related Materials*, 108(April), 107966. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107966>



Formation and trapping of CO₂ due to the decomposition of amide solvents during the chemical reduction of graphene oxide by using the solvothermal method



J.V. Cabrera-Salazar^a, E. Tovar-Martínez^a, M. Reyes-Reyes^{b,*}, R. López-Sandoval^{a,*}

^a Advanced Materials Department, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a sección, San Luis Potosí 78216, Mexico

^b Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Álvaro Obregón 64, San Luis Potosí 78000, Mexico

Aportaciones a congresos:

- "Self-assembly of three-dimensional in-situ OGr architectures using a one-step hydrothermal process" 13th International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology (Nanotech 2017) en Puerto Vallarta, Jalisco, México del 6 al 10 de noviembre de 2017.
- "Synthesis of carbon nano onions doped with Fe and N for applications in super capacitors" Nanostructured Carbon Materials and their Applications Symposium en el XXVII International Materials Research Congress en Cancún, Quintana Roo, Mexico del 19 al 24 de Agosto de 2018.
- "Síntesis de nanocebollas de carbono dopadas con N y Fe para su aplicación en supercapacitores" LXI Congreso Nacional de Física en Puebla, Puebla, México del 7 al 12 de octubre de 2018.