



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**"Optimización del Tratamiento Químico y Térmico
de Esferas de Carbono para Mejorar su
Rendimiento como Supercapacitores"**

Tesis que presenta
César Eduardo Sánchez Rodríguez

Para obtener el grado de
Doctor en Nanociencias y Materiales

Director (Codirector) de la Tesis:
Dr. Román López Sandoval
Dra. Marisol Reyes Reyes

San Luis Potosí, S.L.P., Julio de 2024



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Optimización del Tratamiento Químico y Térmico de Esferas de Carbono para Mejorar su Rendimiento como Supercapacitores**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **César Eduardo Sánchez Rodríguez** y aprobada el día -- **de julio de 2024** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Román López Sandoval
Director de la tesis

Dra. Marisol Reyes Reyes
Codirector de la tesis

**Dr. Armando Encinas
Oropesa**
Miembro del Comité
Tutorial

Dr. Isidro Cruz Cruz
Miembro del Comité
Tutorial

**Dr. Ignacio Guadalupe
Becerril Juárez**
Miembro del Comité
Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Fabricación de Dispositivos de Almacenamiento y Generación de Energía de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Román López Sandoval y la Dra. Marisol Reyes Reyes.

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

Dedicatorias

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

A todos mis compañeros que se han convertido en grandes amigos de confianza, en especial a Erick Padilla, Vander Joel, Ángel Ascencio, Domingo Trujillo, Mauricio López, Rubén Batalla por brindarme esa camaradería y su ayuda incondicional en todo momento.

Agradecimientos

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

A la M. en C. Beatriz Adriana Rivero Escoto por apoyarme en la obtención de los difractogramas y espectros Raman. A la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado por la obtención de las imágenes SEM. Al Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra por la obtención de las micrografías TEM. Al LINAN por facilitarme el uso de sus instalaciones. Al Dr. Luis Felipe Cházaro Ruíz y a la técnico María del Carmen Rocha de la división de Ciencias Ambientales, por su tiempo resolviendo mis dudas. A la M. en C. Eva. M. Barrera-Rendón y M. en C. J. Domingo Trujillo-Casarreal así como al Laboratorio de Evaluación de Propiedades Catalíticas, IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.

Al CONACYT por la beca otorgada No. 930348.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Índice	viii
Lista de figuras	xi
Lista de tablas	xiii
Resumen	xv
Abstract	xvi

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	XVI
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Supercapacitores	4
1.1.1 Componentes de los supercapacitores	7
1.1.2 Mecanismos de almacenamiento de energía de SCs	12
1.1.3 Clasificación de SCs	13
1.2 Ventajas y Retos de SCs	23
1.2.1 Ventajas en los SCs	23
1.2.1.1 Densidad de poder y carga/descarga	23
1.2.1.2 Tiempo de vida útil	24
1.2.1.3 Procedencia y mantenimiento	25
1.2.2 Retos en los SCs	26
1.2.2.1 Baja densidad de energía	26
1.2.2.2 Costos	27
1.3 Materiales de carbono como electrodos en SCs	27
1.3.1 Carbón activado	28
1.3.2 Nanotubos de carbono	31

1.3.3	Aerogeles de carbono	33
1.3.4	Nanocébollas de carbono.....	34
1.3.5	Carbono poroso jerárquico	35
1.3.6	Grafeno	36
1.3.7	Fullerenos	38
1.4	Estructura y enlaces en los materiales de carbono	40
1.5	Otros materiales como electrodos en SCs	42
1.5.1	Óxidos de metales de transición.....	43
1.5.2	Polímeros conductores.....	43
1.6	Objetivos de la tesis.....	44
1.7	Referencias	46
CAPÍTULO 2		54
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		54
2.1	Materiales	55
2.2	Síntesis de los materiales.....	55
2.3	Caracterización estructural, textural y espectroscópica.....	56
2.4	Preparación y caracterización electroquímica	57
CAPÍTULO 3		60
SÍNTESIS DE ESFERAS HUECAS DE CARBONO MEDIANTE ACTIVACIÓN QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONO PARA SU USO EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS		60

3.1	Introducción.....	61
3.2	Parte experimental	64
3.2.1	Síntesis de Esferas de Carbono.....	64
3.2.2	Funcionalización de CS con una mezcla de HNO ₃ /H ₂ SO ₄	65
3.2.3	Recocido Térmico.....	65
3.3	Resultados y Discusión.....	66
3.4	Referencias	88
CAPÍTULO 4		94
EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ACTIVACIÓN QUÍMICA DE NANOESFERAS DE CARBONO Y SU EFICIENCIA EN SUPERCAPACITORES		94
4.1	Introducción.....	95
4.2	Parte experimental	98
4.3	Resultados y discusión	101
4.4	Referencias	131
CAPÍTULO 5		135
CONCLUSIONES		135
ANEXOS.....		139

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Densidad de potencia contra densidad de energía para varios dispositivos de almacenamiento de energía [14].	6
Figura 1.2. Esquema simplificado de un capacitor de doble capa.	15
Figura 1.3. Doble capa eléctrica del modelo de Bockris, Devanathan y Muller [30].	17
Figura 1.4. Representación esquemática de diferentes mecanismos de almacenamiento de carga pseudocapacitiva; (a) deposición de bajo potencial, (b) pseudocapacitor redox, y (c) pseudocapacitancia de intercalación [32].	18
Figura 1.5. Representación esquemática de supercapacitores híbridos [34].	21
Figura 1.6 a) Microscopía electrónica de barrido de carbón activado y b) un modelo de estructura de poros [55].	29
Figura 1.7. Esquema de la estructura de a) un nanotubo de pared simple y b) un nanotubo de pared múltiple [60].	32
Figura 1.8. Nanocebellas con cuatro esferas concéntricas internas de fullerenos, la diferencia radica en la cantidad de pentágonos que permiten el doblamiento de la estructura [68].	34
Figura 1.9. Estructura del grafeno y sus posibles formas alotrópicas [71].	37
Figura 1.10. Los fullerenos y sus derivados [79].	39
Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de CSs.	68
Figura 3.2. Imágenes por MEB de las muestras de carbón sintetizadas con diferentes parámetros; (a) CS, (b) f-CS5, (c) f-CS10, (d) CST, (e) f-CS5T y (f) f-CS10T.	70
Figura 3.3. Imágenes por HRTEM de la muestra f-CS5.	72
Figura 3.4. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier de las muestras.	73

Figura 3.5. Espectros Raman de las muestras (a) CS, (b) f-CS5, (c) f-CS10, (d) CST, (e) f-CS5T y (f) f-CS10T.....	76
Figura 3.6. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las CSs y sus respectivas distribuciones de tamaño de poro.	79
Figura 3.7. CV de los electrodos fabricados con las muestras a) CST, b) f-CS5T y, c) f-CS10T. d) Capacitancia específica de las CSs en función de la velocidad de carga.....	82
Figura 3.8. a) Diagrama Nyquist de la impedancia electroquímica de las CSs y b) Diagrama Nyquist del inverso de la impedancia (Admitancia).	84
Figura 3.9. a) Capacitancia real y b) capacitancia imaginaria en función de la frecuencia de los dispositivos fabricados con las CSs.	87
Figura 4.1. Esquema de la síntesis de las esferas de carbono.....	99
Figura 4.2. Micrografías por MEB de las muestras a) Cs, b) CsT, c) Cs19T, d) Cs19-tT, e) CsNT y, f) CsN-tT.	102
Figura 4.3. Representación esquemática de la formación y crecimiento de las esferas de carbón dentro de la flama..	105
Figura 4.4. Difracción de rayos X de las muestras.....	105
Figura 4.5. Espectros Raman de las muestras a) Cs, b) CsT, c) Cs19T, d) Cs19-tT, e) CsNT y, f) CsN-tT.	108
Figura 4.6. Espectros de Infrarrojo por transformada de Fourier de las muestras de CSs.	111
Figura 4.7. a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras de CSs más relevantes. b) Distribución de tamaños de poro.	113
Figura 4.8 a) y b) Curvas CV de las CSs, c) capacitancia específica en función de la velocidad de barrido, d) esquema del circuito RC equivalente, e) y f) Diagrama Nyquist de	

la impedancia electroquímica de las muestras CsN-tT y Cs19-tT comparadas con la simulación del circuito RC equivalente propuesto. 119

Figura 4.9. Curvas CV deconvolucionadas de la muestra CsN-tT medida a a) 5 mV s⁻¹ y b) a 100 mV s⁻¹. Muestra CsNT a d) 5 mV s⁻¹ y e) a 100 mV s⁻¹. La determinación de la contribución EDLC y PC a diferentes velocidades de barrido se muestran en c) para la muestra CsN-tT y f) para la muestra CsNT. 125

Figura 4.10. Espectros de XPS O1s con sus respectivos picos de deconvolución de las muestras a) CsNT, b) CsN-tT, c) Cs19T y, d) Cs19-tT. 127

Figura 4.11. a) GCD a 2 A g⁻¹ y b) porcentaje de retención capacitivo después de 1000 ciclos. Curvas CV deconvolucionadas después de 1000 ciclos de GCD de las muestras c) Cs19-tT a 5 mV s⁻¹ y e) CsN-tT a 5 mV s⁻¹. Contribuciones EDLC y PC a diferentes velocidades de barrido de las muestras d) Cs19-tT y f) CsN-tT después de 1000 ciclos de GCD. 130

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Comparación de características entre capacitores químicos, SCs de carbón y baterías [14], [15], [16]. 6

Tabla 1.2 Tipos y diámetros de porosidad en AC [55]. 28

Tabla 3.1. Parámetros estructurales obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X. .67

Tabla 3.2. Parámetros estructurales a partir de la deconvolución de los espectros Raman. 77

Tabla 3.3. Propiedades texturales de las CSs. 78

Tabla 4.1. Etiquetas y parámetros de síntesis de las muestras. 100

Tabla 4.2. Análisis de las muestras por el plano (002). 106

Tabla 4.3. Posición de los picos e índice I_{D1}/I_G por deconvolución de espectros Raman. 107	107
Tabla 4.4. Conductividad de los electrodos de supercapacitores hechos con los materiales de carbono medidos por el método de 4 puntas. Las películas fueron hechas en relación 8:2 de material activo y PVDF. 110	110
Tabla 4.5. Propiedades texturales de las CSs a partir de los isotermas. 113	113
Tabla 4.6. Comparación de la capacitancia gravimétrica de materiales de carbono reportados en la literatura que son similares a los presentados en este trabajo. 117	117
Tabla 4.7. Valores de resistencias encontradas a partir de los diagramas de Nyquist de los dispositivos preparados con los carbones sintetizados. 122	122

RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio sistemático sobre el efecto de la temperatura en el proceso de oxidación de esferas de carbono (CSs) para mejorar su rendimiento capacitivo. Se trató las CSs a partir de naftaleno con HNO_3 y H_2SO_4 a diferentes concentraciones y temperaturas de baño para aumentar los grupos oxigenados y el área superficial específica. El tratamiento con HNO_3 a $100\text{ }^\circ\text{C}$ ancló eficazmente los grupos oxigenados y generó alta microporosidad sin destruir la integridad estructural de las CSs, mientras que H_2SO_4 no cambió significativamente los grupos funcionales de oxígeno ni la generación de microporos y mesoporos. Sin embargo, la mezcla de ácidos a $100\text{ }^\circ\text{C}$ fue más agresiva, destruyendo parcialmente las CSs y generando coalescencia, lo que aumentó considerablemente el área superficial y la distribución del tamaño de poro. Esto resultó en una mejora sustancial en la capacitancia específica debido a un aumento en las contribuciones de la doble capa eléctrica (EDLC) y la pseudocapacitancia (PC). Por otro lado, las CSs a partir de aceite de soya tratadas con un baño ácido a $100\text{ }^\circ\text{C}$, como CsS-tT ($C_{\text{spc}} = 51\text{ F g}^{-1}$), Cs19-tT ($C_{\text{spc}} = 91\text{ F g}^{-1}$) y CsN-tT ($C_{\text{spc}} = 103\text{ F g}^{-1}$), mostraron mayor capacitancia que sus contrapartes sin tratamiento térmico, como CsST ($C_{\text{spc}} = 44\text{ F g}^{-1}$), Cs19T ($C_{\text{spc}} = 54\text{ F g}^{-1}$) y CsNT ($C_{\text{spc}} = 72\text{ F g}^{-1}$). En el capítulo 3, se destaca que las CSs de naftaleno activadas químicamente a $100\text{ }^\circ\text{C}$ presentaron mejor rendimiento capacitivo. En el capítulo 4, se observa que las CSs de aceite de soya químicamente activadas y tratadas térmicamente mostraron una notable estabilidad y aumento de la capacitancia con los ciclos de carga y descarga (GCD), debido al incremento de grupos oxigenados responsables de las reacciones redox. El caso más significativo fue la muestra CsN-tT, cuya capacitancia aumentó en un 38% ($C_{\text{spc}} = 142\text{ F g}^{-1}$) después de 1000 ciclos GCD. Este estudio concluye que el uso de temperatura durante el baño ácido mejora significativamente el rendimiento de las CSs para su uso como supercapacitores.

ABSTRACT

In this work, a systematic study was carried out on the effect of temperature on the oxidation process of carbon spheres (CSs) to improve their capacitive performance. CSs were treated from naphthalene with HNO_3 and H_2SO_4 at different concentrations and bath temperatures to increase oxygenated groups and specific surface area. Treatment with HNO_3 at $100\text{ }^\circ\text{C}$ effectively anchored the oxygenated groups and generated high microporosity without destroying the structural integrity of the CSs, while H_2SO_4 did not significantly change the oxygen functional groups or the generation of micropores and mesopores. However, the acid mixture at $100\text{ }^\circ\text{C}$ was more aggressive, partially destroying the CSs and generating coalescence, which considerably increased the surface area and pore size distribution. This resulted in a substantial improvement in specific capacitance due to an increase in the contributions of electrical double layer (EDLC) and pseudocapacitance (PC). On the other hand, CSs from soybean oil treated with an acid bath at $100\text{ }^\circ\text{C}$, such as CsS-tT ($C_{\text{spc}} = 51\text{ F g}^{-1}$), Cs19-tT ($C_{\text{spc}} = 91\text{ F g}^{-1}$) and CsN-tT ($C_{\text{spc}} = 103\text{ F g}^{-1}$), showed higher capacitance than their non-heat treated counterparts, such as CsST ($C_{\text{spc}} = 44\text{ F g}^{-1}$), Cs19T ($C_{\text{spc}} = 54\text{ F g}^{-1}$) and CsNT ($C_{\text{spc}} = 72\text{ F g}^{-1}$). In chapter 3, it is highlighted that the naphthalene CSs chemically activated at $100\text{ }^\circ\text{C}$ presented better capacitive performance. In chapter 4, it is observed that chemically activated and heat-treated soybean oil and soybean CSs showed remarkable stability and increased capacitance with the charge and discharge cycles (GCD), due to the increase in oxygenated groups responsible for redox reactions. The most significant case was the CsN-tT sample, whose capacitance increased by 38% ($C_{\text{spc}} = 142\text{ F g}^{-1}$) after 1000 GCD cycles. This study concludes that the use of temperature during the acid bath significantly improves the performance of CSs for use as supercapacitors.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de fuentes de energía alternativas y renovables es uno de los temas más abordados por los investigadores en el siglo XXI debido a la creciente demanda de energía, que ha aumentado a un ritmo alarmante en los últimos años. Esto se debe a factores como la rápida expansión económica, el aumento de la población mundial y la creciente dependencia de los aparatos electrónicos. Se estima que el mundo necesitará duplicar su suministro de energía para 2050 [1]. Por ello, el

desarrollo e innovación de fuentes alternativas de energía y sistemas de almacenamiento, como la fabricación de celdas solares, generación y almacenamiento de hidrógeno, celdas de combustibles microbianas, baterías de litio eficientes y supercapacitores (SCs), siendo áreas de investigación prioritarias [2, 3].

Dado que muchas de estas energías alternativas son intermitentes y dependen de factores externos como el sol y el viento, es necesario almacenarlas para cuando se requieran. Esto requiere la creación de dispositivos capaces de almacenar energía a gran escala, superando la capacidad de las baterías de litio comerciales actuales. La electricidad no se puede almacenar directamente, pero puede transformarse en formas de energía almacenable de dos maneras: indirectamente en baterías como energía química almacenada, y directamente de manera electrostática en capacitores.

En las baterías, la energía química almacenada se libera a través de la oxidación y reducción (REDOX) de reactivos electroquímicamente activos entre dos electrodos de diferentes potenciales eléctricos. En los capacitores, la energía se almacena electrostáticamente como cargas eléctricas en las placas al aplicar un voltaje, y se libera en un proceso inverso, sin cambios químicos. Los capacitores tienen una casi ilimitada vida útil de ciclo de carga/descarga debido a la ausencia de cambios químicos, mientras que las baterías experimentan disminución de vida útil en cada ciclo debido a la irreversibilidad de los procesos químicos.

Una tercera opción prometedora de almacenamiento son los SCs, una combinación de batería y capacitor, que se clasifican como capacitores eléctricos de doble capa

(EDLCs) y pseudocapacitores, según su mecanismo de almacenamiento de carga (ohmico y farádico, respectivamente). Los SCs ofrecen ventajas significativas, como un uso seguro, carga y descarga rápida, estabilidad de ciclo superior y, mayor densidad de energía y potencia en comparación con los capacitores convencionales [4]. Desde 1990, se han mejorado los materiales utilizados en la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía, destacando especialmente los nanomateriales a base de carbono. Estos materiales han ganado gran atención debido a su relativo bajo costo, facilidad de reorganización estructural, alta área superficial y excelentes capacidades de conversión y almacenamiento de energía, cualidades que los hacen ideales para la creación de SCs.

En años recientes, la capacidad del carbono para existir en diferentes formas alotrópicas ha proporcionado nuevas variantes de estructuras a nanoescala con fascinantes propiedades fisicoquímicas, como los altos fullerenos, fullerenos endoédricos y nanocebollas de carbono (CNOs) [5]. Las CNOs fueron descubiertas por Sumio Iijima en 1980 mientras observaba una muestra de negro de humo usando un microscopio electrónico de transmisión [6]. Debido a la forma de estas estructuras en capas, a menudo se las denomina "nanocebollas", "carbón tipo cebolla", "fullerenos multicapa" o "partículas de carbono multicapa".

Dado el gran número de alótropos del carbono, este trabajo se centra en las estructuras de fullereno con capas internas tipo cebolla, discutiendo su preparación y caracterización. Se examinan aspectos estructurales, propiedades físicas y químicas, así como su potencial aplicación en ámbitos electroquímicos.

1.1 SUPERCAPACITORES

Los Supercapacitores (SCs) se originaron a partir de una propuesta de H. Becker en 1959 sobre un "capacitor electrolítico de bajo voltaje con electrodos de carbono porosos". Estos dispositivos han ganado popularidad en las últimas tres décadas debido a sus destacadas propiedades [7]. La atención se ha centrado en su aplicabilidad como fuentes de energía flexibles, de alta eficiencia y larga vida útil para muchos dispositivos electrónicos portátiles como computadoras, teléfonos móviles, equipos médicos de bajo consumo y vehículos eléctricos híbridos, entre otros. En el caso de los automóviles, los SCs son especialmente útiles en aplicaciones de frenado regenerativo, donde recuperan la energía calorífica, haciendo de ellos una alternativa muy atractiva para el almacenamiento de energía en vehículos híbridos [8].

Los SCs tienen varias ventajas frente a las baterías convencionales, incluyendo su velocidad de carga/descarga, impacto ambiental positivo, alta capacitancia específica (C_s), ciclo de vida prolongado (>100 000 ciclos), alta densidad de potencia (P_d), bajo mantenimiento, ausencia de efecto memoria y seguridad. Además, funcionan como un puente entre los capacitores (que tienen alta P_d) y las baterías de combustible (que tienen gran capacidad de almacenamiento de energía) [9-11]. Dichas propiedades de los SCs están determinadas en gran medida por los materiales de sus electrodos, ya que estos determinan el mecanismo de almacenamiento de energía.

Para lograr una gran área superficial, los electrodos se construyen con diversos materiales, siendo uno de los principales el carbón poroso debido a su conductividad eléctrica y bajo costo de fabricación. El incremento del área superficial de materiales a base de carbono se logra generalmente mediante activación física o química, técnicas que han permitido alcanzar alta porosidad [12]. Ejemplos de estos materiales incluyen nanomateriales de carbono como aerogeles de carbono, carbones activados (AC), nanotubos de carbono (CNT), grafeno y carbono derivado de carburo (CDC). Estas estructuras únicas tienen una enorme área superficial específica (SSA) y una gran estabilidad mecánica y química, además de una buena conductividad eléctrica. El aumento de C_s se debe en gran parte a la contribución de la pseudocapacitancia proporcionada por materiales electroquímicamente activos, como el dióxido de rutenio (RuO_2), estudiado por B. E. Conway [13].

El diagrama de Ragone (Fig. 1.1) muestra las propiedades de diferentes fuentes de almacenamiento de energía, esquematizando la densidad de energía (Wh kg^{-1}) frente a la densidad de potencia (W kg^{-1}) [14]. Este diagrama destaca las cualidades de los SCs, que tienen una alta densidad de potencia, aunque su densidad de energía es baja en comparación con las baterías convencionales. Esto indica que, aunque los SCs tienen grandes propiedades, aún presentan ciertas desventajas en términos de densidad de energía frente a las baterías convencionales.

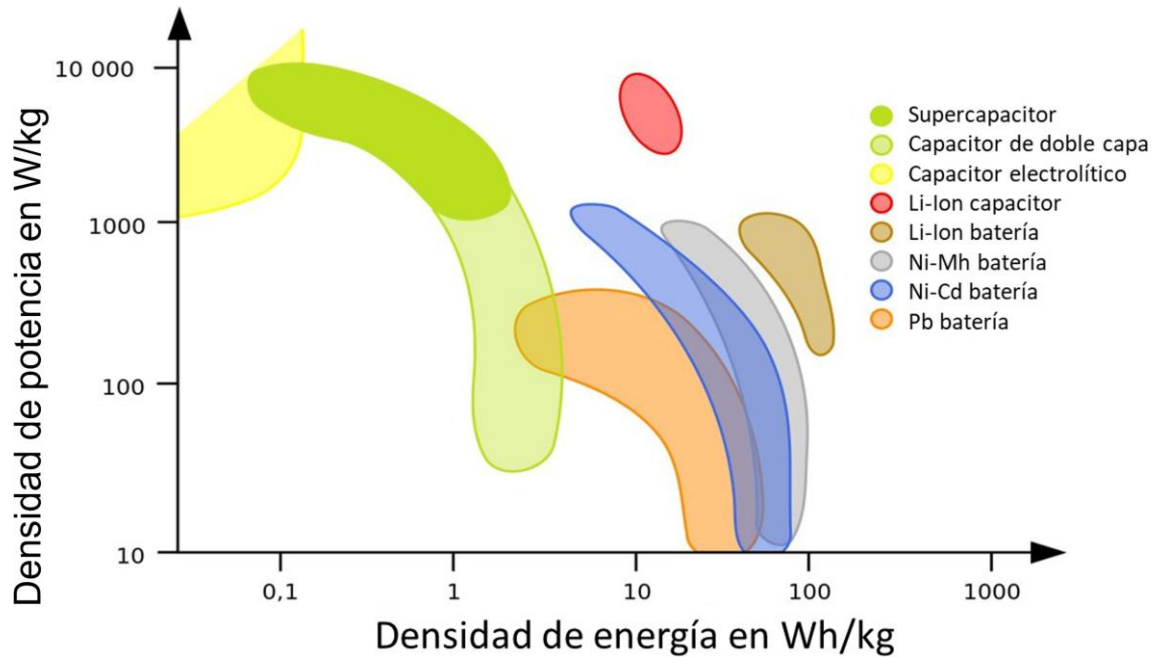


Figura 1.1. Densidad de potencia contra densidad de energía para varios dispositivos de almacenamiento de energía [14].

Una forma representativa de comparar cualidades entre los SCs contra los demás dispositivos de almacenamiento es mediante la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Comparación de características entre capacitores químicos, SCs de carbón y baterías [14-16].

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

00

1.1.1 Componentes de los supercapacitores

Los SCs consisten principalmente de cuatro componentes dentro de su estructura, cada uno cumpliendo con un propósito específico y esencial dentro del mismo, siendo; el electrodo, el electrolito, el separador y, el colector de corriente. A continuación, se describe a profundidad cada uno de estos componentes.

1.1.1.1 Electrodo

El electrodo juega un papel crucial en la determinación del rendimiento de la celda en un supercapacitor. Almacena cargas cuando se aplica un potencial y debe poseer ciertas propiedades para cumplir con las necesidades de un supercapacitor. La más importante es una alta conductividad, que facilita el transporte de electrones hacia el circuito externo. Además, el electrodo ideal debe cumplir con los siguientes criterios esenciales [17, 18]:

- Alta superficie específica: Una superficie elevada expone una mayor cantidad de material de electrodo para interactuar con los iones del electrolito. Esto mejora la capacitancia específica y la densidad de energía del material del electrodo.
- Porosidad controlada: La porosidad afecta la capacitancia específica y la capacidad de velocidad del material del electrodo. El tamaño de los poros debe ser mayor que el de los iones del electrolito para que estos puedan ser adsorbidos en la superficie del electrodo.
- Alta conductividad electrónica: La alta conductividad minimiza la resistencia y facilita la transferencia de electrones desde el electrodo al colector de

corriente, determinando así la capacidad de velocidad y la densidad de potencia del material.

- **Sitios electroactivos superficiales:** Los sitios electroactivos en la superficie atraen los iones del electrolito y promueven la pseudocapacitancia. Muchas especies electroactivas, como los grupos funcionales de oxígeno y nitrógeno, participan en la pseudocapacitancia y mejoran la conductividad del material del electrodo.
- **Alta estabilidad térmica y química:** Durante los procesos repetidos de carga y descarga, los movimientos de iones pueden aumentar la temperatura del dispositivo. Además, el electrodo debe ser resistente a los productos químicos y a la corrosión para mejorar la estabilidad del material del electrodo.
- **Bajo costo y respetuoso con el medio ambiente:** Un bajo costo del electrodo reduce el precio total del supercondensador. El uso de materiales respetuosos con el medio ambiente en los electrodos proporciona un enfoque más sostenible.

1.1.1.2 Electrolito

El electrolito es uno de los componentes esenciales en los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica. Sus propiedades físicas y químicas juegan un papel crucial en la determinación de la eficiencia y el rendimiento de la celda. El electrolito afecta la capacitancia, la densidad de energía y potencia, la capacidad de carga y descarga rápida, el ciclo de vida y la seguridad del dispositivo. Además, equilibra las cargas entre los dos electrodos. La elección del electrolito es

fundamental, ya que influye significativamente en las interfaces electrodo-electrolito. Hasta la fecha, no existe un electrolito perfecto que cumpla con todos los requisitos de los SCs. Los requisitos básicos para los electrolitos en dispositivos electroquímicos son los siguientes [19, 20]:

- Conductividad del electrolito: Para lograr un alto rendimiento, la conductividad del electrolito debe ser alta, lo cual depende de la movilidad y concentración de iones, la carga elemental y la valencia de los iones móviles.
- Efecto sal: La conductividad del electrolito varía según el disolvente y la concentración de sal. La cantidad de iones libres determina la conductividad iónica; una concentración óptima de sal puede aumentar esta conductividad.
- Efecto disolvente: La viscosidad y la constante dieléctrica del disolvente afectan la conductividad del electrolito. Un disolvente adecuado debe tener baja viscosidad y alta constante dieléctrica para facilitar la movilidad iónica.
- Estabilidad electroquímica: Es crucial para la estabilidad y seguridad del dispositivo. Depende de la interacción del electrolito con el material del electrodo y los componentes del electrolito.
- Estabilidad térmica: Importante para el funcionamiento a altas temperaturas y durante ciclos repetidos de carga/descarga. Depende de la composición del electrolito, incluyendo la sal, el disolvente y los aditivos.

De manera general los electrodos están clasificados dentro de tres categorías como [19]:

1. Acuosa: Muestra alta conductividad y capacitancia a bajo costo. Aunque su ventana de voltaje operativo es pequeña, conduce a una baja densidad de energía. Esto se debe a que la electrólisis del agua tiene una diferencia de potencial de 1.23 V.
2. Orgánicos: Este electrolito puede funcionar con una ventana de potencial más alta, pero a cambio tienen una conductividad iónica más baja. El electrolito orgánico es tóxico y sufre problemas de manipulación, al ser un compuesto organometálico sufre una rápida oxidación al contacto con el oxígeno.
3. Iónicos: Al igual que los orgánicos, puede funcionar con una ventana de potencial más alta, pero a cambio tienen una conductividad iónica más baja. Los electrolitos iónicos son caros y pueden acceder a superficies de electrodos comparativamente más bajas debido al mayor tamaño de los iones.

1.1.1.3 Separador

El montaje de un supercapacitor requiere el uso de un separador, que se encarga de mantener los dos electrodos separados, formando una barrera física entre ellos. El requisito esencial de un separador es prevenir cortocircuitos en el dispositivo, lo cual es crucial para garantizar su seguridad y funcionamiento adecuado.

En un supercapacitor, el separador no solo debe impedir el contacto directo entre los electrodos, sino también permitir el libre movimiento de los iones a través de él, sin sufrir ningún cambio químico. Esto es fundamental para que el dispositivo

mantenga su eficiencia y rendimiento durante los ciclos de carga y descarga.

Algunas de las propiedades esenciales del separador son [21]:

- No ser conductor.
- Tener baja resistencia iónica con permeabilidad a los iones electrolitos.
- Poseer facilidad para mojarse por el electrolito.
- Proporcionar soporte mecánico a la celda.

1.1.1.4 Colector de corriente

El colector de corriente en los SCs tiene como función transportar electrones desde el dispositivo hacia el circuito externo. Para cumplir esta función, debe poseer una alta conductividad eléctrica que facilite el transporte de electrones sin resistencia desde el electrodo al circuito externo. Además, dado que se emplean diversos materiales de electrodos y electrolitos en estos dispositivos, el colector de corriente debe ser resistente a la corrosión.

La resistencia mecánica también es crucial, ya que el colector de corriente proporciona soporte estructural a toda la celda. Comúnmente, se utilizan aleaciones de aluminio, hierro y acero como materiales para los colectores de corriente. Para minimizar la resistencia de contacto, el material activo se recubre sobre el colector de corriente. Hoy día, se emplean mallas de níquel, espumas metálicas y telas de carbono, ya que ofrecen superficies eficientes para el material de los electrodos. Estos materiales no solo reducen la resistencia de contacto, sino que también permiten una dispersión uniforme del material del electrodo, mejorando así el rendimiento general del supercapacitor [22].

1.1.2 Mecanismos de almacenamiento de energía de SCs

Los procesos de carga y descarga de los SCs se dan en la interfaz electrodo-electrolito y son regidos por dos tipos de mecanismos: electrostáticos (EDLC) y pseudocapacitivos. La carga/descarga de un EDLC se realiza mediante la fisisorción de iones electrolitos sobre la superficie de un electrodo poroso, como los son los materiales a base de carbono. La carga/descarga de pseudocapacitores se realiza mediante reacciones redox veloces y reversibles entre iones de electrolitos y especies electroactivas en la superficie del electrodo o cerca de la superficie. Por lo general, un supercapacitor presenta estos dos tipos de mecanismos de almacenamiento de energía, sin embargo, uno de ellos es el dominante y determina su comportamiento global. [23]

Es importante destacar que estos dispositivos funcionan con electrolitos de alta estabilidad química y elevada conductividad eléctrica, ya que condiciona la ventana de voltaje del dispositivo, así como su resistencia eléctrica interna. Teniendo lo anterior en cuenta, la elección del electrolito es uno de los factores claves que determinan la energía final del dispositivo (Ec. 1.1) y su potencia (Ec. 1.2).

$$E_D = \frac{C \cdot V^2}{2} = \frac{Q \cdot V}{2} \quad (1.1)$$

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

$$P_D = \frac{E_D}{t_d} \quad (1.2)$$

Donde P_D es la densidad de potencia del capacitor y t_d es el tiempo de descarga en una rampa de carga y descarga galvanostática, la cual veremos más adelante.

Aunado a lo anterior, para estos dispositivos se busca que los materiales de los electrodos tengan un área superficial efectiva mucho más grande que los capacitores tradicionales ya que, de acuerdo con la Ec. 1.3, es un parámetro clave que ayuda a aumentar enormemente la capacitancia final y, por ende, la densidad de energía [24].

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{(\varepsilon_i \cdot A)}{d} \quad (1.3)$$

Donde Q es la carga eléctrica, V es la diferencia de potencial eléctrico aplicada y C es la capacidad eléctrica o capacitancia, A es el área superficial de los electrodos, d es la separación entre éstos y ε_i la constante dieléctrica del material separador. La capacitancia proporciona información de la relación entre la carga eléctrica del material conductor y la diferencia de potencial entre ellos, y cuyo valor se mide en faradios (F).

1.1.3 Clasificación de SCs

1.1.3.1 Capacitores electroquímicos de doble capa

El mecanismo de carga/descarga de los capacitores electroquímicos de doble capa se basa en la fisisorción electrostática y reversible de los iones del electrolito en la superficie porosa de los electrodos, un proceso conocido como electroadsorción.

Durante la carga, los aniones del electrolito se electroadsorben en la superficie del cátodo, mientras que los cationes del electrolito se electroadsorben en la superficie del ánodo [25, 26]. Esto crea dos capas de carga opuesta en la interfase entre el electrolito y cada uno de los electrodos, formando así lo que se conoce como la doble capa eléctrica de Helmholtz, como muestra la Fig. 1.2, si a la capacitancia de estos dos capacitores los denominamos C_1 y C_2 , la capacitancia del supercapacitor C , será, según la Ec. 1.4:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (1.4)$$

La disposición de las cargas en los SCs EDLCs se observa en las interfaces electrodo-electrolito, también conocida como la formación de la bicapa. La capacitancia se genera por la acumulación de cargas electrostáticas en estas interfaces, lo cual depende del potencial del electrodo. Una característica fundamental de los EDLCs es que no hay transferencias de carga entre las interfaces del electrodo y el electrolito, este proceso es de naturaleza no faradaica [27].

A diferencia de los capacitores convencionales, los SCs EDLCs no utilizan un material dieléctrico separador tradicional. En su lugar, emplean un electrolito para almacenar energía. La densidad de energía de un capacitor ya sea convencional o un supercapacitor, depende tanto de la capacitancia como del voltaje; si uno o ambos aumentan, la densidad de energía mejora (Ec. 1.1).

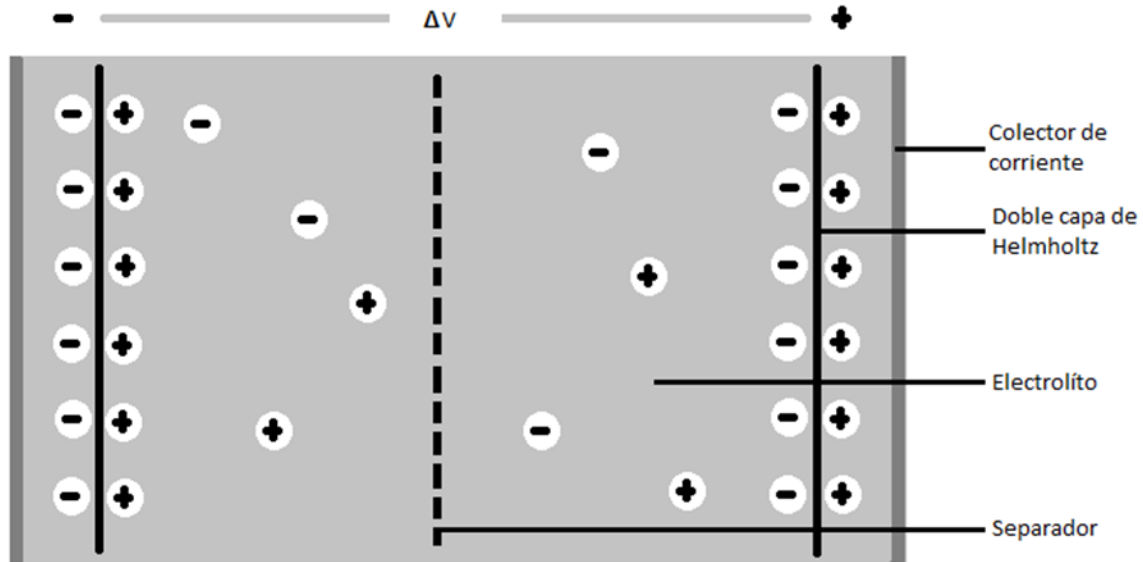


Figura 1.2. Esquema simplificado de un capacitor de doble capa.

Desde el descubrimiento de los EDLCs, se han desarrollado varios modelos matemáticos para explicar el fenómeno de la doble capa eléctrica. El primero en proponer un modelo fue Helmholtz (1853), quien describió cómo los aniones del electrolito son atraídos hacia la interfaz, formando una capa de carga negativa que equilibra la carga positiva en el electrodo. Más tarde, se desarrolló el modelo de Gouy, Chapman y Stern, que incorporó cuatro aproximaciones adicionales: (i) los iones son considerados como cargas puntuales, (ii) sólo las interacciones coulombianas son significativas, (iii) la permitividad eléctrica es constante en el interior de la doble capa, y (iv) el solvente es uniforme a escala atómica [28].

En la actualidad, el modelo más utilizado es el de Bockris, Devanathan y Muller (1963), que considera tres regiones en la interfaz electrodo/electrolito: (i) el plano interno de Helmholtz (IHP), que se extiende desde el electrodo hasta los iones adsorbidos solvatados que forman una monocapa; (ii) el plano externo de Helmholtz

(OHP), que representa la distancia a la que los iones solvatados se acercan al electrodo y tienen una carga opuesta al plano interno, atrayéndose electrostáticamente; y (iii) la capa difusiva, donde los iones solvatados se distribuyen desde el plano externo hacia toda la disolución, y su espesor depende del total de iones en la disolución (Fig. 1.3) [29].

El modelo de la doble capa de Helmholtz asume la rigidez de los iones en la doble capa, mientras que el modelo de Bockris, Devanathan y Muller propone una capa difusiva donde los iones son considerados cargas puntuales y tienen movilidad debido al movimiento térmico. Este modelo también involucra los dipolos del solvente y los iones adsorbidos, separados del material conductor por varias capas de disolvente, no sólo por las moléculas de solvatación. Esto permite explicar, entre otras cosas, la adsorción de algunas moléculas orgánicas al electrodo [30].

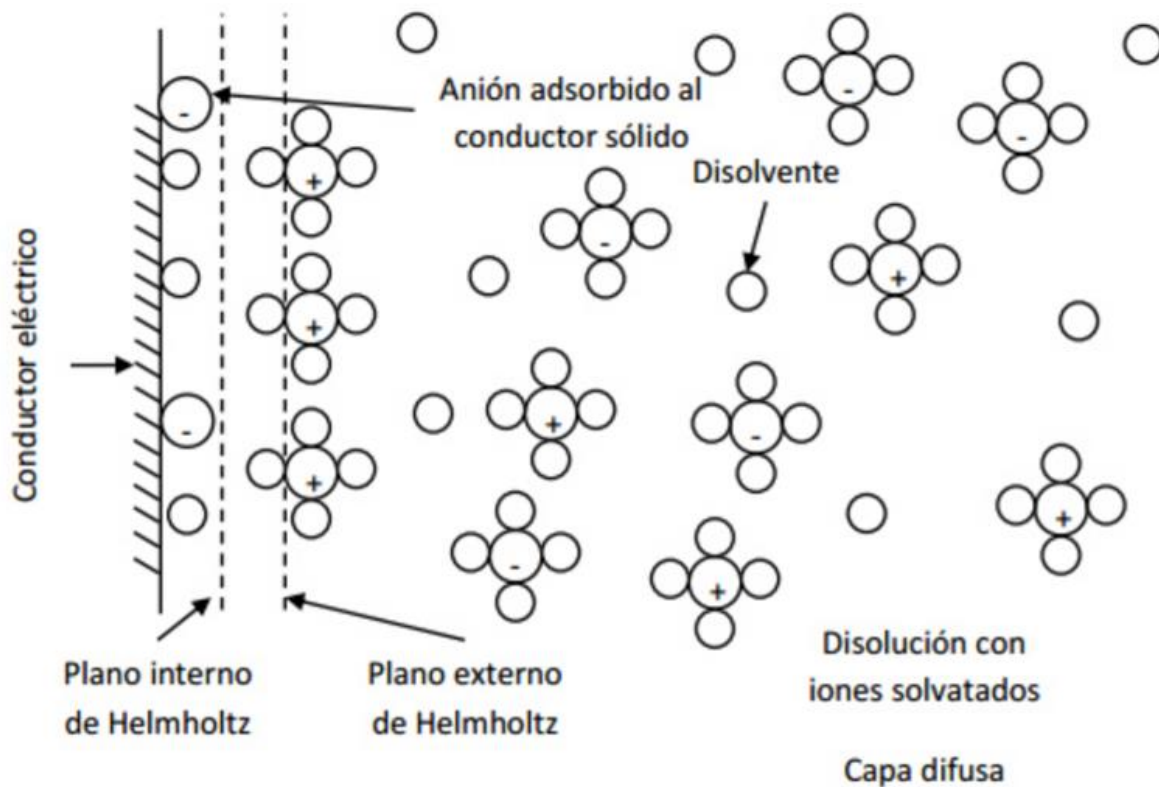


Figura 1.3. Doble capa eléctrica del modelo de Bockris, Devanathan y Muller [30].

1.1.3.2 Pseudocapacitores

En los pseudocapacitores, el mecanismo de carga/descarga se basa en reacciones redox rápidas y reversibles, que involucran la transferencia de electrones asociados a cambios en los estados de oxidación de los átomos o moléculas del material activo de los electrodos y los iones del electrolito. Estas reacciones redox son procesos faradaicos que acumulan carga eléctrica de manera similar a una batería. Sin embargo, mientras que en una batería las reacciones redox ocurren a un potencial eléctrico bien definido, en los pseudocapacitores estas reacciones ocurren en un amplio rango de potencial eléctrico. Esto se debe a que los electrodos están

compuestos por materiales de matriz amorfa con una diversidad de sitios cristalográficos donde se producen las reacciones de oxidación-reducción [31].

La pseudocapacitancia se utiliza en materiales de electrodo cuya respuesta electroquímica es capacitiva, pero donde las cargas se almacenan mediante transferencias de carga durante reacciones redox a través de la formación de una bicapa. Este proceso es faradaico, caracterizado por reacciones redox superficiales rápidas y reversibles, pero la capacitancia surge de la relación lineal entre el almacenamiento de carga y el cambio de potencial.

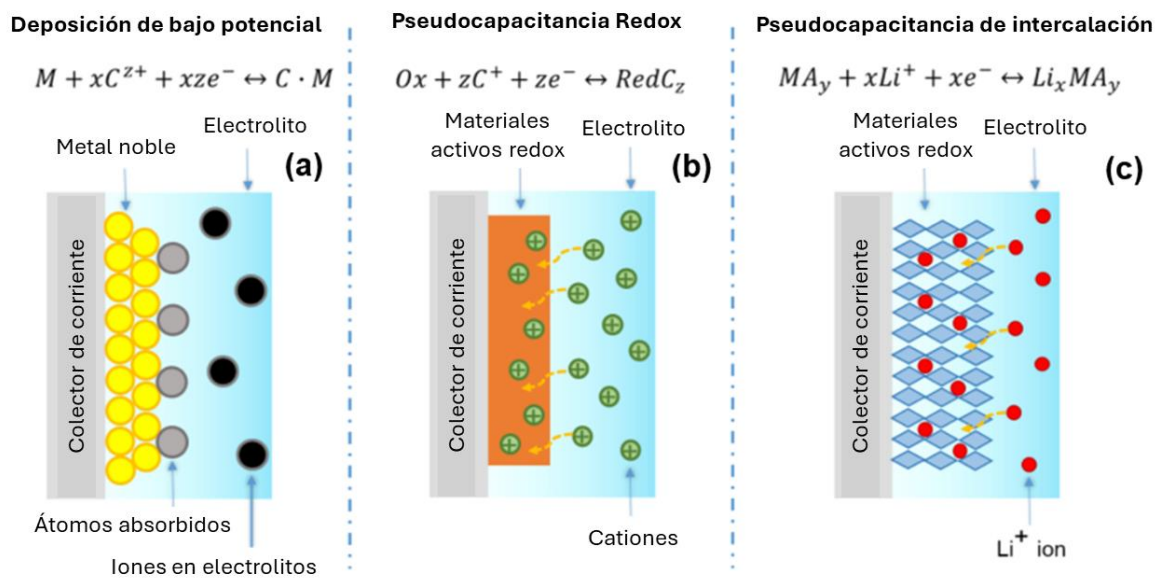
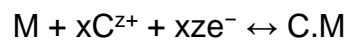


Figura 1.4. Representación esquemática de diferentes mecanismos de almacenamiento de carga pseudocapacitiva; (a) deposición de bajo potencial, (b) pseudocapacitor redox, y (c) pseudocapacitancia de intercalación [32].

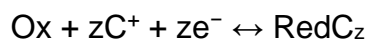
Existen varios mecanismos faradaicos que pueden dar lugar a diferentes características capacitivas electroquímicas en los pseudocapacitores, como se muestra en la Fig. 1.4 [32].

- Deposición de bajo potencial: Se produce cuando los cationes metálicos de los electrodos forman una monocapa de iones adsorbidos por encima de su potencial redox. Este proceso se puede describir de la siguiente manera:



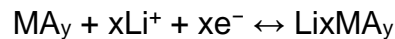
Aquí, C son los átomos adsorbidos, M es el metal, x es el número de átomos adsorbidos y z es la valencia del átomo adsorbido. Entonces, zx es el número de electrones transferidos.

- Pseudocapacitancia basada en reacciones redox: Utiliza los múltiples estados de valencia de los óxidos metálicos. Los electrones se transfieren entre especies oxidadas y reducidas. Las reacciones redox pueden describirse como adsorción electroquímica de cationes en la superficie de especies oxidadas. Estas reacciones acompañan a una transferencia de electrones rápida y reversible a través de las interfaces electrodo-electrolito. La reacción redox se puede explicar de la siguiente manera:



Aquí, C es el catión electrolítico C^{+} adsorbido en la superficie y z es el número de electrones transferidos.

- Pseudocapacitancia de intercalación: Puede ser observado como la inserción del ion en materiales cristalinos en capas. La intercalación cambia los balances metálicos para mantener la neutralidad eléctrica. La reacción de intercalación se puede describir de la siguiente manera:



MA_y es el material huésped de intercalación de la red de capas, y x es el número de electrones transferidos.

1.1.3.3 SCs híbridos

El concepto de supercapacitor híbrido (Fig. 1.5) surgió como un esfuerzo para mejorar la densidad de energía, alcanzando un rango de 20-30 Wh kg⁻¹ [33]. Estos esfuerzos se centraron especialmente en mejorar la densidad de energía en los EDLCs, incorporando mejores materiales para los electrodos y electrolitos, y desarrollando SCs híbridos.

Un supercapacitor híbrido combina mecanismos de almacenamiento de carga tanto capacitivos como faradaicos, logrando una alta densidad de energía sin comprometer la densidad de potencia, la capacidad de carga/descarga rápida y la estabilidad del ciclo de vida. Este tipo de supercapacitor consta de un electrodo polarizable y un electrodo redox no polarizable para almacenar cargas. El material a base de carbono proporciona alta conductividad, una gran superficie específica y estabilidad material, mientras que el material activo redox, como los óxidos metálicos y los polímeros conductores, aporta numerosos electrones, aumentando así la capacitancia [22].

La combinación de estos dos tipos de mecanismos de almacenamiento de carga da como resultado un dispositivo de alto rendimiento, con una capacidad de carga/descarga rápida, alta densidad de energía y potencia, y un ciclo de vida prolongado. Los SCs híbridos son ideales para aplicaciones que requieren tanto alta densidad de energía como alta densidad de potencia, ofreciendo una solución intermedia entre los capacitores tradicionales y las baterías.

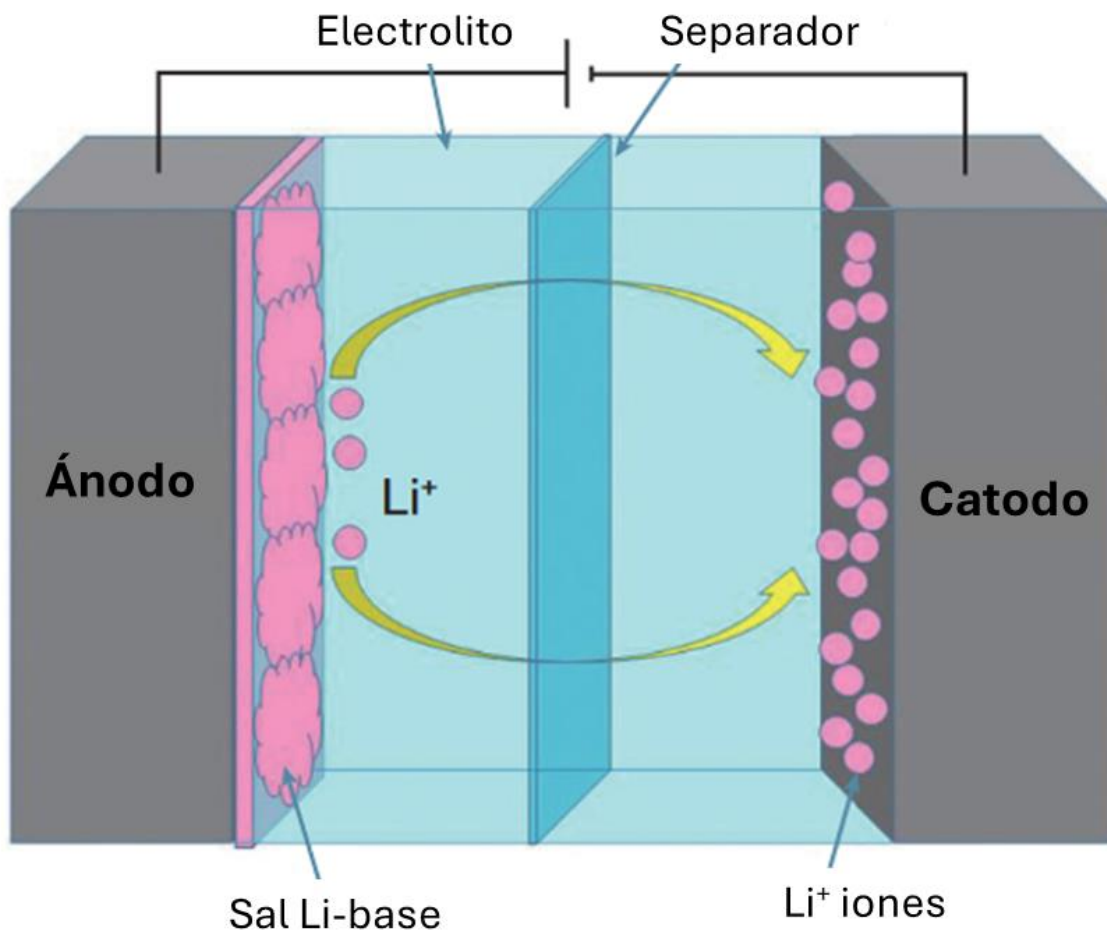


Figura 1.5. Representación esquemática de supercapacitores híbridos [34].

El principio de almacenamiento de SCs híbridos se rige por una combinación de los principios de almacenamiento de EDLC y pseudocapacitores. La propiedad limitante del EDLC no está presente en el pseudocapacitores y viceversa; su combinación conduce a eclipsar las limitaciones de los componentes combinados, con la ventaja de ofrecer una mayor capacitancia. Los SCs híbridos son simétricos o asimétricos según la configuración del conjunto.

SCs simétricos: Un supercapacitor híbrido simétrico se compone de dos electrodos similares que combinan características de EDLC y componentes pseudocapacitivos. En comparación con los SCs comunes, este tipo de supercondensador ofrece una mayor densidad de energía y una buena estabilidad en la ventana de potencial. La selección adecuada de materiales para los electrodos y el electrolito es fundamental para alcanzar estas mejoras.

Comercialmente, los SCs híbridos simétricos suelen estar compuestos por electrodos de materiales binarios de metales, óxidos metálicos (MO), grafeno, carbón activado (AC), nanotubos de carbono (CNT) y nanopartículas de carbono, debido a sus propiedades extraordinarias. Estos materiales, combinados con un electrolito orgánico, permiten un potencial operativo de hasta 2,7 V, lo que contribuye a la alta densidad de energía y estabilidad del dispositivo [22, 35].

SCs asimétricos (ACS): Son un enfoque eficaz para satisfacer la demanda cada vez mayor de SCs de alta densidad de energía, al proporcionar una ventana de voltaje más grande. Los ASC utilizan dos materiales electroquímicos que funcionan como puente, pero con ventanas de voltaje muy diferentes. Durante los procesos

de carga/descarga el electrodo positivo tienen lugar reacciones redox con o sin fisiorciones de iones o electrones, mientras que las fisiorciones tienen lugar principalmente en el electrodo negativo [36, 37].

1.2 VENTAJAS Y RETOS DE SCs

1.2.1 Ventajas en los SCs

En la actualidad existen diversos tipos de dispositivos para el almacenamiento de energía eléctrica, cada tipo cuenta con sus respectivas ventajas y desventajas, dependiendo de para que sector se dirija tendrá una mayor o menor utilidad dentro de esa área. El caso de los SCs cada vez cuenta con un mayor número de ventajas a medida que la tecnología avanza.

1.2.1.1 Densidad de poder y carga/descarga

Como se mencionó anteriormente, los SCs contienen una gran capacidad en la densidad de poder, además la carga eléctrica se mantiene en la superficie del electrodo [17]. Así, la velocidad de carga/descarga no se verá restringida principalmente por la conductividad iónica en la mayor parte del electrodo. En otras palabras, el proceso de carga/descarga de los SCs es casi instantáneo en comparación de una batería convencional.

Algunas aplicaciones son:

- *Fuente de poder ininterrumpida (UPS):* Los sistemas UPS se utilizan para proporcionar energía confiable e ininterrumpida para cargas críticas

transfiriendo el suministro de energía de la empresa de servicios públicos al almacenamiento de energía de respaldo cuando ocurre una interrupción del suministro eléctrico [38].

- *Electrónica de potencia:* Tienen una función de puentes de nivel de potencia. El almacenamiento de respaldo de gran tamaño requiere baterías, aunque los enlaces de DC suelen utilizar condensadores de DC para el almacenamiento de carga a corto plazo. Los SC pueden proporcionar una alternativa en aplicaciones de convertidores electrónicos de potencia. La alta capacitancia puede reducir el tamaño de la unidad de respaldo de energía, lo que lleva a un aumento de la potencia nominal y/o una reducción de costos [39].
- *Integración en sistemas renovables:* Los sistemas renovables presentan fluctuaciones de frecuencia y voltaje, debido a la intermitencia de muchas fuentes de energía renovables. Utilizando SCs como unidad de almacenamiento para mitigar los impactos de la intermitencia, se aprovecharía para reforzar la DC durante los transitorios, mejorando así su capacidad de paso de bajo voltaje [40, 41].

1.2.1.2 Tiempo de vida útil

Debido a los mecanismos de almacenamiento de energía en los SCs, el proceso de carga/descarga es altamente reversible. Ya sea la fisisorción de iones de electrolitos en un electrodo poroso para EDLC, o las reacciones farádicas de pseudocapacitores, no implica ninguna ruptura de enlaces químicos, minimizando en gran medida el desgaste en el método redox. Por lo tanto, los SCs podrían

funcionar a altas velocidades durante >10,000 de ciclos con cambios mínimos en sus propiedades electroquímicas [10, 42, 43].

Otra ventaja de los SCs está relacionada con su alta estabilidad química durante su larga vida útil. Incluso después de una larga vida, de meses ha años, los SCs aún pueden mantener su capacitancia y capacidad de recarga.

1.2.1.3 Procedencia y mantenimiento

Los SCs pueden obtener sus materiales para electrodos de diversas fuentes. En la actualidad, los materiales de carbono han ganado gran popularidad como electrodos en estos dispositivos debido a sus excelentes propiedades electroquímicas, alta conductividad y gran superficie específica. Además, una ventaja significativa es que estos materiales de carbono pueden derivarse de fuentes orgánicas, incluyendo residuos de coco, cáscaras de café, aceites vegetales y otros desechos agrícolas [44, 45]. El uso de estos residuos orgánicos no solo proporciona un enfoque sostenible y económico para la producción de electrodos, sino que también contribuye a la gestión de residuos, transformando lo que sería desperdicio en valiosos materiales de alto rendimiento. Este proceso de conversión de residuos orgánicos en materiales de carbono incluye la carbonización y activación, que optimizan las propiedades electroquímicas del material resultante.

Los SCs destacan por requerir un mantenimiento mínimo para su correcto funcionamiento. Esto se debe a que no sufren desgaste durante su uso, lo que hace que el mantenimiento sea prácticamente inexistente. Esta característica no solo

reduce los costos operativos, sino que también minimiza el tiempo de inactividad, ya que no es necesario realizar reparaciones o reemplazos frecuentes.

Además, los SCs tienen una vida útil excepcionalmente larga, que puede superar los 10.000 ciclos de carga y descarga. Esta durabilidad significa que no es necesario reemplazarlos con frecuencia, a diferencia de las baterías convencionales, que tienen una vida útil promedio de solo 500 ciclos de carga y descarga, aunque en algunos casos este número puede ser mayor. Otra ventaja significativa de los SCs es su capacidad para cargarse y descargarse rápidamente, lo que los hace ideales para aplicaciones que requieren una entrega rápida de energía. Además, los SCs son más seguros que las baterías convencionales, ya que tienen menos riesgo de sobrecalentamiento y explosión [46].

1.2.2 Retos en los SCs

A pesar de las ventajas que se puede presentar en los SCs, aún existen algunos retos con los que tratar para que sean viables, hablando comercialmente, algunos de los mayores retos serían:

1.2.2.1 Baja densidad de energía

Los SCs cuentan con una gran desventaja contra las baterías convencionales, lo cual es su baja densidad de energía, donde se conoce que ronda entre 0.1 a 10 Wh kg⁻¹, mientras las baterías de litio están en un rango de entre 100 a 200 Wh kg⁻¹ [15, 47]. La cantidad de SCs que se requerirían para sustituir una batería de litio

convencional puede de ser de 10 a 20 veces, actualmente existen alternativas de híbridos entre SCs y baterías para complementarse entre ellos [38].

1.2.2.2 Costos

Los SCs, según “EIT InnoEnergy”, cuentan con costo de entre \$5,000 a \$10,000 de euros por kWh, que en comparación con los de una batería de litio convencional, lo cual ronda entre un rango de \$100 a \$1000 de euros por kWh [48].

El costo de los materiales para electrodos de SCs representa una parte significativa del costo total, algunos electrolitos también producen un alto costo, aunque pueden ayudar a extender la ventana de voltaje de operación. Este es otro desafío para la ampliación y comercialización de estos.

1.3 MATERIALES DE CARBONO COMO ELECTRODOS EN SCs

El material del electrodo, siendo un componente clave en los SCs, desempeña un papel fundamental en su rendimiento debido a varias cualidades esenciales como la capacitancia, la densidad de energía, la densidad de potencia y otros parámetros electroquímicos relevantes. Entre las características excepcionales de los materiales de carbono, que son vitales para el adecuado funcionamiento de los SCs, se incluyen su resistencia a la corrosión, baja densidad, excelente estabilidad y costo accesible. Debido a estas propiedades, la mayoría de los estudios para mejorar el rendimiento de los SCs se han centrado en la optimización y desarrollo de materiales para electrodos, especialmente en aquellos diseñados para electrodos de EDLCs [49-51].

1.3.1 Carbón activado

Los materiales de carbón activado (AC) son los más comúnmente empleados en aplicaciones de electrodos en dispositivos de EDLCs, debido a su alta área superficial específica y su costo relativamente bajo. Al igual que en el caso de las baterías, el costo del material representa un factor limitante en las aplicaciones de EDLCs, lo que restringe el uso de procesos de síntesis y precursores costosos.

Los AC se obtienen a partir de precursores orgánicos ricos en carbono mediante un proceso de tratamiento térmico en una atmósfera inerte, conocido como carbonización, seguido de activación física o química. La activación física implica el tratamiento de precursores de carbono a altas temperaturas (entre 700 y 1200 °C) en presencia de gases oxidantes como vapor de agua, CO₂ y aire. Por otro lado, la activación química se lleva a cabo a temperaturas más moderadas (entre 400 y 900 °C) utilizando agentes activadores como ácido fosfórico, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio y cloruro de zinc. Dependiendo del método de activación utilizado, el carbón precursor puede adquirir diferentes propiedades fisicoquímicas, incluida una alta área superficial específica de hasta 3000 m² g⁻¹ y una conductividad eléctrica que varía entre 10⁻⁸ y 10¹⁰ S m⁻¹ [52-54].

Tabla 1.2 Tipos y diámetros de porosidad en AC [55].

Poros	Diámetro
Macroporos	> 50 nm
Mesoporos	2 > 50 nm
Microporos	< 2 nm

Los AC pueden obtenerse a partir de diversas fuentes naturales, como cáscaras de coco, madera, alquitrán, coque, entre otros, así como de precursores sintéticos como ciertos polímeros seleccionados. Un ejemplo ilustrativo se presenta en la Fig. 1.6a, que muestra una micrografía electrónica de barrido (SEM) de un AC obtenido a partir de cáscara de coco.

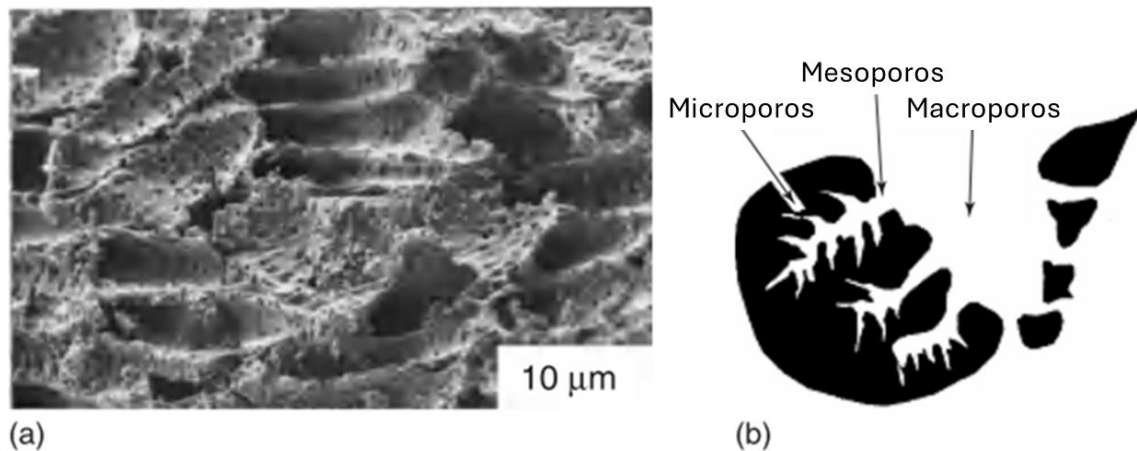


Figura 1.6 a) Microscopía electrónica de barrido de carbón activado y b) un modelo de estructura de poros [55].

En la imagen, se observan macroporos, que se derivan de la estructura celular del precursor. Aunque estos macroporos no son óptimos para la electroadsorción de diversas moléculas, su presencia previa a la activación es preferible, ya que facilita la formación de microporos. Estos microporos resultan más efectivos para la electroadsorción, dado que garantizan una mayor área superficial debido a su tamaño reducido.

La textura porosa de la mayoría de los AC se visualiza en la Fig. 1.6b. En esta representación, los macroporos y los mesoporos, actúan como vías para que los agentes oxidantes generen microporos durante el proceso de activación. Además, sirven como rutas para que los iones solvatados alcancen los microporos durante el proceso de electroadsorción [55].

El rendimiento electroquímico también depende de la distribución, forma, estructura y funcionalidad de los poros, así como de la conductividad del material. Una activación excesiva del carbono puede resultar en un alto volumen de poros, lo que a su vez reduce la densidad del material y su conductividad [10]. Esto resulta en una reducida densidad de energía y una disminución en la capacidad de almacenamiento de energía. Se ha observado que el tamaño óptimo de poro para dispositivos de EDLCs debe ser de 0.7 nm para electrolitos acuosos y 0.8 nm para electrolitos orgánicos [56].

Para la preparación de electrodos, los polvos de AC se procesan en películas de material activo mediante la mezcla con negro de humo conductor y un aglutinante. Las películas se colocan sobre colectores de corriente metálicos para obtener los electrodos. La mayoría de los dispositivos comerciales recientes usan electrodos basados en AC con electrolitos orgánicos y un voltaje de operación de celda de hasta 2.7 V. En dichos electrolitos, la capacitancia específica alcanza aproximadamente 100 F g^{-1} . En electrolitos acuosos, se puede aumentar hasta 200 F g^{-1} , pero el voltaje de la celda se limita a menos de 1.2 V [57].

1.3.2 Nanotubos de carbono

Desde su creación, los SCs han sido reconocidos como una aplicación altamente prometedora para los nanotubos de carbono (CNT). Los CNT se producen mediante la descomposición catalítica de hidrocarburos. Dependiendo de los parámetros de síntesis, es posible obtener nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y de paredes múltiples (MWCNT), como se muestra en la Fig. 1.7a y Fig. 1.7b, respectivamente. Estos materiales poseen propiedades que han sido extensamente investigadas para su implementación en SCs, tales como una conductividad eléctrica excepcionalmente alta y características mecánicas únicas, incluida una alta conductividad térmica [58, 59]. Sin embargo, presenta algunas desventajas significativas como material de electrodos en los dispositivos EDLCs como, por ejemplo, los valores de capacitancia obtenidos con polvos de CNT purificados, que oscilan entre 15 y 80 F g⁻¹ [60]. Otro aspecto es su baja SSA, siendo de < 500 m² g⁻¹, muy bajo en comparación con AC [61].

Se ha observado que la adición de funcionalidades en la matriz de CNT puede mejorar drásticamente la capacitancia específica. Además, la introducción de un grupo hidrofílico aumenta la humectabilidad del electrolito acuoso sobre la superficie de los CNT [62]. La funcionalización de los CNT mejora su textura, lo cual es beneficioso para la fabricación de materiales de electrodos de alto rendimiento. Además, la porosidad de los CNT funcionales aumenta mediante especies oxidativas, lo que resulta en un incremento del área de superficie específica de hasta 2200 m² g⁻¹ [63].

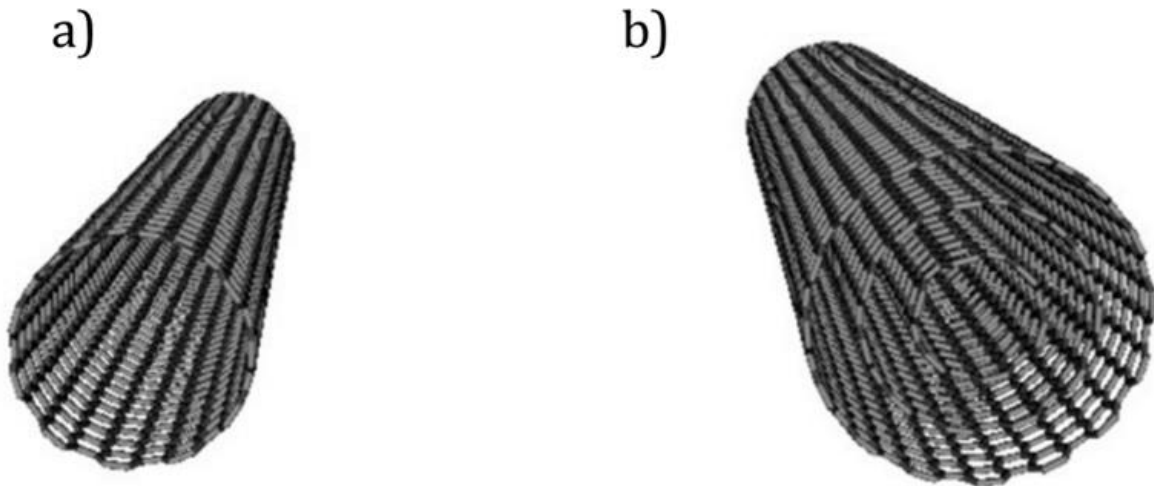


Figura 1.7. Esquema de la estructura de a) un nanotubo de pared simple y b) un nanotubo de pared múltiple [60].

Para lograr una alta densidad de energía y potencia en un supercapacitor basado en CNT, es crucial considerar la relación óptima entre el área superficial y la distribución del tamaño de los poros. Si bien una mayor cantidad de poros mejora el área superficial, lo que facilita la interacción con una mayor cantidad de iones del electrolito, también puede reducir la conductividad del electrodo, lo que resulta en un aumento de la resistencia del dispositivo [64].

Además de la alta capacitancia que pueden proporcionar los CNT como material base para fabricar electrodos en SCs, se enfrenta el desafío principal de la producción a escala industrial, que conlleva una pérdida considerable de calidad. Hasta la fecha, estos procesos han estado vinculados a una disminución de la pureza del material final, lo que requiere procesos de purificación adicionales y, en consecuencia, aumenta significativamente los costos de producción.

1.3.3 Aerogeles de carbono

Los aerogeles de carbono son materiales de alta porosidad obtenidos mediante la pirolisis de aerogeles orgánicos. Se sintetizan a través de un proceso sol-gel de policondensación de resorcinol y formaldehído, seguido de pirolisis. La manipulación de las condiciones de síntesis (composición del gel y temperatura de la pirolisis) permite controlar propiedades como densidad, tamaño y forma del material final [65].

La matriz de los aerogeles de carbono está formada por nanopartículas de tamaño similar, creando un material mesoporoso con áreas superficiales de 400 a 1000 m² g⁻¹ [16]. Este material puede ser utilizado en la construcción de electrodos sin necesidad de agentes aglutinantes, gracias a la versatilidad del proceso sol-gel que permite obtener el material en láminas sobre un sustrato. [24] Sin embargo, su baja densidad es una desventaja para su uso como electrodos, ya que limita la capacitancia.

Se han intentado mejorar la capacitancia de los aerogeles de carbono mediante tratamientos térmicos. Aunque estos tratamientos pueden aumentar el área superficial específica hasta 2500 m² g⁻¹. La principal área de interés en los estudios de SCs que incluyen aerogeles de carbono es su alta resistencia, aunque con una menor densidad de potencia [66, 67].

1.3.4 Nanocebollas de carbono

Estructuralmente, las nanoesferas de carbono (CNO), conocidas como nanocebollas de carbono, consisten en capas concéntricas de carbono esférico cerrado, similares a las capas de una cebolla (Fig. 1.8). Estas nanoestructuras poliédricas forman esferas de grafeno en capas. A diferencia de las nanocebollas de carbono perfectamente esféricas, las versiones cuasi esféricas y ovaladas pueden sintetizarse en cantidades macroscópicas, manteniendo propiedades similares y reduciendo los costos finales [68].

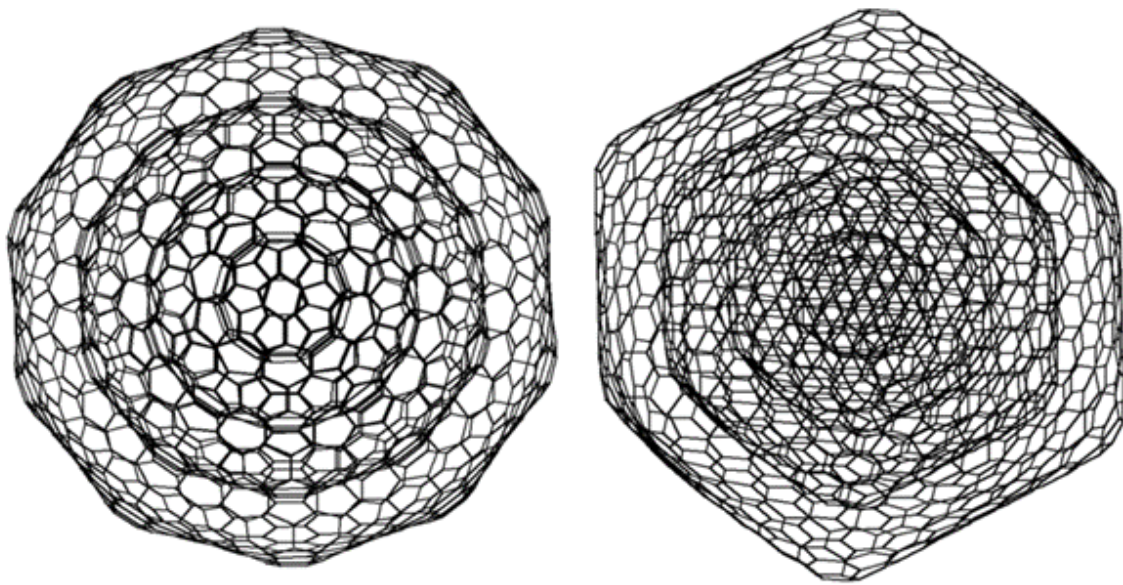


Figura 1.8. Nanocebollas con cuatro esferas concéntricas internas de fullerenos, la diferencia radica en la cantidad de pentágonos que permiten el doblamiento de la estructura [68].

Las nanocebollas de carbono son un material atractivo para el almacenamiento de energía eléctrica, especialmente en aplicaciones que requieren alta velocidad de

carga/descarga y alta potencia, gracias a su SSA de 350 a 520 m² g⁻¹. Estudios previos han reportado que las celdas basadas en CNO pueden entregar energía almacenada bajo alta densidad de corriente, con una capacidad dos veces mayor que la obtenida con MWCNT [69]. Además, se ha demostrado que los micro-SCs basados en CNO, producidos a partir de varias capas de nanocebollas de carbono de espesor micrométrico, ofrecen una potencia comparable a la de los capacitores electrolíticos, pero con una capacitancia cuatro órdenes de magnitud más alta y una densidad de energía por volumen un orden de magnitud superior [70].

Se han registrado capacitancias para materiales de carbono tipo cebolla que oscilan entre 20 y 40 F g⁻¹ en una solución electrolítica ácida (1 M H₂SO₄) y entre 70 y 100 F g⁻¹ en una solución electrolítica alcalina (6 M KOH). Las propiedades de las cebollas de carbono, tanto como componente principal como aditivo conductor, las han posicionado como un material excelente para su uso en electrodos de SCs mejorados [71].

1.3.5 Carbono poroso jerárquico

Es utilizado principalmente como un material avanzado para SCs debido a su morfología ajustable, fácil preparación y estructura porosa. Los poros en el carbono poroso jerárquico se clasifican en cuatro tamaños, cada uno con sus propias ventajas: los macroporos actúan como depósitos de amortiguación de iones, los mesoporos minimizan la resistencia al transporte de iones, los microporos acomodan la carga, y la estructura gráfica localizada mejora la conductividad eléctrica [72].

Wang et al. han informado que la estructura 3D jerárquica de carbono grafitico mesoporoso combina microporos, mesoporos y macroporos. Cada tipo de poro contribuye de manera diferente a las reacciones electroquímicas en el material. La estructura mesoporosa acorta la ruta de difusión de los iones electrolíticos y reduce la resistencia al transporte de iones en el dispositivo. La forma y el tamaño adecuados de los poros son cruciales para el rendimiento electroquímico; poros demasiado pequeños o grandes pueden disminuir la capacitancia específica debido al efecto de tamizado de iones. Además, formas de poros más amplias y complejas restringen el transporte de iones y disminuyen la adsorción de iones en comparación con los poros planos [73].

Este carbono poroso jerárquico se obtiene a partir de un precursor rico en carbono mediante procesamiento a alta temperatura en un ambiente inerte y posterior activación, lo que resulta en la formación de poros [72].

1.3.6 Grafeno

La estructura en forma de panel del grafeno es el componente básico de varios alótopos de carbono con diferentes dimensionalidades. En el grafeno, los átomos de carbono están dispuestos en una lámina bidimensional con un patrón hexagonal, similar a un panel de abejas (Fig. 1.9). Esta disposición le otorga propiedades excepcionales, como alta conductividad eléctrica y térmica. Otros alótopos de carbono, como el grafito, los nanotubos de carbono y los fullerenos, derivan de esta estructura básica del grafeno. Cada uno de estos alótopos presenta una estructura

única y propiedades electroquímicas distintas, influenciadas por la forma en que las láminas de grafeno se organizan y se conectan entre sí [71].

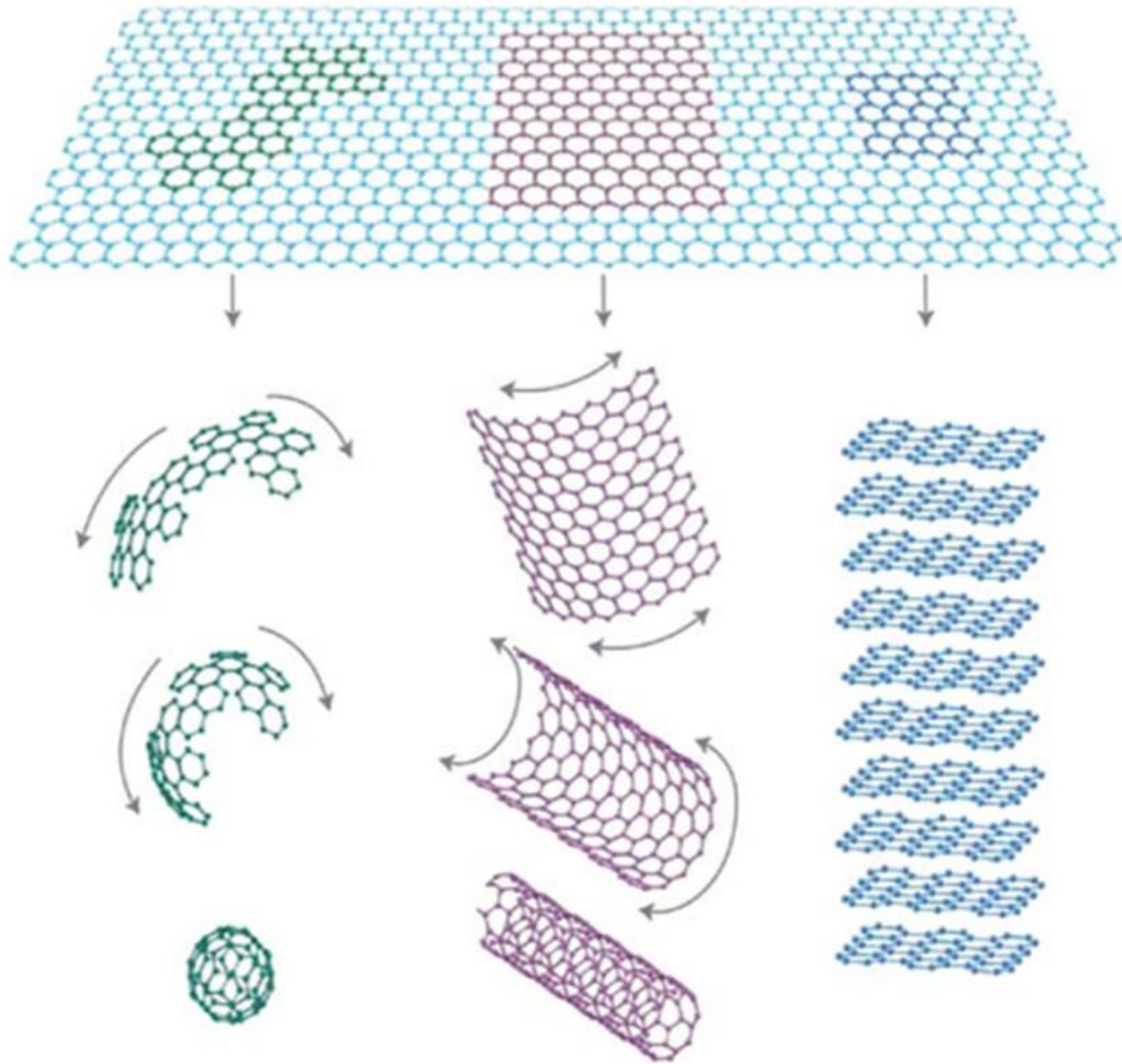


Figura 1.9. Estructura del grafeno y sus posibles formas alotrópicas [71].

El grafeno ha despertado un gran interés en los últimos años para aplicaciones en SCs de doble capa eléctrica. Como material bidimensional, el grafeno combina una alta SSA y conductividad. Aunque la SSA teórica de una sola capa de grafeno puede

alcanzar $2670 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, es crucial evitar el reapilamiento de láminas durante la preparación de los electrodos. Se ha informado una capacitancia de aproximadamente 100 F g^{-1} en electrolitos no acuosos. Sin embargo, la baja densidad gravimétrica del grafeno exfoliado sigue siendo un desafío para diseñar electrodos gruesos para grandes celdas [71].

El grafeno se puede funcionalizar con materiales redox para mejorar la densidad de energía, aunque esto generalmente reduce la densidad de potencia, la ciclabilidad y el rango de temperatura de operación [71, 74, 75]. Esto también se observa en dispositivos híbridos que combinan electrodos tipo batería y EDLC. Se ha reportado una capacitancia de 150 F g^{-1} en electrolitos a base de acetonitrilo con láminas de grafeno activado, comparable a los AC. La alta capacitancia reportada para los electrodos de grafeno es prometedora, y los electrodos de película delgada (carga de grafeno de $1,5$ a $2,5 \text{ mg cm}^{-2}$) son de gran interés para diseñar dispositivos de tamaño pequeño y alta potencia [76].

1.3.7 Fullerenos

Los fullerenos (C_{60}) y sus derivados (Fig. 1.10) son una familia prometedora de materiales de carbono para aplicaciones en SCs debido a sus nanoestructuras únicas, que combinan propiedades de almacenamiento de carga redox reversible con altas áreas superficiales [77, 78]. Predicciones teóricas han indicado que el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) del C_{60} puede aceptar al menos seis electrones tras la reducción. Además de poseer una alta capacidad de carga

redox reversible, los fullerenos son químicamente estables y presentan uniformidad en tamaño y forma.

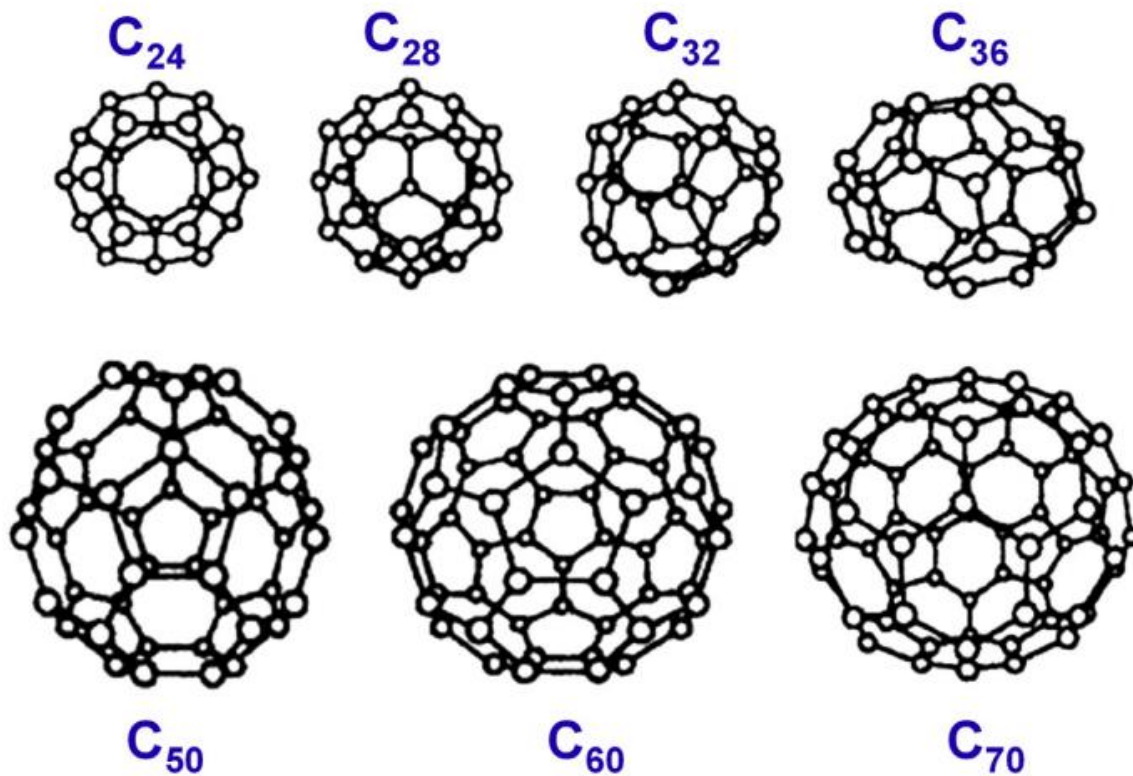


Figura 1.10. Los fullerenos y sus derivados [79].

Estos materiales también tienen una SSA elevada, reportándose valores de 1182 m² g⁻¹ para el C₈₂ y de 1364 m² g⁻¹ para el C₆₀ [77]. Las propiedades electroquímicas de los fullerenos puros y los metalofullerenos endoédricos dependen en gran medida de las interacciones entre el soluto y el disolvente [78, 80].

1.4 ESTRUCTURA Y ENLACES EN LOS MATERIALES DE CARBONO

La capacidad del átomo de carbono para formar enlaces covalentes con diferentes orientaciones y fuerzas de enlace da lugar a una gran diversidad de estructuras observadas en la naturaleza. Esto se explica mediante la química cuántica a través de los diferentes estados de hibridación disponibles para el carbono. Un átomo de carbono tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$. Cuando forma una molécula o un material sólido, los orbitales atómicos más externos, es decir, los orbitales de valencia $2s$ y $2p$, se combinan, formando orbitales híbridos, que son los bloques fundamentales de los materiales de carbono. Esta combinación de orbitales implica la promoción de un electrón del orbital $2s$ al orbital $2p$ desocupado. Sin embargo, el costo energético asociado a esta promoción (aproximadamente 4 eV) se compensa con la energía liberada durante la formación de enlaces químicos. El orbital $2s$ puede hibridarse con uno, dos o los tres orbitales $2p$, dando lugar a las tres geometrías diferentes observadas en los enlaces covalentes entre átomos de carbono [68]. Dependiendo del estado de hibridación, los enlaces carbono-carbono pueden abarcar una, dos o tres dimensiones.

- **La hibridación sp** ocurre cuando un solo orbital $2p$ hibrida con el orbital $2s$. Esto permite la formación de dos enlaces fuertes (enlaces covalentes) con átomos de carbono vecinos en una disposición lineal unidimensional con un ángulo de 180° entre ellos.
- **La hibridación sp^2** implica la combinación de dos orbitales $2p$ con el orbital $2s$. Los tres orbitales híbridos forman un ángulo de 120° entre sí en un plano

bidimensional, mientras que el electrón restante permanece en un orbital 2p (típicamente definido como el orbital 2p_z) orientado perpendicular al plano.

- **La hibridación sp³** se produce cuando los tres orbitales 2p se hibridan con el orbital 2s para formar cuatro orbitales híbridos. Estos orbitales híbridos se dirigen a lo largo de los lados de un tetraedro con un ángulo de ≈109° entre ellos.

La capacidad de los átomos de carbono para formar diferentes estados de hibridación, desde sp hasta sp³, es la razón de la sorprendente flexibilidad del carbono para generar diversos tipos de estructuras, como grafito, diamante, carbono amorfo, nanocebollas de carbono y nanotubos de carbono. Basándose en un estado de hibridación sp², una hoja de grafito con enlaces sp² debería mostrar una geometría plana. Sin embargo, diversas nanoestructuras basadas en grafito, como las cebollas de carbono y los nanotubos, presentan curvatura. Esta deformación se debe a la posibilidad de formar una mezcla entre los estados hibridados sp² y sp³, que tiene una energía de excitación ligeramente más alta que el estado hibridado sp² puro y una disposición no plana de orbitales híbridos. El costo energético asociado con esta curvatura se recupera al cerrar los enlaces libres, lo que finalmente da lugar a una estructura cerrada. Un simple doblez de una lámina de grafito puede ser suficiente para la formación de un nanotubo de carbono y puede dar origen a la formación de una estructura de caja completamente cerrada. Para crear una caja cerrada de carbono, es necesario realizar una curvatura adicional mediante la inserción de anillos no hexagonales de átomos de carbono, generalmente pentágonos y heptágonos, en la red de grafito [81].

La curvatura positiva (o doblamiento) se puede introducir dentro de una lámina de grafito a través de la incorporación de anillos pentagonales o heptagonales de átomos de carbono. La estructura formada por un solo pentágono rodeado por anillos hexagonales de átomos de carbono obtiene un ángulo sólido de $\frac{\pi}{6}$. Podemos omitir anillos más pequeños de átomos de carbono, como los triángulos, en esta discusión debido a la gran tensión de enlace resultante de su incorporación a una red grafitica unida a sp^2 [82].

1.5 OTROS MATERIALES COMO ELECTRODOS EN SCs

En la elección de materiales para electrodos en pseudocapacitores los polímeros eléctricamente conductores y óxidos de metales de transición son en su mayoría las mejores opciones para estos. Estos electrodos utilizan reacciones redox en las superficies de los materiales electroactivos. Las reacciones redox dependen del potencial del electrodo y varían durante los procesos de carga y descarga. Este mecanismo proporciona una densidad de energía y capacitancia superiores en comparación con los capacitores de doble capa eléctrica basados puramente en carbono. Sin embargo, esta ventaja se ve contrarrestada por una menor vida útil de los ciclos. Mientras que los EDLCs pueden alcanzar hasta 500,000 ciclos, los pseudocapacitores enfrentan problemas en este aspecto. Esto se debe a que los múltiples ciclos de reacciones químicas pueden dañar los materiales pseudocapacitores e inducir cambios morfológicos no deseados, lo que resulta en una disminución del rendimiento a lo largo del tiempo [83].

1.5.1 Óxidos de metales de transición

Los óxidos de metales de transición como RuO_2 , MnO_2 , PbO_2 , NiO y Fe_2O_3 se utilizan como materiales de electrodos que experimentan rápidas reacciones redox en la superficie y cerca de ella. Este tipo de electrodo tiene una capacitancia específica 100 veces mayor que los EDLCs. Aunque estos dispositivos electroquímicos ofrecen una alta densidad de energía, presentan una estabilidad cíclica deficiente y una baja densidad de potencia. Esto se debe a los cambios en la composición química durante los procesos de carga y descarga [84].

Entre los diversos óxidos metálicos utilizados como materiales de electrodos, el RuO_2 ha demostrado ser particularmente efectivo debido a sus beneficios: larga vida útil, reacciones redox extremadamente reversibles, una amplia ventana de potencial con alta capacitancia específica y conductividad de tipo metálico. En aplicaciones para SCs, los electrodos de RuO_2 han mostrado una capacitancia específica de 498 F g^{-1} a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} [85].

1.5.2 Polímeros conductores

Los principales polímeros conductores incluyen la polianilina (PANi), el politiofeno y sus derivados (como el PEDOT), y el polipirrol (PPy), entre otros [86]. Estos polímeros han mostrado una capacitancia específica teórica máxima de 1000 F g^{-1} [87]. Además, pueden formar compuestos híbridos cuando se combinan con nanomateriales como los nanotubos de carbono y el grafeno. Estos polímeros almacenan carga mediante un mecanismo faradaico, lo que significa que

experimentan rápidas reacciones redox para proporcionar un comportamiento pseudocapacitivo.

Debido a que la cadena polimérica participa en el mecanismo de almacenamiento de carga, estos polímeros muestran una alta capacitancia y una elevada densidad de energía específica. A pesar de las ventajas de los polímeros conductores, que incluyen una mayor conductividad eléctrica, bajos costos y una excelente densidad de carga, la degradación estructural durante los procesos de carga y descarga puede interrumpir significativamente el rendimiento en términos de capacidad de velocidad y estabilidad cíclica, reduciendo la eficacia de los SCs a menos de 1000 ciclos [88, 89].

1.6 OBJETIVOS DE LA TESIS

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

El objetivo central de esta tesis doctoral es obtener materiales nanométricos para electrodos a partir de materia prima barata, con buenas propiedades para obtener

altas capacitancias específicas. De manera que, para este trabajo de tesis se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollo de materiales de carbono tipo cebolla a la nanoescala con materia prima barata, como lo es el naftaleno y el aceite de soya, en tiempos de producción en la escala de minutos.
- Activación superficial de los materiales sintetizados con el fin de promover la porosidad y, por ende, aumentar el área superficial.
- Estudio de las propiedades fisicoquímicas, morfológicas, y de texturizado de los materiales obtenidos.
- Estudio de la respuesta electroquímica mediante voltamperometría cíclica, espectroscopía de impedancia electroquímica y, carga y descarga galvanostática de los electrodos fabricados a partir de los materiales sintetizados.

1.7 REFERENCIAS

- [1] W. Lu, J. B. Baek, and L. Dai, "Synthesis and characterization of carbon nanomaterials," in *Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Systems: Advances in Materials Synthesis and Device Applications*, 1st ed., Hoboken, New Jersey: Wiley-VCH, 2015, pp. 1–28. doi: 10.1002/9781118980989.
- [2] Hessen Nanotech, "Application of Nanotechnologies in the Energy Sector," *Www.Hessen-Nanotech.De*, 2008, [Online]. Available: www.hessen-nanotech.de
- [3] S. L. Gillett, "Nanotechnology: Clean Energy and Resources for the Future," *Energy Conversion*, no. October, 2002.
- [4] Z. Han, R. Fang, D. Chu, D. W. Wang, and K. Ostrikov, *Introduction to Supercapacitors*, vol. 5, no. 16. Springer International Publishing, 2023. doi: 10.1039/d3na90074f.
- [5] K. D. Sattler, *Carbon nanomaterials sourcebook: Graphene, fullerenes, nanotubes, and nanodiamonds*, vol. 1. 2016.
- [6] S. Iijima, "Direct Observation of the Tetrahedral Bonding in Graphitized Carbon Black By," *J Cryst Growth*, vol. 50, pp. 675–683, 1980.
- [7] H. J. Becker, "United states patent office low voltage electrolytic capacitor," pp. 1–3, 1957, [Online]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/a2/f8/a9/b7d5c04a415c8b/US2800616.pdf>
- [8] P. Miller, John R., Simon, "Electrochemical Capacitors for Energy Management," *Science* (1979), vol. 5889, no. 321, pp. 651–652, 2008.
- [9] A. Balducci et al., "High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte," *J Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 922–927, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.048.
- [10] L. Zhang and X. S. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes," *Chem Soc Rev*, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531, 2009, doi: 10.1039/b813846j.
- [11] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, "Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor," *J Am Chem Soc*, vol. 130, no. 9, pp. 2730–2731, 2008, doi: 10.1021/ja7106178.
- [12] G. Moussa, C. Matei Ghimbeu, P. L. Taberna, P. Simon, and C. Vix-Guterl, "Relationship between the carbon nano-onions (CNOs) surface chemistry/defects and their capacitance in aqueous and organic electrolytes," *Carbon N Y*, vol. 105, pp. 628–637, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.05.010.

- [13] B. E. Conway, "Transition from 'supercapacitor' to 'battery' behavior in electrochemical energy storage," Proceedings of the International Power Sources Symposium, pp. 319–327, 1991, doi: 10.1149/1.2085829.
- [14] D. V Ragone, "Review of battery systems for electrically powered vehicles," SAE Technical Papers, 1968, doi: 10.4271/680453.
- [15] X. Zhang et al., "Solid-state, flexible, high strength paper-based supercapacitors," J Mater Chem A Mater, vol. 1, no. 19, pp. 5835–5839, 2013, doi: 10.1039/c3ta10827a.
- [16] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," J Power Sources, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.
- [17] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors," Chem Soc Rev, vol. 41, no. 2, pp. 797–828, 2012, doi: 10.1039/c1cs15060j.
- [18] M. Zhi, C. Xiang, J. Li, M. Li, and N. Wu, "Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review," Nanoscale, vol. 5, no. 1, pp. 72–88, 2013, doi: 10.1039/c2nr32040a.
- [19] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, and R. Jose, "Electrolyte selection for supercapacitive devices: A critical review," Nanoscale Adv, vol. 1, no. 10, pp. 3807–3835, 2019, doi: 10.1039/c9na00374f.
- [20] L. Wei and G. Yushin, "Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors," Nano Energy, vol. 1, no. 4, pp. 552–565, 2012, doi: 10.1016/j.nanoen.2012.05.002.
- [21] A. Schneuwly and R. Gallay, Properties and applications of supercapacitors From the state-of-the-art to future trends. 2000.
- [22] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, and J. Thirumalai, "A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications," Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 101, no. July 2018, pp. 123–145, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.10.026.
- [23] P. Delahay, "The admittance of the ideal reversible adsorption of reactants. analysis of theoretical aspects electrode with adsorption of reactants. analysis of theoretical aspects," electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry," ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY AND INTERFACIAL ELECTROCHEMISTRY, vol. 18, no. 4, pp. 61–72, 1968.
- [24] F. B. Elzbieta Frackowiak, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," Carbon N Y, vol. 39, pp. 937–950, Nov. 2001, doi: 10.1016/j.matlet.2012.07.085.

- [25] P. Sharma and T. S. Bhatti, "A review on electrochemical double-layer capacitors," *Energy Convers Manag*, vol. 51, no. 12, pp. 2901–2912, 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2010.06.031.
- [26] M. C. R. Kötz, "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochim Acta*, vol. 45, pp. 2483–2498, 2000, doi: 10.1057/9780230503014.
- [27] D. Arvind and G. Hegde, "Activated carbon nanospheres derived from bio-waste materials for supercapacitor applications - a review," *RSC Adv*, vol. 5, no. 107, pp. 88339–88352, 2015, doi: 10.1039/c5ra19392c.
- [28] L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, F. Sun, and D. G. Dorrell, "A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, no. June, pp. 1868–1878, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.283.
- [29] S. M. Roldán Luna, "SCs basados en electrolitos redox activos," Thesis. p. 215, 2013.
- [30] A. G. Reyes, Alejandro Baeza, "Principios de electroquímica analítica," *Principios de Electroquímica Analítica*, pp. 1–77, 2011.
- [31] I. Aldama, V. Barranco, T. A. Centeno, J. Ibañez, and J. M. Rojo, "Composite Electrodes Made from Carbon Cloth as Supercapacitor Material and Manganese and Cobalt Oxide as Battery One," *J Electrochem Soc*, vol. 163, no. 5, pp. A758--A765, 2016, doi: 10.1149/2.1061605jes.
- [32] Y. Shao et al., "Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors," *Chem Rev*, vol. 118, no. 18, pp. 9233–9280, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00252.
- [33] A. Burke, "R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors," *Electrochim Acta*, vol. 53, no. 3 SPEC. ISS., pp. 1083–1091, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.01.011.
- [34] X. Chen, R. Paul, and L. Dai, "Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage," *Natl Sci Rev*, vol. 4, no. 3, pp. 453–489, 2017, doi: 10.1093/nsr/nwx009.
- [35] Z. U. Rehman et al., *Metal oxide-carbon composites for supercapacitor applications*. Elsevier Inc., 2022. doi: 10.1016/B978-0-12-822694-0.00003-X.
- [36] H. Peng, G. Ma, J. Mu, K. Sun, and Z. Lei, "Low-cost and high energy density asymmetric supercapacitors based on polyaniline nanotubes and MoO₃ nanobelts," *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 27, pp. 10384–10388, 2014, doi: 10.1039/c4ta01899k.
- [37] P. Yang et al., "Supporting Information for Low-Cost High-Performance Solid-State Asymmetric Supercapacitors Based on MnO₂ Nanowires and Fe₂O₃ Nanotubes," pp. 1–11, 2014.

- [38] R. A. Dougal, S. Liu, and R. E. White, "Power and life extension of battery-ultracapacitor hybrids," *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 25, no. 1, pp. 120–131, 2002, doi: 10.1109/6144.991184.
- [39] K. Kankanamge and N. Kularatna, "Improving the end-to-end efficiency of DC-DC converters based on a supercapacitor-assisted low-dropout regulator technique," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 61, no. 1, pp. 223–230, 2014, doi: 10.1109/TIE.2013.2245613.
- [40] S. Vazquez, S. M. Lukic, E. Galvan, L. G. Franquelo, and J. M. Carrasco, "Energy storage systems for transport and grid applications," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 57, no. 12, pp. 3881–3895, 2010, doi: 10.1109/TIE.2010.2076414.
- [41] C. Abbey and G. Joos, "Supercapacitor energy storage for wind energy applications," *IEEE Trans Ind Appl*, vol. 43, no. 3, pp. 769–776, 2007, doi: 10.1109/TIA.2007.895768.
- [42] A. Burk, "Ultracapacitors: why, how, and where is the technology," *J Power Sources*, vol. 91, no. 1, pp. 37–50, 2000.
- [43] M. Inagaki, H. Konno, and O. Tanaike, "Carbon materials for electrochemical capacitors," *J Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7880–7903, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.036.
- [44] S. Sundriyal, V. Shrivastav, H. D. Pham, S. Mishra, A. Deep, and D. P. Dubal, "Advances in bio-waste derived activated carbon for supercapacitors: Trends, challenges and prospective," *Resour Conserv Recycl*, vol. 169, no. October 2020, 2021, doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105548.
- [45] M. Jafari and G. G. Botte, "Sustainable Green Route for Activated Carbon Synthesis from Biomass Waste for High-Performance Supercapacitors," *ACS Omega*, 2023, doi: 10.1021/acsomega.3c09438.
- [46] Meet Gidwani, Anand Bhagwani, and Nikhil Rohra, "Supercapacitors: the near Future of Batteries," *International Journal of Engineering Inventions (IJEI)*, vol. 4, no. 5, pp. 22–27, 2014, [Online]. Available: <http://www.ijeijournal.com/pages/v4i5.html>
- [47] T. Brousse et al., "Materials for electrochemical capacitors," *Springer Handbooks*, pp. 495–561, 2017, doi: 10.1007/978-3-662-46657-5_16.
- [48] EIT InnoEnergy, "Unlocking New Possibilities through Innovative Energy Storage - The Role of Ultracapacitors in the Energy Transition," 2020.
- [49] Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, and S. Dai, "Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 42, pp. 4828–4850, 2011, doi: 10.1002/adma.201100984.

- [50] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, "Anomalous increase in carbon at pore sizes less than 1 nanometer," *Science* (1979), vol. 313, no. 5794, pp. 1760–1763, 2006, doi: 10.1126/science.1132195.
- [51] J. Lee, J. Kim, and T. Hyeon, "Recent progress in the synthesis of porous carbon materials," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 16, pp. 2073–2094, 2006, doi: 10.1002/adma.200501576.
- [52] X. Zheng, Y. Zhou, X. Liu, X. Fu, H. Peng, and S. Lv, "Enhanced adsorption capacity of MgO/N-doped active carbon derived from sugarcane bagasse," *Bioresour Technol*, vol. 297, no. November, p. 122413, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122413.
- [53] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, and F. Béguin, "Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes," *Carbon N Y*, vol. 44, no. 12, pp. 2498–2507, 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.05.022.
- [54] T. Adinaveen, J. J. Vijaya, and L. J. Kennedy, "Comparative Study of Electrical Conductivity on Activated Carbons Prepared from Various Cellulose Materials," *Arab J Sci Eng*, vol. 41, no. 1, pp. 55–65, 2016, doi: 10.1007/s13369-014-1516-6.
- [55] F. B. Elzbieta Frackowiak, "Structure and texture of carbon materials," in *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*, T. & F. Group, Ed., Boca Raton: CRC Press, 2010, pp. 37–76.
- [56] R. Mysyk, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, "Saturation of subnanometer pores in an electric double-layer capacitor," *Electrochem Commun*, vol. 11, no. 3, pp. 554–556, 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2008.12.035.
- [57] Patrice Simon, Pierre-Louis Taberna and F. Béguin, "Electrical Double-Layer Capacitors and Carbons for EDLCs," in *Supercapacitors*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 131–163. doi: 10.1002/9783527646661.ch6.
- [58] J. Cherusseri, R. Sharma, and K. K. Kar, "Helically coiled carbon nanotube electrodes for flexible supercapacitors," *Carbon N Y*, vol. 105, pp. 113–125, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.04.019.
- [59] J. Cherusseri and K. K. Kar, "Ultra-flexible fibrous supercapacitors with carbon nanotube/polypyrrole brush-like electrodes," *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, no. 25, pp. 9910–9922, 2016, doi: 10.1039/c6ta02690g.
- [60] E. Frackowiak and F. Béguin, "Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons," *Carbon N Y*, vol. 40, no. 10, pp. 1775–1787, 2002, doi: 10.1016/S0008-6223(02)00045-3.

- [61] C. Liang, Z. Li, and S. Dai, "Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 47, no. 20, pp. 3696–3717, 2008, doi: 10.1002/anie.200702046.
- [62] A. Stein, Z. Wang, and M. A. Fierke, "Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 3, pp. 265–293, 2009, doi: 10.1002/adma.200801492.
- [63] K. Izadi-Najafabadi, A., Yasuda, S., Kobashi, K., Yamada, T., Futaba, D.N., Hatori, H., Yumura, M., Iijima, S. and Hata, "Extracting the Full Potential of Single-Walled Carbon Nanotubes as Durable Supercapacitor Electrodes Operable at 4 V with High Power and Energy Density.," Vol.22., *Advanced Materials*, 2010, pp. 235–241. doi: 10.1002/adma.200904349.
- [64] Z. Chen, V. Augustyn, X. Jia, Q. Xiao, B. Dunn, and Y. Lu, "High-Performance Sodium-Ion Pseudocapacitors Based on Hierarchically Porous Nanowire Composites," *ACS Nano*, no. 5, pp. 4319–4327, 2012.
- [65] H. Pröbstle, M. Wiener, and J. Fricke, "Carbon Aerogels for Electrochemical Double Layer Capacitors," *Journal of Porous Materials*, vol. 10, no. 4, pp. 213–222, 2003, doi: 10.1023/B:JOPO.0000011381.74052.77.
- [66] B. et al. Aricò, A., Bruce, P., Scrosati, "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices," *Nat Mater*, vol. 4, pp. 366–377, 2005, doi: 10.1038/nmat1368.
- [67] M. Wiener, G. Reichenauer, S. Braxmeier, F. Hemberger, and H. P. Ebert, "Carbon aerogel-based high-temperature thermal insulation," *Int J Thermophys*, vol. 30, no. 4, pp. 1372–1385, 2009, doi: 10.1007/s10765-009-0595-1.
- [68] M. R. C. H. Yuriy Butenko, Lidija Siller, "Carbon Onions," in *Carbon nanomaterials*, 2nd ed., vol. 2, V. P. Yury Gogotsi, Ed., Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A: CRC Press, 2014, pp. 279–298. doi: 10.3762/bjoc.10.186.
- [69] C. Portet, G. Yushin, and Y. Gogotsi, "Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors," *Carbon N Y*, vol. 45, no. 13, pp. 2511–2518, 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.08.024.
- [70] D. Pech et al., "Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon," *Nat Nanotechnol*, vol. 5, no. 9, pp. 651–654, 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.162.
- [71] L. L. Zhang, R. Zhou, and X. S. Zhao, "Graphene-based materials as supercapacitor electrodes," *J Mater Chem*, vol. 20, no. 29, pp. 5983–5992, 2010, doi: 10.1039/c000417k.
- [72] J. Cherusseri and K. K. Kar, "Hierarchically mesoporous carbon nanopetal based electrodes for flexible supercapacitors with super-long cyclic stability," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 43, pp. 21586–21598, 2015, doi: 10.1039/c5ta05603a.

- [73] R. W. Fu, Z. H. Li, Y. R. Liang, F. Li, F. Xu, and D. C. Wu, "Hierarchical porous carbons: design, preparation, and performance in energy storage," *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, vol. 26, no. 3, pp. 171–179, 2011, doi: 10.1016/S1872-5805(11)60074-7.
- [74] J. R. Miller, R. A. Outlaw, and B. C. Holloway, "Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance," *Science* (1979), vol. 329, no. 5999, pp. 1637–1639, 2010, doi: 10.1126/science.1194372.
- [75] J. H. Al Dalaeen, Y. Khan, and A. Ahmad, "Synthesis and Application of Nanocomposite Reinforced with Decorated Multi Walled Carbon Nanotube with Luminescence Quantum Dots," *Adv Nanopart*, vol. 10, no. 02, pp. 75–93, 2021, doi: 10.4236/anp.2021.102006.
- [76] Y. Zhu et al., "Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene," *Science* (1979), vol. 332, no. 6037, pp. 1537–1541, Jun. 2011, doi: 10.1126/science.1200770.
- [77] N. E. Tran, S. G. Lambrakos, and J. J. Lagowski, "Analysis of capacitance characteristics of C 60, C 70, and La@C 82," *J Mater Eng Perform*, vol. 18, no. 1, pp. 95–101, 2009, doi: 10.1007/s11665-008-9267-8.
- [78] F. Zhou, C. Jehoulet, and A. J. Bard, "Reduction and Electrochemistry of C60 in Liquid Ammonia," *J Am Chem Soc*, vol. 114, no. 27, pp. 11004–11006, 1992, doi: 10.1021/ja00053a072.
- [79] S. Jain and N. G. Shimpi, *Carbon-based smart nanomaterials*. INC, 2022. doi: 10.1016/B978-0-12-821345-2.00007-3.
- [80] L. and E. Echegoyen and E. L., "Electrochemistry of fullerenes and their derivatives," *American Journal of Electrochemistry*, vol. 31, no. 9, pp. 1147–1165, 1998, doi: 10.1023/B:RUEL.0000003442.51938.5f.
- [81] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Structure of a Single-Wall Carbon Nanotube," *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, pp. 35–58, 1998, doi: 10.1142/9781860943799_0003.
- [82] F. B. E. Frackowiak, "Structure and texture of carbon materials," in *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*. T. & F. Group, Ed. Boca Raton, 2010.
- [83] C. qi YI, J. peng ZOU, H. zhi YANG, and X. LENG, "Recent advances in pseudocapacitor electrode materials: Transition metal oxides and nitrides," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 28, no. 10, pp. 1980–2001, 2018, doi: 10.1016/S1003-6326(18)64843-5.
- [84] K. K. Tyagi, A., Banerjee, S., Cherusseri, J., Kar, "Characteristics of Transition Metal Oxides. In: Kar, K. (eds) *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials*, Vol 300., vol. 300. I. Springer Series in Materials Science, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-43009-2_3.

- [85] T. P. Gujar, W. Y. Kim, I. Puspitasari, K. D. Jung, and O. S. Joo, "Electrochemically deposited nanograin ruthenium oxide as a pseudocapacitive electrode," *Int J Electrochem Sci*, vol. 2, no. 9, pp. 666–673, 2007, doi: 10.1016/s1452-3981(23)17102-1.
- [86] K. K. Kar, J. K. P. Sravendra, and R. Editors, *Nanotechnology Advancements on Carbon Nanotube/Polypyrrole Composite Electrodes for Supercapacitors*. In: Kar, K., Pandey, J., Rana, S. (eds) *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application*, vol. B. Springer, Berlin, Heidelberg, 2015. doi: 10.1007/978-3-642-45229-1_22.
- [87] S. N. J. Syed Zainol Abidin, S. Mamat, S. Abdul Rasyid, Z. Zainal, and Y. Sulaiman, "Fabrication of poly(vinyl alcohol)-graphene quantum dots coated with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for supercapacitor," *J Polym Sci A Polym Chem*, vol. 56, no. 1, pp. 50–58, 2018, doi: 10.1002/pola.28859.
- [88] P. Asen, S. Shahrokhian, and A. I. zad, "Ternary nanostructures of Cr₂O₃/graphene oxide/conducting polymers for supercapacitor application," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 823, no. April, pp. 505–516, 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.06.048.
- [89] D. D. Potphode, S. P. Mishra, P. Sivaraman, and M. Patri, "Asymmetric supercapacitor devices based on dendritic conducting polymer and activated carbon," *Electrochim Acta*, vol. 230, pp. 29–38, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.01.168.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los materiales utilizados, metodologías experimentales y técnicas de caracterización utilizadas en esta tesis. Los productos químicos empleados en todos los experimentos se presentan en la Sección 2.1. Los métodos de síntesis de materiales se detallan en la Sección 2.2, seguidos de las técnicas de caracterización fisicoquímicas que se exponen en la Sección 2.3.

Finalmente, las técnicas de caracterización electroquímicas se explican en la sección 2.4.

2.1 MATERIALES

Naftaleno ($\geq 98\%$), negro de humo ($\geq 99.95\%$), aglutinante de fluoruro de poli vinilideno (PVDF) (tamaño de partícula de $1 \mu\text{m}$), N N-dimetilformamida (DMF), HNO_3 (65%), H_2SO_4 (95%), KOH ($\geq 85\%$) y KBr ($\geq 99\%$) fue comprado a Sigma-Aldrich. El aceite de soya (Nutrioli, Ragasa Company, Monterrey, NL, Mexico) fue usado como fuente de carbón con ayuda de una lámpara de aceite cacera con cordón de algodón.

El Carbón vítreo y el electrodo de referencia (Hg/HgSO_4) fueron adquiridos de Latech Scientific Supply Pte. Ltd. El etanol (99%) e isopropanol (99%) fueron comprados a Merck. El agua desionizada ($17.8 \text{ M}\Omega$) fue utilizada tanto para los diferentes lavados como para la preparación de electrolitos acuosos. Las membranas de filtrado de teflón ($30 \mu\text{m}$) fueron compradas a Pall Cooption.

2.2 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

Los respectivos métodos de síntesis de materiales y fabricación de dispositivos se describen en los capítulos correspondientes.

2.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, TEXTURAL Y ESPECTROSCÓPICA

La morfología de las nanoestructuras de carbono se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando el dual-beam FEI-Helios 600 Nanolab operado a 30 kV. Para la caracterización por SEM, el polvo de carbono de cada muestra se colocó sobre cinta de carbono.

Las muestras para microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución (TEM y HRTEM, respectivamente) se prepararon suspendiendo el polvo en isopropanol utilizando un baño de ultrasonido durante 20 minutos. Se depositó una gota de la solución en una rejilla de cobre con una película delgada de carbón, mejor conocida como foamvar, y se permitió que el isopropanol se evaporara. Las rejillas se examinaron utilizando 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 de 532 nm (2.33 eV) se enfocó utilizando el objetivo de aumento de 50X en un punto de $\sim 1 \mu\text{m}$ con una intensidad de entre el 1% y 5% en una misma zona.

Las medidas de FTIR en modo de transmitancia se registraron en un espectrofotómetro FT-IR Shimadzu IRTracer-100 de 4000 a 450 cm^{-1} acumulando 128 escaneos, trabajando con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Las mediciones

en FTIR se llevaron a cabo con pastillas de KBr impregnadas con el material de carbón.

El análisis de difracción de rayos X se realizó utilizando un difractómetro SmartLab RIGAKU, que tiene un tubo de cobre como generador de rayos X y un detector DTex250. Las mediciones de XRD se obtuvieron a temperatura ambiente con un paso de 0.01° en un rango entre 5° y 60° .

La textura porosa de las CS se analizó en el equipo Q Nova Micromeritics ASAP 2020 mediante adsorción de N_2 a 77K. Antes del análisis, las muestras se desgasificaron durante 6 horas a $250^\circ C$. El área de superficie específica de cada muestra se calculó a partir de la isoterma de N_2 aplicando la ecuación BET (S_{BET}). El volumen de microporos y la distribución del tamaño de poro se obtuvieron utilizando el modelo de teoría funcional de densidad de sólido congelado (QSDFT) para la isoterma de N_2 .

Las mediciones de espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS) de las muestras de carbono se realizaron utilizando un haz de rayos X monocromático Al-K α con el espectrómetro JEOL JPS-9030.

2.4 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Las caracterizaciones electroquímicas se llevaron a cabo en una configuración de tres electrodos. Las pruebas electroquímicas se realizaron en una estación de trabajo electroquímica Biologic VMP utilizando una solución electrolítica de 1 M H_2SO_4 . Se utilizó un electrodo de Hg/Hg_2SO_4 como electrodo de referencia y una

malla de platino como contraelectrodo. Para el electrodo de trabajo, se mezclaron homogéneamente el material activo (5 mg) y PVDF en una proporción de masa de 8:2 en DMF. Luego, las muestras se depositaron en un electrodo de carbono vítreo en un área de 10 mm × 10 mm y se secaron a 80 °C durante la noche.

Los electrodos de CS se probaron mediante voltamperometría cíclica (CV) a diferentes velocidades de barrido, desde 5 hasta 100 mV s⁻¹ en una ventana de voltaje de 1 V. La capacitancia específica de los electrodos se midió a partir de CV según la ecuación 2.1.

$$C_{spc} = \frac{\int IdV}{2m\Delta V\vartheta} \quad 2.1$$

Donde C_{spc} es la capacitancia específica obtenida de la voltamperometría cíclica ϑ es la velocidad de barrido, ΔV es la ventana de potencial, m es la masa del material activo e I es la corriente eléctrica.

El comportamiento de la espectroscopía de impedancia electroquímica de potencial variable (PEIS) de los electrodos fabricados se caracterizó en el rango de frecuencia de 10 mHz a 100 kHz con una amplitud de potencial AC de 5 mV.

Las mediciones de carga-descarga galvanostática (GCD) se realizaron en la misma configuración de tres electrodos con una corriente eléctrica de 0.5, 1, 2 y, 4 A g⁻¹. La ventana de voltaje utilizada fue la misma que la determinada previamente por CV. La capacitancia específica obtenida utilizando las curvas de GCD se determinó mediante la siguiente ecuación 2.2:

$$C_{spc} = \frac{I d_t}{m \Delta V_{adj}} \quad 2.2$$

Donde d_t es el tiempo de descarga en segundos y ΔV_{adj} es la ventana de potencial ajustada para excluir la caída de IR, inevitable en este tipo de pruebas, relacionada con la resistencia interna R en un capacitor electroquímico real.

CAPÍTULO 3

SÍNTESIS DE ESFERAS HUECAS DE CARBONO MEDIANTE ACTIVACIÓN QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONO PARA SU USO EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

En este capítulo se describe el proceso de síntesis y caracterización de esferas huecas de carbono (HCS) obtenidas a partir de la activación ácida del hollín de carbón. Para ello, se utilizó la combustión de naftaleno como método de síntesis de esferas sólidas de carbono (CSs), seguido de un tratamiento ácido con una mezcla

de HNO_3 y H_2SO_4 (1:3 v/v). Posteriormente, las HCS fueron sometidas a un tratamiento térmico con el fin de mejorar sus propiedades físicas y químicas.

Se investigó el efecto de dos concentraciones de CSs en la mezcla ácida sobre las propiedades fisicoquímicas de las HCS activadas. Además, se realizó una caracterización detallada de las HCS mediante diversas técnicas, incluyendo microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía FT-IR.

Los resultados obtenidos revelaron la formación de HCS debido al tratamiento ácido, así como la presencia de grupos funcionales en su superficie. El tratamiento térmico permitió eliminar algunos de estos grupos, aumentando la grafitización de las HCS y mejorando su conductividad eléctrica.

Por último, se evaluaron las propiedades texturales de las HCS, incluyendo su superficie específica y densidad de microporos, así como su capacidad de almacenamiento de carga mediante voltamperometría cíclica.

3.1 INTRODUCCIÓN

A pesar del avance científico en los últimos años, las nanoestructuras de carbono siguen siendo objeto de gran interés debido a sus diversas propiedades físicas y químicas, así como a la posibilidad de modificar su estructura. Esto las convierte en candidatas ideales para una amplia gama de aplicaciones, como la imagen celular [1], supercapacitores y baterías electroquímicas [2-5], catálisis [6, 7], sensores [8], desalinización capacitiva [9, 10], entre otras.

Muchas de estas nanoestructuras de carbono están compuestas por láminas de grafeno apiladas, ya sea de forma plana, cilíndrica o esférica, lo que les confiere diferentes reactividades químicas y propiedades fisicoquímicas [11, 12]. Sin embargo, la baja dispersión de estas nanoestructuras de carbono en solventes polares, causada por las fuerzas de van der Waals [13], representa un desafío importante para su aplicación práctica. Por lo tanto, es necesario funcionalizar la superficie de estas nanoestructuras de carbono para evitar la formación de agregados.

Entre todas estas estructuras de carbono, las esferas de carbono (CSs) han recibido una atención especial en los últimos años debido a su potencial aplicación en áreas como la adsorción [14], la captura de dióxido de carbono [15, 16] y los capacitores electroquímicos [17-19]. Además, se han informado diferentes compuestos que contienen esferas de carbono y esferas de carbono funcionalizadas con posibles aplicaciones en diversas áreas [20].

Se han explorado diversos métodos de síntesis de esferas de carbono, como el uso de autoclaves [21, 22], la pirólisis [23, 24], la deposición química de vapor (CVD) [25, 26] y la pirólisis instantánea de vapor de hidrocarburos poliaromáticos [27]. Cuando estas CSs están bien grafitizadas, lo que implica buenas conductividades eléctricas, se les llama nanocebollas de carbono, y el método tradicional para sintetizarlas implica la grafitización de polvo de nanodiamantes ultra dispersos a altas temperaturas (1300-1700 °C), generalmente en condiciones de vacío [28, 29]. El naftaleno es uno de los hidrocarburos poliaromáticos que se ha utilizado con éxito para sintetizar esferas de carbono tipo cebolla mediante su combustión [27].

También se ha informado sobre la síntesis de esferas de carbono tipo cebolla utilizando una mezcla de naftaleno y polvo de grafito mediante calentamiento por microondas [30].

Las CSs pueden exhibir características interesantes, como cavidades huecas que les confieren una masa reducida y una alta área superficial específica, especialmente cuando se sintetizan con diámetros menores (<10 nm). Además, la presencia de mesoporos en las cáscaras facilita la difusión de iones al reducir las distancias de difusión. Estas propiedades notables de las esferas de carbono huecas (HCS) las convierten en candidatas prometedoras para su uso como electrodos en capacitores eléctricos de doble capa (EDLC), también conocidos como supercapacitores [31, 32]. Los EDLC son dispositivos de almacenamiento de energía que han atraído mucha atención en diversos campos de aplicación, como dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos [33], debido a su alta densidad de potencia y la posibilidad de carga rápida.

En este capítulo se explora una ruta de síntesis rentable de HCS a través de la activación química de CSs, lo que representa un procedimiento sencillo, repetible y con buen rendimiento. Las CSs se sintetizan mediante la pirólisis instantánea de naftaleno. Mediante el uso de mezclas ácidas, las CSs sintetizadas se activan, lo que además permite obtener HCS al eliminar las capas internas de las CS. Estas HCS mostraron una gran área superficial específica, así como micro y mesoporos. En general, la activación de nanoestructuras de carbono utilizando mezclas ácidas se realiza con concentraciones $\leq 5 \text{ mg mL}^{-1}$ [36-38]. En este trabajo, se utilizaron dos concentraciones de CSs (5 y 10 mg mL^{-1}) para su tratamiento ácido con el fin

de estudiar el efecto de las concentraciones de CSs en las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras funcionalizadas. Uno de los objetivos principales en la síntesis de nanoestructuras de carbono para su uso en EDLC es obtenerlas en grandes cantidades sin sacrificar significativamente sus capacitancias específicas. Además, el uso de la misma cantidad de ácidos para activar una mayor cantidad de material resulta en menos daño ambiental y procesos más económicos debido a la obtención de mayores cantidades de material activado.

Después de la activación química de las CSs, el carácter sp^2 de las capas de grafeno de las HCS se recuperó parcialmente mediante un recocido térmico en una atmósfera inerte. Se identificó la presencia de grupos oxigenados, que permanecen después del recocido térmico, y que dan lugar a una mejora en la capacitancia a través de reacciones redox con el electrolito acuoso [34]. Además, estos grupos oxigenados en las HCS recocidas permitieron la fabricación de películas de buena calidad. Finalmente, se observó una capacitancia electroquímica de $\sim 60 \text{ F g}^{-1}$ para una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} para ambas HCS recocidas. Esta capacitancia electroquímica se encuentra dentro del rango reportado para otras nanoestructuras de carbono tipo cebolla obtenidas mediante otros procesos de síntesis más complejos [28, 29, 31]. El excelente rendimiento de las HCS recocidas térmicamente como material de electrodo para supercondensadores destaca su potencial uso en áreas relacionadas con el almacenamiento de energía.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Síntesis de Esferas de Carbono

En un procedimiento experimental típico, se calentaron 1.5 gramos de escamas de naftaleno hasta su punto de fusión (80-90 °C) [27]. Una vez que las escamas de naftaleno comenzaron a evaporarse, se llevó a cabo una ignición continua del gas de naftaleno durante 5 minutos en condiciones ambientales con llama abierta. El hollín resultante (~280 mg) se recogió y se colocó en un tubo de cuarzo para realizar un tratamiento térmico a 200 °C durante 1 hora para eliminar los restos de naftaleno. El tratamiento térmico se realizó en una atmósfera inerte de argón. El material recuperado se denominó CS.

3.2.2 Funcionalización de CS con una mezcla de HNO₃/H₂SO₄

La funcionalización de CS se llevó a cabo utilizando una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico. El procedimiento se realizó de acuerdo con el siguiente método: se mezclaron 4.0 M de HNO₃ y 10.0 M de H₂SO₄ en una proporción de 1:3 v/v para obtener un volumen final de 20 mL. Se añadieron dos cantidades diferentes de polvo de CSs, 100 y 200 mg a una solución ácida (resultando en 5 y 10 mg mL⁻¹ de CSs en ácido, respectivamente), que se dejó bajo agitación magnética vigorosa durante 18 horas a 60 °C. Las CS funcionalizadas (f-CS) se filtraron y se lavaron con agua destilada hasta que el agua de enjuague alcanzó un pH neutro. Las muestras de f-CS se secaron a 80 °C durante la noche. Aquí, las muestras se denominaron f-CS5 y f-CS10 para las concentraciones mencionadas de 5 y 10 mg mL⁻¹, respectivamente.

3.2.3 Recocido Térmico

Las muestras se sometieron a un tratamiento de recocido térmico para aumentar su grado de grafitización y, por lo tanto, su conductividad eléctrica. Todas las muestras se montaron en un tubo de cuarzo que se calentó en un horno tubular a 800 °C con una rampa de 2.5 °C por minuto en una atmósfera inerte de argón. Una vez que el horno alcanzó la temperatura deseada, la temperatura se mantuvo constante durante 10 horas. Al final de este tratamiento térmico, el horno se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se recuperaron polvos negros y se etiquetaron como CST, f-CS5T y f-CS10T a partir de CS, f-CS5 y f-CS10, respectivamente. La muestra de CS sin activación química tuvo una pérdida de masa de aproximadamente el 40% después del recocido térmico (muestra CST), mientras que las muestras que recibieron el tratamiento ácido y el recocido térmico (f-CS5T y f-CS10T) tuvieron una pérdida de masa de alrededor del 65% con respecto a su masa inicial, previa a ambos tratamientos.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los patrones de XRD de las muestras de CS, f-CS y f-CST obtenidas se muestran en la Fig. 3.1, lo que permitió analizar el grado de cristalización de las muestras de carbono. En todos los XRD se observaron dos picos: el primero en $2\theta \approx 24.5^\circ$ y el segundo en $2\theta \approx 43.6^\circ$, los cuales se pueden asignar a los planos (002) y (100) correspondientes al carbono gráfico (ICDD base de datos PDF4+ 2023, 00-001-0640). Las muestras de CS fueron las menos grafitizadas, ya que los picos de difracción en $2\theta \approx 24.5^\circ$ eran menos intensos y no estaban bien definidos. En contraste, las muestras f-CS5 y f-CS10 presentaron un alto grado de grafitización.

Esto sugiere que las estructuras de CS sintetizadas contenían nanocristales de grafito con buena calidad cristalina y que uno de los efectos del tratamiento ácido, además de la funcionalización superficial de las nanoestructuras de carbono, fue eliminar una mayor proporción de carbono amorfo de las muestras de CS.

Además, todos los difractogramas de las muestras de CS mostraron un ensanchamiento de los picos de XRD, lo que sugiere una baja cristalinidad, una gran dispersión en los tamaños de las CS y un alto grado de desorden estructural [39, 40], como diferentes distancias interplanares (d_{002}) entre las láminas de grafeno y vacantes atómicas, que dan como resultado el ensanchamiento de los picos. Después del tratamiento térmico de todas estas muestras, se observó un pequeño aumento en la grafitización.

Tabla 3.1. Parámetros estructurales obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X, donde se presenta la distancia interplanar (d), el grosor del cristalito (L_c) y el número de capas de grafeno (L_c/d).

Plano (002)					
Muestra	Máximo (°)	FWHM (°)	d (nm)	Lc (nm)	Lc/d
CS	25.61	5.40	0.35	1.58	4.50
f-CS5	24.98	5.94	0.36	1.43	3.97
f-CS10	24.94	5.93	0.36	1.43	3.97
CST	24.81	5.53	0.36	1.54	4.28
f-CS5T	24.85	5.77	0.36	1.47	4.08
f-CS10T	24.79	5.78	0.36	1.47	4.08

La Tabla 3.1 muestra algunos parámetros estructurales de estas esferas de carbono. El promedio de d_{002} de todas las muestras sintetizadas fue de

aproximadamente 0.36 nm, lo que es ligeramente mayor que el del grafito. Un gran espaciamiento interlaminar es favorable para la inserción y extracción de iones, manteniendo la estabilidad estructural de un electrodo fabricado con estos materiales durante los ciclos de carga/descarga.

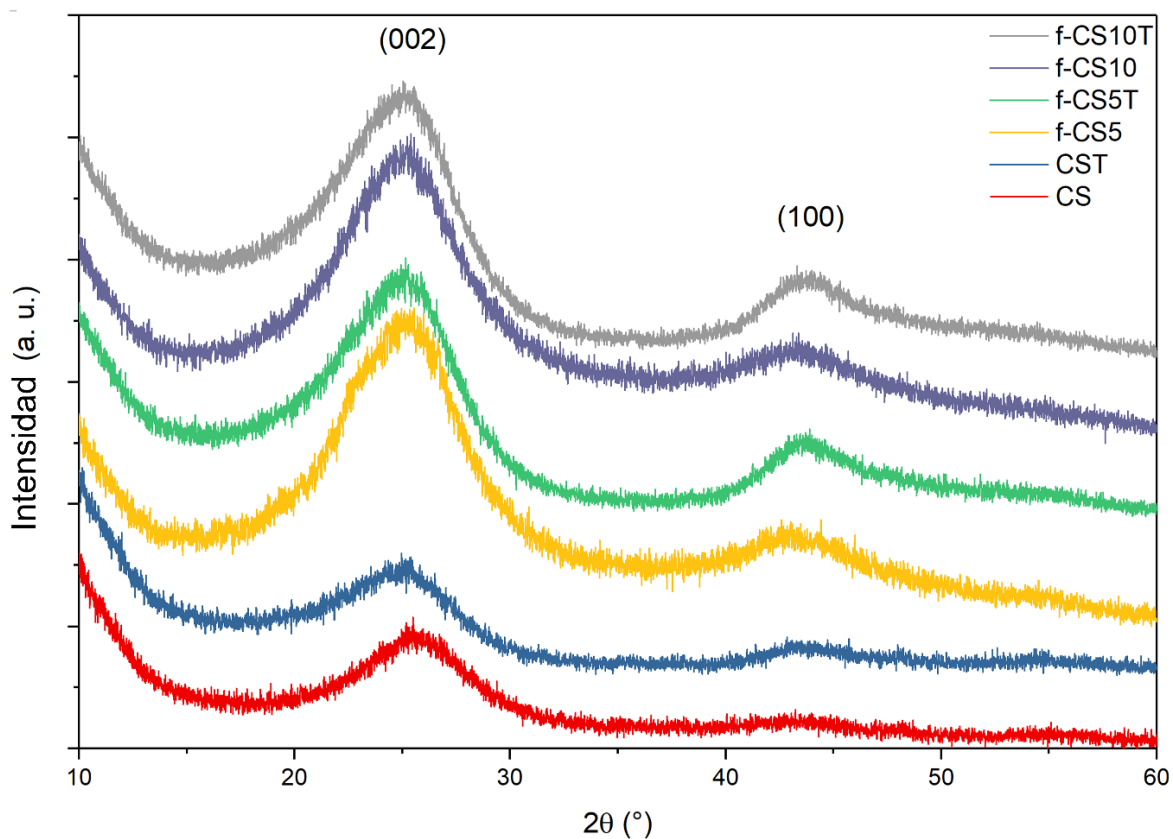


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de CSs.

En las imágenes de SEM de las CS sintetizadas (Fig. 2a), f-CS (Figs. 2b-c) y f-CS tratadas térmicamente (Figs. 2d-f), se observa que las CS no presentaban una forma esférica bien definida y formaban aglomerados. Estos aglomerados se debían

a un proceso de acreción durante la síntesis de las CS dentro de la llama de combustión del naftaleno, lo que causaba diferentes densidades de calor local y resultaba en la coalescencia de las CS. Las CS estaban compuestas por capas de carbono que contenían grafito nanocristalino y carbono amorfo. El ordenamiento de las capas de carbono en las CS, desde el centro hacia su superficie exterior, seguía la curvatura de las capas internas. Debido a esta curvatura, las capas de carbono más internas estaban más tensionadas y eran más químicamente activas. Así, el ordenamiento de las láminas de grafeno influye directamente en las propiedades físicas y químicas de las diferentes muestras de CS.

En las CS tratadas con ácido (f-CS5 y f-CS10), se observó un mayor número de partículas individuales con formas esféricas, lo que indica un proceso de oxidación y exfoliación debido al tratamiento ácido. De hecho, se pudo determinar que después de este tratamiento, los diámetros promedio de las CS disminuyeron debido al proceso de exfoliación de sus capas exteriores amorfas (Fig. A3.1). Las f-CS tratadas térmicamente a 800 °C mostraron una mayor homogeneidad en el tamaño de las partículas de CS (Fig. A3.1). Además, en las imágenes de SEM (Fig. 3.2), se observa que las nanopartículas (f-CS5T y f-CS10T) presentaban una menor coalescencia que sus contrapartes sin recocido térmico. Esto se debe a que las capas de carbono amorfo fueron eliminadas de la superficie de las CS durante el recocido térmico a temperaturas superiores a 600 °C, aumentando así la grafitización de las nanopartículas de carbono. En consecuencia, el diámetro promedio de las nanopartículas disminuyó, dejando una mayor cantidad de partículas libres, es decir, disminuyó la coalescencia entre partículas.

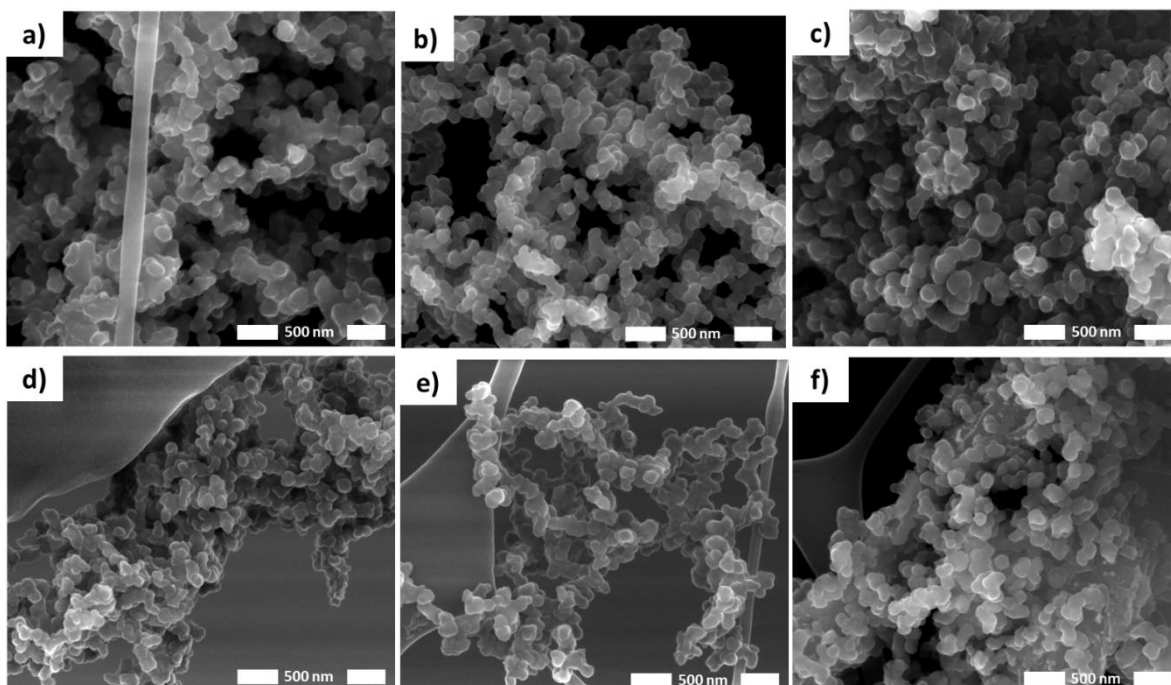


Figura 3.2. Imágenes por MEB de las muestras de carbón sintetizadas con diferentes parámetros; (a) CS, (b) f-CS5, (c) f-CS10, (d) CST, (e) f-CS5T y (f) f-CS10T.

Adicionalmente, las muestras tratadas térmicamente (f-CS5T y f-CS10T) mostraron un diámetro promedio menor que las tratadas químicamente (f-CS5 y f-CS10) (Fig. A3.1). Esto se debe a que las muestras f-CS ya habían disminuido su diámetro debido al tratamiento químico, y con el recocido térmico adicional se eliminaron los grupos oxigenados anclados en la superficie de las f-CST. La distribución completa de los diámetros de las esferas de carbono se muestra en la Fig. A3.1. Es posible observar que las esferas de carbono obtenidas después de los tratamientos químicos y térmicos presentaron un diámetro promedio inferior a 43 nm. En otras palabras, los tratamientos recibidos por las CS redujeron sus diámetros. Con esto, se puede inferir que tanto la funcionalización química como el tratamiento térmico

eliminaron el carbono amorfo presente en las CS, debido a los procesos de grafitización y descomposición que tuvieron lugar a altas temperaturas [40]. Durante el proceso de recocido, los grupos funcionales en las CS se descomponen en gases como CO, H₂O, CO₂ [40-42].

Una muestra típica (f-CS5), que fue tratada con química y posteriormente sometida a recocido térmico, fue analizada mediante TEM y HRTEM (Fig. 3.3, Fig. A3.2 y Fig. A3.3), revelando que todas las nanopartículas eran efectivamente nanocebollas de carbono (CNO). Sin embargo, las CNO sintetizadas con estas metodologías no son sólidas, sino huecas. Esto se debe al apilamiento concéntrico de las capas de carbono, lo que implica la formación de anillos de átomos de carbono heptagonales y pentagonales en las láminas de grafeno [11, 13], y las capas de carbono más internas están más tensionadas, por lo tanto, son más químicamente activas. Así, cuando estas muestras se trataron con la mezcla ácida, fue mucho más fácil eliminar las capas de carbono más internas de las nanopartículas. En contraste, las imágenes de TEM y HRTEM de las CS y CST no mostraron este tipo de nanoestructuras huecas (Fig. A3.4), corroborando que el tratamiento ácido eliminó tanto las capas internas como algunas capas externas de carbono. Además, estos resultados explican por qué las f-CS, a pesar de recibir un tratamiento químico que introduce grupos oxigenados en la superficie, presentaron mejor cristalinidad en comparación con la muestra de CS sin ningún tipo de tratamiento químico o térmico. A partir de las imágenes de HRTEM, se observó que las láminas de grafeno presentaban una distancia interplanar promedio de $d_{002} \approx 0.36$ nm, que es ligeramente mayor que la del grafito $d_{002} \approx 0.335$ nm.

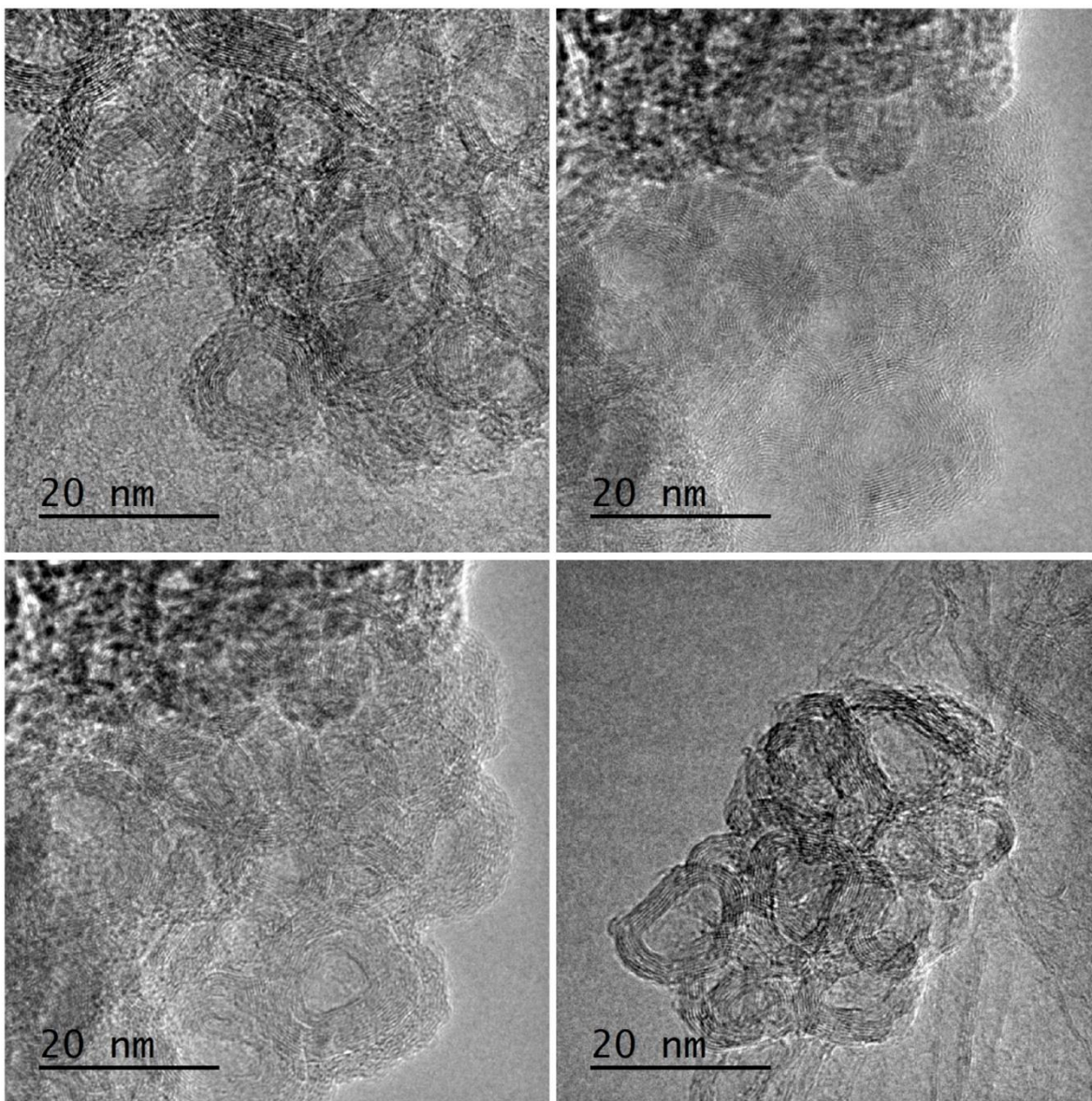


Figura 3.3. Imágenes por HRTEM de la muestra f-CS5.

Para verificar la presencia de grupos funcionales en la superficie de las estructuras de carbono, se realizaron mediciones de FTIR. Los espectros FTIR de las CS sintetizadas, las f-CS5 y f-CS10 tratadas químicamente, y las CST, f-CS5T y f-CS10T tratadas térmicamente se muestran en la Fig. 3.4. El espectro de las CS sintetizadas presentó las siguientes bandas IR: una banda IR ancha a $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$

correspondiente a vibraciones de estiramiento de los grupos O-H, una banda de baja intensidad a 2800 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de estiramiento de los grupos alifáticos C-H, una banda de baja intensidad a 1714 cm^{-1} asignada a las vibraciones de estiramiento de los grupos C=O [43, 44], una banda de baja intensidad a $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ asignada a las vibraciones C=C, un hombro a 1230 cm^{-1} asignado a vibraciones de estiramiento C-O-C y una banda bien definida asignada a vibraciones de estiramiento C-O a 1050 cm^{-1} [43, 44].

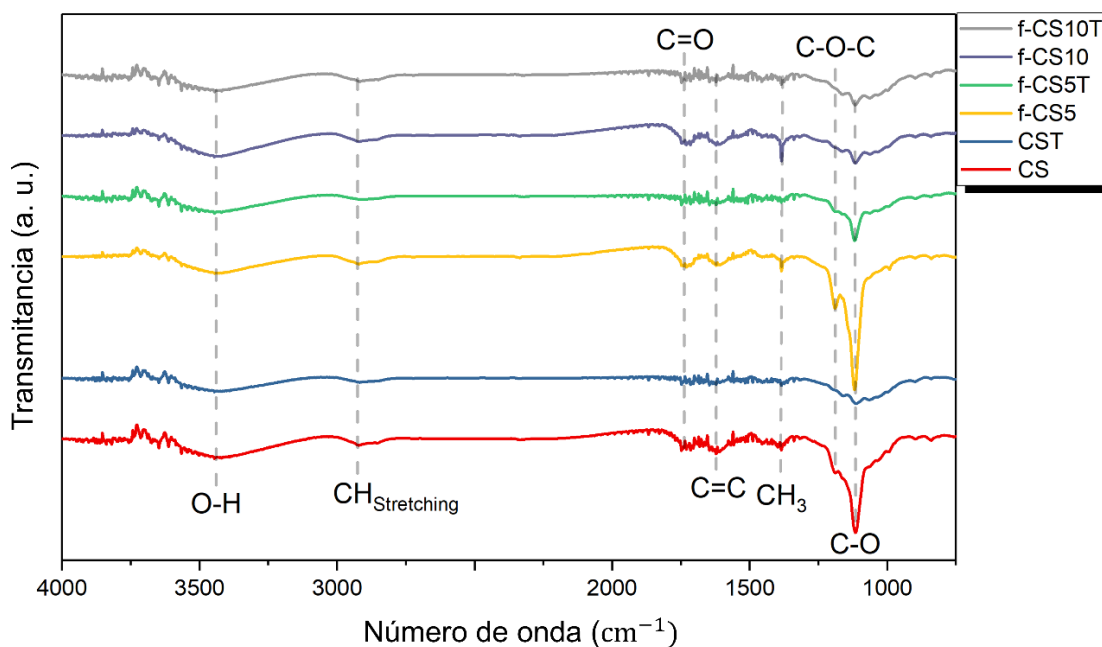


Figura 3.4. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier de las muestras.

Está bien establecido que la banda IR C=C no se observa en estructuras donde las láminas de grafeno no tienen defectos, es decir, no tienen vacantes ni grupos funcionales anclados en la superficie del grafeno. La presencia de estos defectos en las láminas de grafeno de las CS hizo que esta banda IR fuera activa. Se

confirmó que las CS fueron funcionalizadas con grupos oxigenados desde su proceso de síntesis.

Después del proceso de recocido térmico de las CS, las intensidades de sus bandas IR disminuyeron, y algunas de ellas casi desaparecieron, como las bandas IR C=C y C=O. Esto implica la eliminación de grupos oxigenados de la superficie y la restauración de la conjugación de los enlaces sp^2 en las láminas de grafeno. Por otro lado, las intensidades de las bandas C-O-C y C-O disminuyeron, pero no se eliminaron completamente durante el proceso de recocido térmico. Cuando las CS fueron tratadas químicamente con la mezcla ácida, apareció una nueva banda IR a 1430 cm^{-1} (CH_3) [45] y las bandas a 1710 cm^{-1} (C=O), a 1580 cm^{-1} (C=C) y 1230 cm^{-1} (C-O-C) se definieron mejor. Estas bandas IR han sido reportadas por otros grupos para nanoestructuras de carbono similares [45, 46]. La presencia de estas bandas IR puede asociarse con una funcionalización superficial adecuada con grupos que contienen oxígeno en la superficie de las CS. Por otro lado, los espectros FTIR de las f-CS tratadas térmicamente (f-CS5T y f-CS10T) casi no presentaron estas bandas IR. Los grupos funcionales C=C, C=O y CH_3 no se observaron en las muestras recocidas térmicamente mientras que las intensidades de las bandas IR C-O-C y C-O disminuyeron. Esto implica que el recocido térmico conduce a la eliminación de algunos grupos oxigenados en la superficie de las CS, lo cual se indica por la ausencia de algunas de estas bandas IR en los espectros FTIR.

La caracterización mediante espectroscopía Raman se realizó para obtener información sobre el orden estructural de las esferas de carbono sintetizadas. Como se puede ver en la Fig. 3.5, todas las muestras presentaron las bandas D y G. La banda D, ubicada en $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$, está relacionada con los efectos del tamaño finito y la presencia de vacantes u otros defectos topológicos en el plano que rompen la simetría en las láminas de grafeno [47, 48]. La banda G, ubicada en $\approx 1590 \text{ cm}^{-1}$, está relacionada con las vibraciones en el plano de los átomos de carbono enlazados en forma sp^2 [47].

En la mayoría de los informes sobre materiales carbonosos, se ha utilizado la relación de intensidades I_D/I_G para investigar las estructuras gráficas. De hecho, además de la relación de intensidades I_D/I_G , se ha reportado que las posiciones de las bandas, así como el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de las bandas Raman, están fuertemente relacionados con defectos y desorden estructural en los materiales de carbono [47, 48].

La relación de intensidad de la banda D a la banda G (I_D/I_G) se midió y se presenta en la Tabla 3.2. Con la funcionalización química y el tratamiento térmico aplicados a las muestras, el valor de I_D/I_G aumenta, lo que implica un incremento del desorden y/o más defectos en las estructuras de carbono [48], lo cual podría mejorar la acumulación de carga [41].

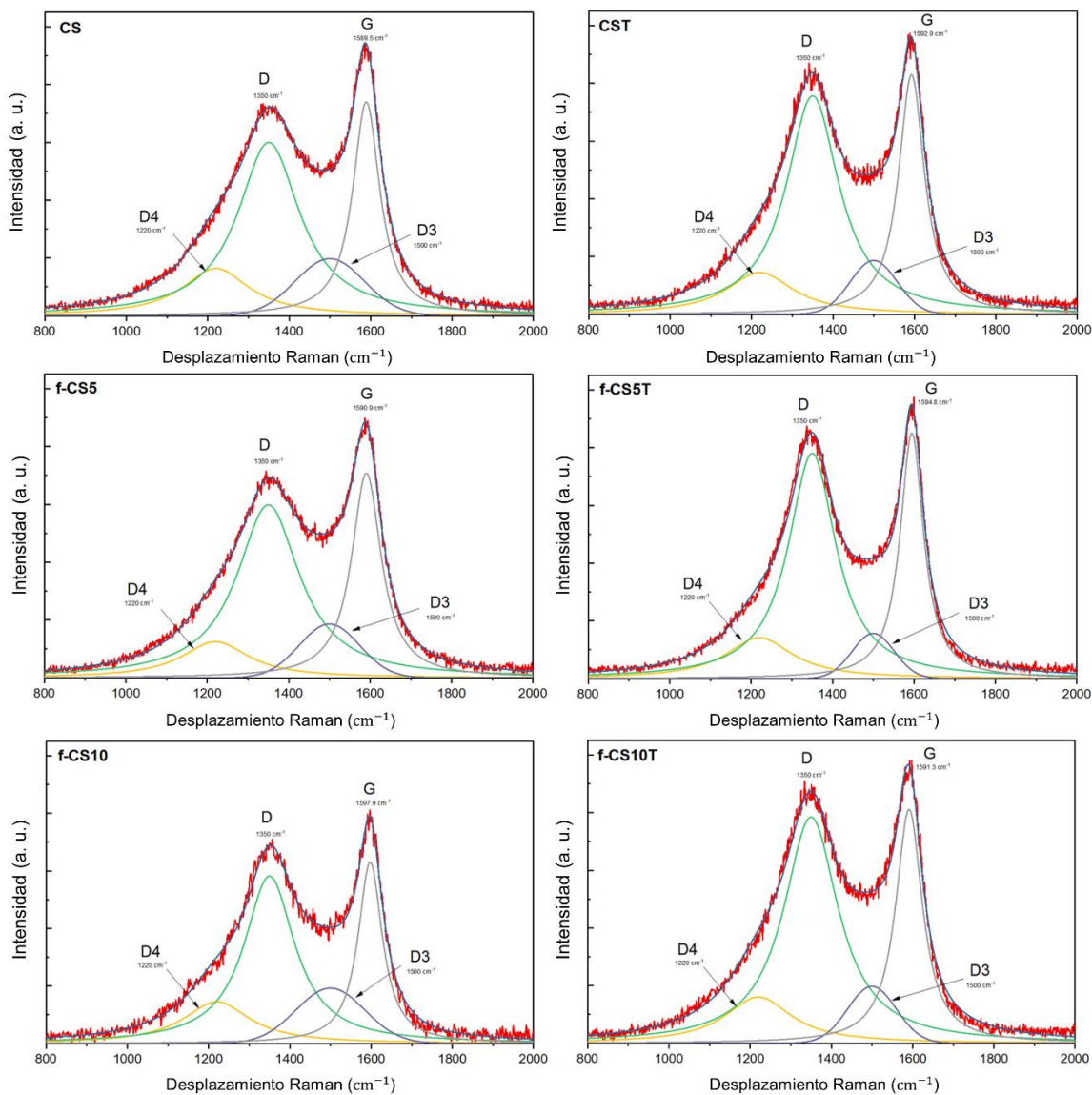


Figura 3.5. Espectros Raman de las muestras (a) CS, (b) f-CS5, (c) f-CS10, (d) CST, (e) f-CS5T y (f) f-CS10T.

Los materiales carbonosos desordenados y amorfos muestran bandas adicionales a las bandas D y G, que aparecen en $\approx 1180 \text{ cm}^{-1}$ (D4) y en $\approx 1500 \text{ cm}^{-1}$ (D3). Estas bandas están relacionadas con los enlaces de carbono sp^3 o impurezas [49, 50], y carbono amorfo [49], respectivamente. La presencia de la banda D3 es consistente

con observaciones previas de muchos tipos de carbones desordenados, como el negro de carbón [51], carbones activados [52] y nanocebollas de carbono [53].

Algunos datos obtenidos de los ajustes de curvas de las mediciones Raman, el área de la banda D3 y el FWHM de la banda D de las diferentes muestras de carbono se comparan en la Tabla 3.2. Para estos dos datos, se observa que las muestras con tratamiento térmico tienen los valores más bajos en comparación con las que no recibieron este tratamiento, lo que indica que las muestras que recibieron recocido térmico tienen un menor contenido de carbono amorfo. Esto también se puede observar con una disminución de hasta un 40% en la intensidad de la banda D3 (Tabla 3.2), que es la característica más destacada de los cambios inducidos por la temperatura en los espectros Raman de las esferas de carbono, lo que muestra una fuerte reducción de la fase de carbono amorfo.

Tabla 3.2. Parámetros estructurales a partir de la deconvolución de los espectros Raman.

Muestra	I_D/I_G	A_D/A_G	I_{D3}/I_G	Área pico D3	FWHM pico D
CS	0.81	1.78	0.32	42.0	185.1
f-CS5	0.84	1.73	0.34	34.4	187.6
f-CS10	0.90	1.88	0.44	40.7	151.9
CST	0.91	1.81	0.24	26.9	157.4
f-CS5T	0.91	1.82	0.20	20.3	142.3
f-CS10T	0.97	1.92	0.26	29.5	164.1

Las propiedades texturales de las esferas de carbono (CS) sintetizadas, las tratadas químicamente (f-CS5 y f-CS10), y las tratadas térmicamente (CST, f-CS5T y f-CS10T) se determinaron utilizando isotermas de adsorción-desorción de N₂ (Fig.

3.6). Todas las isothermas mostraron combinaciones de isothermas de fisisorción de tipo I y tipo II, según la IUPAC, implicando la presencia de microporos entre las CS y macroporos entre los agregados de CS, con bucles de histéresis de tipo H4 donde valores bajos de p/p_0 están asociados con el llenado de microporos y valores altos con el llenado de macroporos. Los valores calculados de las áreas superficiales específicas y otros parámetros importantes se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Propiedades texturales de las CSs.

Muestra	S_{BET} (m² g⁻¹)	Tamaño de poro (nm)	Volumen total en poros (cm³ g⁻¹)	Área total en poros (m² g⁻¹)
CS	75.1	1.42	0.2751	10.96
f-CS5	275.5	1.59	0.3475	46.78
f-CS10	291.9	1.55	0.3482	59.45
CST	292.1	1.05	0.3750	59.21
f-CS5T	318.2	0.80	0.4197	122.35
f-CS10T	314.6	0.80	0.3534	115.84

El área superficial específica de las CS aumentó con el tratamiento ácido, debido a la presencia de grupos oxigenados en la superficie de la muestra y/o a un mayor número de defectos generados durante la oxidación química, como se destaca en los espectros Raman. Las capas internas de las CS fueron eliminadas debido al tratamiento ácido, lo que incrementa el área superficial de las partículas en relación con su masa, y disminuye el diámetro promedio de las nanopartículas (Fig. A3.1), aumentando el área superficial en relación con el volumen de las CS. El tratamiento térmico también aumentó el área superficial específica, asociado con la eliminación de grupos oxigenados en las superficies de las CS y de las capas externas de

carbón amorfo cuando se sometieron a recocido térmico. En general, tanto los tratamientos ácidos como los térmicos incrementan el área superficial específica de la muestra, beneficiando la obtención de mayores capacitancias electroquímicas.

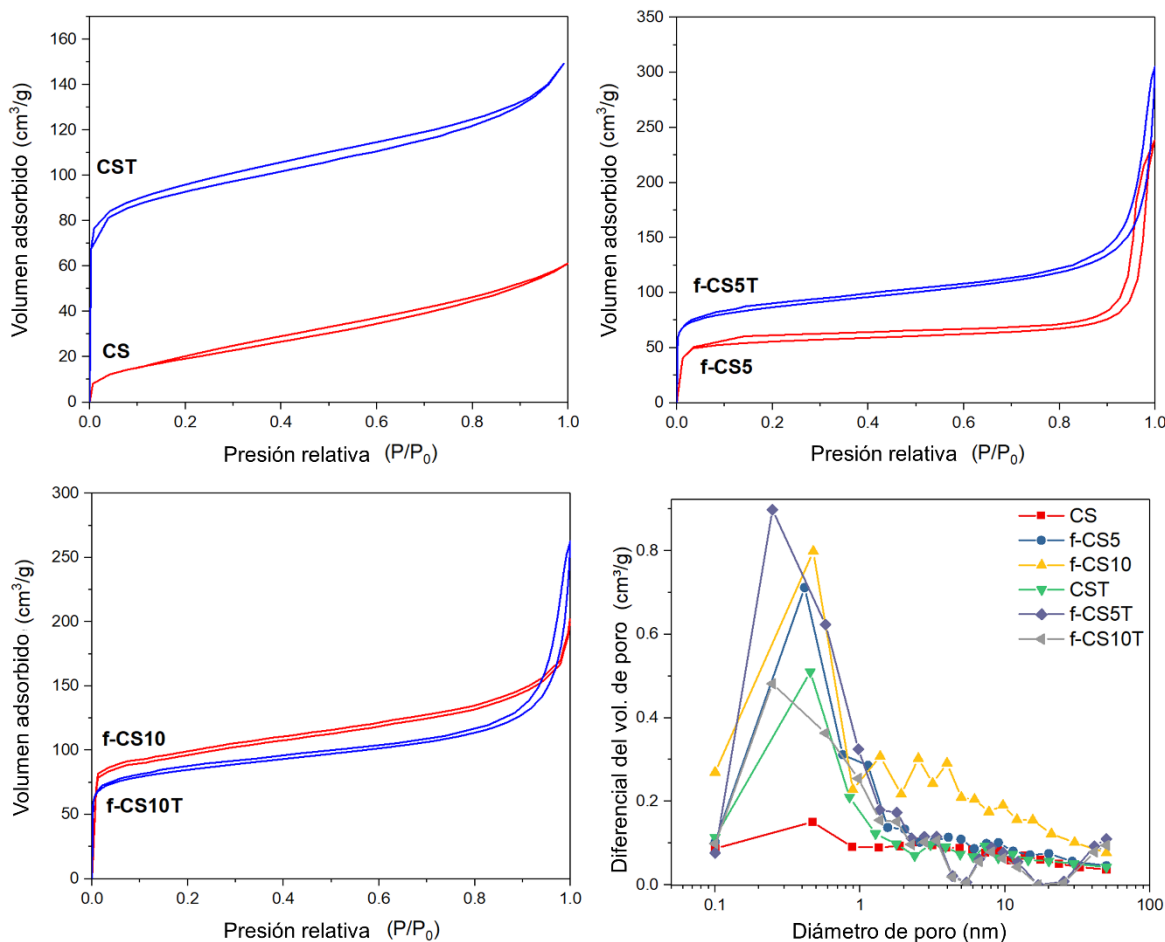


Figura 3.6. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las CSs y sus respectivas distribuciones de tamaño de poro.

El tamaño promedio de los poros de las CSs aumentó con el tratamiento ácido, pero disminuyó cuando la muestra se trató térmicamente, atribuido a que el tratamiento ácido deterioró la estructura del grafito de la muestra introduciendo defectos en las

láminas de grafeno, mientras que el tratamiento térmico restableció parcialmente la red sp^2 en las láminas de grafeno al eliminar algunos grupos oxigenados anclados en las superficies de las CS.

La voltametría cíclica (CV) de los electrodos fabricados con las diferentes muestras de esferas de carbono (CS) se muestran en la Fig. 3.7. Las ventanas de potencial de la respuesta voltamétrica variaron según la muestra para obtener la forma más rectangular posible en cada CV. Las mediciones se realizaron en un medio ácido ($1M H_2SO_4$) a velocidades de barrido de 5, 10, 20, 30, 40 y $50 mV s^{-1}$. Las muestras sin tratamiento térmico (CS, f-CS5, f-CS10) no mostraron una forma rectangular y presentaron una capacitancia específica muy baja ($< 2 F g^{-1}$) (Fig. A3.5), lo que, en el caso de las muestras químicamente activadas, se relaciona con la pérdida de su carácter sp^2 y la consiguiente pérdida de conductividad eléctrica. Por otro lado, las muestras con recocido térmico (CST, f-CS5T, f-CS10T) presentaron formas rectangulares y simétricas en las respuestas voltamétricas, lo que se asocia con un comportamiento capacitivo de doble capa eléctrica. Además, estos valores de CV tuvieron contribuciones de la pseudocapacitancia provenientes de los procesos farádicos que ocurrieron en los grupos oxigenados de las CS. A una velocidad de barrido más alta, las muestras mantuvieron su forma rectangular y comportamiento capacitivo ideal. La disminución de la capacitancia con el aumento de la velocidad de barrido (Fig. 3.7d) puede asociarse con la dificultad de los iones para difundirse y adsorberse en la superficie del electrodo, lo que causa una disminución de la capacitancia específica debido a la reducción de la carga iónica en la interfaz electrolito-electrodo. En contraste, la mayor capacitancia observada a una baja

velocidad de barrido puede atribuirse a la facilidad de difusión de los iones, ya que tienen tiempo suficiente para acceder a las superficies internas y externas de los electrodos de CS [54]. La Fig. 3.7d compara las capacitancias específicas obtenidas a diferentes velocidades de barrido para las muestras que recibieron tratamiento térmico. Se observa que la muestra f-CS5T presentó la capacitancia más alta respecto a las otras muestras, a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , la f-CS5T presentó una capacitancia menor que la muestra f-CS10T. Sin embargo, a una mayor velocidad de barrido, la muestra f-CS5T muestra una pendiente menos pronunciada en comparación con la f-CS10T, indicando una mayor retención de carga a una alta velocidad de barrido. Las diferencias en las capacitancias podrían estar relacionadas con una mayor área superficial específica ($318.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) de la muestra f-CS5T en comparación con la f-CS10T ($314.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), aunque las diferencias entre ambas son muy pequeñas y están dentro del margen de error. Además, se observó que el área superficial en la muestra CS era de $75.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, la cual aumentó a $292.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ después de recibir un tratamiento térmico (Tabla 3.3). Los electrodos preparados con CS presentaron una capacitancia específica de 1.8 F g^{-1} , mientras que los fabricados con CST alcanzaron un valor de 22 F g^{-1} a 5 mV s^{-1} . En otras palabras, el tratamiento térmico generó un aumento del área superficial del material, lo que a su vez permitió incrementar la capacitancia específica. Está bien establecido que aumentar el área superficial de materiales de carbono porosos conduce a una mayor capacidad de acumulación de carga, resultando en una mayor capacitancia específica. En el caso de las muestras de CS no tratadas térmicamente, el tratamiento térmico contribuyó a aumentar su capacitancia debido principalmente a la grafitización que mejoró su conductividad eléctrica, pero también

de debió a la eliminación de algunos de sus grupos oxigenados en su superficie, dejando poros y vacantes atómicas en las CS, y de su carbono amorfo, disminuyendo el diámetro promedio de las CS y aumentando así su área superficial con respecto a su volumen.

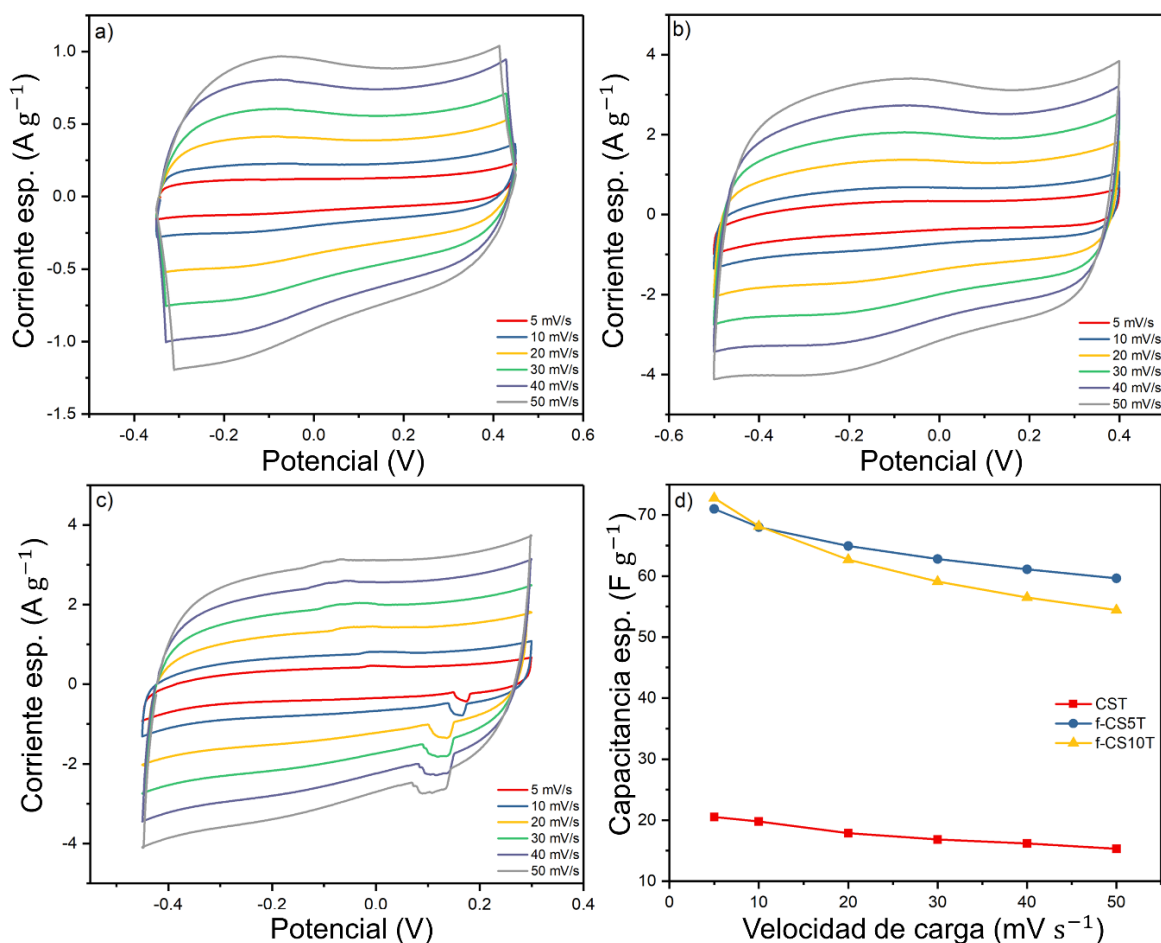


Figura 3.7. CV de los electrodos fabricados con las muestras a) CST, b) f-CS5T y, c) f-CS10T. d) Capacitancia específica de las CSs en función de la velocidad de carga.

Además, se caracterizaron los electrodos fabricados con las nanoestructuras CST, f-CS5T y f-CS10T mediante espectroscopia de impedancia electroquímica [55, 56].

Esta técnica permite identificar diversos parámetros fisicoquímicos de las nanoestructuras sintetizadas, como porosidad, morfología, hidrofobicidad, espesor de la película, así como la interacción del electrolito utilizado con las nanoestructuras [55]. En la Fig. 3.8, se presentan los diagramas de Nyquist de la impedancia (Z) a diferentes frecuencias (f) obtenidos de los electrodos de supercondensadores con las diferentes nanoestructuras sintetizadas.

En los gráficos de impedancia, se pueden observar tres rangos de frecuencia, relacionados con diferentes comportamientos de los materiales utilizados para la fabricación de un supercondensador. En el régimen de alta frecuencia ($\omega \gg 1$), el electrodo se comporta como un resistor, donde la impedancia proveniente del capacitor es inversamente proporcional a la frecuencia. A bajas frecuencias, el dispositivo se comporta como un capacitor, ya que a bajas frecuencias se forma la doble capa eléctrica, responsable del comportamiento capacitivo. En el régimen intermedio, el comportamiento del electrodo de CS está relacionado con varios parámetros físicos de los materiales sintetizados, como la porosidad, la morfología y el espesor de los electrodos, todos ellos afectando la difusión de los iones del electrolito. En el régimen de frecuencias intermedias, observamos que el comportamiento de $-Z''$ en función de Z' es casi lineal. La intersección de esta línea con la región de alta frecuencia permite determinar la "frecuencia de rodilla". En esta frecuencia, comienza la difusión de iones, ya que, en el régimen de alta frecuencia, la escala de tiempo es demasiado corta para permitir la difusión de iones. Por lo tanto, la formación de la doble capa eléctrica ocurrirá primero en un electrodo con la frecuencia de rodilla más alta.

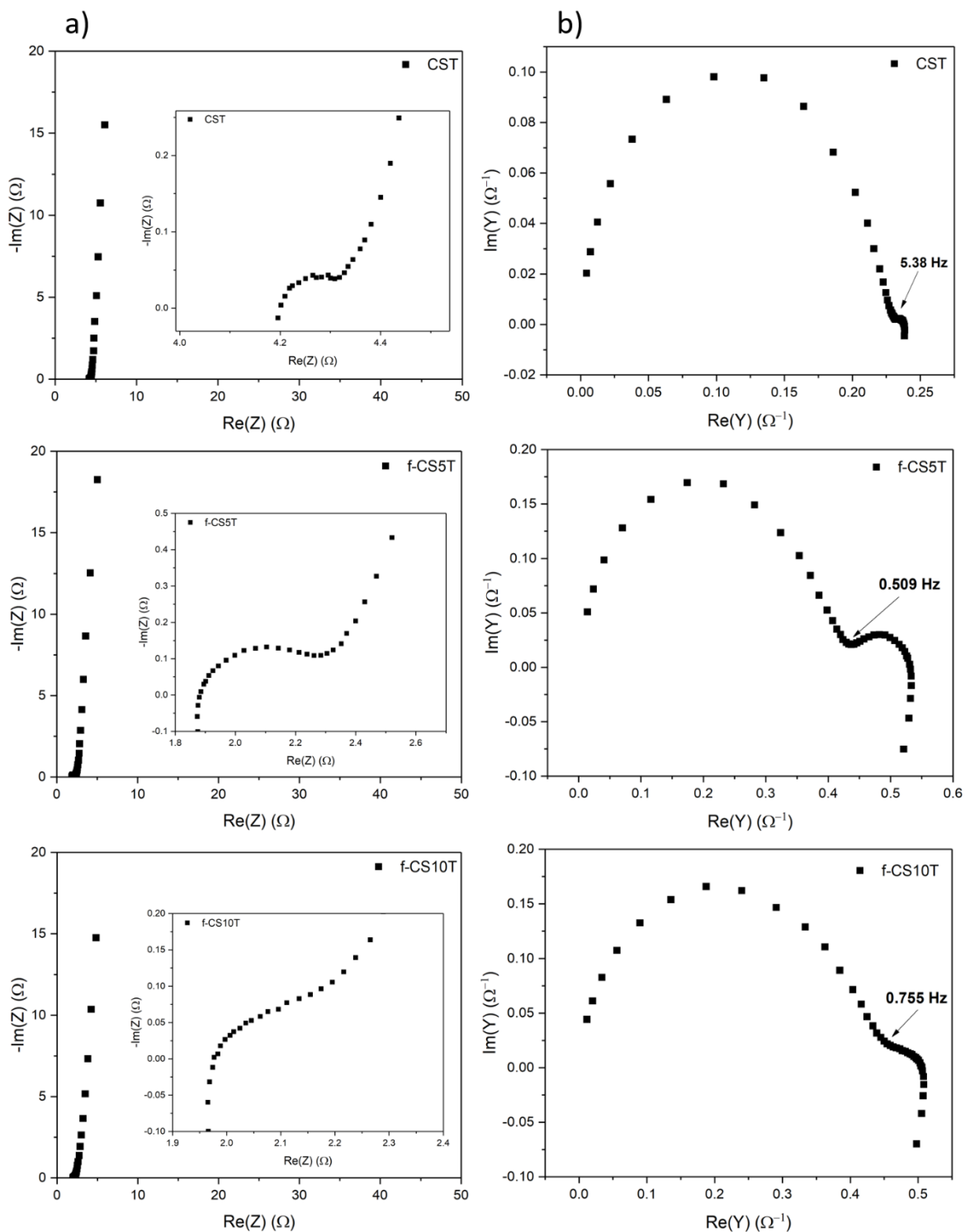


Figura 3.8. a) Diagrama Nyquist de la impedancia electroquímica de las CSs y b) Diagrama Nyquist del inverso de la impedancia (Admitancia).

A veces, es más fácil identificar la frecuencia de rodilla en los gráficos de admitancia ($A(\omega) = 1/Z(\omega)$), como se observa en la Fig. 3.8b. Las frecuencias de rodilla fueron 5.38 Hz, 0.509 Hz y 0.755 Hz para CST, f-CS5T y f-CS10T, respectivamente, lo que sugiere que la difusión de los iones fue más rápida en el electrodo CST, mientras que en los electrodos HCS tratados térmicamente, la difusión de iones fue muy similar. Así, la formación de la doble capa eléctrica ocurrió primero en los electrodos CST, mientras que en los electrodos HCS tratados térmicamente, fue bastante similar. Debido a que los electrodos se fabricaron utilizando la misma carga de nanopartículas y el mismo electrolito, las diferencias entre ellos pueden deberse a la diferencia en conductividad eléctrica y porosidad entre CST, que fueron solo tratados térmicamente, y HCS tratados térmica y químicamente.

Por otro lado, la capacitancia en función de la frecuencia también puede determinarse utilizando la siguiente ecuación 3.1 [56]:

$$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega C(\omega)} \quad 3.1$$

Cabe destacar que, en este enfoque el sistema electroquímico se considera en su totalidad, incluyendo R_s dentro de $C(\omega)$, por lo que $C(\omega)$ es una función de la frecuencia. Por lo tanto, podemos despejar para las ecuaciones 3.2 y 3.3:

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad 3.2$$

$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad 3.3$$

donde $C'(\omega)$ es la parte real y $C''(\omega)$ es la parte imaginaria. A partir de $C'(\omega)$ a baja frecuencia, se obtuvo el valor de la capacitancia (Fig. 3.9), lo que permite corroborar

los resultados de capacitancia obtenidos mediante los voltamogramas de CV. Además, en la Fig. 3.9 se puede observar el comportamiento de los iones del electrolito en función de la frecuencia. A bajas frecuencias, se observó que los iones son capaces de formar la doble capa eléctrica, mientras que a altas frecuencias los iones no pueden acceder a los poros, lo que implica que la formación de la doble capa eléctrica es imposible (Fig. 3.9b). Por lo tanto, el electrodo en el régimen de alta frecuencia tuvo un comportamiento puramente resistivo e independiente de la frecuencia. Por otro lado, $C''(\omega)$ está relacionado con la disipación de energía de los procesos irreversibles que ocurren en los procesos de medición. Del gráfico de $C''(\omega)$ vs ω (Fig. 3.9a) se puede obtener otro parámetro importante, que es la frecuencia f_0 donde $C''(\omega)$ muestra su valor máximo, cuyo inverso $\tau_0 = 1/f_0$, es la constante de relajación eléctrica del supercapacitor. La mitad de la capacitancia se alcanzó en τ_0 . Los valores de τ_0 fueron 9.5 s, 14 s y 14 s para CST, f-CS5T y f-CS10T, respectivamente, lo que indica que el tiempo para descargar los electrodos hasta la mitad de su capacitancia total es más rápido en los electrodos CST, mientras que en los electrodos HCS tratados térmicamente los tiempos de descarga son similares. Las diferencias en los tiempos de descarga están relacionadas con diferencias en las propiedades texturales (tamaños de poros y distribución de poros) de los materiales, así como en sus conductividades eléctricas.

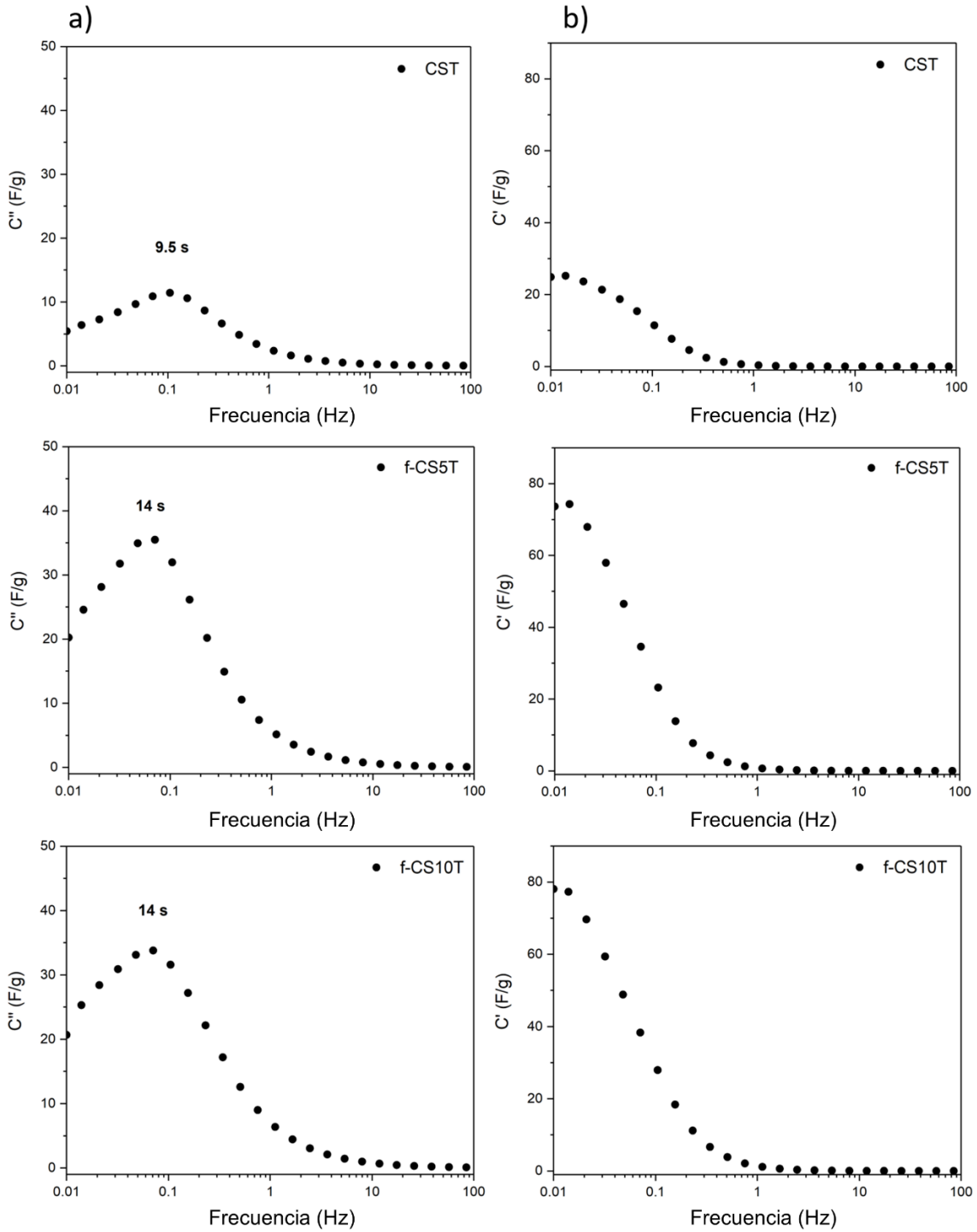


Figura 3.9. a) Capacitancia real y b) capacitancia imaginaria en función de la frecuencia de los dispositivos fabricados con las CSs.

3.4 REFERENCIAS

- [1] H. Liu, Y. Zhang, C. Huang, Development of nitrogen and sulfur-doped carbon dots for cellular imaging, *J. Pharm. Anal.* 9 (2019) 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2018.10.001>
- [2] X. Yang, Y. Li, P. Zhang, L. Sun, X. Ren, H. Mi, Hierarchical hollow carbon spheres: Novel synthesis strategy, pore structure engineering and application for micro-supercapacitor, *Carbon N. Y.* 157 (2020) 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.008>
- [3] J. Du, Y. Zhang, H. Wu, S. Hou, A. Chen, N-doped hollow mesoporous carbon spheres by improved dissolution-capture for supercapacitor, *Carbon N. Y.* 156 (2020) 523–528. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.091>
- [4] X. He, L. Bi, Y. Li, C. Xu, D. Lin, CoS₂ embedded graphitic structured N-doped carbon spheres interlinked by rGO as anode materials for high-performance sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 332 (2020) 135453. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135453>
- [5] Q. Ju, R. Ma, Y. Pei, B. Guo, Q. Liu, T. Zhang, M. Yang, J. Wang, Nitrogen-doped carbon spheres decorated with CoS_x nanoparticles as multifunctional electrocatalysts for rechargeable zn-air battery and overall water splitting, *Mater. Res. Bull.* 125 (2020) 110770. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110770>
- [6] S.H. Lee, H. Lee, M. Cho, Y. Lee, A layered hollow sphere architecture of iridium-decorated carbon electrode for oxygen evolution catalysis, *Carbon N. Y.* 115 (2017) 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.088>
- [7] N. Shang, X. Zhou, C. Feng, S. Gao, Q. Wu, C. Wang, Synergetic catalysis of Ni–Pd nanoparticles supported on biomass-derived carbon spheres for hydrogen production from ammonia borane at room temperature, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 5733–5740. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.192>
- [8] B. Lu, X. Yuan, Y. Ren, Q. Shi, S. Wang, J. Dong, Z. dong Nan, Cost-effective three dimensional Ag/polymer dyes/graphene-carbon spheres hybrids for high performance nonenzymatic sensor and its application in living cell H₂O₂ detection, *Bioelectrochemistry.* 123 (2018) 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.05.001>
- [9] S.K. Mohamed, M. Abuelhamd, N.K. Allam, A. Shahat, M. Ramadan, H.M.A. Hassan, Eco-friendly facile synthesis of glucose-derived microporous carbon spheres electrodes with enhanced performance for water capacitive deionization, *Desalination.* 477 (2020) 114278. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114278>
- [10] Z. Hao, Y. Cai, Y. Wang, S. Xu, J. Wang, A coupling technology of capacitive deionization and MoS₂/nitrogen-doped carbon spheres with abundant active sites

for efficiently and selectively adsorbing low-concentration copper ions, *J. Colloid Interface Sci.* 564 (2020) 428–441. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.063>

[11] O. Moradi, M. Yari, K. Zare, B. Mirza, F. Najafi, Carbon nanotubes: A review of chemistry principles and reactions, *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*. 20 (2012) 138–151. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2010.533312>

[12] X. Wang, G. Shi, An introduction to the chemistry of graphene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 28484–28504. <https://doi.org/10.1039/C5CP05212B>

[13] K.D. Sattler, *Carbon nanomaterials sourcebook: Graphene, fullerenes, nanotubes, and nanodiamonds*, 2016. ISBN 9780367783082

[14] H. Li, Q. Miao, Y. Chen, M. Yin, H. Qi, M. Yang, Q. Deng, S. Wang, Modified carbon spheres as universal materials for adsorption of cationic harmful substances (paraquat and dyes) in water, *Microporous Mesoporous Mater.* 297 (2020) 110040. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110040>

[15] G. Singh, I.S. Ismail, C. Bilen, D. Shanbhag, C.I. Sathish, K. Ramadass, A. Vinu, A facile synthesis of activated porous carbon spheres from D-glucose using a non-corrosive activating agent for efficient carbon dioxide capture, *Appl. Energy*. 255 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113831>

[16] R. Konnola, T.S. Anirudhan, Efficient carbon dioxide capture by nitrogen and sulfur dual-doped mesoporous carbon spheres from polybenzoxazines synthesized by a simple strategy, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103614. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103614>

[17] S.A. Abbas, M. Forghani, S. Anh, S.W. Donne, K.D. Jung, Carbon hollow spheres as electrochemical capacitors: Mechanistic insights, *Energy Storage Mater.* 24 (2020) 550–556. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.034>

[18] C. Dong, Z. Li, L. Zhang, G. Li, H. Yao, J. Wang, Q. Liu, Z. Li, Synthesis of hollow carbon spheres from polydopamine for electric double layered capacitors application, *Diam. Relat. Mater.* 92 (2019) 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.12.011>

[19] S. Haladkar, P. Alegaonkar, Preparation and performance evaluation of Carbon-Nano-Sphere for electrode double layer capacitor, *Appl. Surf. Sci.* 449 (2018) 500–506. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.031>

[20] R. Zhang, R. Jamal, Y. Ge, W. Zhang, Z. Yu, Y. Yan, Y. Liu, T. Abdiryim, Functionalized PProDOT@nitrogen-doped carbon hollow spheres composites for electrochemical sensing of tryptophan, *Carbon N. Y.* 161 (2020) 842–855. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.016>

[21] C. Moreno-Castilla, H. García-Rosero, F. Carrasco-Marín, Synthesis and characterization of solid polymer and carbon spheres derived from an emulsion polymerization reaction of different phenolic compounds with formaldehyde, *Colloids*

Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 520 (2017) 488–496.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.02.021>

[22] Z. Bai, Y. Zhang, N. Fan, C. Guo, B. Tang, One-step synthesis of ZnO@C nanospheres and their enhanced performance for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.* 119 (2014) 16–19. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.060>

[23] E. Tovar-Martinez, J.A. Moreno-Torres, J.V. Cabrera-Salazar, M. Reyes-Reyes, L.F. Chazaro-Ruiz, R. López-Sandoval, Synthesis of carbon nano-onions doped with nitrogen using spray pyrolysis, *Carbon N. Y.* 140 (2018) 171–181. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.056>

[24] J. Du, L. Liu, Y. Yu, Y. Qin, H. Wu, A. Chen, A confined space pyrolysis strategy for controlling the structure of hollow mesoporous carbon spheres with high supercapacitor performance, *Nanoscale.* 11 (2019) 4453–4462. <https://doi.org/10.1039/C8NR08784A>

[25] X. Chen, K. Kierzek, K. Cendrowski, I. Pelech, X. Zhao, J. Feng, R.J. Kalenczuk, T. Tang, E. Mijowska, CVD generated mesoporous hollow carbon spheres as supercapacitors, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 396 (2012) 246–250. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.01.002>

[26] H.S. Qian, F.M. Han, B. Zhang, Y.C. Guo, J. Yue, B.X. Peng, Non-catalytic CVD preparation of carbon spheres with a specific size, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 761–766. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.004>

[27] M. Choucair, J.A. Stride, The gram-scale synthesis of carbon onions, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 1109–1115. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.023>

[28] O. Mykhailiv, H. Zubyk, M. E. Plonska-Brzezinska. Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications. *Inorganica Chim Acta* 468 (2017) 49–66. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.07.021>

[29] Zeiger M, Jäckel N, Mochalin VN, Presser V. Review: carbon onions for electrochemical energy storage. *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 3172–3196. <https://doi.org/10.1039/C5TA08295A>

[30] R. Bajpai, L. Rapoport, K. Amsalem, H.D. Wagner, Rapid growth of onion-like carbon nanospheres in a microwave oven, *CrystEngComm.* 18 (2016) 230–239. <https://doi.org/10.1039/C5CE01785H>

[31] C. Portet, G. Yushin, Y. Gogotsi, Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 2511–2518. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.08.024>

[32] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.L. Taberna, P. Simon, Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on

onion-like carbon, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 651–654. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.162>

[33] J.R. Miller, Engineering electrochemical capacitor applications, *J. Power Sources*. 326 (2016) 726–735. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.020>

[34] L.M. Da Silva, R. Cesar, C.M.R. Moreira, J.H.M. Santos, L.G. De Souza, B.M. Pires, R. Vicentini, W. Nunes, H. Zanin, Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials, *Energy Storage Mater.* 27 (2020) 555–590. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.015>

[35] A. Muzaffar, M.B. Ahamed, K. Deshmukh, J. Thirumalai, A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 101 (2019) 123–145. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>

[36] W. Sun, X. Zhang, H-R. Jia, Y-X. Zhu, Y. Guo, G. Gao, Y-H. Li, F-G. Wu, Water-Dispersible Candle Soot-Derived Carbon Nano-Onion Clusters for Imaging-Guided Photothermal Cancer Therapy, *Small* 15 (2019) 1804575. <https://doi.org/10.1002/smll.201804575>

[37] F. Aviles, J.V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 2970–2975. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.044>

[38] L.T.M Hoa, Characterization of multi-walled carbon nanotubes functionalized by a mixture of HNO₃/H₂SO₄, *Diamond & Related Materials* 89 (2018) 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.008>

[39] A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, Limitations of disordered carbons obtained from biomass as anodes for real lithium-ion batteries, *ChemSusChem*. 4 (2011) 658–663. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000398>

[40] M. Wassner, M. Eckardt, A. Reyer, T. Diemant, M.S. Elsaesser, R.J. Behm, N. Hüsing, Synthesis of amorphous and graphitized porous nitrogen-doped carbon spheres as oxygen reduction reaction catalysts, *Beilstein J. Nanotechnol.* 11 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.1>

[41] G. Moussa, C. M. Ghimbeu, P. L. Taberna, P. Simon, and C. Vix-Guterl, Relationship between the carbon nano-onions (CNOs) surface chemistry/defects and their capacitance in aqueous and organic electrolytes, *Carbon N. Y.* 105 (2016) 628–637. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.010>

[42] M. Zeiger, N. Jackel, M. Aslan, D. Weingarth, V. Presser, Understanding structure and porosity of nanodiamond-derived carbon onions, *Carbon N. Y.* 84 (2015) 584–598. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.050>

- [43] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, P. Müller, Formation and Decomposition of CO₂ Intercalated Graphene Oxide. *Chem Mater* 24 (2012) 1276–1282. <https://doi.org/10.1021/cm203223z>
- [44] J.V. Cabrera-Salazar, E. Tovar-Martinez, M. Reyes-Reyes, R. Lopez-Sandoval, 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 & Related Materials* 108 (2020) 107966. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107966>
- [45] C.J. Gutiérrez-García, J.M. Ambriz-Torres, J.J. Contreras-Navarrete, F.G. Granados-Martínez, D.L. García-Ruiz, L. García-González, L. Zamora-Peredo, L.F. Ortega-Varela, A. Richaud, F. Méndez, L. Domratcheva-Lvova, Synthesis of carbon spheres by atmospheric pressure chemical vapor deposition from a serial of aromatic hydrocarbon precursors. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 112 (2019) 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.04.007>
- [46] J. Wutthiprom, N. Phattharasupakun, and M. Sawangphruk, Turning Carbon Black to Hollow Carbon Nanospheres for Enhancing Charge Storage Capacities of LiMn₂O₄, LiCoO₂, LiNiMnCoO₂, and LiFePO₄ Lithium-Ion Batteries, *ACS Omega* 2 (2017) 3730-3738. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00763>
- [47] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Canc, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1276–1290. <https://doi.org/10.1039/B613962K>
- [48] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
- [49] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 1731–1742. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>
- [50] E. Tovar-Martinez, J.V. Cabrera-Salazar, D. Hernandez-Arriaga, M. Reyes-Reyes, Luis F. Chazaro-Ruiz, R. López-Sandoval, Nitrogen doped carbon nanotubes decorated with iron carbide nanoparticles and their electrochemical capacitance, *Materials Today Communications* 21 (2019) 100667. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100667>
- [51] Y. Feng, L. Liu, Y. Yang, Y. Deng, K. Li, H. Cheng, X. Dong, W. Li, L. Zhang, The application of Raman spectroscopy combined with multivariable analysis on source apportionment of atmospheric black carbon aerosols, *Sci. Total Environ.* 685 (2019) 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.367>
- [52] A. Lazzarini, A. Piovano, R. Pellegrini, G. Agostini, S. Rudić, C. Lamberti, E. Groppo, Graphitization of Activated Carbons: A Molecular-level Investigation by INS,

DRIFT, XRD and Raman Techniques, *Phys. Procedia*. 85 (2016) 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.076>

[53] K. Bogdanov, A. Fedorov, V. Osipov, T. Enoki, K. Takai, T. Hayashi, V. Ermakov, S. Moshkalev, A. Baranov, Annealing-induced structural changes of carbon onions: High-resolution transmission electron microscopy and Raman studies, *Carbon N. Y.* 73 (2014) 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.041>

[54] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Springer NY 1 (1999). <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>

[55] M. Arunkumar, P. Amit, Importance of Electrode Preparation Methodologies in Supercapacitor Applications, *ACS Omega* 2 (2017) 8039–8050. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01275>

[56] P.L. Taverna, P. Simon, J.F. Fauvarque, Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292. <https://doi.org/10.1149/1.1543948>.

CAPÍTULO 4

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ACTIVACIÓN QUÍMICA DE NANOESFERAS DE CARBONO Y SU EFICIENCIA EN SUPERCAPACITORES

En este capítulo, se presenta la síntesis de nanoesferas de carbono (CSs) mediante la pirólisis de aceite de soya y su activación química mediante baños ácidos a diferentes temperaturas. Este enfoque permite estudiar el efecto de estos

parámetros experimentales en la eficiencia de estos materiales como electrodos para supercapacitores. Las CSs fueron caracterizadas mediante SEM, Raman, XRD, FT-IR, BET y TEM para revelar la relación entre sus propiedades electroquímicas y su estructura. La utilización de ácido nítrico como agente activador provoca la formación de microporos y una alta densidad de grupos funcionales oxigenados en las CSs. En contraste, la mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico destruye las CSs, produciendo coalescencia. La capacitancia de las CSs fue de aproximadamente 103 F g^{-1} a 5 mV s^{-1} , y la contribución de la capacitancia de doble capa eléctrica y la pseudocapacitancia se determinó utilizando voltametrías cíclicas. Además, se observó que, después de 1000 ciclos de carga-descarga galvanostática a 2 A g^{-1} , las CSs con mayor capacitancia electroquímica incrementaron su rendimiento capacitivo hasta en un 38%, manteniendo constante la contribución de la capacitancia de doble capa eléctrica. Por lo tanto, se demuestra que controlar la densidad de grupos funcionales oxigenados anclados mediante un aumento de la temperatura durante el tratamiento ácido y generar áreas superficiales altas son parámetros clave para obtener una alta capacitancia.

4.1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la demanda global de dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos ha impulsado la innovación y el desarrollo de nuevos dispositivos de almacenamiento de energía de alta eficiencia, incluyendo baterías de iones de litio y supercapacitores [1-4]. Entre estos sistemas de almacenamiento de energía, los supercapacitores se están destacando como uno de los mejores

candidatos para los sistemas de almacenamiento de energía de nueva generación, debido a su rendimiento superior en términos de ciclos de vida, estabilidad ambiental y, en algunos casos, menores costos de producción en comparación con los dispositivos de almacenamiento de energía tradicionales [3-5]. Además, juegan un papel crucial en dispositivos que requieren mayor potencia y un rápido suministro de energía eléctrica [6].

Los dos mecanismos más importantes de los supercapacitores para almacenar energía eléctrica son; la formación de una doble capa eléctrica y la pseudocapacitancia [2-4]. En un supercapacitor basado en la doble capa eléctrica (EDLC), la capacitancia se debe a la separación de cargas en la interfaz entre la superficie del electrodo y el electrolito, formando la denominada doble capa de Helmholtz. En los EDLC, el valor de la capacitancia está principalmente relacionado con el área superficial del material utilizado para la fabricación del electrodo [3]. Por otro lado, los pseudocapacitores (PC) almacenan carga a través de diversas reacciones redox que ocurren en cationes metálicos, en el caso de óxidos metálicos, o en grupos oxigenados, como carboxilos, hidroxilos y grupos epoxi, en la superficie de las nanoestructuras de carbono [4, 7].

Los materiales basados en carbono se utilizan como electrodos para EDLC debido a su bajo costo y buena conductividad eléctrica. Además, estos materiales pueden alcanzar áreas superficiales notablemente altas mediante activaciones químicas [3, 5]. Por otro lado, los óxidos metálicos se utilizan para electrodos pseudocapacitivos porque se espera que los átomos de superficie de estos materiales participen en reacciones redox reversibles con los iones del electrolito adsorbidos en o cerca de

la superficie [2, 4]. Sin embargo, los óxidos metálicos suelen ser más caros que los electrodos basados en carbono [2, 4, 8]. Entre los alótopos de carbono, las CSs se consideran materiales atractivos para la fabricación de electrodos de supercapacitores, ya que es uno de los alótopos de carbono más fácilmente obtenibles [1, 3, 9-19].

Las CSs se pueden sintetizar mediante métodos simples que se pueden realizar en cualquier laboratorio, como el método de pirólisis por llama [9-15] y el método hidrotermal [16, 17], o métodos más complejos, como el recocido térmico de nanodiamantes en polvo en vacío o en una atmósfera inerte a altas temperaturas [1, 18] o utilizando el método de templado duro [3, 19]. Al ser materiales de carbono, la conductividad de las CSs se puede aumentar mediante el recocido térmico en una atmósfera inerte o al vacío, aumentando así su grafitización con el consecuente aumento de la conductividad. Además, estas pueden sintetizarse para tener altas áreas superficiales específicas. Una forma de aumentar su área superficial específica es mediante la activación química usando ácidos o bases fuertes [7, 8]. Por lo tanto, las CSs pueden mostrar grandes áreas superficiales y buena conductividad eléctrica, y consecuentemente, se puede obtener una alta capacitancia específica teórica en estas nanoestructuras de carbono.

Se debe lograr un equilibrio entre la conductividad y el área superficial específica de las CSs para su uso en supercapacitores. En los últimos años, se han realizado los mejores esfuerzos para aumentar la capacitancia específica considerando estos parámetros. La oxidación superficial es uno de los métodos más recurrentes, como la oxidación con ozono [20], la oxidación con mezclas de ácidos [21] y la oxidación

mediante plasma [22]. En este trabajo, se lleva a cabo un estudio sistemático sobre la síntesis de CSs para electrodos de supercapacitores, partiendo de la pirólisis de aceite de soya y variando parámetros como la concentración de ácidos nítrico y sulfúrico y la temperatura del baño ácido para optimizar la densidad de grupos oxigenados anclados en la superficie, así como la activación química de las esferas de carbono para generar micro y mesoporos y aumentar el área superficial específica para optimizar el rendimiento de estos materiales tanto en su comportamiento EDLC como PC. Aquí, también demostramos la aplicación de nanoesferas de carbono obtenidas mediante una ruta de síntesis fácil y económica, aplicadas como materiales para electrodos de supercapacitores con parámetros electroquímicos similares a los reportados para materiales de carbono con parámetros de síntesis más complicados y reactivos más costosos. El material base para la fabricación de SCs se obtuvo mediante una síntesis de un solo paso en condiciones ambientales sin requerir tratamientos adicionales.

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

Las CSs sintetizadas y estudiadas en esta sección se obtuvieron a partir de la combustión de aceite de soya. Para la activación química de las CSs se utilizaron HNO_3 y H_2SO_4 en diferentes proporciones. El procedimiento experimental para obtener las CSs consistió en transferir el aceite de soya a una lámpara de aceite de vidrio casero, en el cual se sumergió una mecha de algodón que se dejó reposar en el aceite de soya durante 10 minutos antes del inicio del experimento. Una vez encendida la llama, se recogió el hollín resultante en una placa de latón ubicada a

30 mm del extremo superior de la mecha, de modo que la llama estuviera en contacto con la placa de latón. La recolección del hollín se realizó cada 30 minutos rascando la superficie de la placa de latón; el material recolectado fue de aproximadamente 350 mg en cada recolección. Un esquema de la síntesis se presenta en la Fig. 4.1.

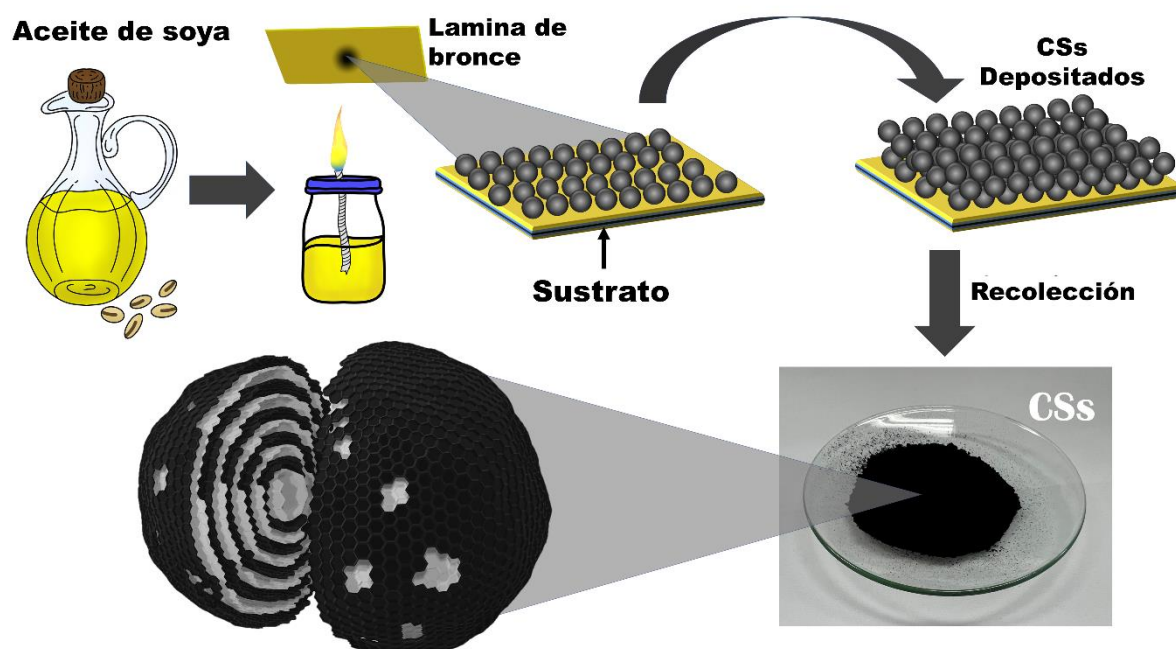


Figura 4.1. Esquema de la síntesis de las esferas de carbono.

Las CSs se oxidaron añadiendo 200 mg del material en 20 ml de una mezcla de HNO_3 4 M y H_2SO_4 10 M en una proporción de 1:9 v/v. Además, se utilizó un baño de HNO_3 15.2 M para activar las CSs. Las muestras se mantuvieron bajo agitación vigorosa constante durante 24 horas y se dividieron en dos grupos. Un grupo se mantuvo en agitación a temperatura ambiente, mientras que otro grupo se mantuvo a 100 °C durante todo el tiempo de agitación con la ayuda de un sistema de reflujo.

Estas dos temperaturas fueron elegidas para el baño de ácido con el fin de optimizar el proceso de oxidación química. La temperatura ambiente se seleccionó como punto de referencia, ya que a esta temperatura no se requiere energía adicional para el proceso de activación química, lo que la convierte en un punto de referencia ideal para comparar cualquier otro cambio de temperatura. En el caso de la muestra tratada a 100 °C, es importante tener en cuenta que el punto de ebullición del agua desionizada es 100 °C y el HNO₃ concentrado utilizado en este trabajo era al 65 % en peso, lo que implica que el ácido nítrico está diluido en una solución acuosa. Por lo tanto, no tiene sentido exceder los 100 °C en temperatura para el proceso de activación química, ya que el agua, a una presión de 1 atmósfera, no puede alcanzar una temperatura superior a su punto de ebullición. En consecuencia, esta es la temperatura máxima a la que se pueden utilizar baños ácidos acuosos para el proceso de activación química de las esferas de carbono. Las etiquetas de cada muestra y los detalles se especifican en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Etiquetas y parámetros de síntesis de las muestras.

Muestra	v/v HNO₃/H₂SO₄	Solución HNO₃	Solución H₂SO₄	agitación y temp.
Cs	--	--	--	--
CsT	--	--	--	--
Cs19T	1:9	4.0 M	10.0 M	24h/25 °C
Cs19-tT	1:9	4.0 M	10.0 M	24h/100 °C
CsNT	1:0	15.2M	--	24h/25 °C
CsN-tT	1:0	15.2M	--	24h/100 °C

Después de 24 horas, las CSs se centrifugaron y lavaron para eliminar los ácidos. Las muestras se dejaron secar en una placa calefactora a 80 °C durante la noche. Posteriormente, se realizó un recocido térmico en atmósfera de argón a 800 °C durante una hora con una rampa de 5 °C/min a las diferentes muestras.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 4.2 se muestran las morfologías de las CSs sintetizadas. Estas imágenes de SEM revelan que las CSs son estructuras casi esféricas con un tamaño promedio de 30 nm (Fig. A4.1). Los tamaños promedio de las partículas se calcularon utilizando el software Image J con cinco imágenes SEM de cada muestra, midiendo el tamaño de 100 partículas por imagen SEM. La forma esférica de las CSs se debe a que la temperatura de la llama del aceite de soya oscila entre 800 y 1000 °C durante el proceso de pirólisis. Esta temperatura es adecuada para formar estructuras esféricas de carbono, principalmente porque es uno de los alótropos de carbono más químicamente estables en estos parámetros de síntesis [12, 13]. Una representación de la formación de estas estructuras es presentada en la Fig. 4.3. A temperaturas superiores a 230 °C, las moléculas alifáticas del aceite de soya se convierten primero en hidrocarburos aromáticos, que, tras la combustión, favorecen preferentemente el crecimiento de estructuras esféricas a través de la formación de pentágonos y hexágonos en los enlaces carbono-carbono sp^2 de la red gráfica que permiten la curvatura de las láminas de grafeno [13, 14].

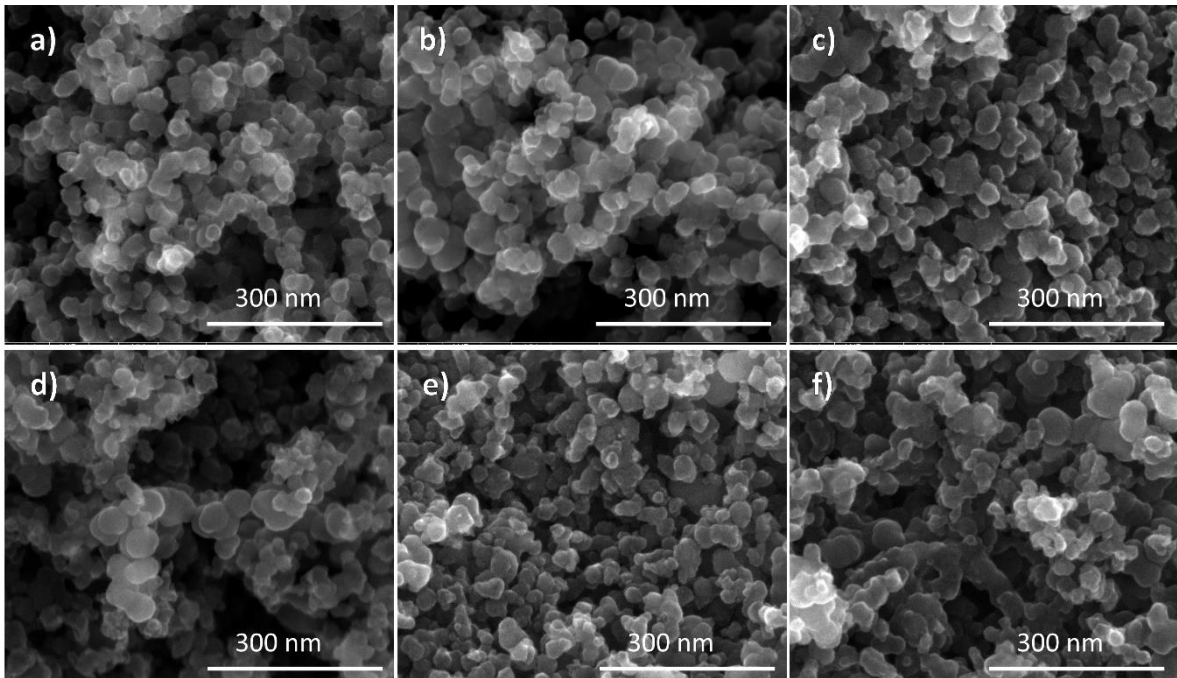


Figura 4.2. Micrografías por SEM de las muestras a) Cs, b) CsT, c) Cs19T, d) Cs19-tT, e) CsNT y, f) CsN-tT.

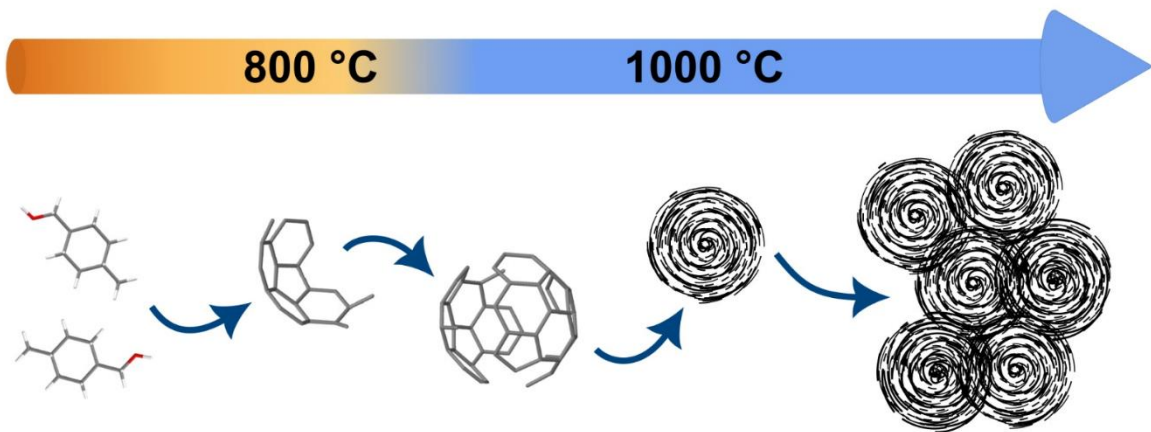


Figura 4.3. Representación esquemática de la formación y crecimiento de las esferas de carbón dentro de la flama.

Sin embargo, durante el proceso de formación de las CSs, y dado que se sintetizaron en un ambiente sin atmósfera controlada, las CSs se oxidaron, causando la acumulación de carbono desordenado sp^3 en la superficie. El tratamiento térmico a 800 °C de la muestra CsT en atmósfera de argón eliminó parte del carbono superficial desordenado y los grupos oxigenados, mejorando así el grado de grafitización de las CSs. En la muestra Cs19T (Fig. 4.2c), se observó una disminución en el tamaño de las partículas; las CSs mostraron una longitud promedio de 25 nm. Los ácidos del baño jugaron un papel significativo aquí, ya que ayudaron en la exfoliación de las capas desordenadas de carbono. El ácido sulfúrico penetró en las capas de grafito, mientras que el ácido nítrico fue especialmente eficaz para oxidar el grafeno [23].

Sin embargo, al aplicar calor al proceso oxidativo, se produjo una coalición de las CSs, como se observa en la muestra Cs19-tT en la Fig. 4.2d. Esta muestra presentó un rango de tamaño de partículas más amplio, de 10 a 60 nm, lo que puede considerarse evidencia de un aumento en el poder oxidativo del baño ácido. En el caso de la muestra CsNT (Fig. 4.2e) tratada con ácido nítrico (65% en peso), el tamaño promedio de las partículas se redujo a 28 nm, lo cual se puede relacionar con que el ácido nítrico no puede penetrar fácilmente en las capas de grafito, oxidándolas solo en su superficie [23, 24]. Por otro lado, calentar a 100 °C promovió una distribución de tamaño de partículas aún mayor que en las muestras anteriores y causó una marcada coalición, como se observa en la muestra CsN-tT (Fig. 4.2f). La temperatura facilitó que el ácido nítrico penetrara más profundamente en las capas de grafito. La tabla del contenido de carbono y oxígeno se muestra en la

sección suplementaria (Tabla A1). De la Tabla A1, se nota que las muestras que se activaron solo usando ácido nítrico (CsNT y CsN-tT) presentan un porcentaje mayor de átomos de oxígeno que aquellas que se activaron utilizando la mezcla de ácido sulfúrico con ácido nítrico (Cs19T y Cs19-tT). Por lo tanto, es de esperar que las muestras CsNT y CsN-tT presenten una mayor PC que las muestras Cs19T y Cs19-tT.

Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron para determinar la grafitización de las diferentes muestras. Los difractogramas de rayos X de las muestras se presentan en la Fig. 4.4. Los difractogramas mostraron dos picos en posiciones $\sim 26.5^\circ$ y $\sim 42.4^\circ$, correspondientes a los planos de grafito (002) y (100), según la tarjeta cristalográfica ICDD PDF4+ 2023, 00-023-0064. El plano (002) corresponde a la distancia interplanar entre las láminas de grafeno, mientras que el plano (100) está relacionado con el tamaño del monocristal L_a de las láminas de grafeno. A partir de los difractogramas de rayos X, se ajustó el pico del plano (002) utilizando una curva gaussiana para determinar con mayor precisión la ubicación de los picos (002) y sus FWHM (β). Con esta información, se calculó la distancia interplanar usando la ley de Bragg $d = \lambda / (2\sin(\theta))$, y el tamaño del dominio de nano grafito L_c de las CSs se determinó con la ecuación de Scherrer ($L_c = K\lambda / (\beta\cos(\theta))$). K es la llamada constante de Scherrer y puede tener valores entre 0.62 y 2.08, y λ es la longitud de onda de los rayos X [25]. En este trabajo, se utilizó un valor de $K = 0.94$, considerado adecuado para nanoestructuras carbonáceas que muestran cierto grado de grafitización. Estos resultados se muestran en la Tabla 4.2. Los resultados indican que las muestras que recibieron un recocido térmico a

800 °C generalmente muestran un tamaño de monocristal L_c mayor que la muestra base. La única excepción a este comportamiento es la muestra que no fue activada químicamente, es decir, que solo recibió tratamiento térmico. Sin embargo, la diferencia es tan pequeña que puede estar dentro del rango de error, por lo que no hay una diferencia significativa entre la muestra base y aquellas activadas químicamente y recocidas térmicamente.

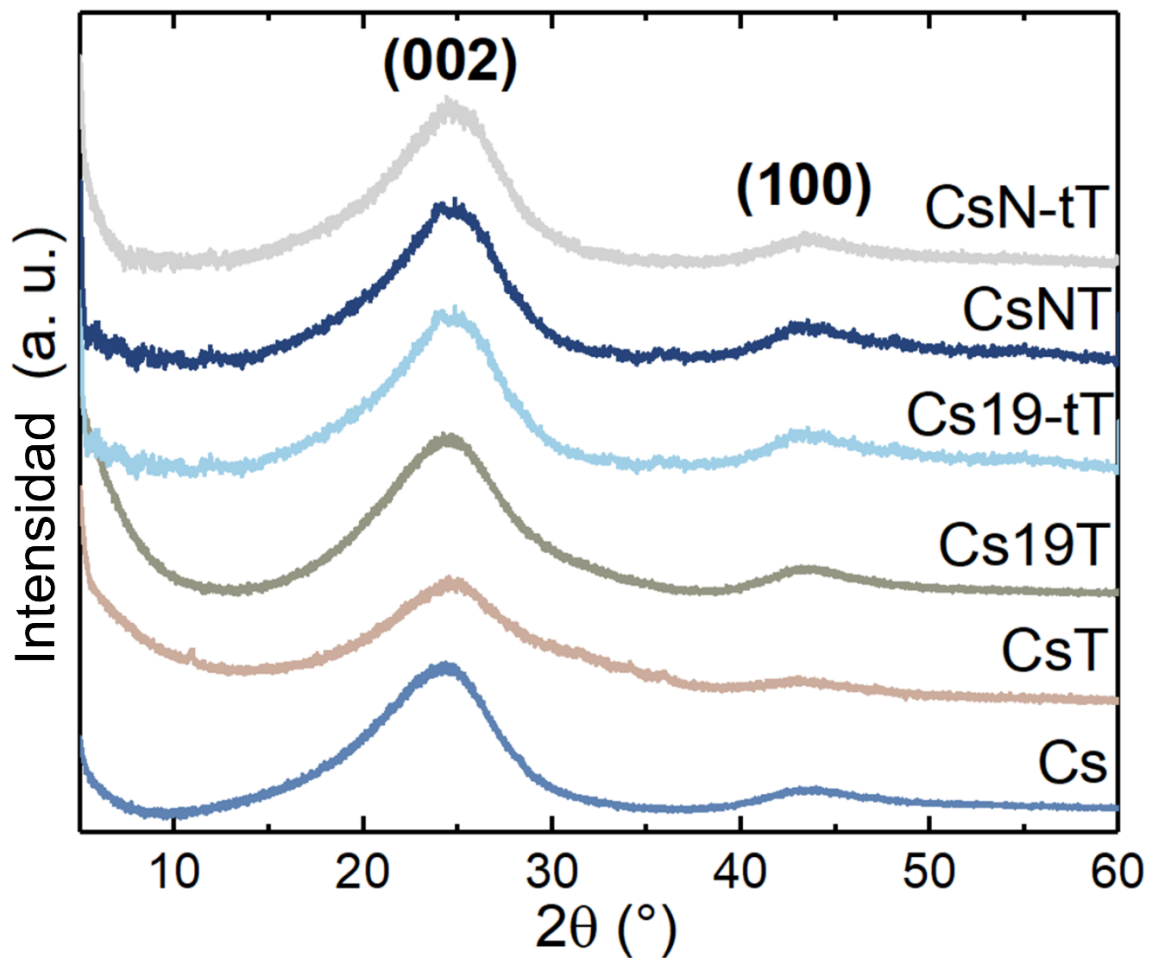


Figura 4.4. Difracción de rayos X de las muestras.

Caracterizar los tamaños de los nanocristales L_a en el plano es más complejo, ya que la intensidad del plano (100) es muy pequeña, por lo que su uso para calcular los valores de L_a es más propenso a obtener resultados inconsistentes.

Tabla 4.2. Análisis de las muestras por el plano (002).

Muestra	Centro del pico (°)	FWHM (°)	d (nm)	Tamaño monocristal L_c (nm)
Cs	25.3	7.65	0.35	1.11
CsT	24.6	9.94	0.36	0.86
Cs19T	24.3	6.88	0.37	1.23
Cs19-tT	25.2	6.90	0.35	1.23
CsNT	25.9	6.98	0.34	1.22
CsN-tT	26.0	7.07	0.34	1.21

Los espectros Raman en la Fig. 4.5 muestran dos picos distintivos: la banda D a $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ y la banda G a $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$. La banda D está relacionada con el desorden presente en las láminas de grafeno, como efectos de tamaño finito, defectos topológicos, presencia de grupos oxigenados anclados en la superficie de las láminas de grafeno, curvatura de las láminas y cualquier defecto estructural que rompa la simetría en la lámina de grafeno. Por otro lado, la banda G está relacionada con las vibraciones de los enlaces sp^2 que ocurren en el plano de la lámina de grafeno. Materiales altamente grafitizados, como los nanotubos de carbono de paredes múltiples, solo presentan estas dos bandas. En contraste, materiales como el hollín o las nanocebollas de carbono muestran bandas adicionales en $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ (D3), relacionadas con impurezas y enlaces de carbono sp^3 , en este caso, carbono

oxidado, y en $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ (D2), relacionados con el carbono amorfo. Para determinar la contribución de cada una de estas bandas, se realizó la deconvolución del espectro Raman de las diferentes muestras con 3 Lorentzianas y 1 Gaussiana (3L1G), como se muestra en la Fig. 4.5. Utilizando la relación de la intensidad de ambas bandas (I_D/I_G), es posible obtener información sobre la calidad cristalina de las muestras de partículas de carbono, ya que esta relación proporciona información cuantitativa sobre el tamaño cristalino en el plano $L_a \sim 1/(I_D/I_G)$ del material de nanografito [26, 27]. La Tabla 4.3 muestra los valores calculados de I_{D1}/I_G para todas las muestras. De la tabla, se observa que todos los materiales presentan relaciones I_{D1}/I_G similares, de manera que todos los materiales tienen tamaños de cristalitas L_a similares. Además, vemos en la tabla que todos los materiales tienen relaciones $I_{D1}/I_G < 1.3$, lo que implica que todos los materiales presentan tamaños promedio adecuados de cristalitas L_a . Por lo tanto, los diferentes materiales sintetizados son candidatos para la fabricación de electrodos, ya que pueden transportar fácilmente portadores de carga.

Tabla 4.3. Posición de los picos e índice I_{D1}/I_G por deconvolución de espectros Raman.

Muestra	D ₁ (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	I _{D1} /I _G
Cs	1349.30	1593.49	0.97
CsT	1339.29	1589.16	1.04
Cs19T	1347.70	1590.75	1.21
Cs19-tT	1347.37	1594.92	1.11
CsNT	1342.25	1590.59	1.11
CsN-tT	1345.36	1593.37	1.11

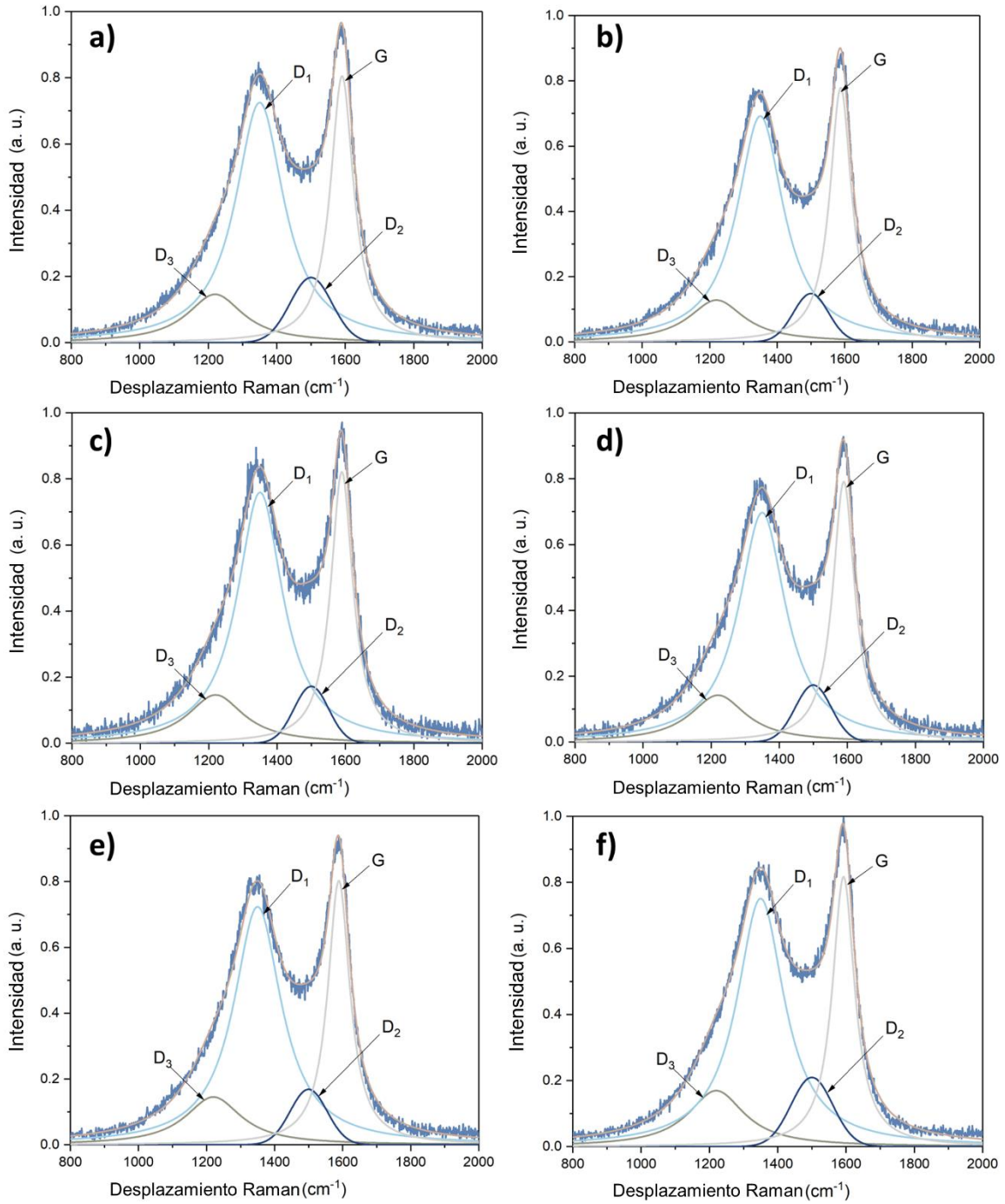


Figura 4.5. Espectros Raman de las muestras a) Cs, b) CsT, c) Cs19T, d) Cs19-tT, e) CsNT y, f) CsN-tT.

Además, los espectros Raman de estructuras nanográficas pueden mostrar otras bandas armónicas de las bandas D y G. Sin embargo, esto no se observó en

ninguno de los espectros Raman. La ausencia de las bandas 2D y 2D' resulta de la estructura esférica de las nanopartículas y de la gran cantidad de defectos en los nanocarbonos (Fig. A4.2). Es difícil encontrar diferencias cuantitativas entre las diferentes muestras sintetizadas en las caracterizaciones utilizando difracción de rayos X y espectroscopía Raman.

Para determinar los grupos funcionales anclados en la superficie de todas las muestras, se utilizó espectroscopía FTIR (Fig. 4.6). La muestra base antes y después del recocido térmico (CsT), así como las muestras de CSs activadas químicamente con el baño ácido a temperatura ambiente (CsN, Cs19) se comparan con sus respectivos análogos en los que el proceso oxidativo se realizó utilizando reflujo a 100 °C (CsN-t, Cs19-t). Todas estas muestras activadas químicamente fueron posteriormente sometidas a un proceso de recocido térmico a 800 °C en una atmósfera inerte para reducir su grado de oxidación y recuperar las redes sp² para aumentar su conductividad, haciéndolas aptas para ser usadas como electrodos.

Globalmente, podemos ver que todas las muestras, incluidas aquellas que no fueron activadas químicamente (Cs, CsT), muestran varias bandas IR, lo que implica que todas presentan grupos funcionales anclados a su superficie. Sin embargo, a partir de los diferentes espectros IR, vemos algunas diferencias entre ellas. La banda IR en el rango de 3400–3200 cm⁻¹ corresponde a la vibración de estiramiento de los enlaces O-H. Sin embargo, esta banda es débil en todos los espectros FTIR, por lo que se podría considerar que hay poca presencia de grupos OH anclados en la superficie, o bien, la presencia de agua en la superficie de la muestra.

La banda en el rango de 1750-1640 cm⁻¹ se asigna al enlace C=O. Esta banda IR está presente en todas las muestras, aunque en la muestra CsT, su intensidad es

muy baja. En general, la intensidad de las diversas bandas IR de la muestra CsT es mínima, lo que indica que sus diferentes grupos funcionales se eliminan debido al recocido térmico. Una de las bandas IR más intensas de las diversas muestras es la vibración C=C, que ocurre en $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, comúnmente vista en nanomateriales obtenidos de precursores aromáticos [28]. El modo de vibración C=C no es sensible a la excitación IR para sistemas con alta grafitización y comienza a ser visible en los espectros IR para sistemas con un alto grado de disrupción de la red sp^2 de las láminas de grafeno.

Las bandas en ~ 1227 y $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas con las vibraciones de los enlaces C-O-C y C-O. Comparado con las otras muestras, la disminución en la intensidad del espectro IR de la muestra CsT implica un aumento en su grado de grafitización y, consecuentemente, un aumento en la conductividad de las CSs [29], como se observa en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Conductividad de los electrodos de supercapacitores hechos con los materiales de carbono medidos por el método de 4 puntas. Las películas fueron hechas en relación 8:2 de material activo y PVDF, respectivamente.

Muestra	Grosor de la película (μm)	Conductividad (S cm^{-1})
Cs	8.78	0.05
CsT	9.89	0.62
Cs19T	10.91	1.61
Cs19-tT	10.99	1.27
CsNT	8.98	2.03
CsN-tT	9.02	1.79

Por otro lado, el oxígeno con un enlace simple a carbono alifático y el oxígeno con un enlace simple a carbono aromático, que contribuyen directamente a la

pseudocapacitancia, también aumentan su intensidad cuando las muestras fueron activadas químicamente a una temperatura de 100 °C (Cs19-t y CsN-t) durante el baño ácido. Estos resultados sugieren que la configuración de los átomos de oxígeno juega un papel crucial en las propiedades de los materiales.

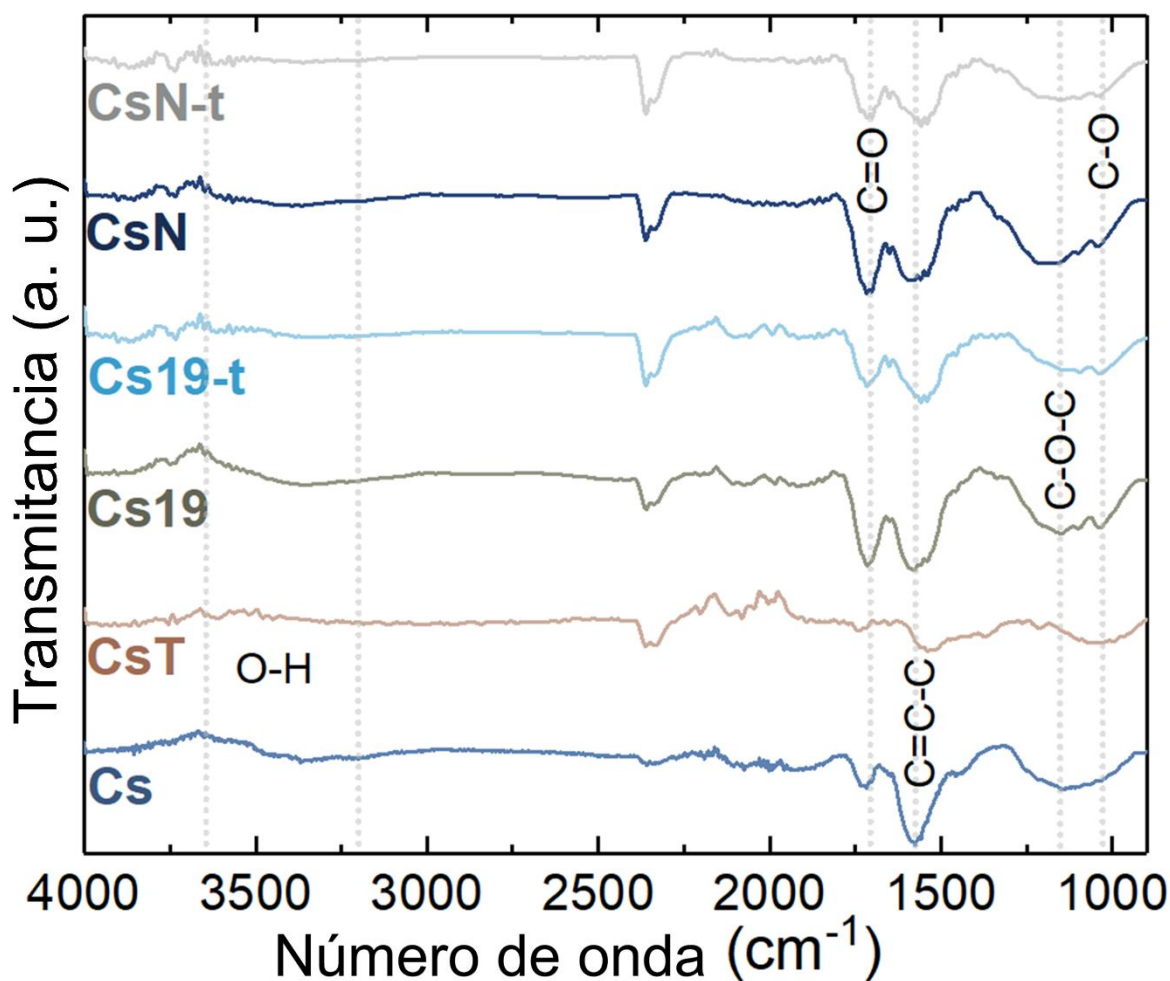


Figura 4.6. Espectros de Infrarrojo por transformada de Fourier de las muestras de CSs.

Para determinar la textura de las distintas muestras, se caracterizaron las más representativas utilizando isotermas de adsorción-desorción de N₂. Presentamos los resultados de la muestra que mostró la mejor capacitancia electroquímica,

activada solo con ácido nítrico en el baño térmico a 100 °C (CsN-tT), y la muestra que presentó la menor capacitancia electroquímica entre las activadas químicamente con la mezcla de ácidos a temperatura ambiente (Cs19T). Además, para mostrar los efectos de la activación química en la capacitancia electroquímica, mostramos la muestra base y la que solo fue recocida térmicamente (CsT). La Fig. 4.7a muestra las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de estas CSs.

Determinar las isothermas de adsorción-desorción de N₂ permite identificar cuantitativamente algunos aspectos esenciales de la diferencia entre las muestras que mostraron una mayor capacitancia de doble capa eléctrica (EDLC) y la que mostró una menor EDLC. Las diferentes formas de las isothermas observadas en las muestras proporcionan información cualitativa útil sobre las texturas de los materiales sintetizados (área de superficie específica y distribución de poros) [30]. La muestra CsN-tT, que tiene la mayor adsorción de N₂, presenta una isoterma de tipo I, correspondiente a materiales con una enorme contribución de microporos. La muestra CsT también muestra una isoterma de tipo I, pero con un pequeño bucle de histéresis del tipo H4, que describe mesoporos poco profundos que incluyen poros en la región de los microporos. Por otro lado, las muestras Cs19T y Cs muestran una isoterma de tipo IV, lo que indica muestras con un considerable grado de mesoporosidad. Cabe destacar que las muestras Cs y CsT son las que presentan la menor adsorción de N₂ y, por lo tanto, se espera que sean las que muestren las menores EDLCs. De ahí la importancia de la activación para modificar la textura y aumentar las EDLCs de las muestras sintetizadas.

Tabla 4.5. Propiedades texturales de las CSs a partir de los isotermas.

Muestra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Volumen de poro ($cm^3 g^{-1}$)	Ancho prom. de poro (nm)
Cs	71	0.088	1.913
CsT	188	0.129	0.805
Cs19T	237	0.242	1.096
CsN-tT	610	0.223	0.649

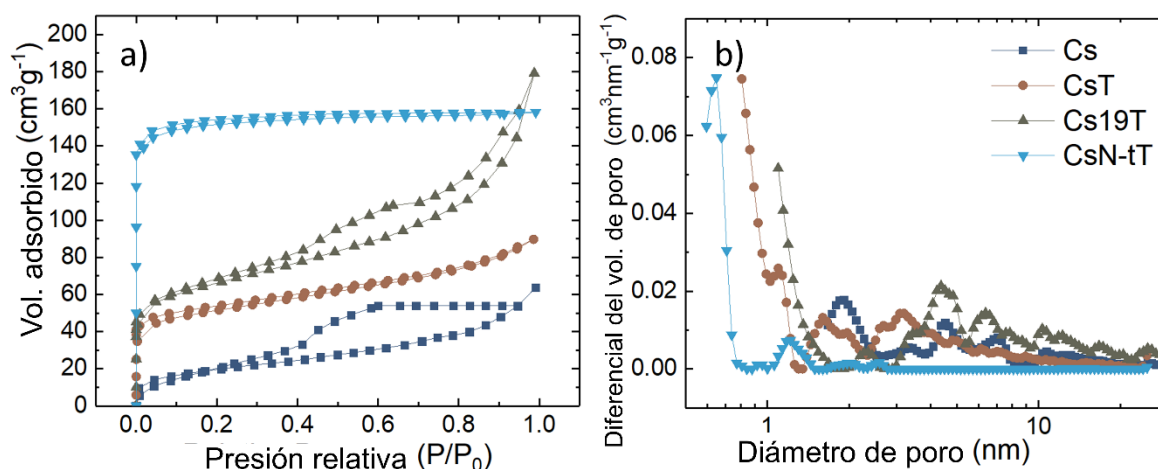


Figura 4.7. a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras de CSs más relevantes. b) Distribución de tamaños de poro.

La Fig. 4.7b muestra la distribución del tamaño de los poros de las diferentes CSs, calculada utilizando el modelo QSDFT. La figura muestra que CsT y CsN-tT presentan el menor tamaño de poro, en buena correlación con las isotermas de tipo I, mientras que Cs y Cs19T presentan una distribución de tamaño de poro más significativa y amplia, como se predijo a partir del bucle de histéresis tipo H4. La Tabla 4.5 resume las áreas de superficie específicas, el volumen total de poros y el ancho promedio de poro de las CSs. Las áreas de superficie específicas de estas muestras se determinaron utilizando el método BET (S_{BET}). El ancho medio de 1.9

nm de la muestra Cs sugiere que es mesoporosa, pero con un S_{BET} muy pequeño de $71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, la mesoporosidad proviene principalmente de las láminas de grafeno desordenadas en la superficie de las nanoesferas. Las muestras CsN-tT y CsT son principalmente CSs microporosas. Sin embargo, la muestra CsT presenta un bucle de histéresis, que está relacionado con la presencia de mesoporos, los cuales deben encontrarse principalmente en la superficie de las nanopartículas, ya que su S_{BET} es de $188 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La muestra Cs19T, que tiene una textura compuesta por micro y mesoporos, presenta un S_{BET} de $237 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En contraste, la muestra CsN-tT, con una superficie microporosa, presenta un S_{BET} de $610 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, el más alto de todas las muestras analizadas, y se espera que esta muestra muestre las mayores EDLCs.

Se sabe que la activación química utilizando condiciones severas genera un mayor aumento en el área de superficie específica de los materiales en comparación con condiciones más suaves. Esto se observa en las áreas superficiales de una de las muestras que fueron tratadas en un baño ácido a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, CsN-tT ($S_{\text{BET}} = 610 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), en comparación con una que fue activada químicamente a temperatura ambiente, Cs19-tT ($S_{\text{BET}} = 237 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Está establecido en la literatura que el valor de la capacitancia electroquímica proveniente de la doble capa eléctrica es directamente proporcional al área de superficie específica. Además, la conductividad eléctrica es otro factor importante para el uso de nanoestructuras de carbono en la fabricación de supercapacitores. CsN-tT y Cs19-tT mostraron una conductividad eléctrica similar (Tabla 4.4) a pesar de presentar diferentes áreas superficiales.

Tanto de las mediciones de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 como de la distribución de tamaños de poro, podemos suponer que la mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico actúa de manera diferente a la utilización de ácido nítrico como agente activador. Cuando se utiliza solo ácido nítrico como agente activador, se generan principalmente microporos, lo que implica que el ácido nítrico actúa principalmente en la superficie de las CSs. Por otro lado, cuando se usa la mezcla 1:9 v/v de ácido nítrico y ácido sulfúrico, los resultados sugieren que el papel central del ácido sulfúrico es ingresar entre las capas de carbono, expandiendo la distancia entre ellas, de tal manera que permite la introducción de ácido nítrico en estas capas de carbono, lo que facilita la generación de micro y mesoporos. Cabe señalar que, en el caso de los ácidos mezclados, se ha utilizado una baja concentración de ácido nítrico para activar la superficie, ya que utilizar solo una solución de ácido sulfúrico para el proceso de activación resulta en bajas capacitancias electroquímicas, como se mostrará más adelante.

Se utilizaron microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) para determinar la morfología y la grafitización de las muestras que mostraron las mayores capacitancias electroquímicas, como se muestra en las Fig. A4.3 y Fig. A4.6 en la información suplementaria. Todas las muestras presentaron estructuras altamente gráficas. La muestra Cs19T presentó esferas de carbono de tamaños muy diferentes (Fig. A4.1c y Fig. A4.3). Además, se observa que muchas de las nanoestructuras de carbono comienzan a perder su forma esférica debido al tratamiento de activación química. Esta irregularidad en las formas y tamaños promovió la formación de micro y mesoporos, aumentando el área de superficie. Por

otro lado, la muestra CsNT presenta esferas de carbono con formas bien definidas (Fig. A4.4), y las esferas generalmente tienen tamaños similares (Fig. A4.1e). A partir de aquí, comenzamos a ver que la activación utilizando solo ácido nítrico genera microporos en la superficie de las esferas, pero no deforma las estructuras. En contraste, el uso de la mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico comienza a destruir la forma esférica de las nanopartículas, generando microporos y mesoporos. Esto se nota en las figuras tratadas en baños ácidos a 100 °C, Cs19-tT (Fig. A4.5) y CsN-tT (Fig. A4.6). La forma esférica de las nanopartículas de carbono se pierde completamente cuando se usa la mezcla de 9:1 v/v de ácido sulfúrico y ácido nítrico (Fig. A4.5), y la dispersión de tamaños aumenta (Fig. A4.1d), mientras que las muestras activadas solo con ácido nítrico continúan preservando la forma esférica (Fig. A4.6), y la dispersión de tamaños aumenta ligeramente (Fig. A4.1f). De estos resultados, podemos concluir que el ácido nítrico solo activa químicamente la superficie de la muestra, y que el ácido sulfúrico es necesario para que el ácido nítrico se introduzca en las capas de carbono para activar las CSs en volumen. Las curvas de voltametría cíclica (CV) de las muestras se muestran en las Fig. 4.8a y Fig. 4.8b. Como se puede observar, todas las curvas tienen una forma algo rectangular, lo que indica la acumulación de carga en la capa de doble eléctrica (EDL). Sin embargo, también se puede notar la presencia de picos de oxidación en la parte superior de las curvas CV, en un rango de 0.0 V a -0.3 V. Esto indica un comportamiento pseudocapacitivo por parte de las CSs. La muestra con la mayor capacitancia específica fue la muestra CsN-tT, que mostró una capacitancia específica máxima de 103 F g⁻¹ a 5 mV s⁻¹ y una capacitancia específica mínima de 73 F g⁻¹ a 100 mV s⁻¹ (Fig. 4.8c). Esta capacitancia gravimétrica ($C_{\text{SPC}} = 103 \text{ F}$

g^{-1} a 5 mV s^{-1}) se compara muy bien con otros resultados obtenidos con otras nanopartículas de carbono obtenidas de la pirólisis de precursores carbonáceos o del recocido de polvo de nanodiamantes (Tabla 4.6).

Tabla 4.6. Comparación de la capacitancia gravimétrica de materiales de carbono reportados en la literatura que son similares a los presentados en este trabajo.

Material de inicio	Agente activante	Condiciones	C_{spc} (F g^{-1})	SSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Ref.
Aceite usado	KOH	2 A g^{-1} 1 M TEABF_4	71	1545	[31]
Sinapis alba (aceite de mostaza)	KOH	1 mA cm^{-2} 0.5 M NaPF_6	58	806	[32]
Naftaleno	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	5 mV s^{-1} $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	70	300	[33]
Polvo de nanodiamantes	--	5 mV s^{-1} 1 M KOH	31	--	[34]
Aceite de semillas de uva	NH_3	0.1 A g^{-1} 2 M KOH	54	116	[35]
Polvo de nanodiamantes	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	5 mV s^{-1} 6 M KOH	59	284	[36]
Mantequilla de vaca	--	0.5 A g^{-1} $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	266	147	[37]
Aceite de soya	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	5 mV s^{-1} $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	103	610	Éste trabajo

La muestra con la segunda mayor capacitancia específica fue la muestra Cs19-tT, que mostró una capacitancia específica máxima de 92 F g^{-1} a 5 mV s^{-1} (Fig. 4.8c).

Por lo tanto, vemos que las muestras activadas químicamente utilizando el baño de ácido a una temperatura de 100 °C obtuvieron un mayor rendimiento capacitivo. Las muestras activadas químicamente utilizando ácido sulfúrico, ya sea utilizando el baño térmico a 100 °C (CsS-tT) o a temperatura ambiente (CsST), mostraron una menor capacitancia gravimétrica que sus contrapartes que usaron solo ácido nítrico o la mezcla de ácido sulfúrico y nítrico. Además, la muestra que fue activada usando solo ácido sulfúrico a temperatura ambiente muestra una capacitancia gravimétrica similar a la muestra CsT que solo recibió recocido térmico. Esto sugiere que el papel principal del ácido sulfúrico en la mezcla de ácido sulfúrico y nítrico es ayudar en el proceso de activación y que el ácido nítrico es el principal responsable del proceso de activación química. Por otro lado, se observa que la muestra CsT tiene una capacitancia específica solo ligeramente mayor que la muestra Cs, aunque la muestra Cs no recibió ningún tratamiento. La capacitancia gravimétrica de Cs es relativamente buena ($C_{\text{spc}} \approx 30 \text{ F g}^{-1}$), y esto se debe a que la muestra Cs tiene una mayor densidad de grupos funcionales de oxígeno derivados de la naturaleza de la síntesis, lo que contribuye a la PC. La disminución de la capacitancia gravimétrica en función de la velocidad de escaneo puede notarse en esta figura (Fig. 4.8c), y está principalmente relacionada con la velocidad de difusión iónica. A una baja velocidad de escaneo, los iones pueden difundirse fácilmente hacia las capas más internas del electrodo de trabajo para formar la capa de doble eléctrica, que es el mecanismo de almacenamiento en los EDLCs. Además, la dinámica de las reacciones redox es más lenta en relación con la formación de la capa de doble eléctrica. Una baja velocidad de escaneo de las reacciones redox que ocurren en los grupos oxigenados en las capas más internas y externas contribuye a la

capacitancia total. Por otro lado, a una alta velocidad de escaneo, los iones tienen menos tiempo para alcanzar las capas más internas del electrodo de trabajo para formar la capa de doble eléctrica, y probablemente, estas capas internas no contribuyen a la capacitancia total. Adicionalmente, debido a la dinámica lenta de las reacciones redox, la contribución de la PC a la capacitancia total se reduce. La reducción de la contribución de la PC en función de la velocidad de escaneo se mostrará más adelante.

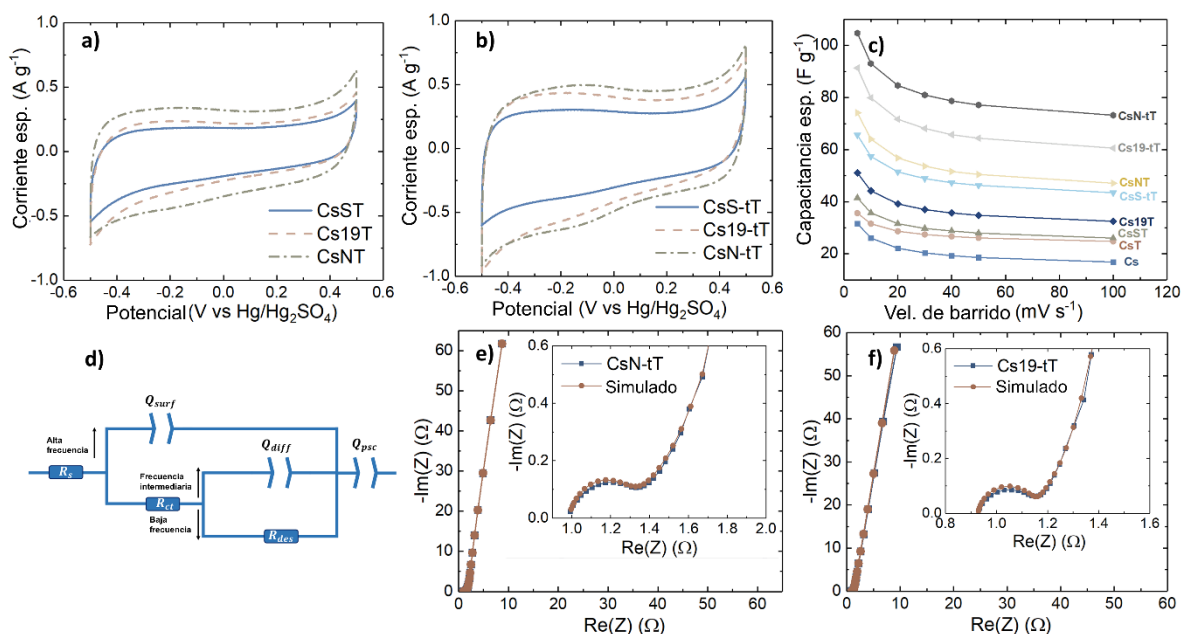


Figura 4.8. a) y b) Curvas CV de las CSs, c) capacitancia específica en función de la velocidad de barrido, d) esquema del circuito RC equivalente, e) y f) Diagrama Nyquist de la impedancia electroquímica de las muestras CsN-tT y Cs19-tT comparadas con la simulación del circuito RC equivalente propuesto.

Los parámetros fisicoquímicos de las muestras sintetizadas fueron caracterizados mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) (Fig. A4.7). En este

caso, solo mostramos las mediciones de EIS en las muestras activadas químicamente que dieron las mayores capacitancias electroquímicas, es decir, las muestras Cs19T, Cs19-tT, CsNT y CsN-tT. En los diagramas de Nyquist de todas las muestras, observamos el diferente comportamiento electroquímico de los materiales dependiendo de las frecuencias de medición. Generalmente, en la medición de EIS de los EDLCs, se notan tres comportamientos diferentes en tres regímenes de frecuencia.

En el régimen de alta frecuencia ($\omega = 2\pi f \gg 1$), los dispositivos se comportan como un resistor porque la impedancia del condensador electroquímico es inversamente proporcional a la frecuencia. En el régimen de frecuencia intermedia, el comportamiento del electrodo está relacionado con varios parámetros físicos y químicos de los materiales del electrodo, como la textura del material (área de superficie específica y distribución de poros), la hidrofobicidad del material, así como el grosor de la película utilizada como electrodo. Todos estos parámetros afectan la difusión iónica del electrolito y, en consecuencia, la velocidad de formación de la capa de doble eléctrica.

En la figura de Nyquist, podemos observar que, en este régimen de frecuencia intermedia, el comportamiento de la impedancia imaginaria ($-\text{Im}(Z)$) en función de la impedancia real ($\text{Re}(Z)$), medida en ohm, es casi lineal, y la intersección de esta línea con el régimen de alta frecuencia permite identificar la frecuencia de rodilla (ω_{kf}). La determinación de ω_{kf} permite obtener aproximadamente la resistencia en serie equivalente (R_{ESR}) ($R_{ESR} = \text{Re}(Z(\omega_{kf}))$). Los materiales con valores pequeños de R_{ESR} son materiales adecuados para la fabricación de supercapacitores. La Tabla

4.7 muestra que los electrodos hechos con las diferentes muestras muestran pequeños valores de R_{ESR} . La resistencia del electrolito acuoso (R_S) está dada por $R_S = Re(Z)$ cuando $-Im(Z) = 0$ en el régimen de alta frecuencia, y a partir de estos y de los valores de R_{ESR} , se puede calcular la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) de cada material $R_{CT} = R_{ESR} - R_S$, que corresponde a los diámetros del semicírculo en los diagramas de Nyquist. Además, esta frecuencia indica el inicio de la difusión iónica, y la formación de la capa de doble eléctrica ocurre más rápido en materiales con alta ω_{kf} .

En el régimen de baja frecuencia, el electrodo se comporta como un capacitor porque los iones del electrolito tienen suficiente tiempo para formar la capa de doble eléctrica en la superficie del electrodo y sus capas más internas. Para determinar otros parámetros electroquímicos de las muestras con la mayor capacitancia electroquímica, CsN-tT y Cs19-tT, se han ajustado las mediciones obtenidas utilizando EIS con un circuito equivalente (Fig. 4.8d). El circuito equivalente es similar al utilizado por Arunkumar et al. [38] y que nuestro grupo ha utilizado en trabajos anteriores [39]. Este circuito equivalente permite identificar el comportamiento electroquímico en los tres regímenes de frecuencia.

Los diferentes valores de resistencia obtenidos de EIS (Tabla 4.7) se fijaron durante el ajuste. La simulación muestra que los resultados experimentales se ajustan bien utilizando este circuito equivalente, lo que demuestra la viabilidad del circuito equivalente para describir el comportamiento electroquímico de las muestras (Fig. 4.8e y Fig. 4.8f). Los parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación Zfit

utilizando el circuito equivalente se reportan en la Tabla A4.2 para CsN-tT y en la Tabla A4.3 para Cs19-tT.

Tabla 4.7. Valores de resistencias encontradas a partir de los diagramas de Nyquist de los dispositivos preparados con los carbones sintetizados.

Muestra	R _{CT} (Ω)	R _s (Ω)	R _{ESR} (R _{CT} + R _s) (Ω)
Cs	0.09	1.66	1.75
CsT	0.21	1.06	1.27
Cs19T	0.43	0.86	1.30
Cs19-tT	0.22	0.93	1.15
CsNT	0.20	0.96	1.16
CsN-tT	0.34	0.99	1.33

Para determinar la contribución de la pseudocapacitancia en la capacitancia total de las muestras de CSs, se trazaron las curvas de ciclovoltametría utilizando la ecuación 4.1 [40, 41]:

$$I(V) = k_1v + k_2v^{1/2} \quad 4.1$$

donde $I(V)$ es la densidad de corriente para un potencial V , k_1 y k_2 son constantes dependientes de V , y v es la velocidad de barrido. En este contexto, k_1v es el valor de la corriente dado por la acumulación de carga en la doble capa eléctrica, cuya contribución de corriente depende del área de la superficie. Por otro lado, $k_2v^{1/2}$ es el valor de la corriente proveniente de la pseudocapacitancia, relacionada con las reacciones redox reversibles en la superficie del material [41].

Las Figuras 4.9a y 4.9b muestran las curvas CV deconvolucionadas de la muestra CsN-tT a velocidades de barrido de 5 mV s⁻¹ y 100 mV s⁻¹, mientras que las Figuras

4.9d y 4.9e muestran las curvas CV de la muestra CsNT en las mismas condiciones. Nos hemos centrado en estas dos muestras para determinar la contribución a la capacitancia de la doble capa y la pseudocapacitancia, ya que mostraron la mayor capacitancia (CsN-tT) y su contraparte sin temperatura durante la activación química con ácido nítrico (CsNT). Se puede hacer una comparación de las contribuciones de la EDLC y la pseudocapacitancia entre ellas.

Gracias a la implementación de la temperatura durante el tratamiento oxidativo que recibió la muestra CsN-tT, la contribución de la EDLC y la pseudocapacitancia aumentó notablemente en comparación con la muestra CsNT. Esto fue posible porque el área de superficie específica de la muestra aumentó, así como la densidad de grupos funcionales oxigenados en la superficie.

Las Figuras 4.9c y 4.9f muestran la contribución de la EDLC y la pseudocapacitancia a diferentes velocidades de barrido, revelando que el proceso de carga de la EDLC permanece constante para todas las velocidades de barrido y que la carga pseudocapacitiva se ve negativamente afectada a medida que aumenta la velocidad de barrido. Esto se debe a que los procesos redox generalmente requieren tiempos más largos para que la reacción tenga lugar.

Adicionalmente, se muestran las contribuciones de la pseudocapacitancia y la doble capa eléctrica a la capacitancia total de las muestras activadas utilizando la mezcla de ácidos (Fig. A4.8). Nótese que las formas de las curvas CV de la muestra Cs19-tT a ambas velocidades de barrido (Fig. A4.8a y Fig. A4.8b) son muy similares a las obtenidas para la muestra CsN-tT (Fig. 4.9a y Fig. 4.9b), lo que implica que ambos

tienen un comportamiento electroquímico similar. Sin embargo, la muestra Cs19-tT muestra una mayor contribución de pseudocapacitancia a la capacitancia total que la muestra CsN-tT a bajas velocidades de barrido (5 mV s^{-1}). Aun así, sus valores de pseudocapacitancia son muy similares ($C_{\text{spc}} = 39 \text{ F g}^{-1}$) para Cs19-tT y $C_{\text{spc}} = 40 \text{ F g}^{-1}$ para CsN-tT). Por lo tanto, la diferencia en la capacitancia total está relacionada con el hecho de que la muestra CsN-tT tiene una mayor área de superficie específica, ya que la PC de ambas muestras a esta velocidad de barrido es muy similar.

La forma de las curvas CV es muy similar en el caso de las muestras activadas usando baños ácidos a temperatura ambiente (Cs19T y CsNT). Sin embargo, en este caso, la proporción de la pseudocapacitancia en función de la velocidad de barrido se mantiene similar. En este caso, vemos que la muestra CsNT siempre muestra una mayor pseudocapacitancia y una mayor capacitancia electroquímica de doble capa, lo que indica que cuando la activación se lleva a cabo a temperatura ambiente, el ácido nítrico genera una mayor densidad de grupos oxigenados en la superficie de la muestra, así como una mayor porosidad de los materiales.

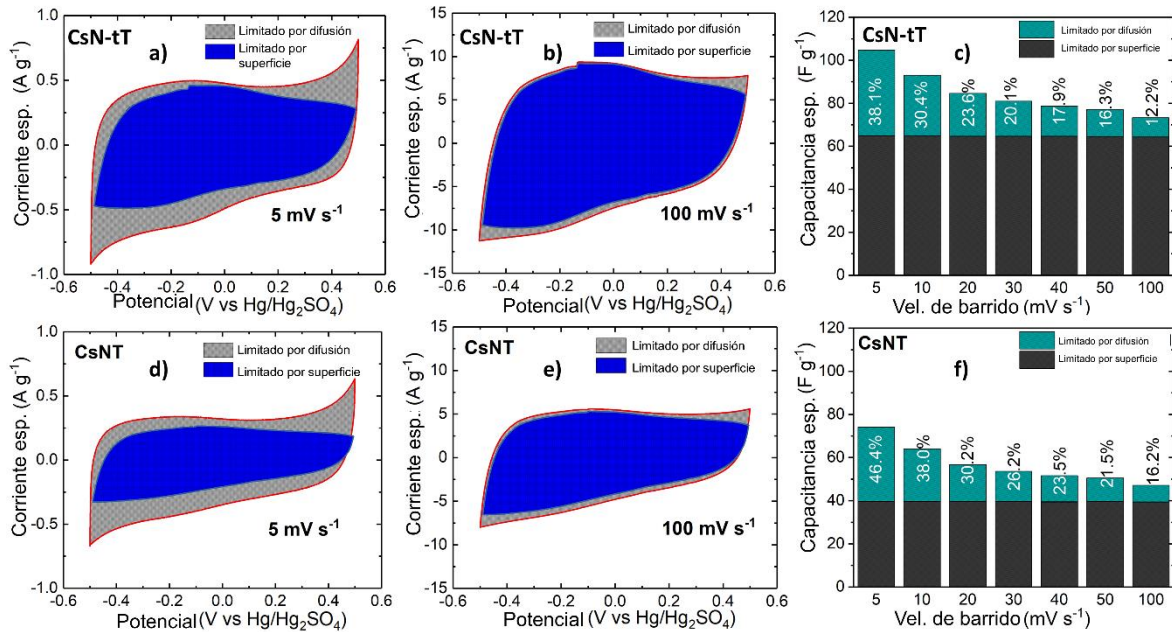


Figura 4.9. Curvas CV deconvolucionadas de la muestra CsN-tT medida a a) 5 mV s⁻¹ y b) a 100 mV s⁻¹. Muestra CsNT a d) 5 mV s⁻¹ y e) a 100 mV s⁻¹. La determinación de la contribución EDLC y PC a diferentes velocidades de barrido se muestran en c) para la muestra CsN-tT y f) para la muestra CsNT.

Para determinar los diferentes grupos oxigenados en las muestras de superficie después del recocido térmico a 800 °C, se realizaron caracterizaciones de XPS en las muestras de CS activadas. XPS es una técnica que permite determinar la composición elemental de las muestras de superficie, es decir, los átomos que se encuentran entre 0 y 10 nm de la superficie de la muestra. Además, esta técnica permite identificar los tipos de enlaces químicos de estos átomos. Los espectros de inspección de XPS para identificar los elementos presentes en la superficie de las diferentes muestras se presentan en la Figura S9 en la información suplementaria. Los elementos que se encontraron en la superficie de los CSs fueron; carbono (~284 eV) y oxígeno (~530 eV) [35].

A partir de la cuantificación de las concentraciones atómicas obtenidas de los espectros de inspección de XPS, encontramos que la concentración de átomos de oxígeno es mayor al 20% (Tabla A4.4 en la información suplementaria), contrario a lo que se cuantificó utilizando EDS (Tabla A4.1). Esto se debe a que XPS es una técnica superficial y solo es capaz de determinar los átomos en una muestra hasta una profundidad de 10 nm, mientras que los tamaños promedio de los CS son mayores a 20 nm (Fig. a4.1).

La deconvolución del espectro de alta resolución O1s (Fig. 4.10) muestra que el átomo de oxígeno está en tres tipos de enlaces químicos. El primero de ellos (O-C-O) está ubicado en ~ 531.1 eV, el segundo (C-O-C) en ~ 532.3 eV mientras que el tercero (O-C=O) se encuentra en ~ 533.3 eV [35]. La deconvolución del espectro de alta resolución C1s y la identificación de los diferentes enlaces químicos de los átomos de carbono se muestra en la Fig. A4.10.

A partir de estos resultados, podemos observar que, debido al gran número de átomos de oxígeno en la superficie de las muestras, la contribución de la pseudocapacitancia a la capacitancia total es significativa en todas las muestras, como se muestra en las Fig. 4.9 y Fig. A4.8. Esto sugiere que la presencia de grupos funcionales oxigenados es un factor clave que influye en el comportamiento pseudocapacitivo de los CS activados, incrementando su rendimiento como supercapacitores.

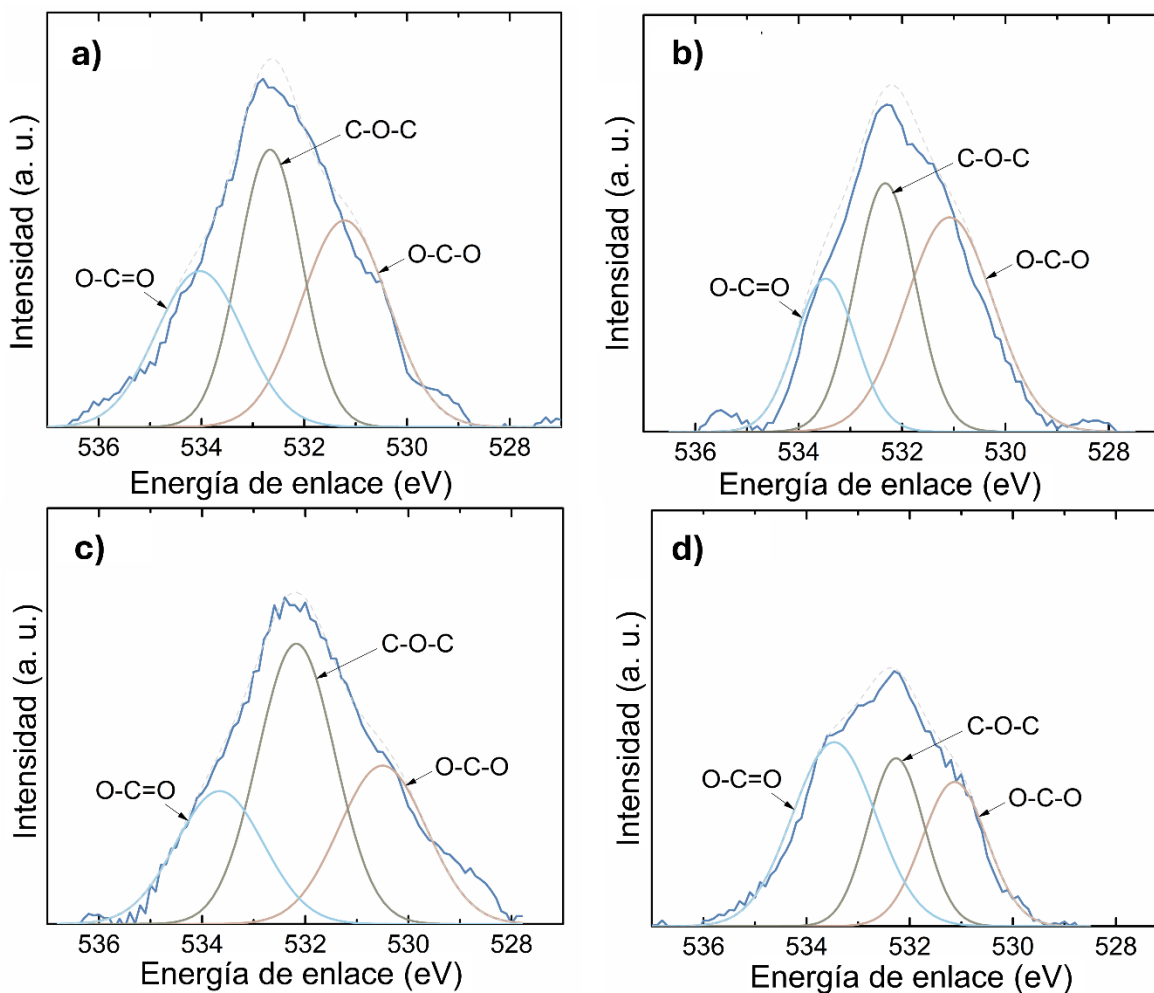


Figura 4.10. Espectros de XPS de alta resolución en la ventana del O1s con sus respectivos ajustes de picos de las muestras a) CsNT, b) CsN-tT, c) Cs19T y, d) Cs19-tT.

Las mediciones de carga-descarga galvanostática (GCD) de los CSs a una corriente de 2 A g^{-1} se presentan en la Fig. 4.11a. En la figura se muestra que la muestra que carga y descarga más rápidamente es CsT, que son los CSs sin activación química, solo el tratamiento de recocido a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de argón. Esto se relaciona con la muestra que presenta una menor área superficial específica en comparación con las otras. En contraste, la muestra que tomó más tiempo para la

carga-descarga fue la muestra CsN-tT, que es la muestra que muestra la mayor área superficial específica y la mayor capacitancia gravimétrica. Este comportamiento de las muestras en los tiempos de carga-descarga en función del tratamiento recibido es un resultado esperado, ya que las muestras químicamente activadas solo con ácido nítrico en el baño térmico a 100 °C tienen la mayor área superficial en comparación con todas las demás muestras. En consecuencia, toma más tiempo completar la doble capa eléctrica en este tipo de electrodo.

Los electrodos de las muestras químicamente activadas mostraron buena estabilidad en función del número de ciclos GCD. La Fig. 4.11b muestra un aumento en la C_{spc} en función del aumento en el número de ciclos GCD, lo cual está relacionado con las reacciones redox que ocurren en los grupos oxigenados anclados en las superficies de las muestras. En el caso de la muestra activada solo con ácido nítrico, el aumento en la C_{spc} fue de ~ 38% para CsN-tT y ~20% para CsNT. En el caso de la muestra Cs19-tT, el aumento fue de ~ 34%, mientras que en la muestra que solo se recoció térmicamente (CsT), el aumento en la C_{spc} fue de ~ 25%. Y Chen et al. han reportado un fenómeno similar [42] en el óxido de grafeno reducido, es decir, el aumento de la capacitancia en función del número de ciclos GCD. Sugieren, basándose en que el comportamiento es similar a la reducción de GO, que el aumento significativo en la corriente de pico del cátodo es el principal contribuyente a la capacitancia.

Para estudiar el mecanismo del peculiar fenómeno, comparamos el cambio en las mediciones de CV en el primer ciclo GCD con el ciclo GCD número 1000 (Fig. A4.11). En las muestras Cs19-tT y CsN-tT, observamos que el aumento capacitivo

está relacionado con el aumento de las corrientes anódicas y catódicas. Además, notamos que el valor de la PC aumenta en función de los ciclos GCD. En contraste, el valor del EDLC permanece básicamente igual (Fig. 4.9c y Fig. 4.11f para la muestra CsN-tT y Fig. A4.8c y Fig. A4.11d para la muestra Cs19-tT), lo que implica que debido al uso de H_2SO_4 como electrolito, la muestra continúa oxidándose, es decir, aumentando la densidad de grupos oxigenados responsables de las reacciones redox.

Comparando la contribución de la PC a la capacitancia total de la muestra CsN-tT en el ciclo 1 (Fig. 4.9c) con el ciclo 1000 (Fig. 4.11f), pasó del 38.1% al 56.2% a 5 mV s^{-1} . En el caso de la muestra Cs19-tT, la contribución de la PC a la capacitancia total pasó del 42.7% en el primer ciclo GCD (Fig. A4.8c) al 49.3% en el ciclo GCD número 1000 (Fig. 4.11d) a 5 mV s^{-1} . De aquí, concluimos que nuestras muestras químicamente activadas tienen buena estabilidad, ya que aumentan en lugar de disminuir la capacitancia en función del número de ciclos GCD.

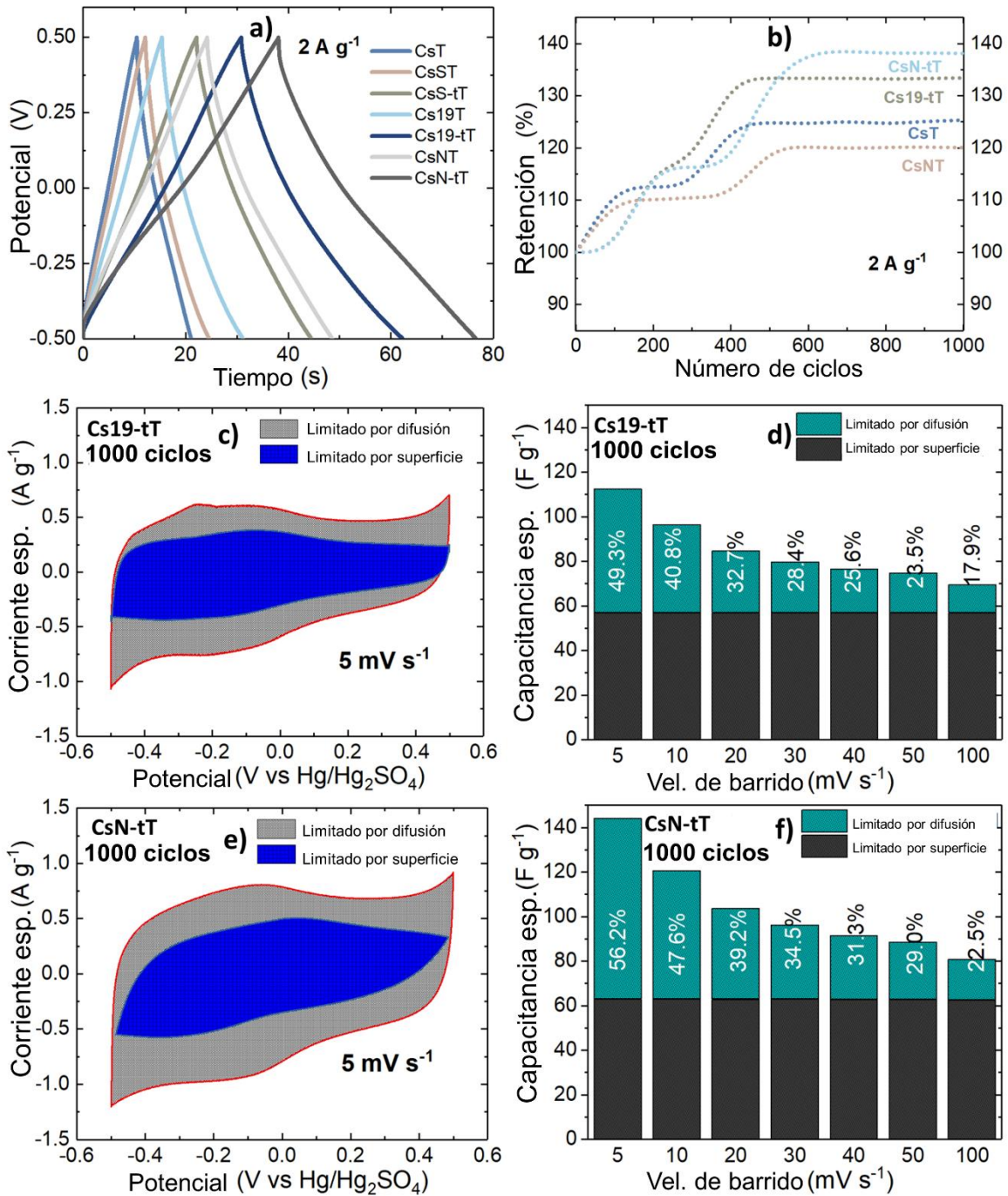


Figura 4.11. a) GCD a 2 A g⁻¹ y b) porcentaje de retención capacitiva después de 1000 ciclos. Curvas CV deconvolucionadas después de 1000 ciclos de GCD de las muestras c) Cs19-tT a 5 mV s⁻¹ y e) CsN-tT a 5 mV s⁻¹

1. Contribuciones EDLC y PC a diferentes velocidades de barrido de las muestras d) Cs19-tT y f) CsN-tT después de 1000 ciclos de GCD.

4.4 REFERENCIAS

- [1] Mykhailiv, O.; Zubyk, H.; Plonska-Brzezinska, M. E. Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications. *Inorganica Chim. Acta* 2019, 468, 49–66. DOI: 10.1016/j.ica.2017.07.021.
- [2] Xu, B.; Zhang, H.; Mei, H.; Sun, D. Recent progress in metal-organic framework-based supercapacitor electrode materials. *Coord. Chem. Rev.* 2020, 420, 213438. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213438.
- [3] Tian, H.; Liang, J.; Liu, J. Nanoengineering Carbon Spheres as Nanoreactors for Sustainable Energy Applications. *Adv. Mater.* 2019, 31, 1–30. DOI: 10.1002/adma.201903886.
- [4] Augustyn, V.; Simon, P.; Dunn, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy and Environmental Science*. 2014, 7, 1597-1614. DOI: 10.1039/c3ee44164d.
- [5] Le Van, K.; Luong Thi, T. T. Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2014, 24, 191–198. DOI: 10.1016/j.pnsc.2014.05.012.
- [6] Xiao, J.; Zhan, H.; Wang, X.; Xu, Z.; Xiong, Z.; Zhang, K.; Simon, G.P.; Liu, J.; Li, D. Electrolyte gating in graphene-based supercapacitors and its use for probing nanoconfined charging dynamics. *Nat. Nanotechnol.* 2020, 15, 683–689. DOI: 10.1038/s41565-020-0704-7.
- [7] Paul Chen; Wu. S. Acid/base-treated activated carbons: characterization of functional groups and metal adsorptive properties. *Langmuir*. 2004, 20, 2233–2242. DOI: 10.1021/la0348463.
- [8] Das, S. K.; Kamila, S.; Satpati, B.; Kandasamy, M.; Chakraborty, B.; Basu, S.; Jena, B. Hollow Mn₃O₄ nanospheres on graphene matrix for oxygen reduction reaction and supercapacitance applications: Experimental and theoretical insight. *J. Power Sources*. 2020, 471, 228465. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228465.
- [9] Liu, H.; Ye, T.; Mao, C. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot. *Angew. Chemie - Int.* 2007, 46, 6473–6475. DOI: 10.1002/anie.200701271.
- [10] Yuan, L.; Dai, J.; Fan, X.; Song, T.; Tao, Y.; Wang, K.; Xu, Z.; Zhang, J.; Bai, X.; Lu, P.; Chen, J.; Zhou, J.; Wang, Z. Self-cleaning flexible infrared nanosensor based on carbon nanoparticles. *ACS Nano* 2011, 5, 4007–4013. DOI: 10.1021/nn200571q.

- [11] Choucair, M.; Stride, J. A. The gram-scale synthesis of carbon onions. *Carbon* 2012, 50, 1109–1115. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.10.023.
- [12] Mohapatra, D.; Badrayyana, S.; Parida, S. Facile wick-and-oil flame synthesis of high-quality hydrophilic onion-like carbon nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 2016, 174, 112–119. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.02.057.
- [13] Mohapatra, D.; Dhakal, G.; Sayed, M. S.; Subramanya, B.; Shim, J.; Parida, S. Sulfur Doping: Unique Strategy to Improve the Supercapacitive Performance of Carbon Nano-onions. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019, 11, 8040–8050. DOI: 10.1021/acsami.8b21534.
- [14] Azhagan, M. V. K.; Vaishampayan, M. V.; Shelke, M. V. Synthesis and electrochemistry of pseudocapacitive multilayer fullerenes and MnO₂ nanocomposites. *J. Mater. Chem. A.* 2014, 2, 2152–2159. DOI: 10.1039/c3ta14076h.
- [15] Mongwe, T. H.; Matsoso, B. J.; Mutuma, B. K.; Coville, N. J.; Maubane, M. S. Synthesis of chain-like carbon nano-onions by a flame assisted pyrolysis technique using different collecting plates. *Diam. Relat. Mater.* 2018, 90, 135–143. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.10.002.
- [16] Sun, X.; Li, Y. Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. *Angew. Chemie - Int.* 2004, 43, 597–601. DOI: 10.1002/anie.200352386.
- [17] Titirici, M. M.; Antonietti, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 103–116. DOI: 10.1039/b819318p.
- [18] Kuznetsov, V. L.; Chuvilin, A. L.; Butenko, Y. V.; Yu, I.; Titov, V. M. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. *Chem. Phys. Letters.* 1994, 222, 343–348. DOI: 10.1016/0009-2614(94)87072-1.
- [19] Du, J.; Liu, L.; Yu, Y.; Qin, Y.; Wu, H.; Chen, A. A confined space pyrolysis strategy for controlling the structure of hollow mesoporous carbon spheres with high supercapacitor performance. *Nanoscale.* 2019, 11, 4453–4462. DOI: 10.1039/c8nr08784a.
- [20] Lin, Y.; Funk, M. R.; Campbell, C. J.; Kim, J.; Han, X.; Lacey, S. D.; Xie, H.; Hu, L.; Connell, W. Holey Carbon Nanotubes from Controlled Air Oxidation. *Adv. Funct. Mater.* 2017, 27, 1–7. DOI: 10.1002/adfm.201700762.
- [21] Datsyuk V.; Kalyva M.; Papagelis K.; Parthenios J.; Tasis D.; Siokou a.; Kallitsis I.; Galiotis C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon.* 2008, 46, 833–840. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.02.012.
- [22] Guo, L. L.; Luo, Z. H.; Zhao, Y. Z.; Guo, J.; Zhu, M.; Luo, K.; Huang, A. Z. Functionalization of multiwalled carbon nanotubes using cold plasma treatment and

their electrochemical performances. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2019, 14, 11081–11091. DOI: 10.20964/2019.12.55.

[23] Le Thi M. H. Characterization of multi-walled carbon nanotubes functionalized by a mixture of HNO₃/H₂SO₄, *Diamond & Related Materials*, 2018, 89, 43–51. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.08.008.

[24] Zhong G.; Wang H.; Yu H.; Peng F. The effect of edge carbon of carbon nanotubes on the electrocatalytic performance of oxygen reduction reaction. *Electrochem. Comm.*, 2014, 40, 5–8. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.12.017.

[25] Yang, Cz., Lou, Y., Zhang, J., Xie, X., Xia, B. Preparation and XRD Analysis of Carbon Materials Used for Li-Ion Batteries. *Mater. and Work. Mechan. of Sec. Batter.* Springer, 2023, 210, 159–206. DOI: 10.1007/978-981-19-5955-4_8.

[26] Seong H. J.; Boehman A. L. Evaluation of Raman Parameters Using Visible Raman Microscopy for Soot Oxidative Reactivity. *Energy & Fuels*. 2013, 27, 1613–1624. DOI: 10.1021/ef301520y.

[27] Ferrari A. C.; Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phy. Rev. B*, 2000, 61, 14095-14107, DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.

[28] Nandiyanto D.; Oktiani R.; Ragadhita R. How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science & Technology*. 2019, 4, 97-118. DOI: 10.17509/ijost.v4i1.15806.

[29] Zegao W.; Yuqing W.; Xin H.; Jingbo L.; Yuanfu C.; Pingjian L.; Mingdong D. Modulation of oxygen function groups and their influence on the supercapacitor performance of reduced graphene oxide. *New J. Chem.*, 2020, 44, 19022-19027. DOI: 10.1039/D0NJ04072J.

[30] Brunauer S.; Deming L.S.; Teller E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*. 1940, 62, 1723-1732. DOI: 10.1021/ja01864a025.

[31] Jung, S. H.; Myung, Y. S.; Das, G. S.; Bhatnagar, A., Park, J.-W.; Tripathi, K. M.; Kim, T. Carbon Nano-Onions from Waste Oil for Application in Energy Storage Devices. *New Journal of Chemistry*. 2020, 44, 7369. DOI:10.1039/d0nj00699h.

[32] Anurag, T.; Kuldeep, M.; Vivek, K. S. “Structural and Electrochemical Properties of KOH-Activated Carbon Soot Derived from *Sinapis alba* (Yellow Mustard Oil) for EDLC Application”. *Journal of Electronic Materials*. 2022, 51, 5670–5685. DOI: 10.1007/s11664-022-09832-z.

[33] Sánchez-Rodríguez C.E.; Tovar-Martínez E.; Reyes-Reyes M.; Cházaro-Ruiz L. F.; López-Sandoval R. Synthesis of hollow carbon spheres by chemical activation of carbon nanoparticles for their use in electrochemical capacitor. *Carbon Trends*. 2022, 9, 2667-0569, DOI: 10.1016/j.cartre.2022.100220.

- [34] Plonska-Brzezinska, M. E.; Brus, D. M.; Molina-Ontoria, A.; Echegoyen, L. Synthesis of carbon nano-onion and nickel hydroxide/oxide composites as supercapacitor electrodes. *RSC Advances*. 2013, 3, 25891. DOI:10.1039/c3ra44249g.
- [35] Shaku, B.; Mofokeng, T. P.; Mongwe, T. H.; Coville, N. J.; Ozoemena, K. I.; Maubane-Nkadimeng, M. S. Physicochemical Properties of Nitrogen Doped Carbon Nano-onions Grown by Flame Pyrolysis from Grapeseed Oil for use in Supercapacitors. *Electroanalysis*. 2020, 32, 2946-2957, DOI:10.1002/elan.202060383.
- [36] Van Aken, K. L.; Maleski, K.; Mathis, T. S.; Breslin, J. P.; Gogotsi, Y. Processing of Onion-like Carbon for Electrochemical Capacitors. *ECS Journal of Solid-State Science and Technology*. 2017, 6, M3103–M3108. DOI: 10.1149/2.0181706jss.
- [37] Sadananda, M.; Subir, K. P.; Surendra, K. M. Bio-waste derived carbon nano-onions as an efficient electrode material for symmetric and lead-carbon hybrid ultracapacitors. *International Journal Energy Research*. 2022, 46, 14074-14087. DOI: 10.1002/er.8123.
- [38] Arunkumar M.; Paul A. Importance of Electrode Preparation Methodologies in Supercapacitor Applications. *ACS Omega*, 2017, 2, 8039–8050. DOI: 10.1021/acsomega.7b01275.
- [39] Padilla-Martínez E. D.; Pérez-Buendía S. K.; López-Sandoval R.; Sánchez-Rodríguez C. E. Electrochemical energy storage from spent coffee grounds-derived carbon by KOH activation. *J. of Energy Storage*, 2023, 71,108115. DOI: 10.1016/j.est.2023.108115.
- [40] Augustyn V.; Come J.; Lowe M. A.; Kim J. W.; Taberna P. L.; Tolbert S. H.; Abruña H. D.; Simon P.; Dunn B. High-rate electrochemical energy storage through Li⁺ intercalation pseudocapacitance. *Nat. Mater.*, 2013, 12,518–522. DOI: 10.1038/nmat3601.
- [41] Forghani M.; Donne S. W. Complications When Differentiating Charge Transfer Processes in Electrochemical Capacitor Materials: Assessment of Cyclic Voltammetry Data. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, A1370,166. DOI: 10.1149/2.1021906jes.
- [42] Chen Y.; Zhang X.; Zhang D.; Yu P.; Ma Y. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon*, 2011, 49,573-58. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.09.060.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Los estudios presentados en esta tesis demuestran que, en general, el tratamiento químico y térmico de esferas de carbono (CSs) con diferentes ácido a diferentes concentraciones y temperaturas mejora significativamente su rendimiento para usarse como electrodos de supercapacitores.

- [1]. Síntesis de esferas huecas de carbono mediante activación química de nanopartículas de carbono para su uso en capacitores electroquímicos.

En este trabajo se sintetizaron CSs utilizando la pirólisis de naftaleno en condiciones ambientales, una técnica que permite obtener grandes cantidades de material en tiempos relativamente cortos. Las CSs obtenidas fueron estructuras sólidas que mostraron la presencia de grupos funcionales, en particular grupos oxigenados, en sus superficies. Estas CSs fueron oxidadas utilizando mezclas de ácidos HNO_3 y H_2SO_4 en una proporción de 1:3 v/v respectivamente, con dos concentraciones de CS, 5 y 10 mg mL^{-1} , lo que permitió estudiar el efecto de las concentraciones de CS en la mezcla ácida sobre las propiedades físicas, químicas y fisicoquímicas de estas nanoestructuras de carbono. Se observó que, debido al tratamiento ácido, las CS mostraron un aumento en la presencia de grupos oxigenados en su superficie, así como la eliminación de las capas internas de las CS, lo que dio lugar a HCS. En general, se observó que las propiedades de las estructuras oxidadas obtenidas utilizando diferentes concentraciones son similares, lo que abre la posibilidad de obtener grandes cantidades de HCS para su uso en EDLC. Para la restauración de sus propiedades gráficas, estas estructuras fueron tratadas térmicamente en atmósfera de argón a 800 °C y utilizadas para la fabricación de EDLC. Se encontró que, independientemente de la concentración utilizada durante su proceso de oxidación, los EDLC fabricados con estas nanoestructuras de carbono muestran una capacitancia específica de $\sim 60 \text{ F g}^{-1}$ a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , similar a la reportada en la literatura para EDLC fabricados utilizando CNO obtenidos del recocido térmico de nanodiamantes en atmósferas inertes.

[2]. Efecto de la temperatura en la activación química de nanoesferas de carbono y su eficiencia en supercapacitores.

En este trabajo, se realizó un estudio sistemático del efecto de la temperatura en el proceso oxidativo de CSs. Para mejorar el rendimiento capacitivo, los CSs se oxidaron mediante tratamiento con HNO_3 y H_2SO_4 a diferentes concentraciones y temperaturas de baño para aumentar los grupos oxigenados y el área superficial específica. El proceso oxidativo con HNO_3 14.34 M ancla eficazmente grupos oxigenados y genera una alta microporosidad sin destruir la integridad estructural de los CSs, incluso cuando el baño ácido se realiza a 100 °C. Por otro lado, el baño ácido con H_2SO_4 18.0 M no cambia significativamente la cantidad de grupos funcionales de oxígeno ni la generación de micro y mesoporos. Sin embargo, la mezcla de ácidos es más agresiva, destruyendo parcialmente los CSs y generando coalescencia entre ellos. Este efecto aumenta cuando el baño ácido se somete a temperaturas de 100 °C. Después de este tratamiento, el área superficial y la distribución del tamaño de los poros aumentaron considerablemente. Además, muchos grupos oxigenados se anclaron en las superficies de las muestras tratadas. Debido a estos dos factores, la capacitancia específica total de las muestras mejoró considerablemente debido a un aumento sustancial en la contribución de la EDLC y la pseudocapacitancia. La capacitancia de las muestras tratadas en baño térmico a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} fue mayor en comparación con sus contrapartes que no recibieron el baño ácido térmico a 100 °C: CsS-tT ($C_{\text{spc}} = 51 \text{ F g}^{-1}$), Cs19-tT ($C_{\text{spc}} = 91 \text{ F g}^{-1}$) y CsN-tT ($C_{\text{spc}} = 103 \text{ F g}^{-1}$) en comparación con CsST ($C_{\text{spc}} = 44 \text{ F g}^{-1}$), Cs19T ($C_{\text{spc}} = 54 \text{ F g}^{-1}$) y CsNT ($C_{\text{spc}} = 72 \text{ F g}^{-1}$). Por lo tanto, el uso de temperatura durante el baño ácido afecta positivamente el rendimiento de los CSs para su uso como supercapacitores. Adicionalmente, la capacitancia total de las muestras aumenta en función del incremento de los ciclos

GCD debido al aumento de la densidad de grupos oxigenados responsables de las reacciones redox. El caso más dramático es la muestra CsN-tT, cuya capacitancia aumentó en un 38% ($C_{\text{spc}} = 142 \text{ F g}^{-1}$) después del ciclo GCD número 1000.

ANEXOS

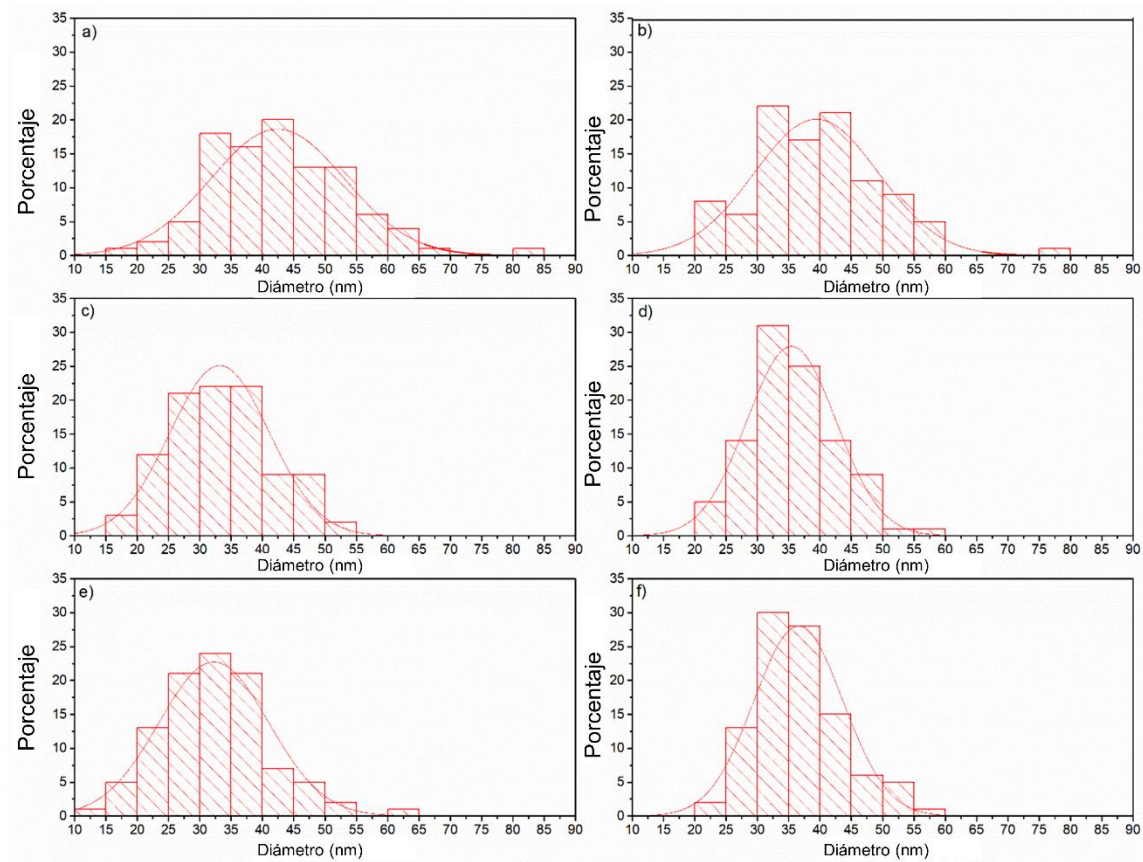


Fig. A3.1. Distribución diamétrica de las diferentes esferas de carbono sintetizadas: a) CSs, b) f-CS5, c) f-CS10, d) CST, e) f-CS5T, f) f-CS10T.

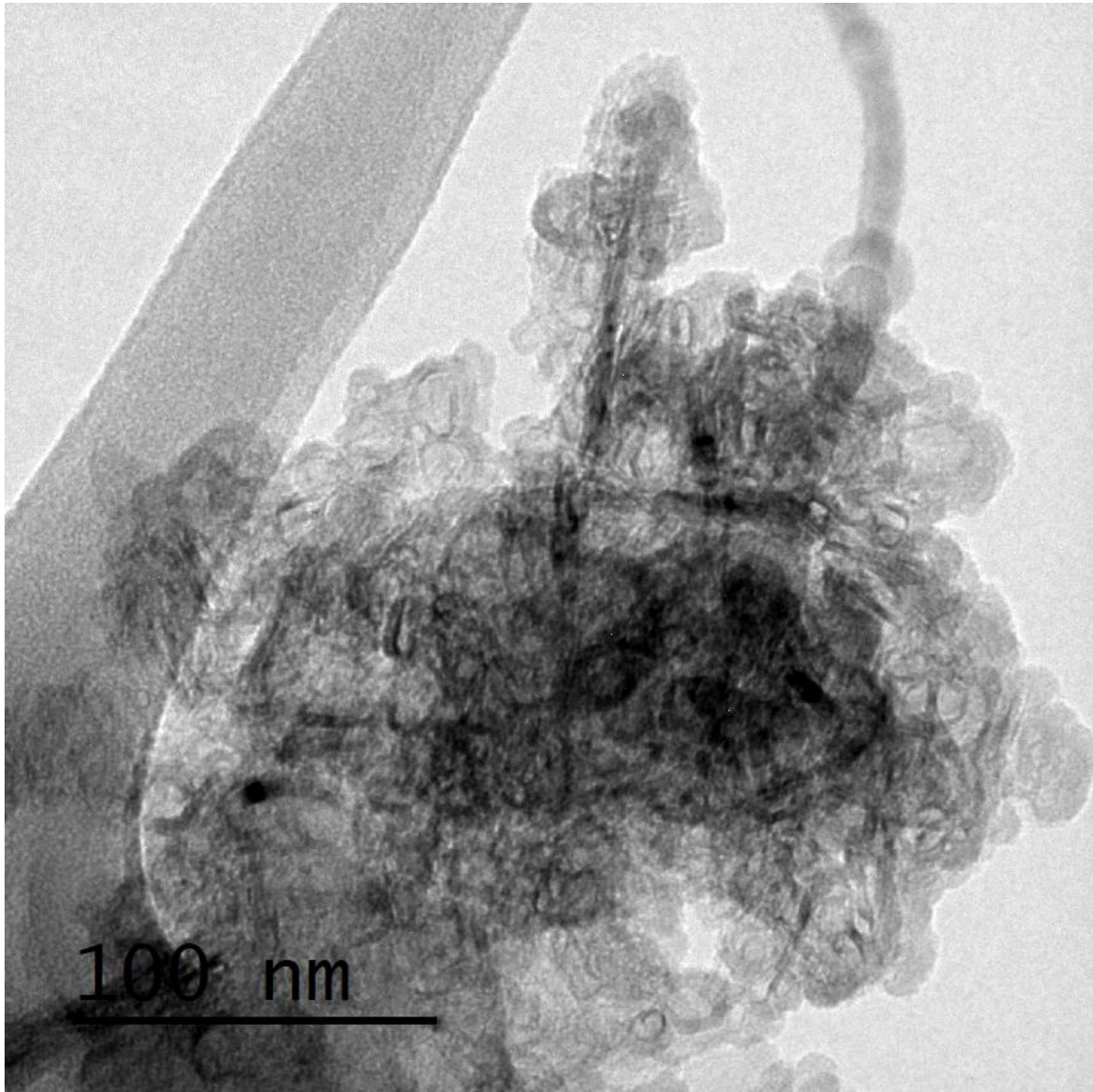


Fig. A3.2. Imagen TEM de esferas de carbono f-CS5.

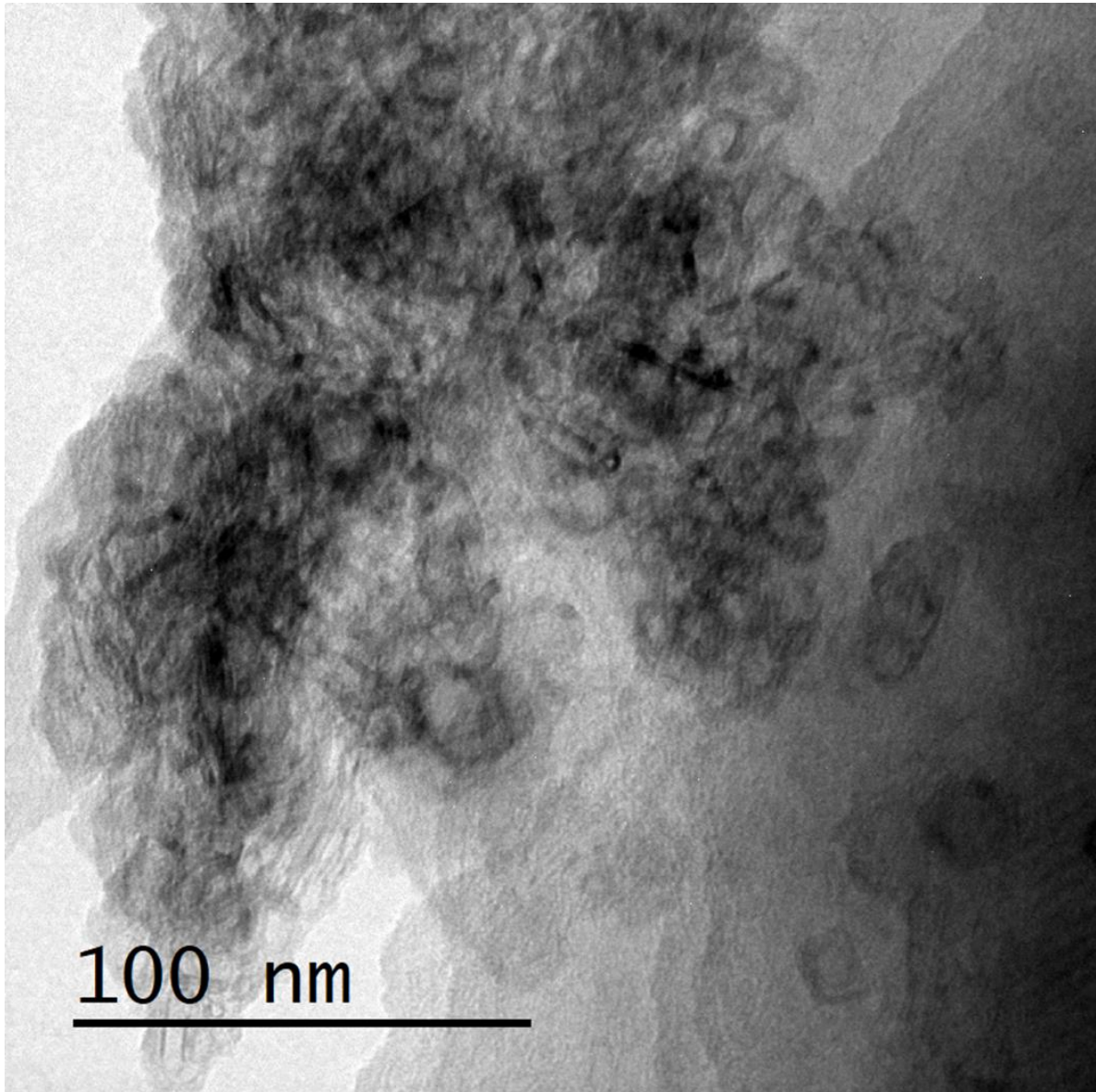


Fig. A3.3. Imagen TEM de esferas de carbono f-CS5.

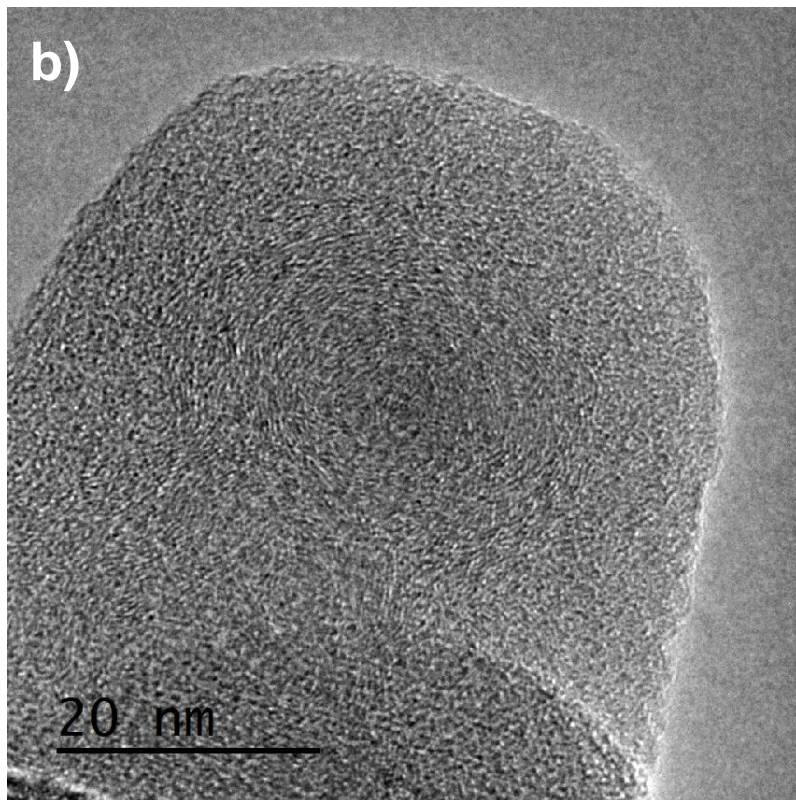
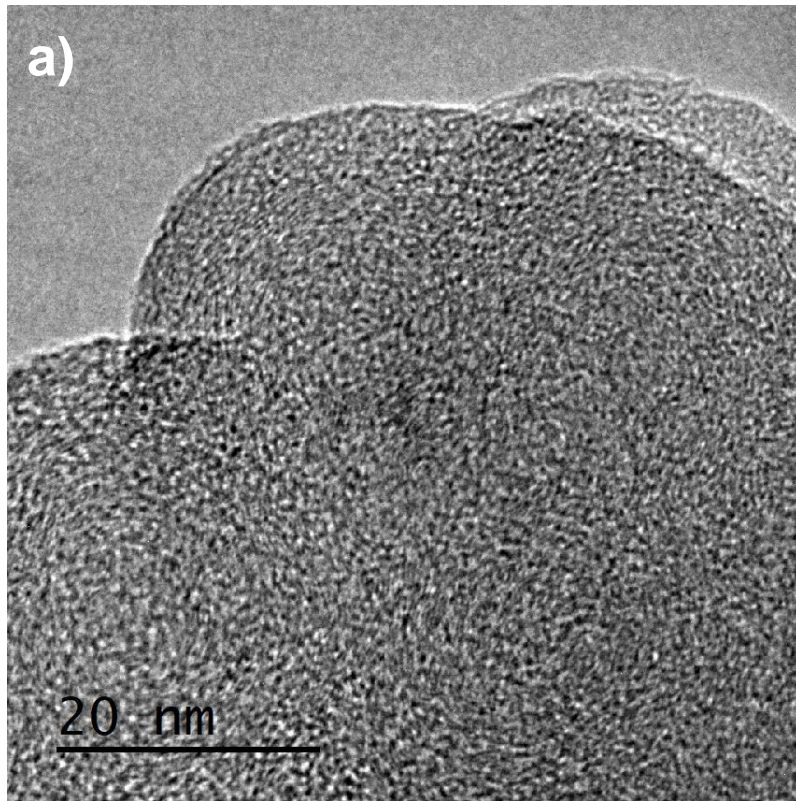


Fig. A3.4. Imagen TEM de a) CS en crecimiento y b) CS tratadas térmicamente.

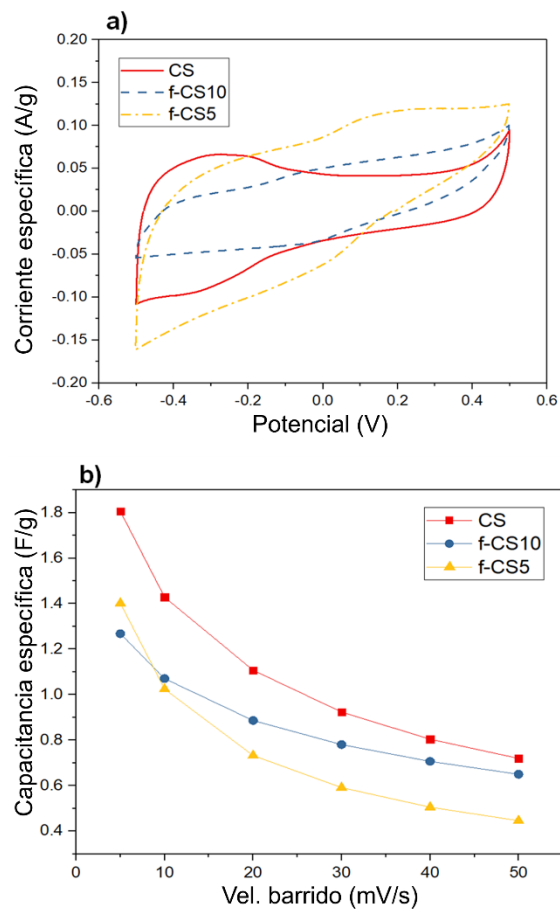


Fig. A4.5. a) Medidas de CV a 5 mV s^{-1} de CS, f-CS5 y f-CS10, todas ellas sin recocido térmico. b) Capacitancias específicas en función de las velocidades de carga.

Tabla A3.1. Valores de la resistencia electrolítica (R_S), resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}) y resistencia en serie equivalente (R_{RES}), así como la frecuencia de rodilla de las muestras que recibieron recocido térmico.

Muestra	R_C (Ω)	R_S (Ω)	R_{RES} ($R_C + R_S$) (Ω)	Frec. rodilla (Hz)
CST	0.11	4.20	4.31	5.388
f-CS5T	0.39	1.80	2.27	0.509
f-CS10T	0.25	1.98	2.23	0.755

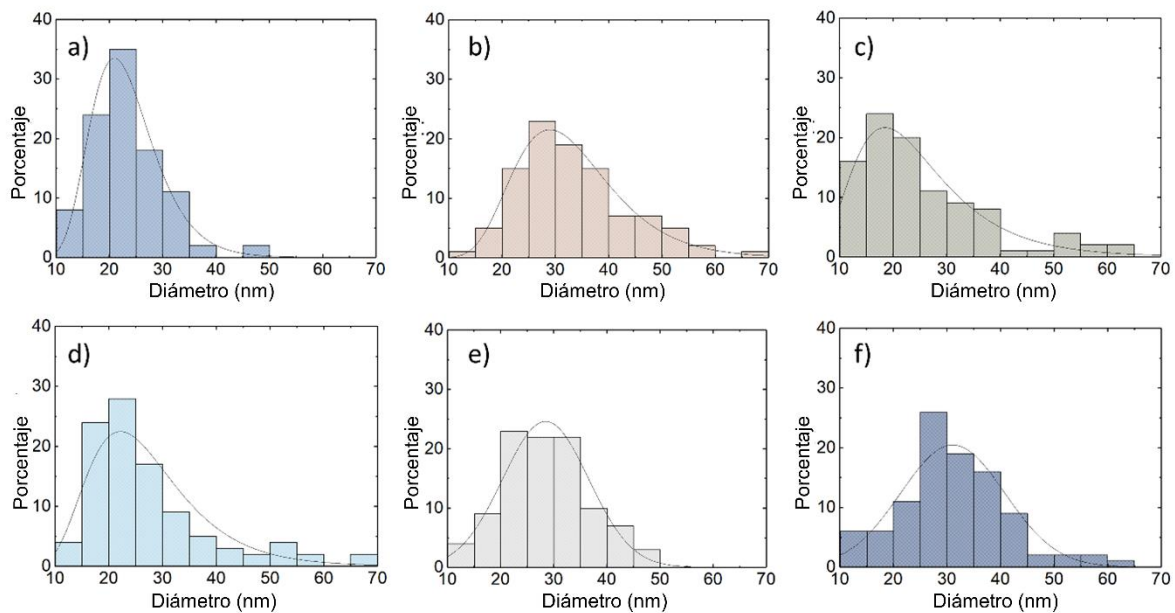


Fig. A4.1. Distribución diamétrica de las muestras a) Cs, b) CsT, c) Cs19T, d) Cs19-tT, e) CsNT y f) CsN-tT.

Tabla A4.1. EDS de las muestras.

Elemento	Cs		CsT		Cs19T		Cs19-tT		CsNT		CsN-tT	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
C K	92.16	94.00	98.86	99.14	98.33	98.74	97.36	98.00	91.10	93.16	94.46	95.78
O K	7.84	6.00	1.14	0.86	1.67	1.26	2.64	2.00	8.90	6.84	5.54	4.22

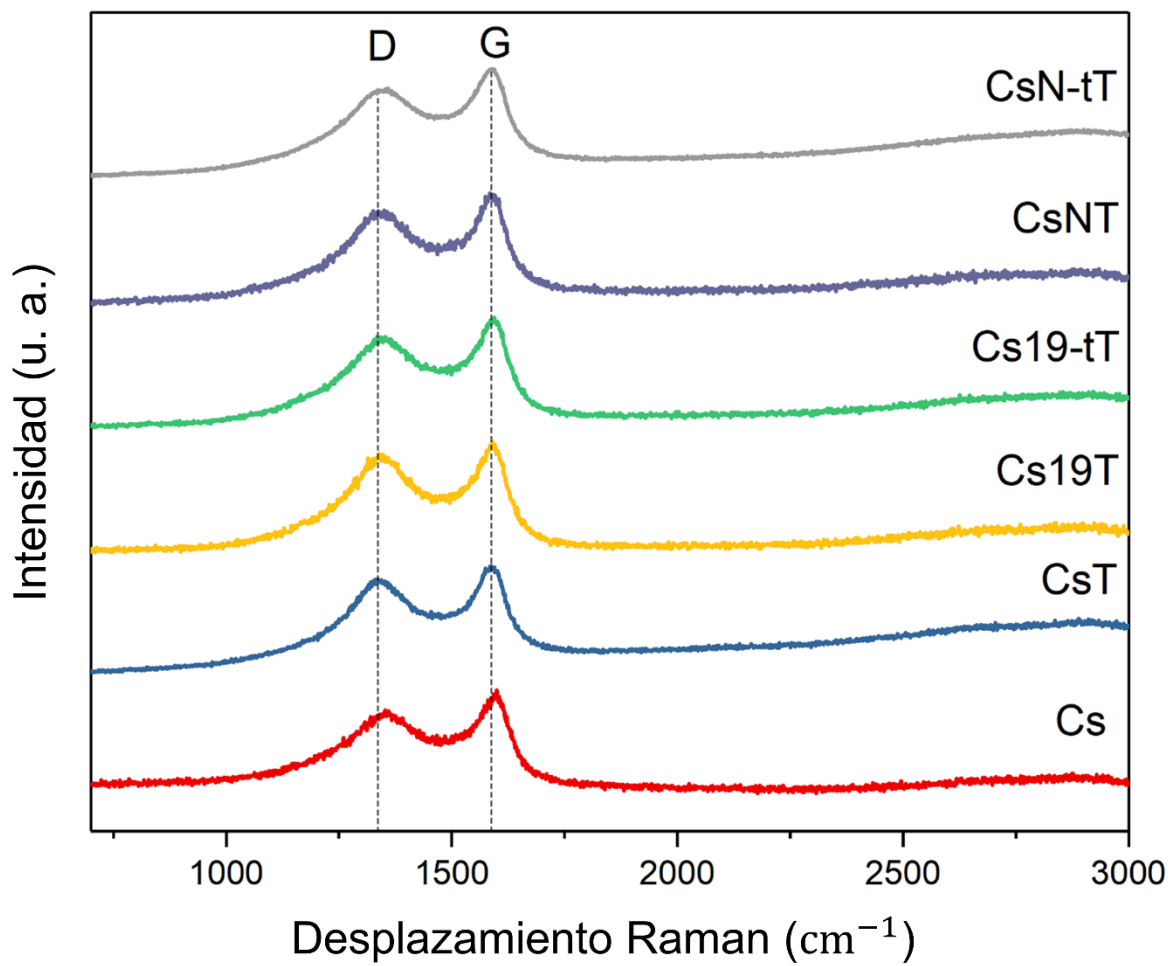


Fig. A4.2. Espectros Raman de las muestras de CSs.

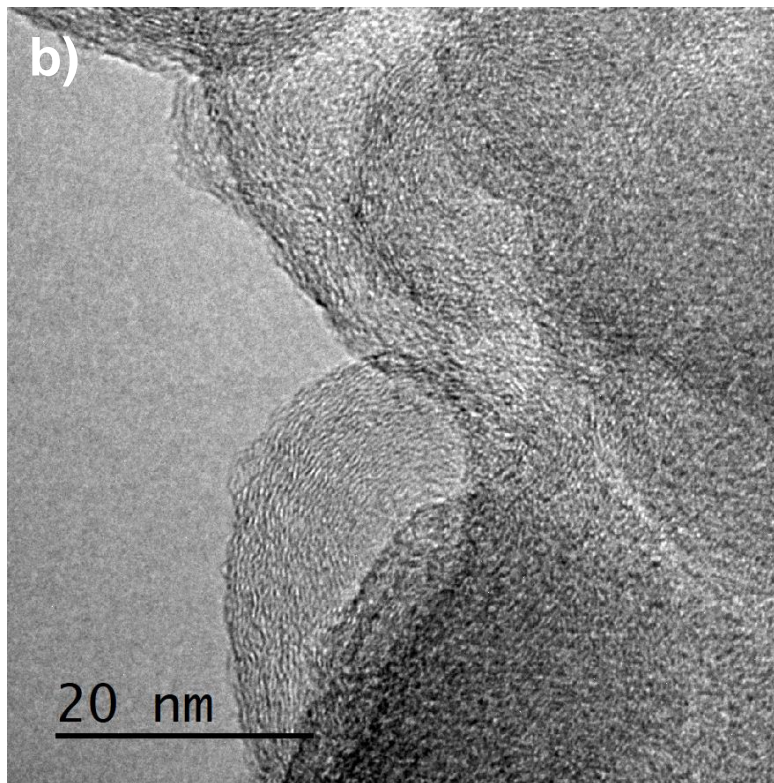
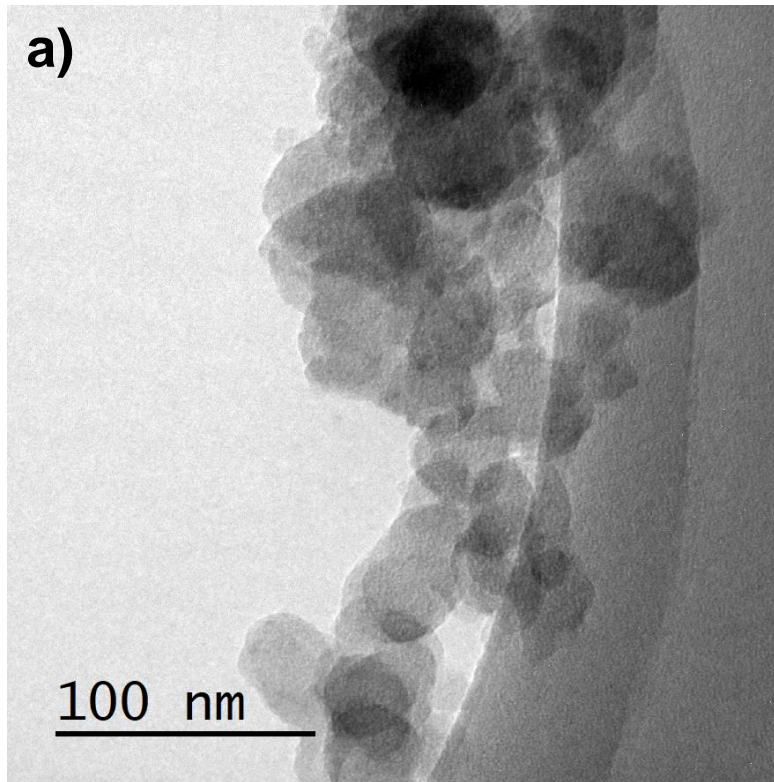


Fig. A4.3. Imágenes a) TEM y b) HRTEM de la muestra Cs19T.

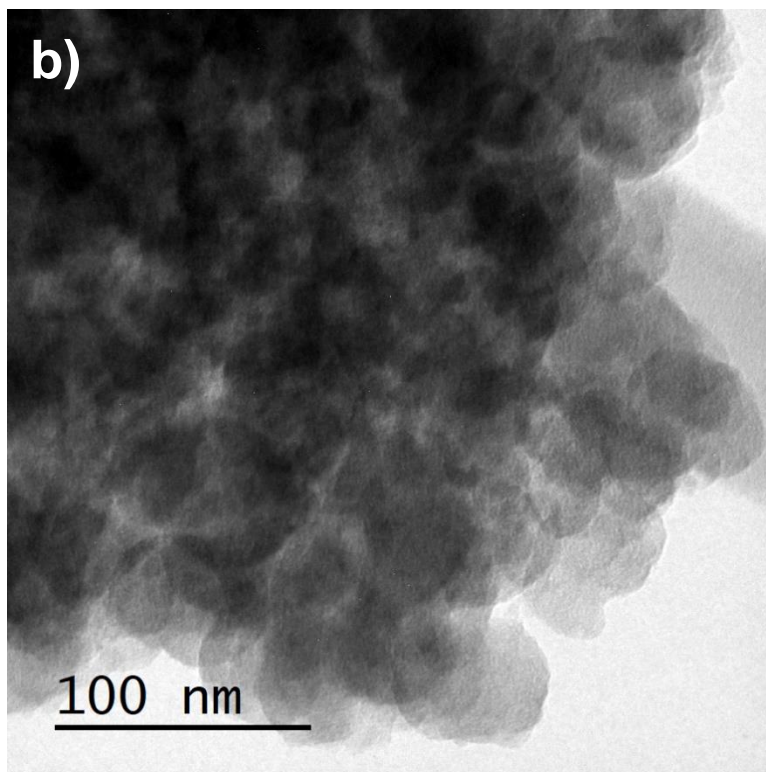
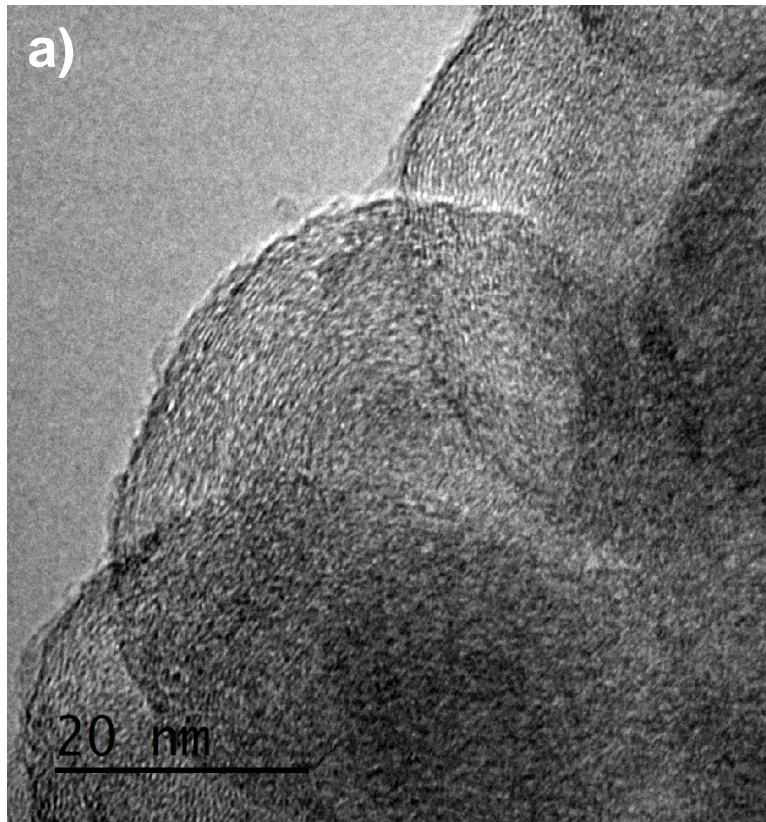


Fig. A4.4. Imágenes a) TEM y b) HRTEM de la muestra de CsNT.

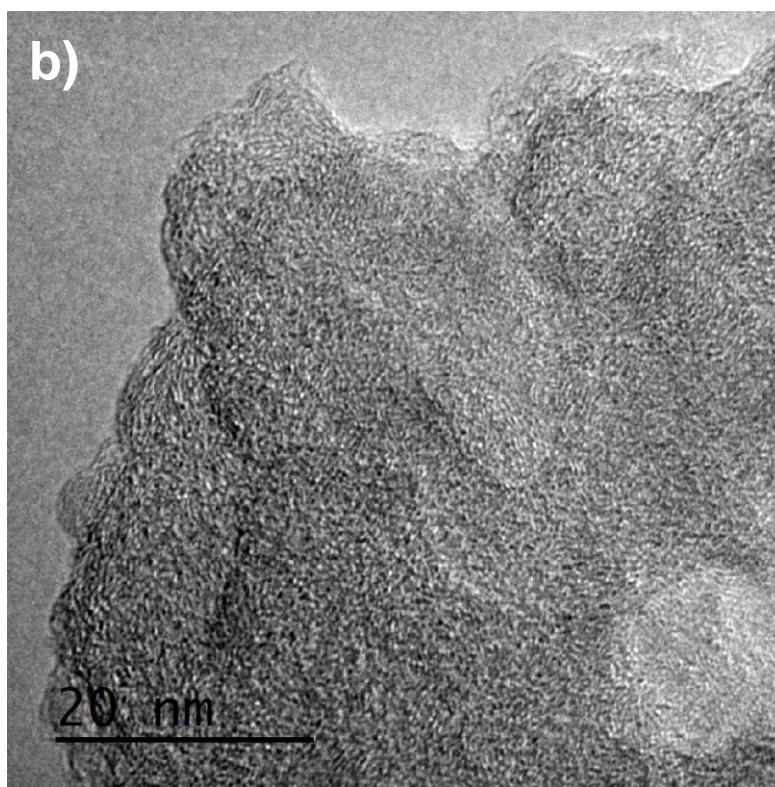
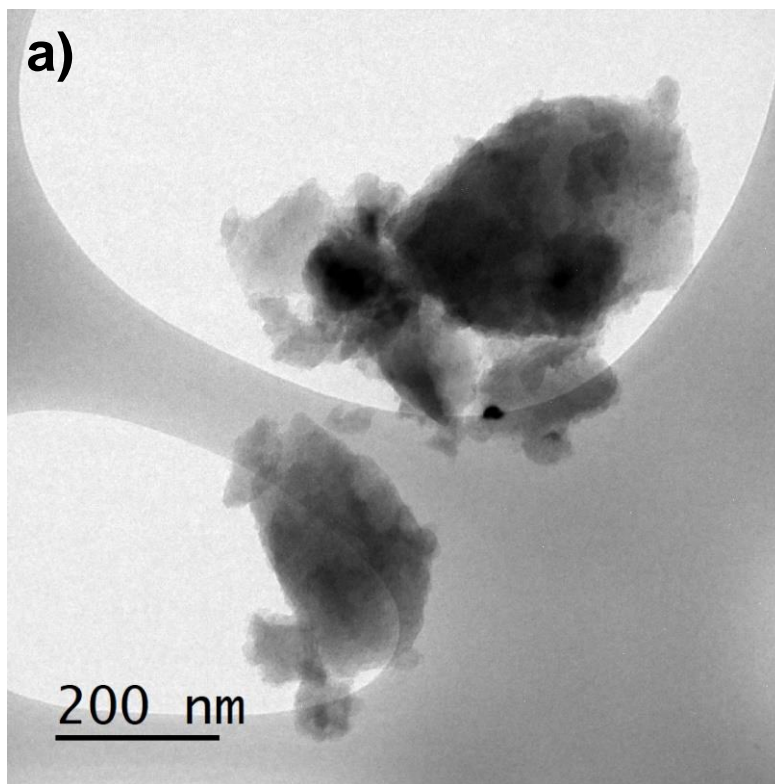


Fig. A4.5. Imágenes a) TEM y b) HRTEM de la muestra de Cs19-tT.

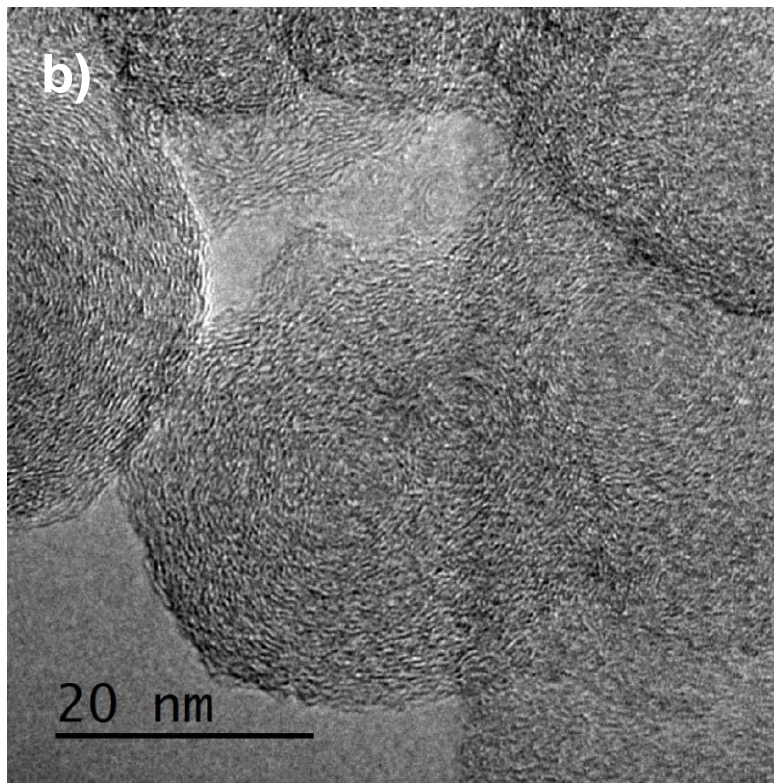
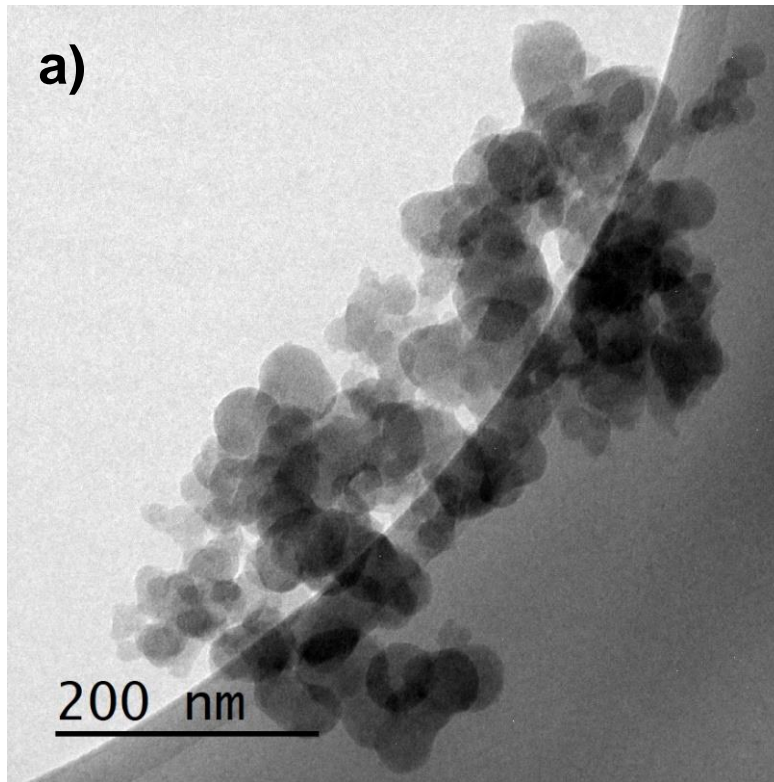


Fig. A4.6. Imágenes a) TEM y b) HRTEM de la muestra de CsN-tT.

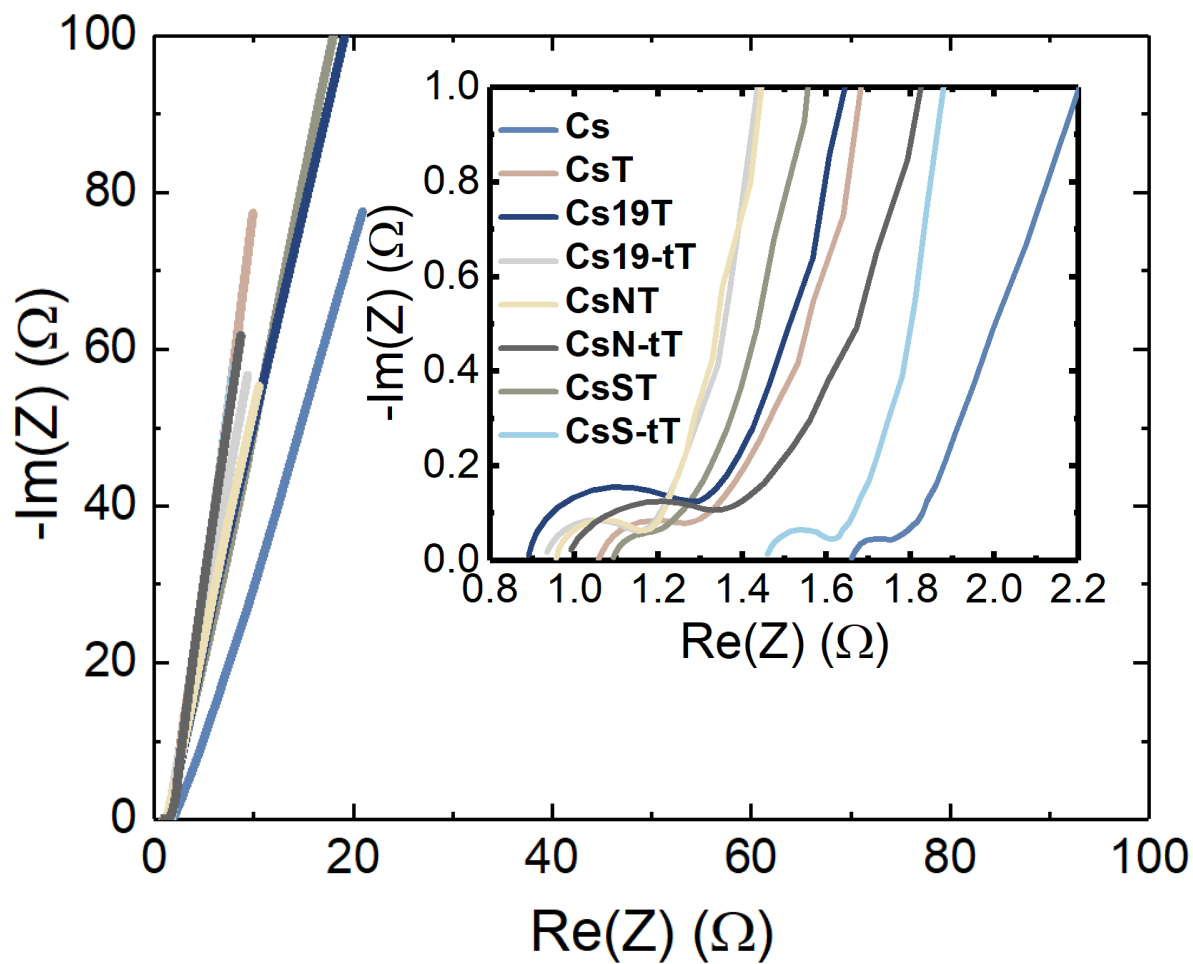


Fig. A4.7. Diagramas de Nyquist de la espectroscopia de impedancia electroquímica de las muestras.

Tabla A4.2: Análisis de Z-fit de la muestra CsN-tT.

CIRCUITO EQUIVALENTE: $R1+Q1/(R2+Q2/R3)+Q3$		
Parámetros	Valor	Unidades
R1	0.9821	Ohm
Q1	0.0028	$F.s^{(a - 1)}$
a1	0.7852	
R2	0.3478	Ohm
Q2	0.3668	$F.s^{(a - 1)}$
a2	0.5462	
R3	0.6295	Ohm
Q3	0.2195	$F.s^{(a - 1)}$
a3	0.9407	

GRÁFICA:

SELECTO: CICLO(S) CORRIENTE

METODO: RANDOMIZE + SIMPLEX

DETENER RANDOMIZE EN 5000 INTERACCIONES

DETENER GRÁFICA EN: 5000 INTERACCIONES

ANCHO: |Z|

Tabla A4.3: Análisis de Z-fit de la muestra Cs19-tT.

CIRCUITO EQUIVALENTE:		
$R1+Q1/(R2+Q2/R3)+Q3$		
Parámetros	Valor	Unidades
R1	0.9281	Ohm
Q1	0.0016	$F.s^{(a - 1)}$
a1	0.8970	
R2	0.2241	Ohm
Q2	0.5264	$F.s^{(a - 1)}$
a2	0.6470	
R3	0.2047	Ohm
Q3	0.2226	$F.s^{(a - 1)}$
a3	0.9145	

GRÁFICA:

SELECTO: CICLO(S) CORRIENTE

METODO: RANDOMIZE + SIMPLEX

DETENER RANDOMIZE EN 5000 INTERACCIONES

DETENER GRÁFICA EN: 5000 INTERACCIONES

ANCHO: |Z|

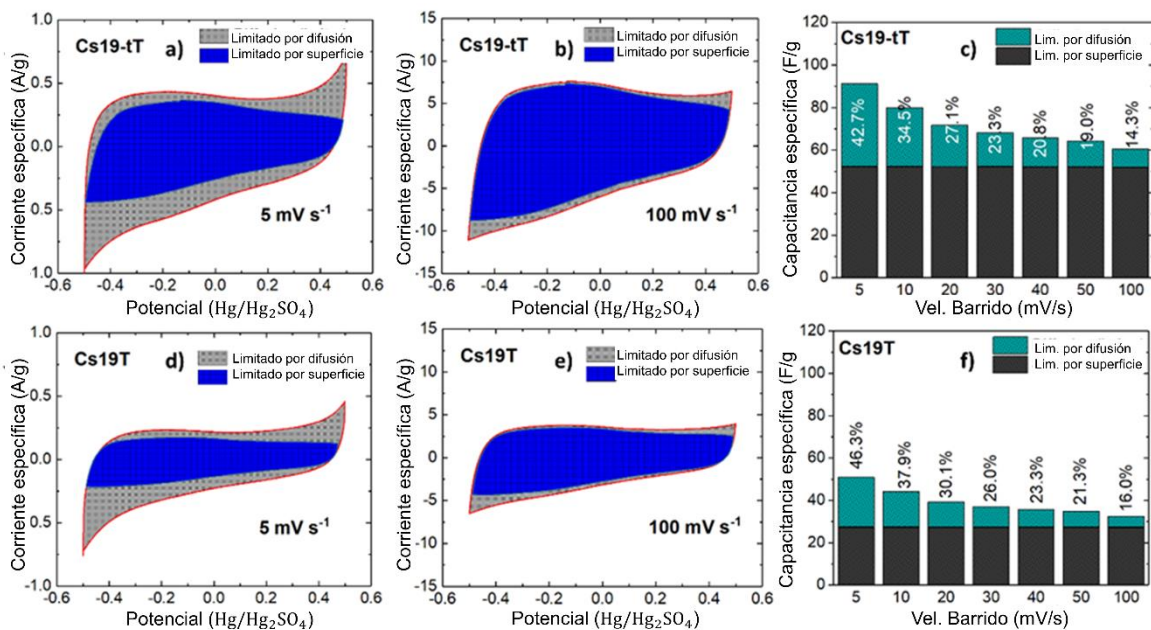


Fig. A4.8. Curvas deconvolucionadas CV de la muestra a) Cs19-tT a 5 mV s⁻¹ y b) Cs19-tT a 100 mV s⁻¹ de velocidad de barrido. La muestra d) Cs19T a 5 mV s⁻¹ y e) Cs19T a 100 mV s⁻¹. EDLC y la contribución pseudocapacitiva a las diferentes velocidades de barrido de la muestra c) Cs19-tT y f) Cs19T.

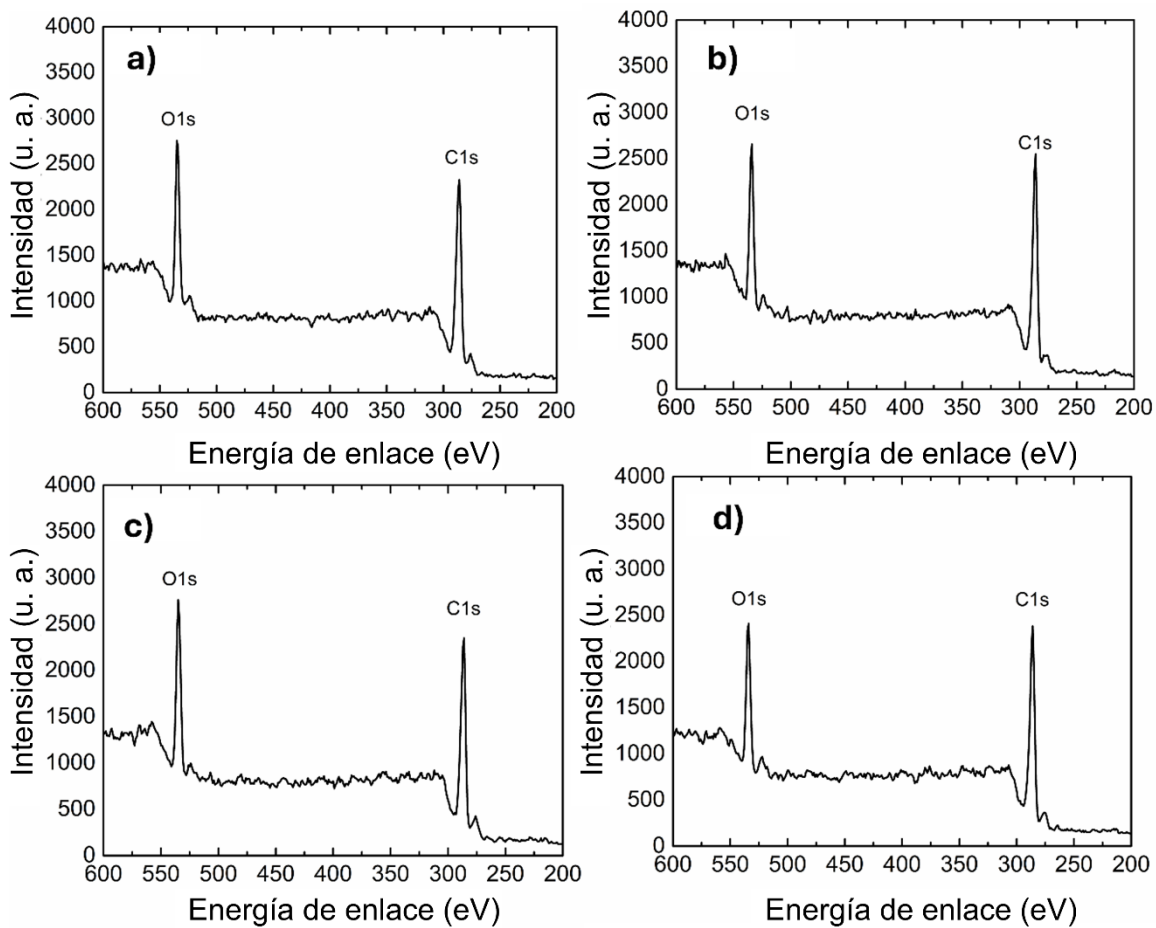


Fig. A4.9. Espectro de inspección de XPS de las muestras a) Cs19T, b) Cs19-tT, c) CsNt y d) CsN-tT para determinar su composición elemental superficial.

Tabla A4.4: Composición elemental de la superficie de las muestras obtenidas de los espectros de inspección de XPS.

Cs19T		Cs19-tT		CsNT		CsN-tT	
Elemento	At.%	Elemento	At.%	Elemento	At.%	Elemento	At.%
C1s	75.8	C1s	78.1	C1s	75.7	C1s	79.0
O1s	24.2	O1s	21.9	O1s	24.3	O1s	21.0

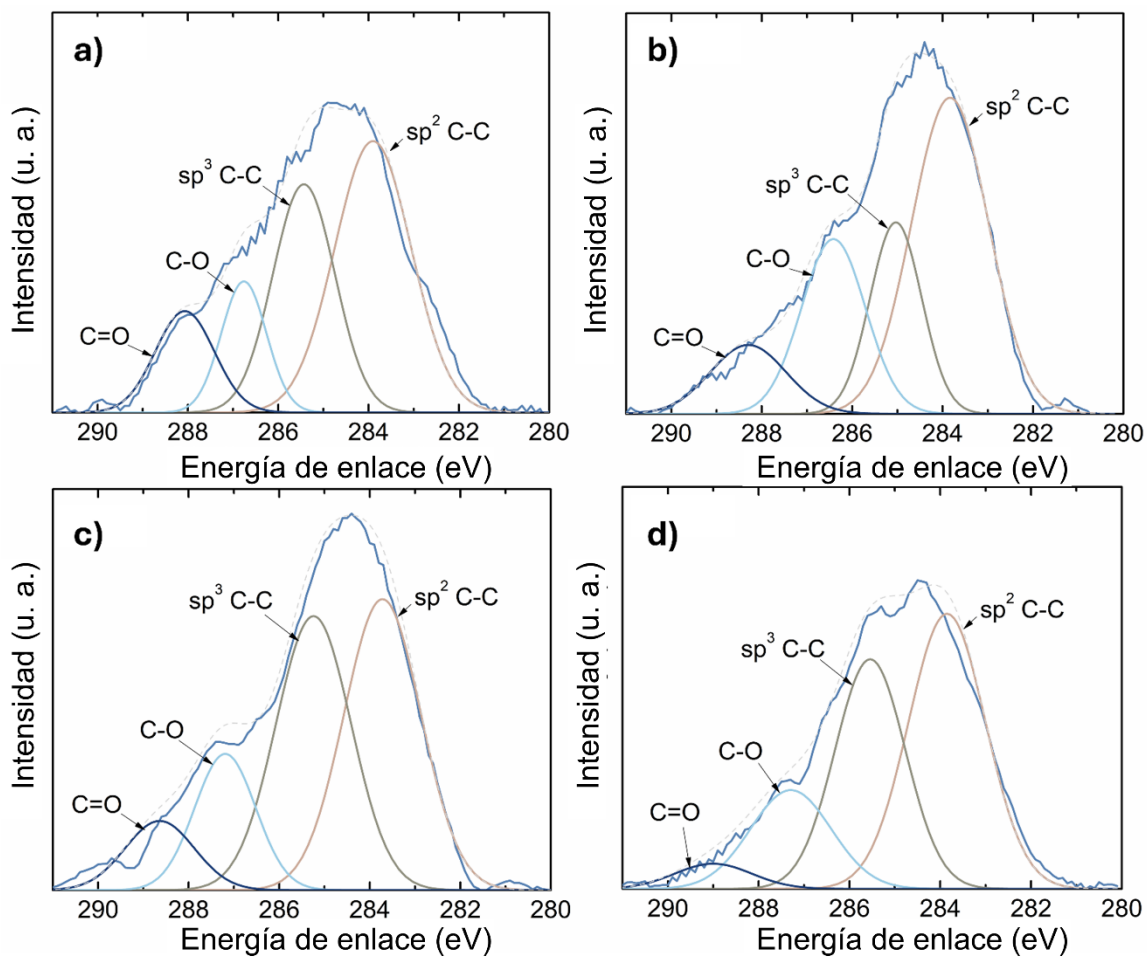


Fig. A4.10. Espectros XPS de alta resolución de las ventanas C1s con su respectivo ajuste de picos de las muestras a) CsNT, b) CsN-tT, c) Cs19T y, d) Cs19-tT.

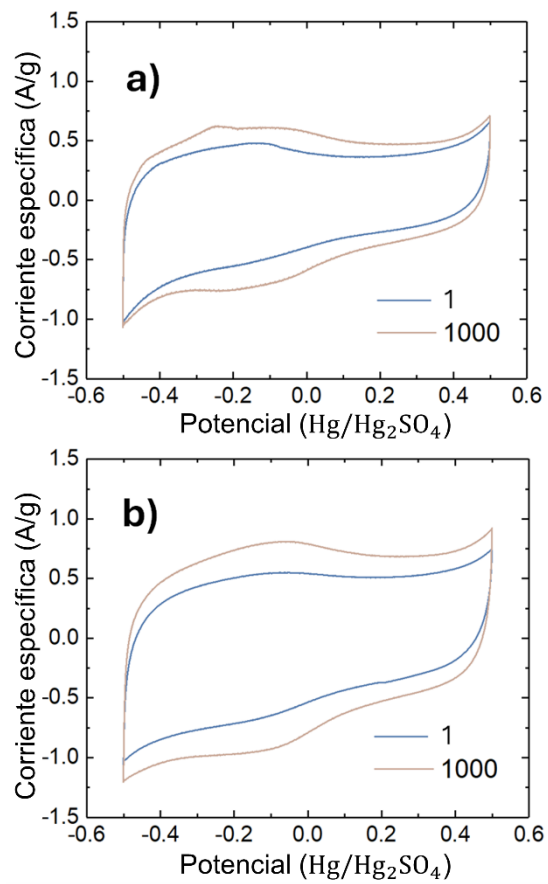


Fig. A4.11: Voltamperometría cíclica de las muestras a) Cs19-tT y b) CsN-tT antes y después del ciclo 1000 de GCD.

Trabajos publicados a partir de esta tesis doctoral

Carbon Trends 9 (2022) 100220



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Carbon Trends

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cartre



Synthesis of hollow carbon spheres by chemical activation of carbon nanoparticles for their use in electrochemical capacitor



C.E. Sánchez-Rodríguez^a, E. Tovar-Martínez^a, M. Reyes-Reyes^{b,*}, Luis F. Chazaro-Ruiz^c, R. López-Sandoval^{a,*}

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

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

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

ARTICLE INFO

Article history:
Received 30 May 2022
Revised 25 September 2022
Accepted 26 September 2022

ABSTRACT

Naphthalene combustion has been used to synthesize grams per hour of solid carbon spheres (CS). The carbon soot was activated by acid treatment consisting in a mixture of HNO₃ and H₂SO₄ (1/3 v/v) to produce hollow carbon spheres (HCS). The effect of two concentrations of CSs (5 and 10 mg mL⁻¹) in the acid mixture, on the physicochemical properties of the activated HCSs was studied. The HCSs were subjected to a thermal treatment to increase their graphitization to enhance their electrical conductivity. High-resolution transmission electron microscopy confirmed the formation of HCSs due to the acid treatment whereas FTIR spectra showed that the chemical activation produced functional groups on the carbon spheres surface and the heat treatment effect to remove some of them as well. A specific surface area of 300 m² g⁻¹ and a large density of micropores for the acid-treated CSs as well as the heat-treated CSs were estimated by analysis of N₂ adsorption-desorption isotherms. A specific capacitance 70 F g⁻¹ was calculated by cyclic voltammetry of the acid and thermally treated HCSs at 5 mV s⁻¹, for both CS concentrations, indicating the possibility of synthesizing these HCSs using a simple method in large quantities for their use in electrochemical capacitors.

© 2022 The Authors. Published by Elsevier Ltd.
This is an open access article under the CC BY-NC-ND license
(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)



Effect of temperature on the chemical activation of carbon nanospheres and their efficiency in supercapacitors

C.E. Sánchez-Rodríguez^{a,*}, J.J. Elisea-Espinoza^b, B. Portillo-Rodríguez^a, R. López-Sandoval^a

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

^b Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, UASLP, Alvaro Obregón 64, San Luis Potosí 78000, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Carbon spheres
Chemical activation
Electric double-layer capacitor
Pseudocapacitor
Mesoporous

ABSTRACT

We report the synthesis of carbon spheres (CSs) by pyrolysis of soybean oil and their chemical activation employing acid baths at different temperatures. This allows to study the effect of these experimental parameters on the efficiency of these materials for their use as supercapacitor electrodes. The CSs were characterized by SEM, Raman, XRD, FT-IR, BET, and TEM to reveal the relationship between the electrochemical properties and the structure. Using nitric acid as the activating agent causes the formation of micropores and a high density of oxygenated functional groups in the CSs. In contrast, the mixture of sulfuric and nitric acids destroys the CSs, producing coalescence. The capacitance of the CSs was $\sim 103 \text{ F g}^{-1}$ at 5 mV s^{-1} , and the contribution of electrical double-layer capacitance and pseudocapacitance was determined using cyclic voltammograms. Moreover, it is observed that after 1000 galvanostatic charge-discharge cycles at 2 A g^{-1} , the CSs with the larger electrochemical capacitance increase their capacitive performance up to 38 %, maintaining the electrical double-layer capacitance contribution constant. Therefore, we show that controlling the density of oxygenated functional groups anchored through an increase in temperature during acid treatment and generating high surface areas are key parameters to obtain high capacitance.