

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**Síntesis de grafeno por medios químicos y construcción de
supercondensadores basados en grafeno**

Carlos Javier Eugenio Herrera

**Tesis para optar al Título Profesional de
Ingeniero Físico**

Profesor Guía: DINESH PRATAP SINGH

Santiago - Chile
2017

© Carlos Javier Eugenio Herrera, 2017

Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial Chile 3.0

**Síntesis de grafeno por medios químicos y construcción de
supercondensadores basados en grafeno**

Carlos Javier Eugenio Herrera

Este trabajo de tesis fue elaborado bajo la supervisión del profesor Dr. Dinesh
Pratap Singh, que ha sido aprobado por la Comisión Calificadora:

Dr. Daniel Serafini
Jefe de Carrera

Dedicado a...

Agradecimientos

Tabla de contenidos

Resumen	IX
1 Introducción	1
1.1 Objetivos	1
1.2 Nanociencia	1
1.3 Grafeno	7
1.4 Supercondensadores	11
2 Ruta de síntesis de óxido de grafeno	21
3 Reducción del óxido de grafeno	23
3.1 Resultados	23
4 Construcción de supercondensadores	28
4.1 Celda de pruebas de supercondensador	29
4.2 Construcción de electrodos	29
4.3 Caracterización electroquímica	31
4.4 Resultados y análisis	33
5 Conclusiones	39
A Anexo	40
A.1 Hibridación sp ₂	40
A.2 Caracterización electroquímica	42
Bibliografía	51

Índice de tablas

4.1	Electrodos fabricados para supercondensadores.	31
4.2	Parámetros de cada medición electroquímica	33
4.3	Resumen de capacitancia y capacitancia específica a 100 mV/s.	35
4.4	Resistencia en serie equivalente calculada de los ciclos de carga y descarga.	37

Índice de Ilustraciones

1.1	Comparativa de ódenes de magnitud desde metros hasta picómetros	2
1.2	Alótropos del carbono mostrando las diferentes dimensionalidades de los nanomateriales	4
1.3	Densidad de estados en diferentes dimensionalidades	5
1.4	Aumento de área superficial y proporción de átomos en superficie al disminuir el tamaño de las nanopartículas	6
1.5	Estructura cristalina del grafeno	7
1.6	Síntesis de grafeno a través de la ruta del óxido de grafeno	9
1.7	Estructura de óxido de grafeno	10
1.8	Diagrama de Ragone, diferentes tecnologías de almacenamiento de energía	12
1.9	Carga y descarga de un condensador ideal a corriente constante	13
1.10	Carga y descarga de un condensador evidenciando el efecto de una ESR	15
1.11	Circuitos equivalentes	16
1.12	Esquema de un supercondensador	18
2.1	Método experimental simplificado para la síntesis de óxido de grafeno y óxido reducido de grafeno	22
3.1	Dispersiones de rGO y GO en agua	24
3.2	Espectro de difracción de rayos x de grafito, GO y rGO	25
3.3	Espectro Raman de GO y rGO	26

3.4	Imagen SEM de un electrodo de rGO en formato papel	27
4.1	Principio de contrucción de un supercondensador	28
4.2	Celda de pruebas de supercondensador	30
4.3	Electrodos utilizados en la celda de pruebas de supercondensador	32
4.4	Resumen voltametría cíclica a 100 mV/s antes y después de 1000 ciclos de carga y descarga	34
4.5	Resumen del espectro de impedancia electroquímica	36
4.6	Resumen de carga y descarga cíclica	37
4.7	Resumen de la capacidad específica	38
A.1	Hibridización sp ²	40
A.2	Formación de un orbital π	41
A.3	Resultados: Disco de acero sin material	43
A.4	Resultados: Polvo en disco de acero. Masa = 0.4 mg	44
A.5	Resultados: Polvo + PMMA en disco de acero. Masa = 2.8 mg . .	45
A.6	Resultados: Papel en disco de acero. Masa = 0.6 mg	46
A.7	Resultados: Material liofilizado en disco de acero. Masa = 0.6 mg	47
A.8	Resultados: Espuma de níquel sin material	48
A.9	Resultados: Polvo en espuma de níquel. Masa = 0.9 mg.	49
A.10	Resultados: Polvo + PMMA en espuma de níquel. Masa = 0.8 mg	50

Resumen

El grafeno es un nanomaterial que encuentra su lugar en un ancho espectro de aplicaciones, en este trabajo de tesis se explora su potencial como material activo en electrodos para supercondensadores.

Con este objetivo, se sintetiza óxido de grafeno reducido (rGO), material cuyas propiedades físicas se acercan a las del grafeno como tal. La vía de síntesis empleada comienza con grafito natural en hojuelas, que a causa de un agente oxidante fuerte, se convierte en óxido de grafeno, en este caso, el agente oxidante utilizado es heptaóxido de manganeso (MnO_7). Luego, éste es reducido por medio de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$), dando como producto final óxido de grafeno reducido.

Este último es utilizado como material activo en la fabricación de electrodos de supercondensadores, empleando diferentes sustratos metálicos y métodos de deposición. Para caracterizar el desempeño de tales electrodos, se diseña y construye una celda de pruebas, que en conjunto con la metodología de medición, resulta ser apropiada para estudiar diferencias entre los métodos de fabricación de electrodos.

Se concluye que el mejor desempeño se consigue utilizando óxido reducido de grafeno liofilizado y depositado en sustratos metálicos no porosos. Empero, considerando el costo de este proceso, se concluye que la mejor forma de preparar electrodos, es usando láminas similares al papel fabricadas mediante filtración al vacío.

1 Introducción

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

- Sintetizar óxido de grafeno reducido, para su utilización en electrodos de supercondensadores.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar óxido de grafeno (GO), a partir de grafito natural mediante un proceso químico; para su posterior reducción y obtención de óxido reducido de grafeno (rGO).
- Fabricar electrodos de óxido de grafeno reducido con diferentes métodos, para su posterior caracterización electroquímica.
- Diseñar y construir una celda de pruebas de supercondensadores para estudiar el desempeño de diferentes electrodos fabricados.
- Elaborar una metodología de medición electroquímica para cuantificar y comparar el desempeño de los diferentes electrodos fabricados.

1.2 Nanociencia

El prefijo nano deriva del griego *nanos*, que significa literalmente “enano”. En el sistema internacional de unidades, el prefijo nano representa un factor de 10^{-9} , o una mil millonésima parte. Al añadir este prefijo a la unidad de longitud, obtenemos “nanómetro” (nm), o una mil millonésima parte de un metro. Así

la nanotecnología es, a grandes rasgos, la ciencia, tecnología, e ingeniería que trata sistemas en el rango aproximado de 1-100 nanómetros (Haick, 2013; Greßler and Gazsó, 2013). Esta definición es práctica pero resulta poco precisa, un nanomaterial debe ser considerado como tal cuando comienza a exhibir un cambio en sus propiedades debido a la reducción de sus dimensiones, ésta es propia de cada material y por tanto no puede ser estandarizada. Se ha de tener claro en qué rango de dimensiones se encuentra la escala nanométrica, los seres humanos estamos acostumbrados a escalas grandes, se nos hace fácil entender las comparaciones de kilómetros con metros, o milímetros con metros, pero al reducir el tamaño a micrómetros o nanómetros nos cuesta, pues son escalas que escapan a nuestros sentidos. Para ponerlo en perspectiva, un nanómetro es a un metro, como un metro es a un millón de kilómetros. La figura 1.1 muestra una escala de tamaños con varios ejemplos desde la escala humana hasta la atómica.

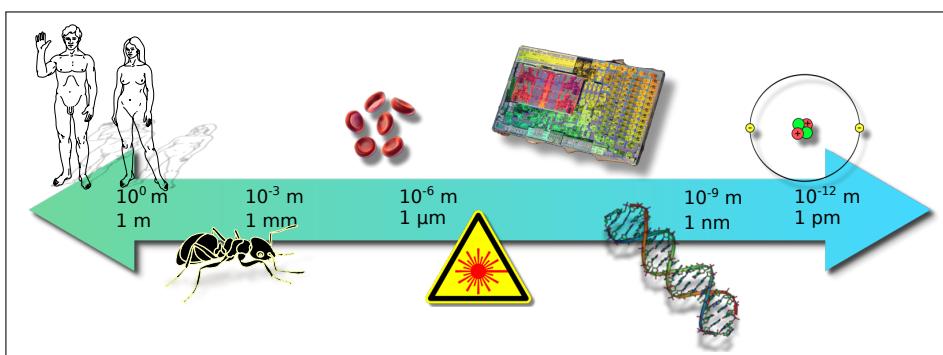


Figura 1.1: Comparativa de órdenes de magnitud. De izquierda a derecha: Escala humana, 1-2 m. Insectos, 10 cm - 1 mm. Glóbulos rojos, 6 μm . Longitud de onda de luz visible, 780-380 nm. Transistores en un microprocesador, 100 - 10 nm. Doble hélice de ADN, 2 nm. Radio atómico de un átomo de helio, 31 pm.

La idea de la nanotecnología fue vislumbrada, entre otros, por el físico Richard Feynman y expuesta en su charla “*There is plenty room at the bottom*” (Feynman, 1960). Feynman plantea que no existen barreras físicas que impidan manipular sistemas nanométricos, moléculas, o incluso átomos. La era moderna

de la nanotecnología comienza con el desarrollo del microscopio de efecto túnel por Binning y Rohrer en 1981 (Binnig and Rohrer, 1982), que les hizo ganar el Premio Nobel de Física en el año 1986. Un microscopio de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés *Scanning Tunneling Microscope*), puede superar resoluciones de 0,1 nm de resolución lateral, 0,01 nm en profundidad, y trabajar en variadas condiciones, sin necesidad de alto vacío o bajas temperaturas. Además de poder resolver átomos, el STM también puede manipularlos (Chen, 2008).

Una forma simple de clasificar los nanomateriales surge del número de dimensiones del material que no están en la nanoescala (ver figura 1.2). Un material que no posee ninguna dimensión en la nanoescala (material *bulk*), se denomina material 3D y no se considera un nanomaterial¹. Si una dimensión del material está en la nanoescala, se habla de material 2D, análogamente, con dos dimensiones en la nanoescala se trata de un nanomaterial 1D, y por último, si todas las dimensiones están en la nanoescala se denomina nanomaterial 0D.

1.2.1 La física de sistemas nanométricos

Al reducir las dimensiones a escalas nanométricas, surgen efectos de confinamiento cuántico, pues se restringe el movimiento de los electrones en el material, esto conlleva a la discretización de los niveles de energía de los electrones y al cambio de la densidad de estados del material al tratarse de semiconductores (figura 1.3). Dependiendo de cuantas dimensiones son llevadas a la nanoescala, es como se ve afectada la densidad de estados.

Por otra parte, si un determinado volumen es dividido en partículas más pequeñas, el área superficial aumenta. Por ejemplo, como se muestra en la secuencia de la figura 1.4a, el volumen total, o cantidad de material en cada división no cambia, pero el área superficial se duplica², siguiendo está lógica, al fragmentar un cubo de lado 1 cm a cubos de lado 100 nm, el área total

¹A veces se les llama nanomateriales 3D a materiales formados por nanomateriales (2D, 1D, o 0D), que forman estructuras tridimensionales macroscópicas y muestran propiedades de nanomateriales, como por ejemplo, los aerogeles.

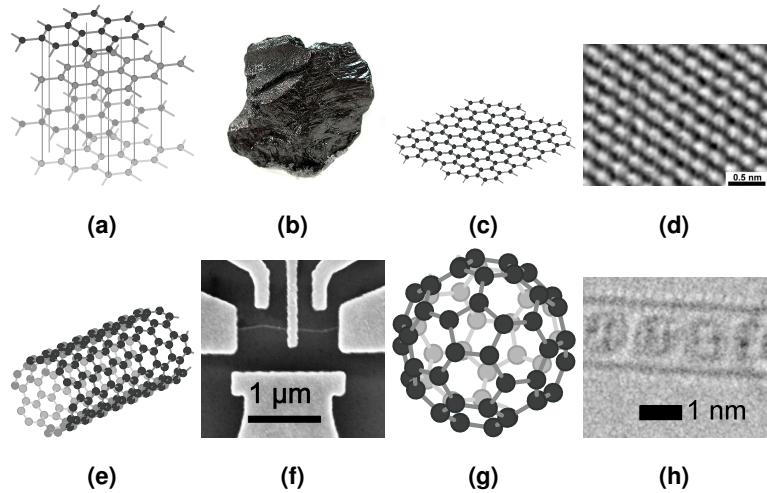


Figura 1.2: Estructuras e imágenes de varios alótropos del carbono como ejemplos de la dimensionalidad de los nanomateriales: (a) y (b) grafito natural, un material 3D. (c) y (d) grafeno, imagen de microscopía de efecto túnel (Frank Trixler, LMU/CeNS: Organic Semiconductor Group), un material 2D. (e) y (f) nanotubo de carbono, imagen SEM de un dispositivo para medir diferentes propiedades del nanotubo (Pavlos Apostolidis, London Centre for Nanotechnology, Department of Physics & Astronomy), un material 1D. (g) y (h) fullereno, imagen TEM de fullerenos C₈₀ funcionalizados dentro de un nanotubo de carbono (Gimenez-lopez et al., 2011), un material 0D.

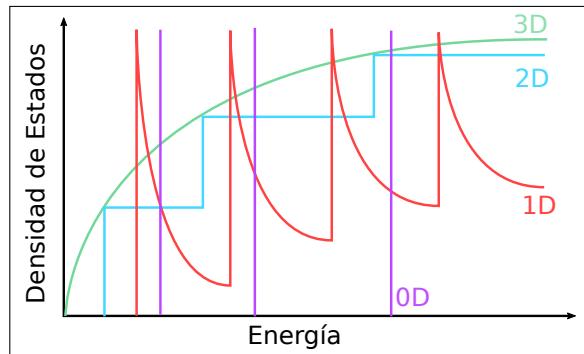


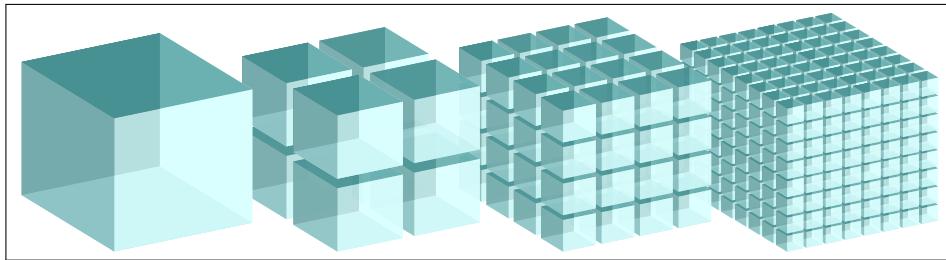
Figura 1.3: Densidad de estados diferentes dimensiones. Para materiales 3D (no nanoestructurados), la densidad de estados es continua. En nanomateriales 2D, la densidad de estado forma escalones. Para materiales 1D, ésta es discontinua, y para nanomateriales 0D es completamente discreta.

habrá aumentado 100.000 veces. El aumento del área superficial aumenta la reactividad del material, ya que hay más lugar para reacciones químicas. Otra forma de verlo, es considerar la proporción de átomos en la superficie, con la cantidad de átomos al interior de una partícula, en la figura 1.4b se aprecia como aumenta esta proporción al disminuir el tamaño de una nanopartícula.

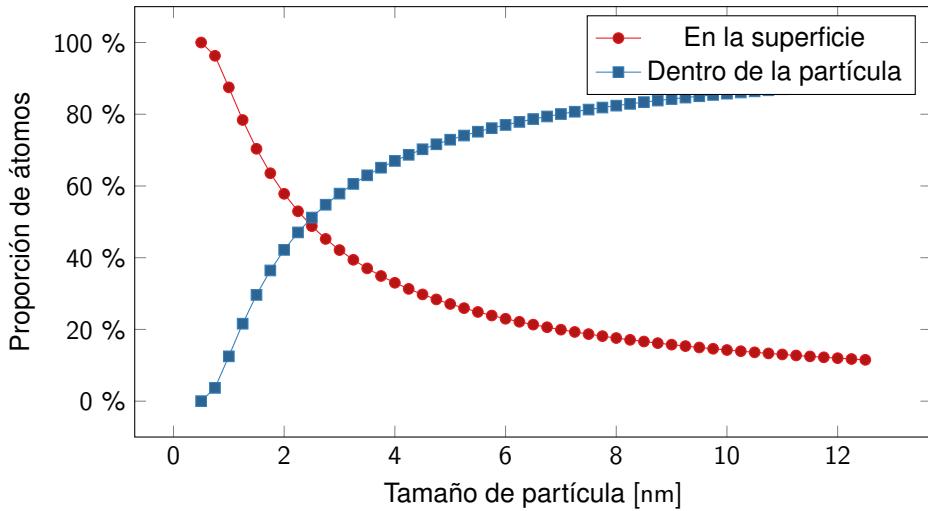
1.2.2 Síntesis de nanomateriales

Dependiendo de la vía de aproximación a la nanoescala, se distinguen dos formas de síntesis, por un lado, si partimos de la forma macroscópica de un material y de algún modo se reducen sus dimensiones hacia la nanoescala, se habla de un proceso *top-down*, por ejemplo la exfoliación del grafito (*bulk material*) para obtener grafeno (nanomaterial) (Novoselov et al., 2004). Por otro lado, sintetizar un nanomaterial a partir de átomos o moléculas es un proceso *bottom-up*, un ejemplo es la síntesis de nanopartículas de oro a partir de un

²Si en la secuencia de la figura 1.4a el cubo más grande tiene lado l , su área superficial es $6 \times l^2$, en la primera división, el lado de cada cubo es $l/2$ y el área de cada uno es $6(l/2)^2$, que en total hacen $6(l/2)^2 \times 8$, en la segunda división el área total es $6(l/4)^2 \times 8 \times 8$, así, en la n -ésima división el área es $6l^2(1/2^n)^2 \times 8^n$ o $6l^2 \times 2^n$. Así, el área superficial se dobla con cada división.



(a) Subdivisiones de un cubo demostrando el aumento de área superficial total.



(b) Proporción de átomos en la superficie y dentro de cada nanopartícula en relación a su tamaño.

Figura 1.4: (a) Si se subdivide un cubo de 1 cm de lado hasta tener cubos de 100 nm de lado, el área superficial total pasaría de 6 cm^2 a 60 m^2 . En este caso, el lado de cada cubo disminuye 100.000 veces, aumentando el área superficial total por el mismo factor.

(b).

precursor como el ácido tetracloroaúrico (Daniel and Astruc, 2004).

1.2.3 Caracterización de nanomateriales

Los nanomateriales son caracterizados usando técnicas comunes que se utilizarían para materiales no nanoestructurados dependiendo de las características que se deseen estudiar.

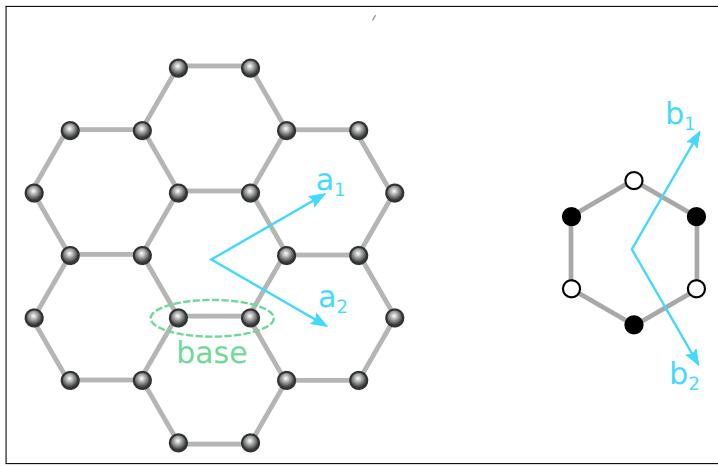


Figura 1.5: Izquierda: Red de grafeno en espacio real. Derecha: Red en espacio recíproco.

1.3 Grafeno

El grafeno es un nanomaterial 2-dimensional formado por átomos de carbono en hibridización sp^2 ³, dispuestos en una estructura de panal de abeja, esta estructura no es una red de Bravais pero puede ser descrita por una red hexagonal con una base de dos átomos de carbono (ver figura 1.5).

El primero en tratar con este material fue probablemente Brodie (Brodie, 1859) que al exponer grafito a ácidos fuertes, creyó descubrir una nueva forma de carbono a la que llamó grafón, ahora se sabe que lo que observó fue óxido de grafeno, esto es, láminas de grafeno recubiertas por grupos epóxi e hidroxilo (Geim, 2012). Wallace, dio con los primeros estudios teóricos sobre el grafeno al estudiar la estructura de bandas del grafito, pero como una simplificación de tal estructura (Wallace, 1947). Fue Boehm quien le dio el nombre al crear la nomenclatura y terminología para compuestos de grafito intercalado (Boehm et al., 1986). No fue hasta 2004 que Novoselov, Geim y otros, lograron aislar grafeno por medios mecánicos (Novoselov et al., 2004), por lo que les fue otorgado el Premio Nobel de Física en el año 2010.

³Véase anexo A.1

El grafeno presenta propiedades extraordinarias, como ha sido demostrado en numerosos experimentos: movilidad electrónica de $200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Bolotin et al., 2008), tensión de ruptura de 130 GPa, y módulo de Young de 1.0 TPa (Lee et al., 2008), conductividad térmica entre 600 a 5000 WmK $^{-1}$ (Balandin, 2011), opacidad de 2,3 % y reflectancia menor al 0,1 % (Nair et al., 2008), impermeable totalmente a gases estándar (Bunch et al., 2008) y resistir densidades de corriente muy grandes de hasta 10^8 Acm^{-2} sin sufrir daños (Moser et al., 2007). Tiene un área superficial específica calculada de $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Peigney et al., 2001). Es importante notar que estos resultados se han obtenido en muestras muy puras de grafeno exfoliado mecánicamente (Novoselov et al., 2004) y están lejos de ser replicables a gran escala. Otros métodos de síntesis incluyen: exfoliación térmica y en fase líquida del grafito(Blake et al., 2008), deposición química de vapor (CVD) en sustratos de cobre, sublimación de los átomos de silicio en carburo de silicio(de Heer et al., 2011), Es por esto que, se hace necesario encontrar métodos de síntesis de producción de grafeno con propiedades similares a las citadas anteriormente bajo procesos de alta escalabilidad industrial (Novoselov et al., 2012).

1.3.1 Óxido de grafeno (GO)

Una de las formas de obtener grandes cantidades de grafeno es mediante la llamada ruta de "óxido de grafeno", (figura 1.6), en la cual el grafeno es decorado densamente por grupos epóxi, hidroxilo, y carboxilo (Dreyer et al., 2010). Estos grupos ricos en oxígeno presentes en la red del grafeno se presentan como defectos en la red cristalina, cambiando sus propiedades drásticamente, por ejemplo, este es un aislante eléctrico. Varias estructuras han sido propuestas para el óxido de grafeno (figura 1.7). El óxido de grafeno es sintetizado a partir de grafito natural, exponiéndolo a agentes oxidantes fuertes, una sustancia capaz de remover electrones y entregar átomos electronegativos. Esto introduce grupos funcionales ricos en oxígeno entre los planos de grafeno del grafito, aumentando la distancia interplanar, y disminuyendo la fuerza de atracción entre

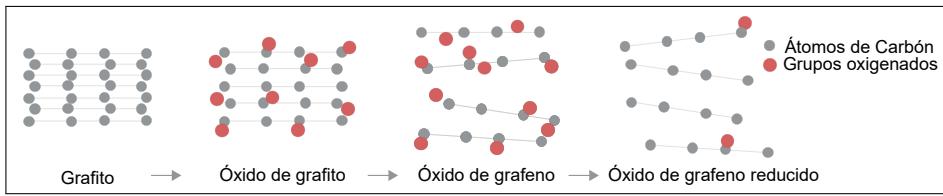


Figura 1.6: Síntesis de grafeno a través de la ruta del óxido de grafeno.

monocapas, facilitando la separación de capas de grafeno (ahora óxido de grafeno). La mayoría de los métodos de síntesis de óxido de grafeno se basan en alguno de los tres siguientes: método de Brodie (Brodie, 1859), método de Staudenmaier (Staudenmaier, 1898), o método de Hummers (Hummers and Offeman, 1958). En breve, en el método de Brodie, clorato de potasio ($KClO_3$) se agrega a una mezcla de grafito y ácido nítrico (HNO_3), produciendo óxido de grafito, Brodie empleó este método en búsqueda de la fórmula molecular del grafito. Tiempo después, Staudenmaier mejoró el procedimiento agregando el clorato de potasio gradualmente y adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4). Casi 60 años después, Hummers y Offeman desarrollaron un método alternativo utilizando permanganato de potasio ($KMnO_4$) y ácido sulfúrico, alcanzando niveles de oxidación parecidos a los métodos de Brodie y Staudenmaier.

1.3.2 Reducción del óxido de grafeno

Los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno pueden ser removidos para volver a la estructura del grafeno como tal. Existen muchas formas de reducir el óxido de grafeno, por medios químicos, térmicos, o electroquímicos. El método de reducción química consiste en exponer al óxido de grafeno a un agente reductor, como es el caso de la hidroxina, o el ácido ascórbico (Fernández-Merino et al., 2010), cuyos poderes de reducción son bien conocidos y ampliamente difundidos en la literatura científica (Chua and Pumera, 2015). Por otro lado, la reducción térmica contempla la exposición del óxido de grafeno a altas temperaturas, provocando que los grupos oxigenados descompongan en gases como CO_2 , además, si el óxido de grafeno no está

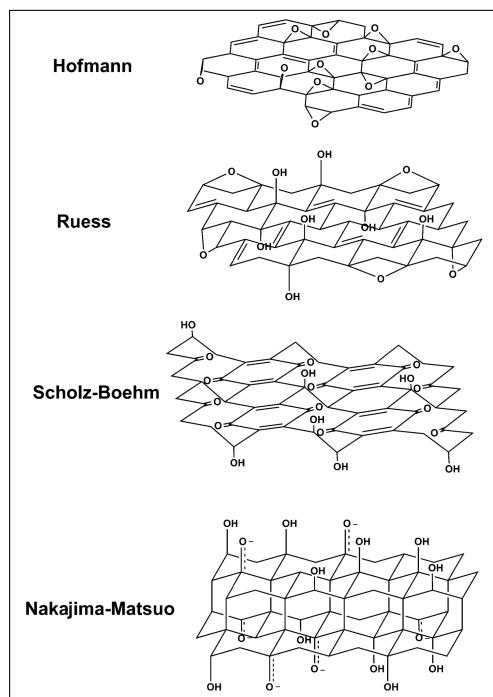


Figura 1.7: Estructuras propuestas para el óxido de grafeno (Dreyer et al., 2010).

completamente exfoliado, la presión de los gases generados puede separar las capas (Pei and Cheng, 2012). Esta reducción puede llevarse a cabo en un horno convencional, por microondas en un horno microondas comercial (Zhu et al., 2010), por láser (El-Kady and Kaner, 2013), por plasma (Lee et al., 2012), o por luz solar concentrada (Mohandoss et al., 2017). En el caso del proceso electroquímico, la reducción se realiza en presencia de un solvente, donde el óxido de grafeno puede estar disperso en el solvente (Liu et al., 2011), depositado en un electrodo (Harima et al., 2011; Toh et al., 2014), o bien ser el cátodo por sí mismo (Feng et al., 2016). La ventaja del método electroquímico, es la facilidad de realizar electrodeposición del óxido reducido de grafeno en el ánodo y la combinación con otros nanomateriales, como por ejemplo, una síntesis *in-situ* de nanocomuestos (Liu et al., 2011; Xie et al., 2014).

1.3.3 Aplicaciones

El óxido reducido de grafeno encuentra su lugar en aplicaciones que requieran gran cantidad de material o gran área superficial específica, como en baterías (Li et al., 2014), supercondensadores (Stoller et al., 2008) o celdas solares (Roy-Mayhew and Aksay, 2014), o donde sea necesario funcionalizar la superficie del grafeno como sucede en distintos tipos de sensores (Schedin et al., 2007; Haick, 2013).

1.4 Supercondensadores

Almacenar energía eléctrica es uno de los mayores problemas a la hora de diseñar sistemas electrónicos móviles o estacionarios, los requerimientos varían de acuerdo a las necesidades de cada uno, en general es una competencia entre la densidad de energía (cuánta energía se puede almacenar) y la densidad de potencia (que tan rápido puede ser entregada la energía almacenada). Para poner en perspectiva las tecnologías de almacenamiento de energía, existe el diagrama de Ragone (ver figura 1.8). Las celdas de combustible de hidrógeno (*Fuel Cells*), entregan la mayor densidad de energía, pero son complicadas

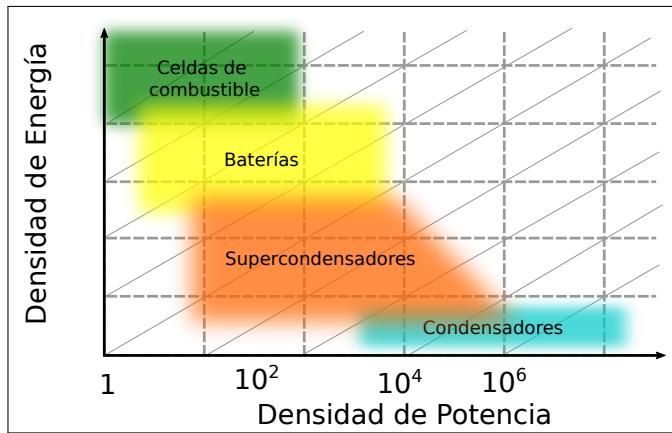


Figura 1.8: El diagrama de Ragone compara diferentes tecnologías de almacenamiento de energía de acuerdo a su densidad de potencia y densidad de energía.

debido a las dificultades que presenta el almacenar hidrógeno (Hadjipaschalis et al., 2009). Mientras que las baterías poseen mayor densidad de potencia, pierden capacidad con los ciclos de carga y descarga rápidamente. Los supercondensadores van un paso más allá, aumentando la densidad de potencia y aportando mayor vida útil, entregando una nueva posibilidad a la hora de diseñar sistemas eléctricos, ya sea como fuente de energía por sí mismo, o en sistemas híbridos combinados con otras tecnologías (Thounthong et al., 2009). La densidad de energía de un supercondensador comparada a la de un condensador convencional es varios órdenes de magnitud superior, a modo de comparación, generalmente se utilizan microfaradios (10^{-6} Faradios), para medir la capacidad de un condensador convencional, mientras que en un supercondensador es común ver capacidades de decenas o centenas de Faradios.

1.4.1 El condensador ideal

Generalmente un condensador se modela a través de dos placas paralelas separadas por un dieléctrico. Éste es definido por su capacitancia, la que refleja, *grosso modo*, su capacidad de almacenar energía. Del modelo de placas paralelas se desprende la definición de capacitancia, C , como la razón entre la

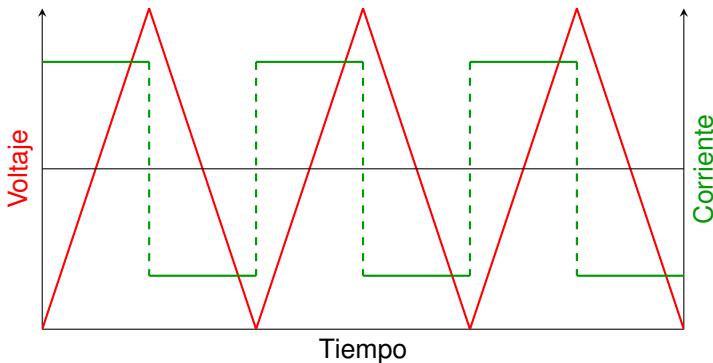


Figura 1.9: Carga y descarga de un condensador ideal a corriente constante.

magnitud de carga en cada placa Q y el voltaje entre los terminales V :

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

La magnitud C es constante y depende de la construcción del condensador. Para fines prácticos, el condensador ideal como componente electrónico es modelado por la ecuación que relaciona la corriente⁴ con el voltaje entre los terminales del dispositivo. Considerando que $i = dq/dt$, entonces:

$$i(t) = C \frac{dv(t)}{dt}. \quad (1.2)$$

Esto quiere decir que la corriente es proporcional a la variación del voltaje en el tiempo. En el caso de un proceso de carga y descarga a corriente constante, el voltaje variará linealmente, como lo muestra el gráfico de la figura 1.9.

1.4.2 El condensador real

Un condensador ideal almacenaría una cierta cantidad de energía al cargarse y la entregaría totalmente en la descarga sin ninguna disipación, es decir,

⁴En estricto rigor, no hay corriente en el condensador, pues los electrones no “saltan” de una placa a otra, sólo se acumulan en una y se remueven en la otra, aparentando una corriente a través del dispositivo. La corriente en el condensador, es más bien una corriente de desplazamiento, pues es el campo eléctrico el que varía en el condensador.

tendría una eficiencia del 100 %. Éste podría soportar cualquier amplitud de voltaje aplicado, o cargarse y descargarse por una corriente cuan grande se deseé. Sin embargo, en la vida real, los condensadores sí disipan energía, poseen voltajes de operación acotados y corrientes máximas de carga y descarga. Todo esto depende del diseño, su construcción y de los materiales empleados. El voltaje máximo de operación de un condensador convencional dieléctrico, es determinado por la tensión de ruptura del material⁵; en el caso de los supercondensadores, el voltaje máximo de carga depende fundamentalmente del electrolito empleado, el que está limitado por potenciales límites de descomposición, como por ejemplo, la descomposición del agua a 1.23 V para electrolitos acuosos.

1.4.3 Resistencia en serie equivalente (ESR)

Las imperfecciones en la construcción de los electrodos, y la resistencia intrínseca de los materiales utilizados, disipan energía durante la carga y descarga que se modela como una resistencia en serie con el condensador. Esto se ve reflejado en una caída de voltaje en los terminales del dispositivo (figura 1.10), disminuyendo la eficiencia de éste, esta caída de voltaje es:

$$v = iR_{ESR} \quad (1.3)$$

En supercondensadores, la resistencia del electrolito empleado aumenta esta resistencia en serie equivalente.

1.4.4 Corriente de fuga (*leakage current*)

Entre los electrodos del condensador fluye una corriente no deseada cuando existe una diferencia de potencial (cuando el condensador está cargado),

⁵Voltaje en el cual se pierden las propiedades dieléctricas del material, provocando cortocircuito al interior del dispositivo. Este está determinado por la fuerza dieléctrica y el espesor del material. En condensadores electrolíticos, la tensión de ruptura está determinada por otros mecanismos (Yahalom and Zahavi, 1971).

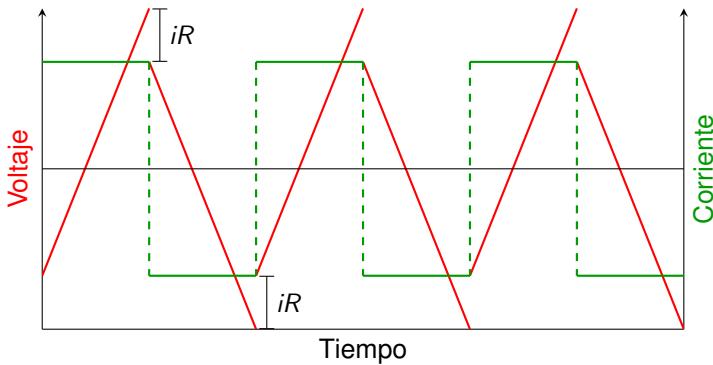


Figura 1.10: Carga y descarga de un condensador evidenciando el efecto de una ESR.

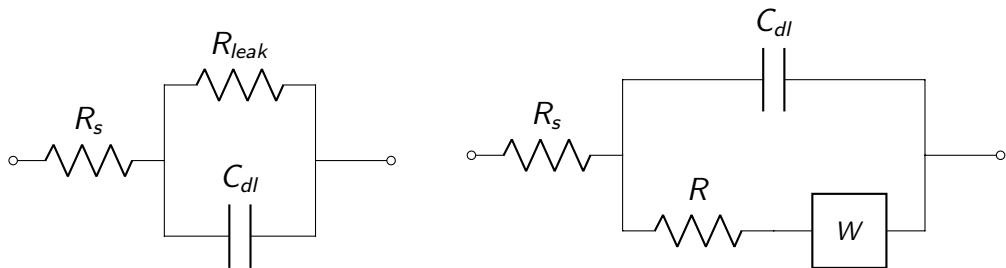
esta corriente descarga al condensador incluso si está desconectado. Esta imperfección es modelada como una resistencia en paralelo al condensador.

1.4.5 Circuito equivalente

El comportamiento de los condensadores reales (convencionales o electroquímicos), son modelados por un circuito equivalente, donde se introducen componentes que representan las imperfecciones del funcionamiento del condensador real.

En la figura 1.11 se muestran dos circuitos equivalentes empleados para modelar un supercondensador. El de la figura 1.11a es un circuito clásico para modelar un supercondensador (Spyker, 2000), el de la figura 1.11b se denomina circuito Randles, donde el componente adicional marcado con una letra W, corresponde a la impedancia de Warburg, un elemento que modela la difusión de iones del electrolito (Wang et al., 2009)

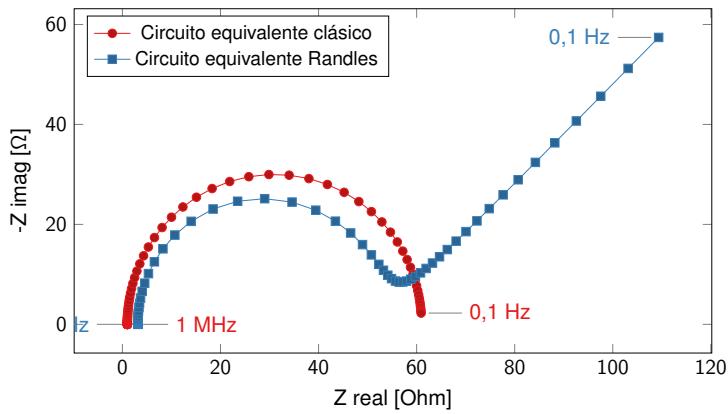
Con un modelo para el supercondensador, se pueden encontrar los valores para cada componente del circuito equivalente mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).



(a) Circuito equivalente clásico.

(b) Circuito equivalente Randles.

Espectro de impedancia electroquímica



(c) Espectro electroquímico de impedancia simulados para los circuitos equivalentes (a) y (b). Obtenido en EIS Spectrum Analyser⁶.

Figura 1.11: Circuitos equivalentes.

1.4.6 Supercondensadores

Un supercondensador es un condensador que exhibe una capacitancia mucho mayor a la de un condensador normal (fácilmente 1000 veces mayor). No utilizan un material dieléctrico, si no un electrolito en cuya interfaz con los electrodos, se forma una doble capa eléctrica. Estos dispositivos están compuestos por dos electrodos de un material de gran área superficial específica, separados por una membrana permeable empapada en electrolito (ver figura 1.12). Si la capacidad del dispositivo surge de la separación de cargas en una doble capa eléctrica de Helmholtz, se habla de condensadores de doble capa o

simplemente supercondensadores. Por otro lado, si la capacitancia surge de reacciones redox en los electrodos, se denominan pseudocondensadores, más aún, si la capacitancia surge de una doble capa y de reacciones redox, se les llama supercondensadores híbridos, donde generalmente, cada electrodo es de un material diferente y cada uno pensado para un mecanismo distinto de almacenamiento de carga.

1.4.7 Doble capa electrostática de Helmholtz

La gran densidad de energía de un supercondensador tiene que surgir de algún mecanismo de almacenamiento de cargas. A diferencia de las baterías, este mecanismo es puramente físico, pues no hay reacciones químicas en los electrodos, las cargas son separadas en lo que H. Helmholtz llamó *Doble capa electrónica*, (los supercondensadores también son llamados EDLCs, del inglés *Electric Double Layer Capacitors*), la cual consiste en una capa de especies cargadas separadas, a lo largo de la interfaz electrodo-solución(Frackowiak and Béguin, 2001).

1.4.8 Pseudocapacitancia

Si, en supercondensador existe intercambio de electrones entre los electrodos y el electrolito (reacciones redox), su densidad de energía aumenta, y por consiguiente surge una capacitancia aparente, que no ha de confundirse con la de un supercondensador de doble capa. El cambio de fase debido a estas reacciones redox, limitan la vida útil y su densidad de energía(Frackowiak and Béguin, 2001). Dicha capacitancia aparente se conoce como pseudocapacitancia y se hace evidente en el gráfico corriente-voltaje en una voltametría cíclica, en forma de picos en potenciales bien definidos.

⁶Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. In Progress in Chemometrics Research, Pomerantsev A. L., Ed.; Nova Science Publishers: New York, 2005, pp. 89–102 (the program is available online at <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>)

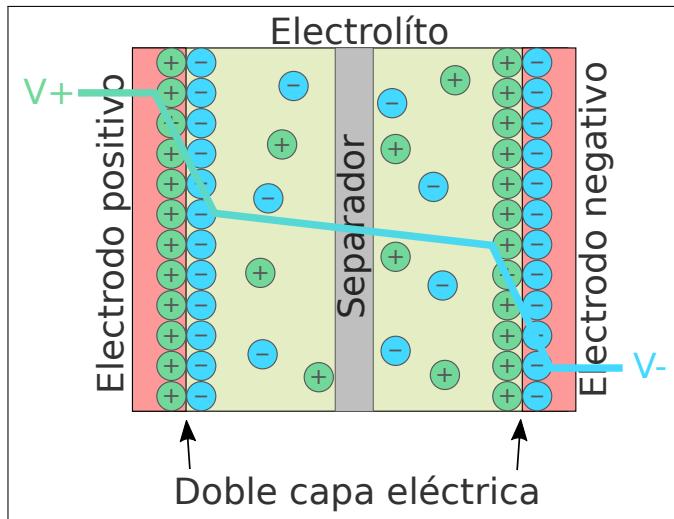


Figura 1.12: Esquema de un supercondensador mostrando una doble capa eléctrica de Helmholtz en cada electrodo y el perfil del potencial eléctrico en él.

1.4.9 Mediciones en supercondensadores

Existen varios métodos de caracterización para supercondensadores y dispositivos electroquímicos en general, en este trabajo se utilizarán los tres siguientes: voltametría cíclica, espectroscopía de impedancia electroquímica y ciclos de carga y descarga cíclica.

Voltametría cíclica

En una voltametría cíclica convencional, se varía el potencial entre los electrodos de manera lineal mientras se mide la corriente. Típicamente el barrido de voltaje se realiza entre dos voltajes fijos, y el recorrido se hace de ida y vuelta. Los parámetros importantes en la voltametría cíclica son: voltajes límite inferior y superior, y velocidad de barrido.

La capacitancia específica C_s , puede ser calculada de la voltametría cíclica

según la ecuación 1.4,

$$C_s = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i(v) dv}{2 \Delta V m \nu}, \quad (1.4)$$

donde i y v son la corriente y voltaje instantáneos, V_1 y V_2 los potenciales límite inferior y superior respectivamente, $\Delta V = V_2 - V_1$, m es la masa total del material activo en ambos electrodos, y ν la tasa de barrido. Esta ecuación corresponde a la carga total ($\int i dv / \nu$), dividida por la ventana de potencial ΔV y la masa, el factor 2 surge de que la voltametría cíclica comprende tanto un ciclo de carga como uno de descarga.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

Una señal sinusoidal (corriente o voltaje), de determinada amplitud y frecuencia, es aplicada en los terminales del dispositivo midiendo la respuesta de fase y corriente o voltaje según corresponda. La impedancia del sistema es caracterizada en un espectro de frecuencia, el que comúnmente es estudiado entre los mHz y los MHz. Una posible representación de los datos obtenidos es a través del gráfico de Nyquist, el cual consiste en un gráfico paramétrico con la frecuencia como parámetro, donde el eje de las abscisas corresponde a la parte real de la impedancia y las ordenadas a la parte imaginaria. Cualitativamente la forma de la curva obtenida sirve para asignar un circuito equivalente al dispositivo estudiado, sin embargo, también es posible calcular algunas cantidades, como por ejemplo la resistencia en serie equivalente.

Carga y descarga cíclica

En este proceso la corriente es aplicada de forma constante para cargar el condensador hasta un potencial preestablecido, cuando dicho potencial es alcanzado, se aplica una corriente en sentido contrario para descargar el condensador hasta un potencial inferior predefinido. Generalmente, la corriente de carga y descarga son de igual magnitud. De las curvas de carga y descarga se puede determinar la capacitancia del condensador, y la resistencia en serie

equivalente. Extendiendo la medición a miles de ciclos (hasta 10.000 ciclos), se puede determinar cómo será el comportamiento del dispositivo al pasar el tiempo.

2 Ruta de síntesis de óxido de grafeno

El método de síntesis empleado en esta tesis es el propuesto por Abdolhosseinzadeh (Abdolhosseinzadeh et al., 2015), que se basa en la ruta de síntesis propuesta por Hummers para el óxido de grafito. La principal diferencia entre ambos es que Abdolhosseinzadeh introduce etapas de sonicación, para asistir en la exfoliación del óxido de grafito.

En una síntesis normal, 1 g de grafito en polvo (Sigma-Aldrich >99 %) o en hojuelas (Superior Graphite >80 %), es depositado en 50 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Baker 97.8 %) en un vaso precipitado de 250 ml, el cual debe ser enfriado en un baño de hielo con agitador magnético, para mantener la mezcla a una temperatura inferior a 10 °C. Una vez el grafito se ha dispersado en el ácido sulfúrico, se agregan lentamente 3 g de permanganato de potasio (KMnO_4 , Chemix 99.44 %), asegurando mantener la temperatura de la mezcla bajo los 10 C y así evitar la explosión del heptaóxido de manganeso (M_2O_7), subproducto de la reacción del ácido con el permanganato, que actúa como agente oxidante(Dreyer et al., 2010). Luego de 15 minutos de agitación, se remueve el baño de hielo y la mezcla es agitada por 25 minutos a temperatura ambiente, seguido de 5 minutos en un baño ultrasónico (99 % de potencia, SB-3200DTD Ultrasonic Cleaner). Este proceso de agitación-sonicación es repetido 12 veces, alcanzando un total de 6 horas en completarse. Una vez finalizado el proceso, se agregan rápidamente 200 ml de agua destilada, produciendo una reacción exotérmica que genera subproductos gaseosos. La dispersión se vuelve marrón, color característico del óxido de grafeno. Posteriormente, la solución se divide en dos partes iguales que deben sonicarse por dos horas más. Una de las partes es reducida, proceso que será explicado más adelante,

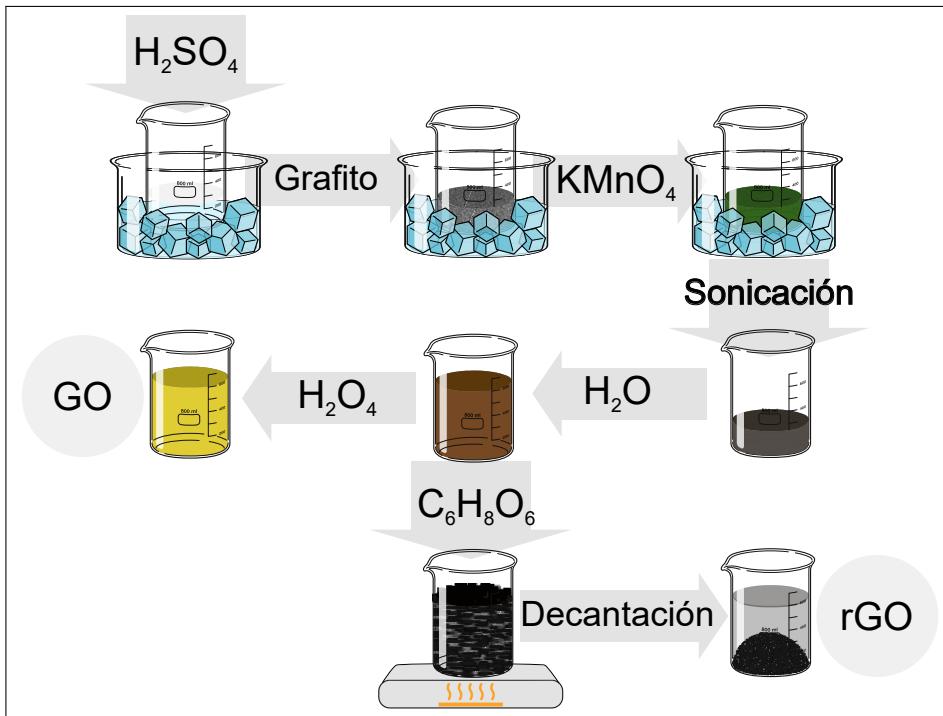


Figura 2.1: Método experimental simplificado para la síntesis de óxido de grafeno y óxido reducido de grafeno.

mientras la otra es tratada con agua oxigenada (H_2O_2), tal como lo menciona Hummers en su escrito original, con la finalidad de reducir el permanganato y dióxido de manganato restante en la solución. Para esto se añaden 20 ml de H_2O_2 al 30 % lentamente bajo agitación constante. La solución se vuelve de color amarillo brillante y libera gases. Cuando la evolución de gases cesa, se remueve del agitador magnético y se deja a temperatura ambiente. Transcurrido un día de reposo, el material precipita al fondo del vaso, se remueve el resto de la solución acuosa y se rellena el vaso con agua destilada. Este proceso de lavado es realizado al menos cuatro veces. Posteriormente se remueve la mayor cantidad de agua posible y se deja secar a temperatura ambiente.

3 Reducción del óxido de grafeno

El método de reducción aquí presentado, es una adaptación del propuesto por Abdolhosseinzadeh (Abdolhosseinzadeh et al., 2015). El cual consiste en reducir el óxido de grafeno incorporando una solución acuosa de ácido ascórbico.

Como precursor se utiliza el óxido de grafeno, producto del método previamente descrito y como agente reductor se emplea ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$, Sigma-Aldrich >95 %). Se disuelven 30 g de ácido ascórbico en 300 ml de agua destilada, solución que se agrega al óxido de grafeno bajo agitación (aproximadamente 300 ml en dispersión acuosa). En este procedimiento, la mezcla gradualmente se torna negra, siendo ésta una señal de que la reducción se está llevando a cabo. Además, la mezcla se vuelve una dispersión heterogénea, signo de la hidrofobicidad del óxido reducido de grafeno (rGO). La mezcla es llevada a 90 °C y se mantiene por 1 hr dentro del rango de temperatura entre 85 y 95 °C. Posteriormente, el compuesto se deja decantar y es lavado cinco veces con 1 l de agua destilada cada vez. De este modo se obtiene una dispersión de óxido reducido de grafeno con agua como medio dispersante.

3.1 Resultados

En la figura 3.1 se muestran dispersiones en medio acuoso de los productos de la síntesis antes descrita. Los materiales obtenidos son caracterizados por espectroscopía de rayos x (XRD), Raman y microscopía SEM.

En la figura 3.2 se presenta un gráfico del espectro de difracción de rayos x para las muestras sintetizadas de grafito, GO y rGO, obtenido en un difractóme-

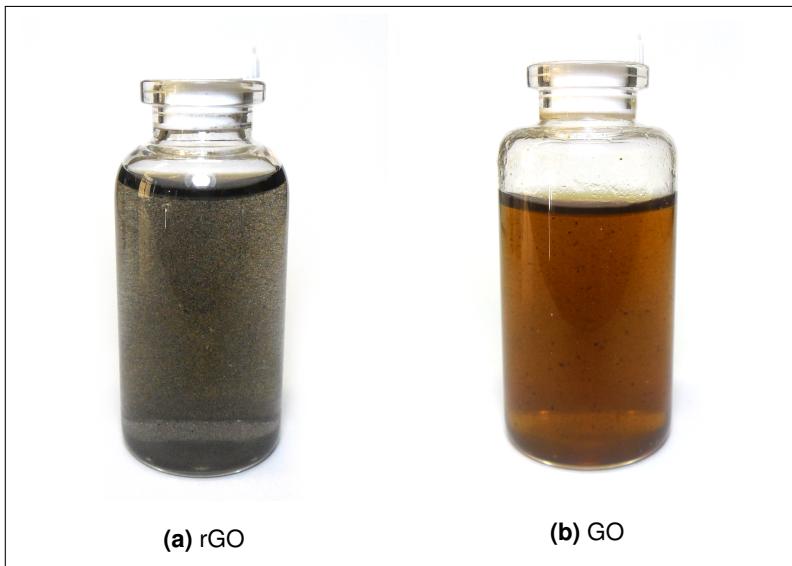


Figura 3.1: Dispersiones de rGO y GO en agua.

tro de rayos X Shimadzu XRD 6000, con radiación Cu $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). El pico principal en el espectro del grafito se encuentra en $26,2^\circ$, lo que corresponde a una distancia interplanar de 0,34 nm. El óxido de grafeno presenta un pico principal en $10,2^\circ$, que corresponde a una distancia interplanar de 0,87 nm. El óxido reducido de grafeno tienen un pico principal en $22,6^\circ$, correspondiente a una distancia interplanar de 0,39 nm. Esto indica que el grafito al oxidarse, efectivamente aumenta su distancia interplanar considerablemente debido a la incorporación de grupos oxigenados. Al reducir el óxido de grafeno y remover estos grupos funcionales, la distancia interplanar disminuye, acercándose a la del grafito, pero sin alcanzar el valor original del grafito, pues la reducción no es completa(Guo et al., 2009; Marcano et al., 2010; Lee et al., 2013; Li et al., 2014; Stobinski et al., 2014; Xu et al., 2014; Yang et al., 2014; Abdolhosseinzadeh et al., 2015).

En la figura 3.3 se muestra el espectro Raman del óxido de grafeno y óxido reducido de grafeno sintetizados. En estos espectros son notables las llamadas bandas D y G, ambos espectros muestran sendos picos en tales bandas, cuyas

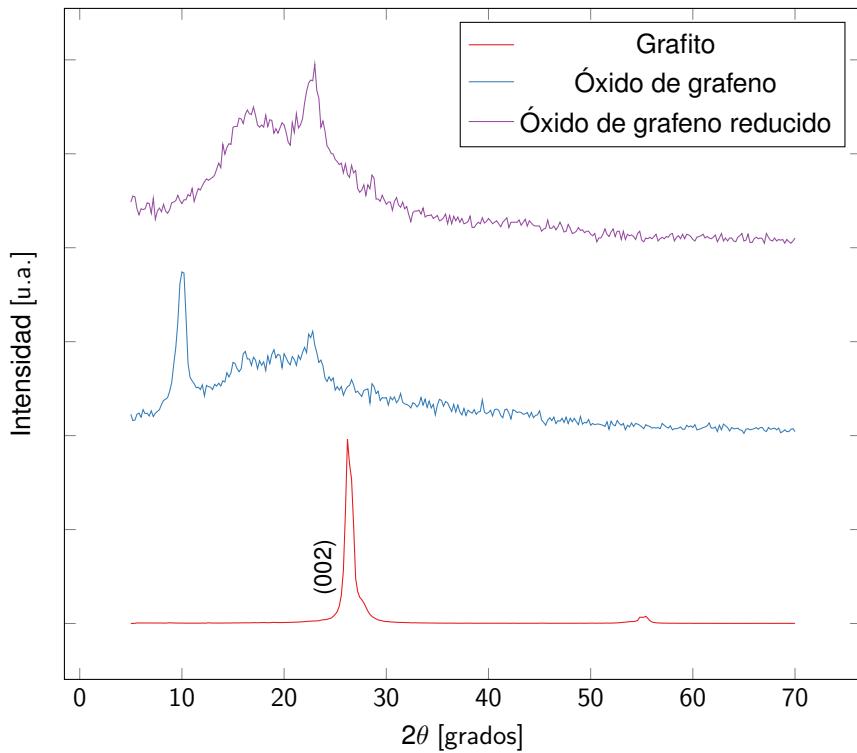


Figura 3.2: Espectro de difracción de rayos x.

intensidades relativas son de especial interés. La relación entre la intensidades de estos picos (I_D/I_G), se incrementa con la cantidad de defectos en la red cristalina. Pasando de $I_D/I_G = 0,9$ para el óxido de grafeno, a $I_D/I_G = 1,3$ una vez este es reducido. El aumento en la cantidad de defectos posterior a la reducción puede parecer contraintuitivo, pero se logra explicar mediante un comportamiento no monotónico: en una baja concentración de defectos, la introducción de nuevos defectos incrementa la relación I_D/I_G , llegado un punto donde la cantidad de defecto conlleva a una estructura más amorfía, que atenúa toda dispersión Raman y por consiguiente disminuye I_D/I_G . Posterior a la reducción del óxido de grafeno, una estructura más cristalina es recobrada, pero con una cantidad de defectos importante (Abdolhosseinzadeh et al., 2015; Li et al., 2014).

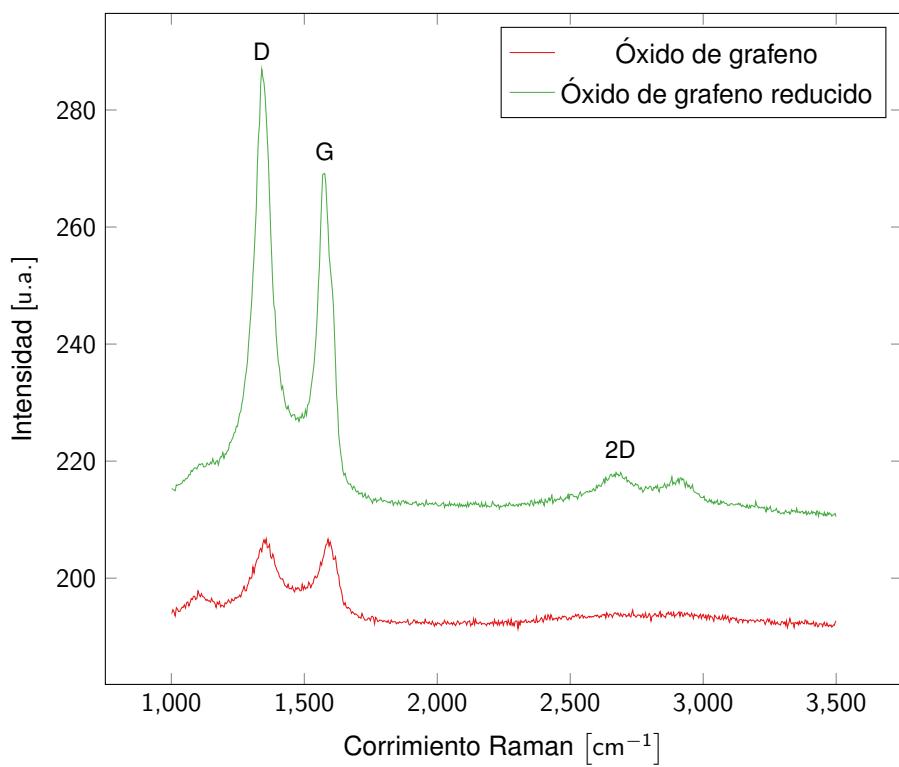


Figura 3.3: Espectro Raman de muestras de óxido de grafeno y óxido reducido de grafeno.

La imagen de la figura 3.4, es una microscopía de barrido de un electrodo de rGO en forma de papel.

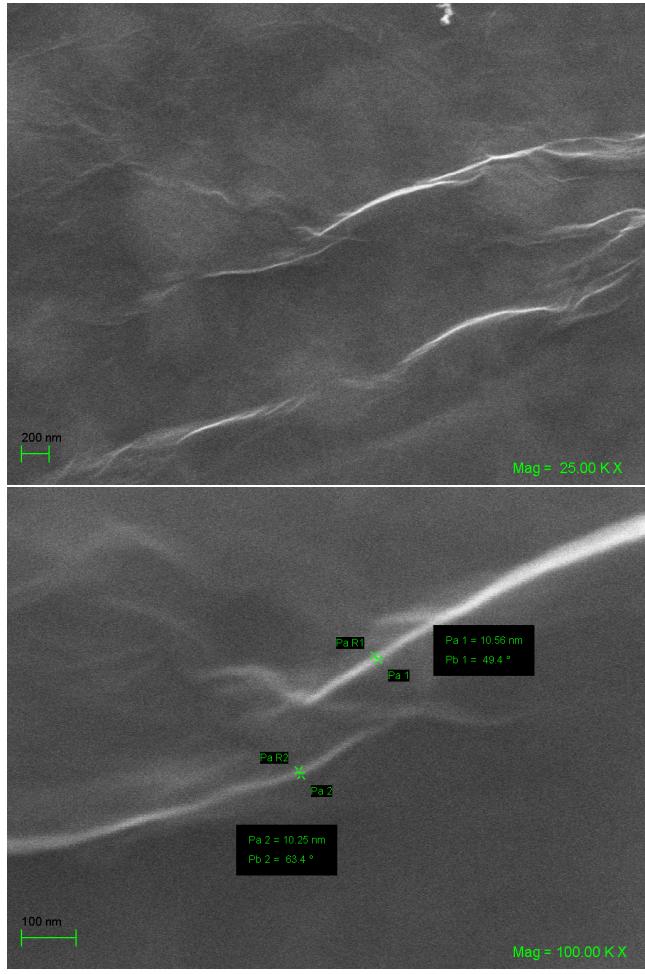


Figura 3.4: Imagen SEM de un electrodo de rGO en formato papel (PapelAc).

4 Construcción de supercondensadores

Un supercondensador es construido haciendo el sándwich electrodo-separador-electrodo, más la adición de un electrolito. Este último, es una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH), a una concentración 6M; esta es utilizada ampliamente en este tipo de estudios (Frackowiak and Béguin, 2001). El material que servirá de electrodo debe estar depositado en un colector de corriente, o bien ser una lámina libre. Por otro lado, el separador es una membrana permeable al electrolito, el cual puede ser una membrana microporosa o papel filtro de celulosa, este último es el empleado en esta tesis.

La primera aproximación a la construcción del supercondensador se explica en la secuencia de la figura 4.1. Primero se adhiere el colector de corriente metálico a un sustrato de vidrio. Segundo, se delimita el área a depositar mediante una cinta adhesiva. Tercero se deposita mediante goteo la dispersión de óxido de grafeno reducido en el colector de corriente. Cuarto, se evapora el líquido dispersante. Quinto, se añaden gotas de electrolito. Sexto, se cierra el sistema con un segundo electrodo.

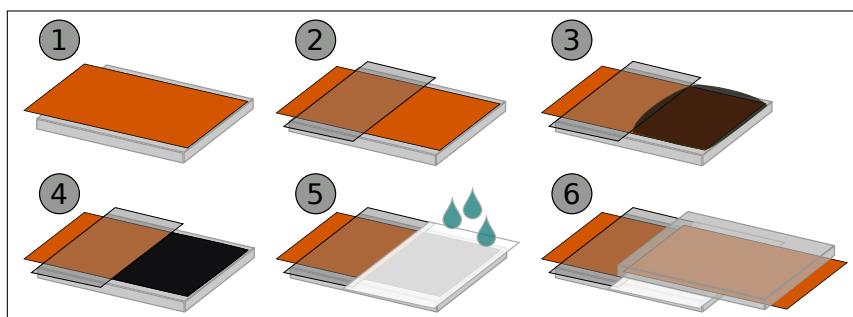


Figura 4.1: Secuencia para la construcción de un supercondensador básico.

4.1 Celda de pruebas de supercondensador

La construcción de supercondensadores como se detalla anteriormente, presenta varios inconvenientes: (1) los colectores de corriente de aluminio y cobre utilizados, se degradan rápidamente al exponerse al electrolito (KOH), y son propensos a reacciones redox. (2) la deposición de material en los colectores de corriente no es homogénea, generando zonas donde el colector queda expuesto al electrolito. (3) el agua del electrolito se evapora rápidamente, disminuyendo la cantidad de iones en el medio de conducción. (4) el cierre del dispositivo no es estable y no permite su reproducibilidad, y por consiguiente (5) la conexión a los terminales eléctricos no es estable. Por estas razones y conservando los principios básicos de la construcción de supercondensadores, se diseña una celda de pruebas para solucionar estos problemas.

La celda diseñada y construida (figura 4.2), consta de dos colectores de corriente de acero inoxidable, entre los que se ubica el supercondensador. Los colectores de corriente tienen juntas tóricas que impiden la fuga del electrolito o la evaporación del agua en él, permitiendo una operación estable en el tiempo. Los colectores de corriente se apoyan en bloques de acero que aseguran la celda con cuatro pernos, permitiendo conectar los terminales del potenciómetro a la celda de pruebas.

4.2 Construcción de electrodos

Se fabrican seis pares de electrodos utilizando el mismo material sintetizado, pero diferentes sustratos y diferentes métodos de deposición. Se utilizan dos tipos de sustratos, el primero es un disco de acero UNS316L de 7 mm de diámetro, el segundo es un disco de espuma de níquel también de 7 mm de diámetro, que tiene mayor área superficial (EQ-bcnf-16m, MTI Corporation). Para fabricar el primer par de electrodos, el material en forma de polvo es dispersado ultrasonicamente en etilenglicol, que mostró mayor homogeneidad que el agua para la deposición de rGO, y depositado por goteo hasta cubrir

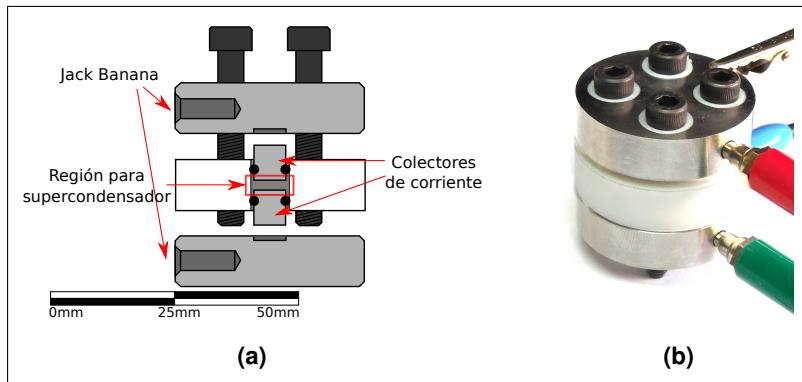


Figura 4.2: (a) vista en corte longitudinal de la celda de pruebas mostrando los componentes más importantes. (b) fotografía de la celda armada y conectada al potenciómetro.

completamente el sustrato de acero previamente calentado a 150 °C. Un segundo par se fabrica añadiendo polimetilmetacrilato (PMMA), a la solución a depositar, este se disuelve en acetona a una concentración de 10 mg/ml, solución donde se dispersa el óxido reducido de grafeno por medio de ultrasonido y luego es depositada por goteo en el sustrato de acero a 50 °C. De forma análoga, el tercer y cuarto par repiten los procesos anteriores pero cambiando el sustrato de acero por el de níquel. Manteniendo el sustrato de acero, el quinto par consiste en electrodos de papel fabricados mediante filtración por vacío. En este método, se dispersa el rGO en agua, la que se pasa por un filtro de celulosa en un embudo Büchner conectado a un kitasato y una bomba de vacío, el filtro con el material atrapado se deja secar a temperatura ambiente formando una lámina, la que es desprendida con facilidad del filtro y luego recortada al tamaño apropiado para la celda de pruebas (7 mm). El material dispersado en agua también puede ser liofilizado, obteniendo una espuma de rGO que es utilizada como electrodo en la celda. La masa del material depositado se mide en una balanza analítica (), conociendo previamente la masa de los sustratos y teniendo la precaución que el solvente se haya evaporado totalmente. Para los discos de papel de rGO, se masan 20 de ellos y se calcula la masa promedio de

cada uno. En el caso del material liofilizado, se mide directamente la cantidad a utilizar en la celda de pruebas. En la tabla 4.1 se resumen los electrodos fabricados, detallando la masa de material activo y en la figura 4.3 se muestran algunos de estos.

Tabla 4.1: Electrodos fabricados para supercondensadores.

Nombre	Sustrato	Formato	Aglutinante	Masa [mg]	Caracterización electroquímica
SusAc	Acero	-	-	-	Figura A.3
PolvoAc	Acero	Polvo	-	0,4 ± 0,2	Figura A.4
PolvoAc+pmma	Acero	Polvo	PMMA	2,8 ± 0,2	Figura A.5
PapelAc	Acero	Papel	-	0,6 ± 0,1	Figura A.6
LioAc	Acero	Liofilizado	-	0,6 ± 0,1	Figura A.7
SusNi	Níquel	-	-	-	Figura A.8
PolvoNi	Níquel	Polvo	-	0,9 ± 0,2	Figura A.9
PolvoNi+pmma	Níquel	Polvo	PMMA	0,8 ± 0,2	Figura A.10

4.3 Caracterización electroquímica

Los electrodos son sometidos a pruebas electroquímicas para estudiar su desempeño, estas pruebas incluyen: voltametría cíclica (CV), ciclos de carga y descarga a corriente constante, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Todas las mediciones electroquímicas son hechas con un potenciómetro/galvanostato Gamry (Interface 5000E). Además de los electrodos construidos con rGO, también se mide el comportamiento de los sustratos de acero y níquel.

La metodología de medición para cada muestra es la siguiente: inicialmente se mide la masa de material depositado. Luego, se limpia la celda de pruebas con etanol, para eliminar cualquier residuo de mediciones anteriores. Posteriormente se arma el supercondensador al interior de la celda, agregando una gota de electrolito al separador de papel y cerrándola con la precaución de que



Figura 4.3: Electrodos utilizados en la celda de pruebas de supercondensador, nombrados por sus alias de la tabla 4.1. El electrodo LioAc de la figura (e), se introduce en la celda tal cual se muestra, procurando cubrir todo el sustrato de acero.

las juntas tóricas sellen correctamente el interior de la celda. Inmediatamente se prosigue con las mediciones electroquímicas. Primero se realizan ciclos de voltametría a diferentes velocidades de barrido: 25, 50, 100, 200, y 400 mV/s, tres ciclos para cada una, y solo se toma la última curva (esto para remover la carga acumulada en el dispositivo bajo prueba). Luego de la voltametría cíclica, el espectro de impedancia es obtenido y se procede con los ciclos de carga y descarga a corriente constante a 1 A/g, exceptuando las muestras de polvo más pmma en disco de acero y polvo en espuma de níquel, donde la densidad de corriente se disminuyó 0,1 A/g debido a la alta resistencia en serie equivalente¹. Una vez finalizados, se vuelve a realizar la voltametría cíclica, para conocer el efecto que tuvo el proceso de carga y descarga en el dispositivo, finalizando las mediciones electroquímicas. Los parámetros utilizados para cada prueba se detallan en la tabla 4.2.

¹La alta resistencia en serie equivalente produce una caída de potencial mayor al voltaje de trabajo entre los terminales del dispositivo, haciendo la medición irrealizable.

Tabla 4.2: Parámetros de cada medición electroquímica.

Voltametría cíclica	
Voltaje inicial [V]	0
Límite inferior [V]	-0,8
Límite superior [V]	0,8
Número de ciclos	3
Velocidad de barrido [mV/s]	25, 50, 100, 200, 400

Carga y descarga cíclica	
Densidad de corriente [A/g]	0,1 ó 1
Número de ciclos	1000
Límite inferior [V]	0
Límite superior [V]	1

Espectroscopía de impedancia electroquímica	
Frecuencia inicial	1 MHz
Frecuencia final	0.1 Hz
Corriente de excitación	1 mA rms

4.4 Resultados y análisis

Los resultados son presentados en una serie de gráficos para cada muestra de la tabla 4.1 en el anexo A.2. En esta sección se presentan resúmenes y comparaciones de los resultados obtenidos.

En la figura 4.4 se comparan voltametrías a una velocidad de barrido de 100 mV/s, antes y después de 1000 ciclos de carga y descarga. De los gráficos resaltan dos curvas de mayor área, que de acuerdo a la ecuación 1.4, esta es proporcional a la capacidad específica del supercondensador. Estas dos curvas corresponden a muestras en formato de papel y liofilizada, donde la densidad de corriente máxima es un orden de magnitud mayor al resto de las

muestras, alcanzado aproximadamente 5 A/g, mientras el resto bordea los 0,5 A/g. Esto se ve reflejado al momento de calcular la capacidad específica como se muestra en la tabla 4.3.

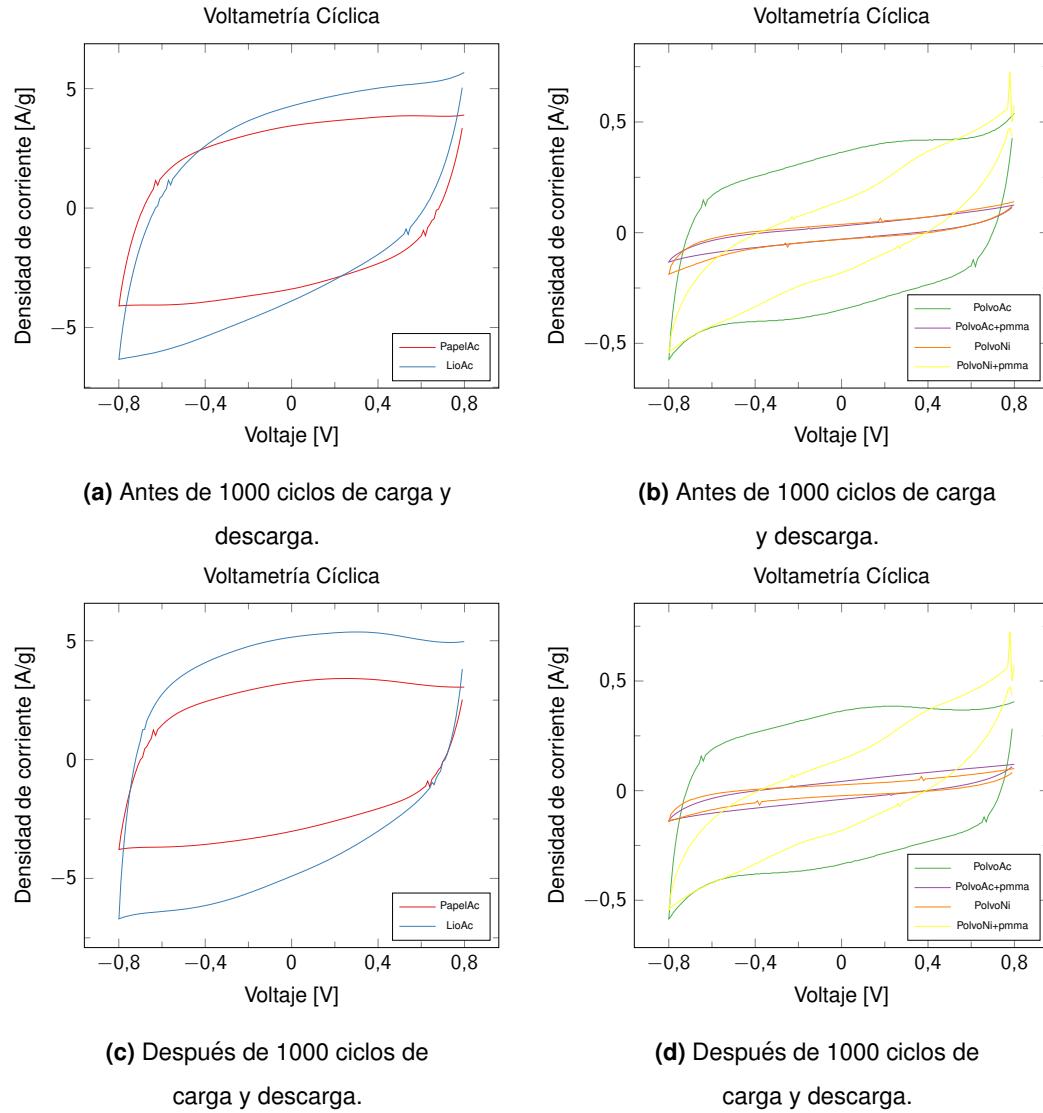


Figura 4.4: Resumen voltametría cíclica a 100 mV/s antes y después de 1000 ciclos de carga y descarga. Las muestras son separadas en dos gráficos para mejorar su visualización.

Tabla 4.3: Resumen de capacitancia y capacitancia específica a 100 mV/s.

Muestra	Masa [mg]	Capacitancia [mF]	Capacitancia específica [F/g]	Error
SusAc	-	0.1	-	-
PolvoAc	0,4 ± 0,2	1.2	3.0 ± 1.5	50 %
PolvoAc+pmma	2,8 ± 0,2	0.78	0.28 ± 0.02	7 %
PapelAc	0,6 ± 0,1	16.8	28.0 ± 4.7	17 %
LioAc	0,6 ± 0,1	19.9	33.2 ± 5.5	17 %
SusNi	-	0.1	-	-
PolvoNi	0,9 ± 0,2	0.3	0.35 ± 0.07	20 %
PolvoNi+pmma	0,8 ± 0,2	1.2	1.5 ± 0.4	27 %

En la figura 4.5 se muestran gráficos de Nyquist obtenidos de los espectros de impedancia para distintas muestras, siguiendo el procedimiento experimental, este es tomado inmediatamente después de realizada primera voltametría cíclica. El semicírculo que se forma en alta frecuencia, da cuenta de que las muestras en formato de papel y liofilizada tienen menor resistencia en serie equivalente que el resto de las muestras (Wang et al., 2009), y el comportamiento lineal en bajas frecuencias indica un comportamiento puramente capacitivo, entre más vertical sea esta región, el supercondensador se acerca más a uno ideal (Stoller et al., 2008).

En la figura 4.6 se muestra el segundo ciclo de carga y descarga para cada muestra, pues en el primero el supercondensador comienza con una carga residual y la carga empieza en un voltaje arbitrario que no refleja el comportamiento del supercondensador. El tiempo que toma en completar un ciclo es proporcional a la capacidad específica del dispositivo, ya que las mediciones son hechas a 1 A/g, exceptuando la muestra de polvo en espuma de níquel, donde la densidad de corriente es de 0,1 A/g. La muestra liofilizada en acero exhibe el mayor tiempo de carga y descarga, casi 120 segundos, casi el doble de la muestra de papel en acero y uno o dos órdenes de magnitud

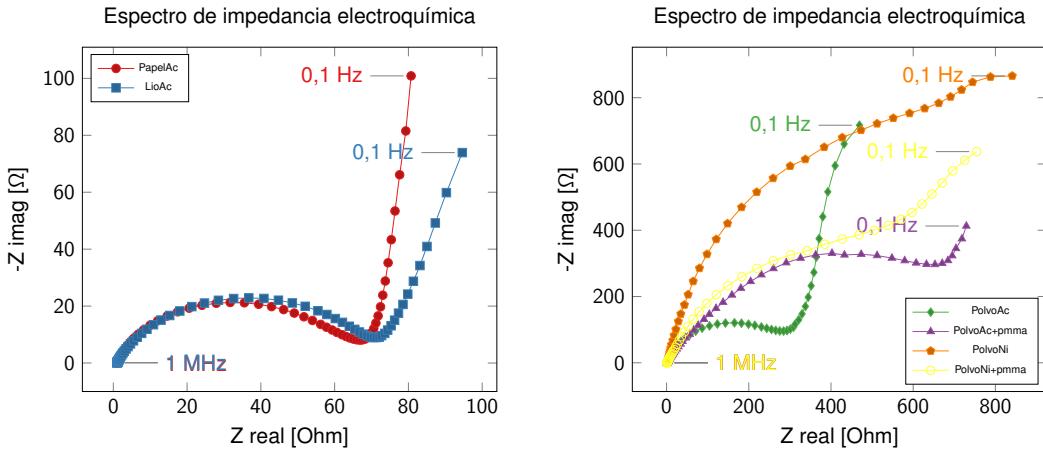


Figura 4.5: Resumen del espectro de impedancia electroquímica. Las muestras son separadas en dos gráficos para mejorar su visualización.

mayor al resto. Otro dato útil rescatable de esta medición, es la resistencia en serie equivalente del dispositivo. Esta se traduce en una caída de potencial al comenzar la descarga, o como un offset en proceso de carga. En la tabla 4.4 se muestra la resistencia en serie equivalente calculada a partir de los voltajes V_1 , V_2 y la corriente I de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$R_S = \frac{(V_2 - V_1)}{I}, \quad (4.1)$$

donde V_1 es el voltaje más alto durante la carga, y V_2 el más alto durante la descarga.

Las muestras de papel en acero y liofilizada en acero, tienen la menor resistencia en serie equivalente, 141 y 150 [Ω] respectivamente, el resto es hasta 10 veces más grande.

En la figura 4.7 se muestra un gráfico comparativo para las capacidades específicas calculadas a partir de las curvas de voltametría. Como es de esperarse, las muestra de papel en acero y liofilizada en acero exhiben la mayor capacitancia específica para todas las velocidades de barrido, tanto antes como después de los ciclos de carga y descarga. La muestra liofilizada aumenta su

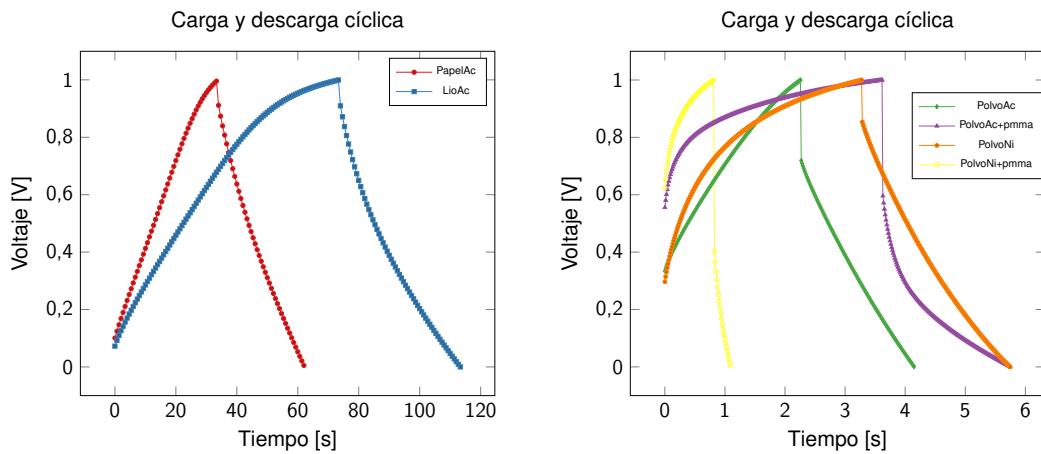


Figura 4.6: Resumen de carga y descarga cíclica a 1 A/g, exceptuando las muestras de polvo más pmma en disco de acero y polvo en espuma de níquel donde la densidad de corriente es de 0,1 A/g. Las muestras son separadas en dos gráficos para mejorar su visualización.

Tabla 4.4: Resistencia en serie equivalente calculada de los ciclos de carga y descarga.

Muestra	V ₁ [mV]	V ₂ [mV]	Corriente [mA]	Resistencia [Ω]
PolvoAc+pmma	1.000	596	-0,279	1.447
PolvoNi	1.000	854	-0,088	1.656
PolvoNi+pmma	999	402	-0,799	748
PolvoAc	1.000	719	-0,398	705
PapelAc	996	911	-0,599	141
LioAc	1.000	909	-0,599	150

capacidad específica luego de los ciclos de carga y descarga, comportamiento que no se observa en la muestra de papel en acero.

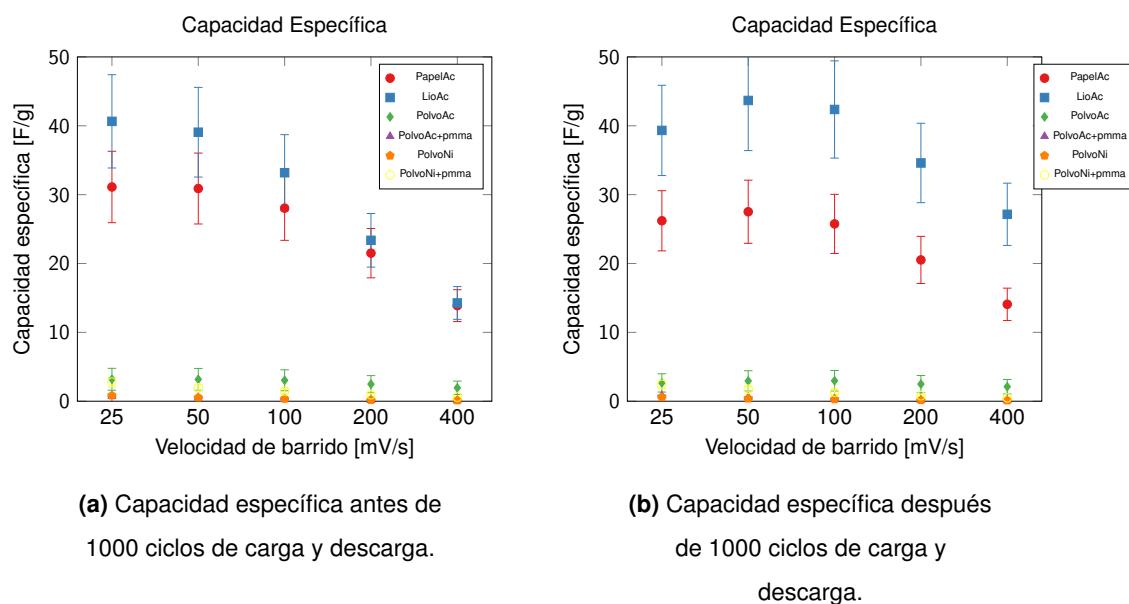


Figura 4.7: Resumen de la capacidad específica.

5 Conclusiones

En este trabajo de tesis se sintetizó un material de carbono para ser utilizado como electrodo en supercondensadores, para lo que se diseñó y construyó una celda de pruebas, que junto con una metodología de medición, resultó ser apropiada para estudiar las diferencias en la preparación de electrodos de supercondensadores.

Los electrodos de papel y liofilizados en sustrato de acero (PapelAc y LioAc), mostraron tener mejor desempeño en todas las pruebas a las que fueron sometidos, mayor capacitancia específica en la voltametría cíclica, menor resistencia en serie equivalente en los ciclos de carga y descarga, y mejor comportamiento capacitivo en la espectroscopia de impedancia electroquímica. A pesar del desempeño levemente mejor mostrado por el electrodo liofilizado por sobre el de papel, el costo del proceso de liofilización, incluido el de los equipos, el gasto energético y el tiempo consumido, es muy superior al costo del proceso de filtración por vacío, lo que hace de este último una mejor opción en la relación costo-desempeño.

La principal fuente de error en la caracterización electroquímica es el error instrumental de la balanza en la medición de la masa de material activo presente al ensamblar la celda de pruebas de supercondensador. La causa de este error es la minúscula cantidad de masa depositada en los electrodos, siendo cercana al límite de sensibilidad de la balanza. Este error se reduce aumentando la sensibilidad de la balanza, o bien aumentando la masa de material activo de los electrodos. Esto último es ha de tratarse con especial cuidado, pues al aumentar la masa, puede quedar material sin entrar en contacto con el electrolito, disminuyendo la capacidad específica calculada.

A Anexo

A.1 Hibridación sp₂

En la hibridación sp₂, los orbitales 2s, 2px y 2py del carbono, se combinan para formar 3 orbitales sp₂ dispuestos en un plano con un ángulo de 120° entre ellos (ver figura A.1), dejando solo un orbital 2p fuera del plano. Los orbitales sp₂ forman enlaces $\sigma_{sp^2-sp^2}$ covalentes entre átomos de carbono, mientras que los orbitales 2pz fuera del plano forman orbitales π_{p-p} por sobre el plano (ver figura A.2). Los orbitales σ dan origen a la banda de valencia del grafeno, mientras que los orbitales π forman la banda de conducción (Castro Neto et al., 2009).

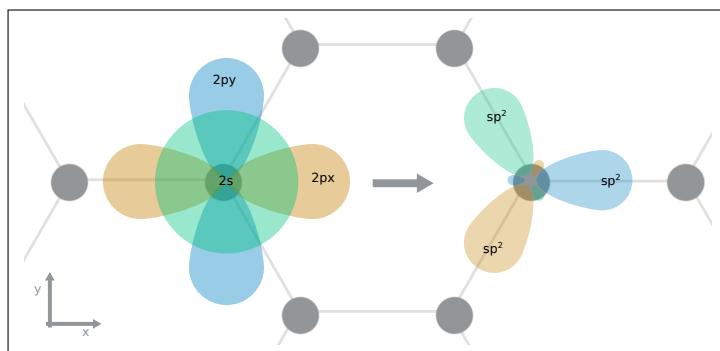


Figura A.1: Vista frontal. Hibridación sp₂ de los átomos de carbono del grafeno. Dos orbitales 2p, junto con el orbital 2s forman tres orbitales sp₂ que se disponen de forma planar con un ángulo de 120° entre ellos. Estos orbitales forman enlaces σ entre átomos de carbono.

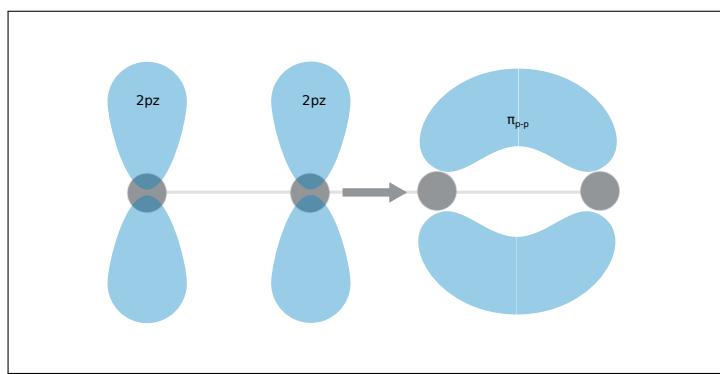


Figura A.2: Vista lateral de grafeno. Formación de un orbital π_{p-p} entre dos átomos de carbono. Junto con el orbital σ forman un enlace doble entre átomos de carbono.

A.2 Caracterización electroquímica

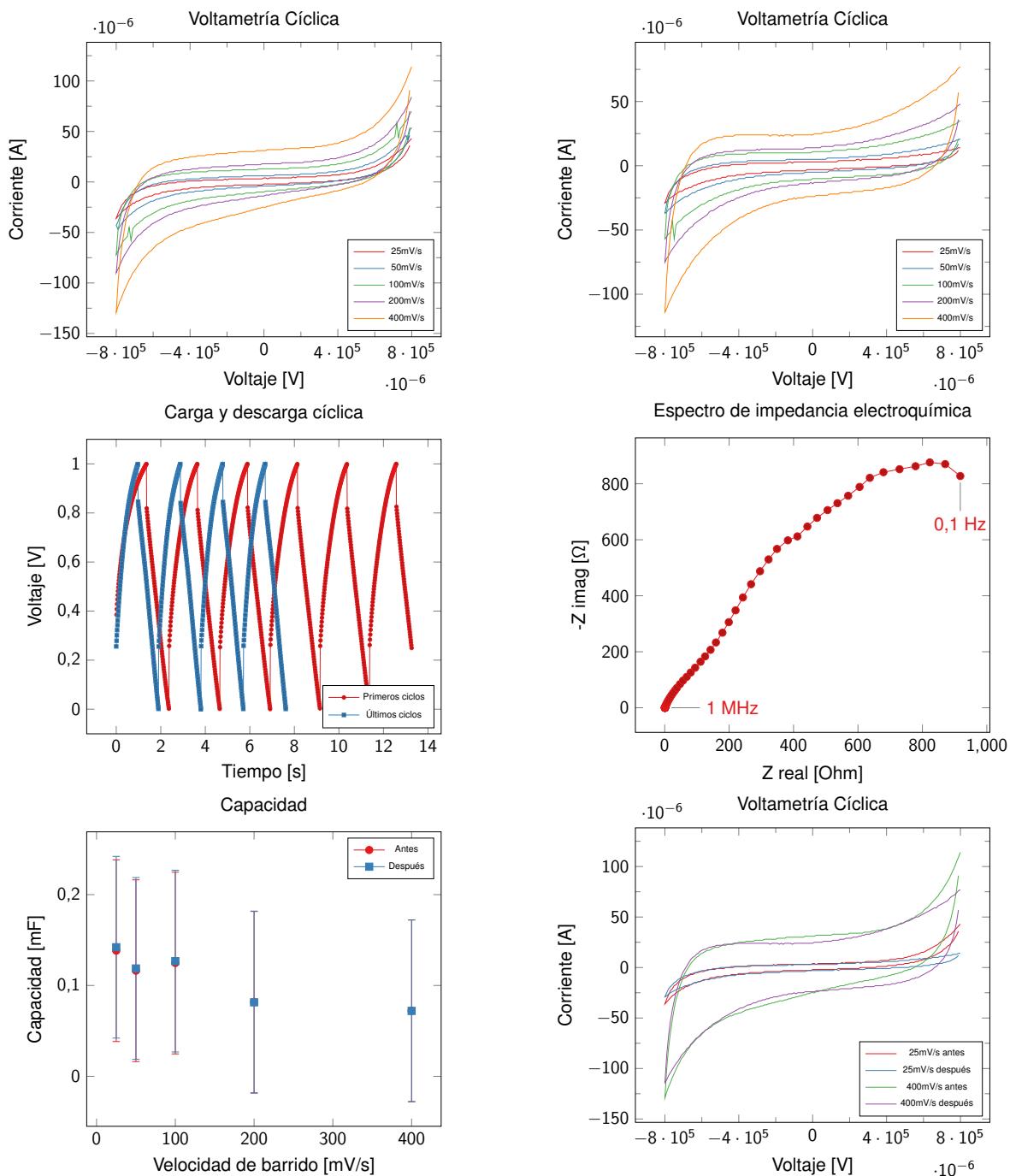


Figura A.3: Disco de acero sin material.

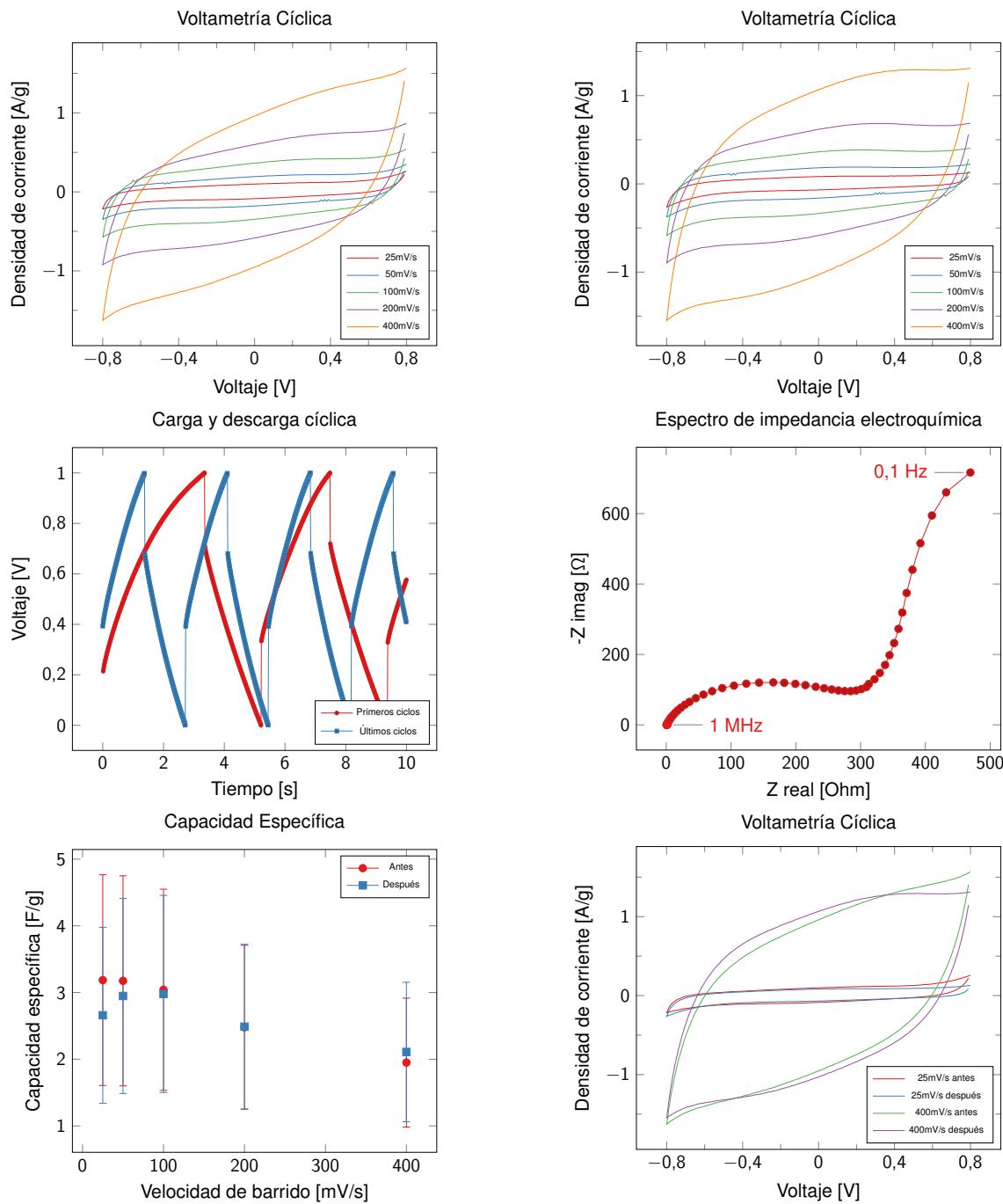


Figura A.4: Polvo en disco de acero. Masa = 0.4 mg.

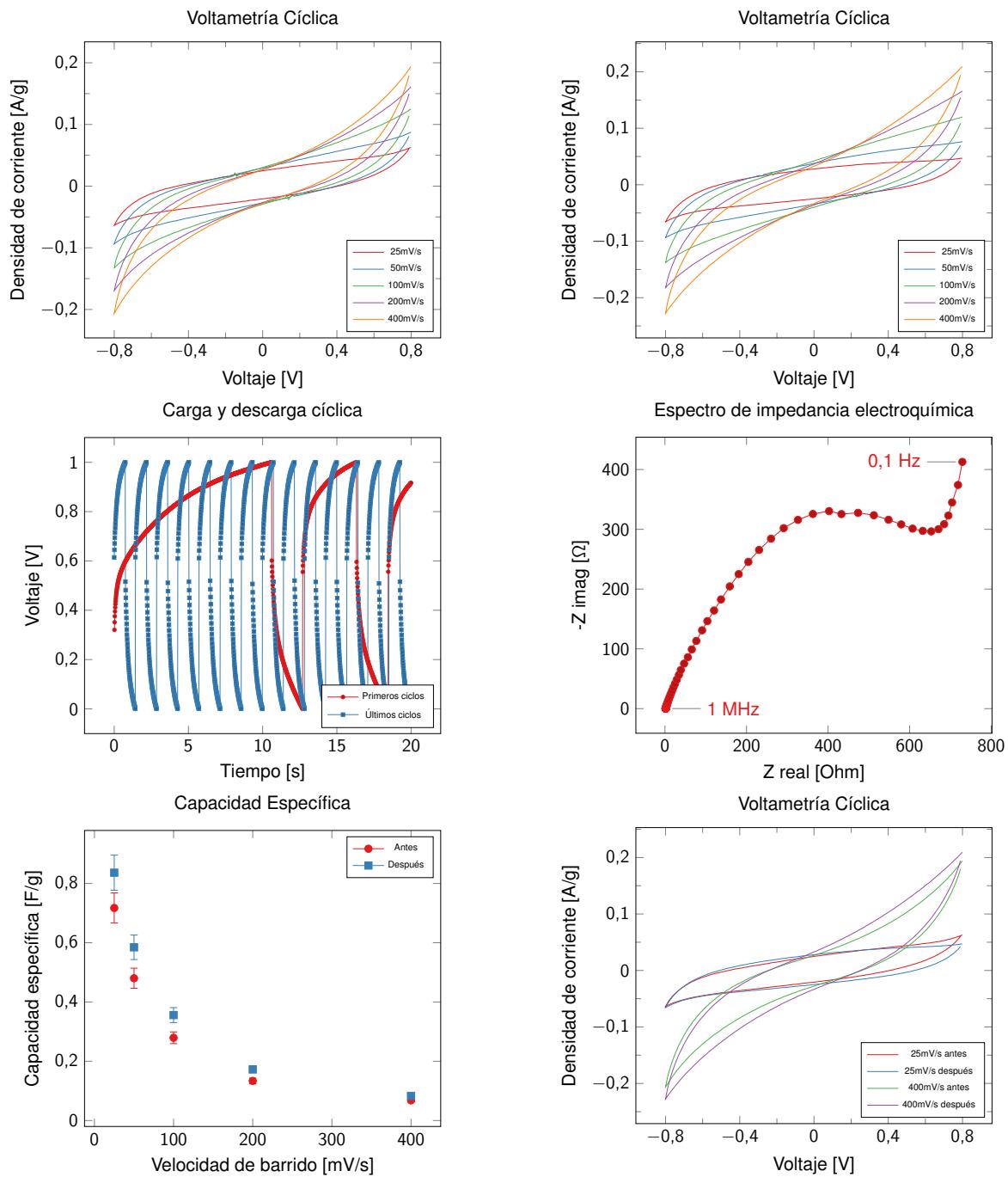


Figura A.5: Polvo + PMMA en disco de acero. Masa = 2.8 mg.

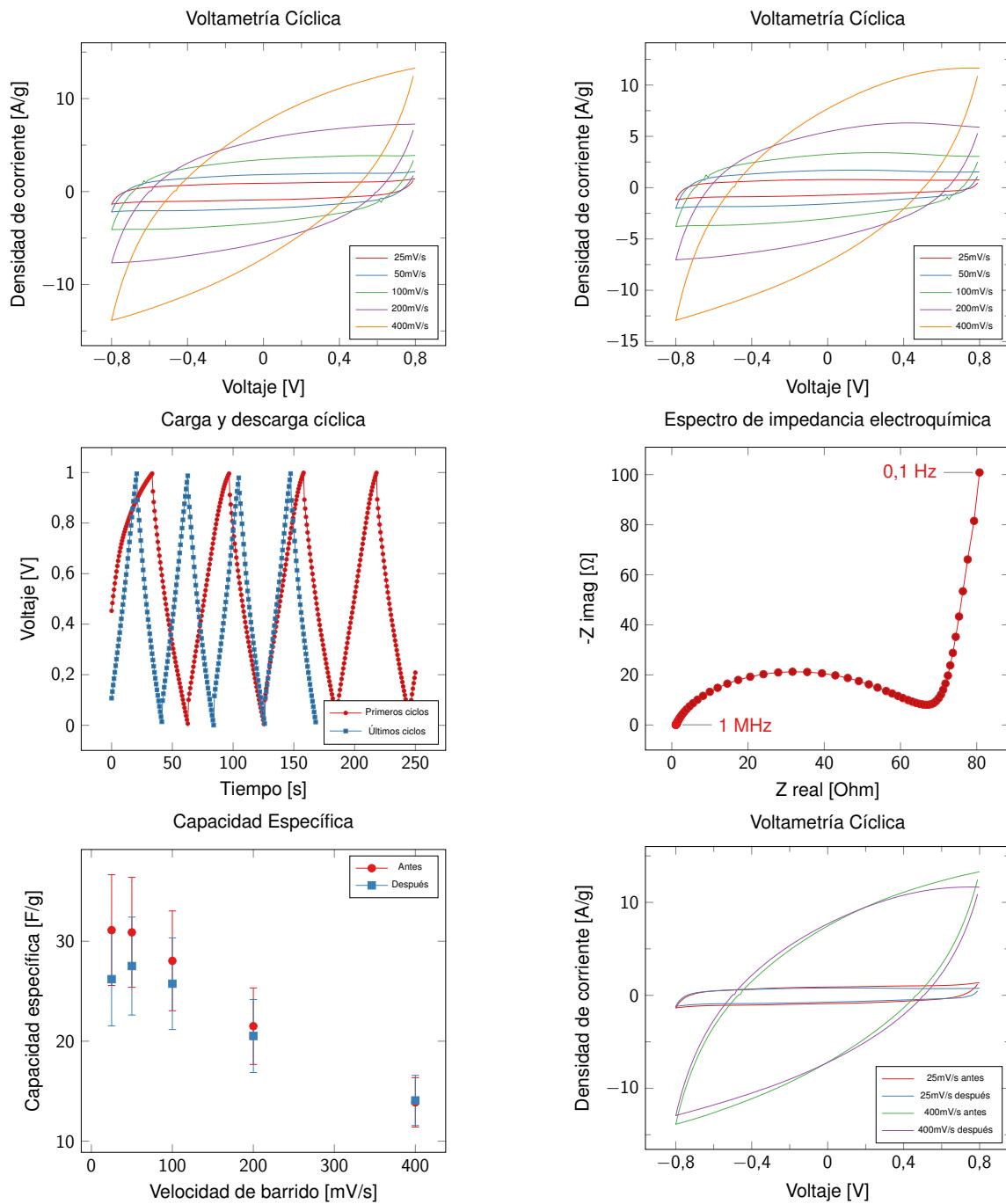


Figura A.6: Papel en disco de acero. Masa = 0.6 mg.

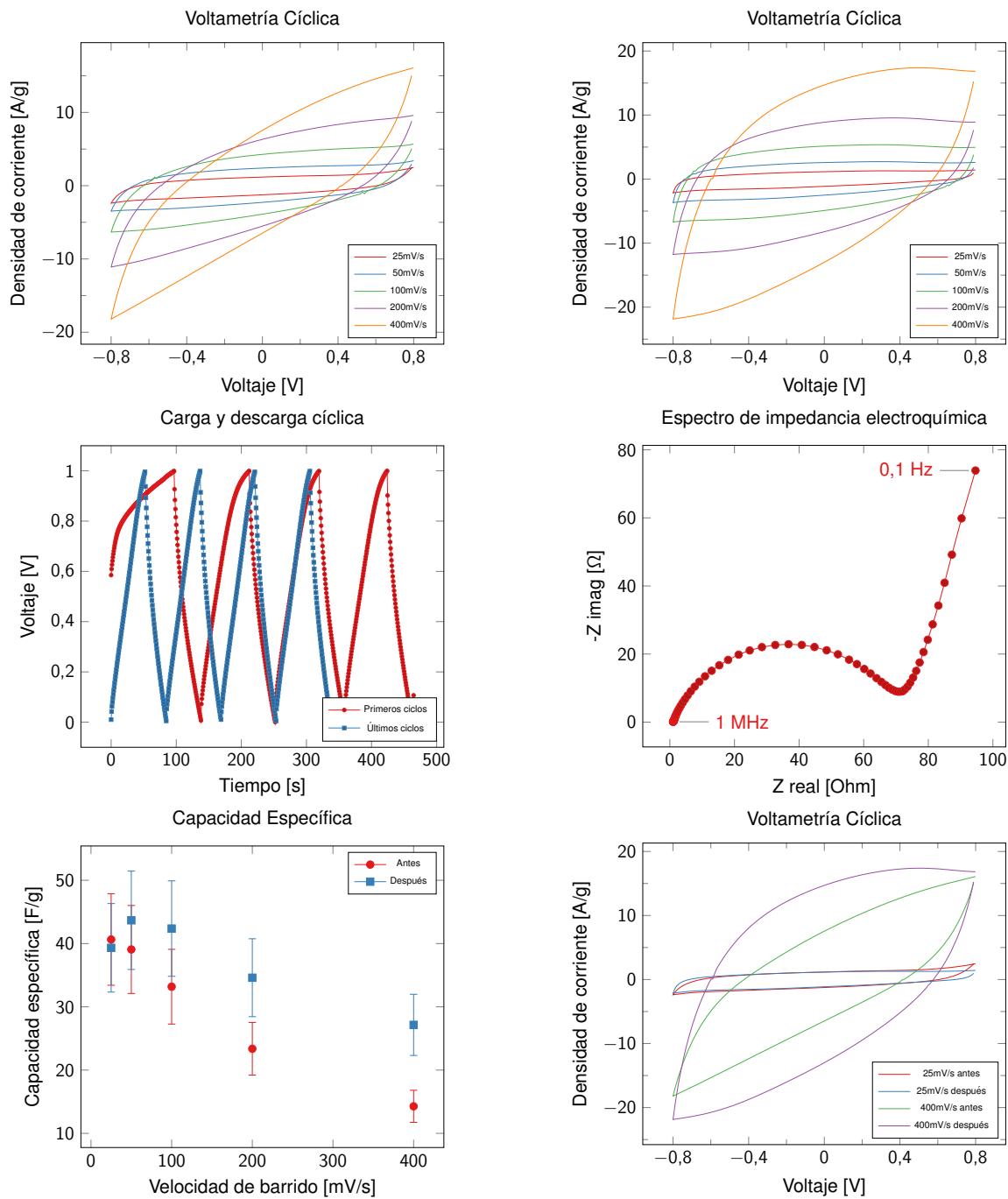


Figura A.7: Material liofilizado en disco de acero. Masa = 0.6 mg.

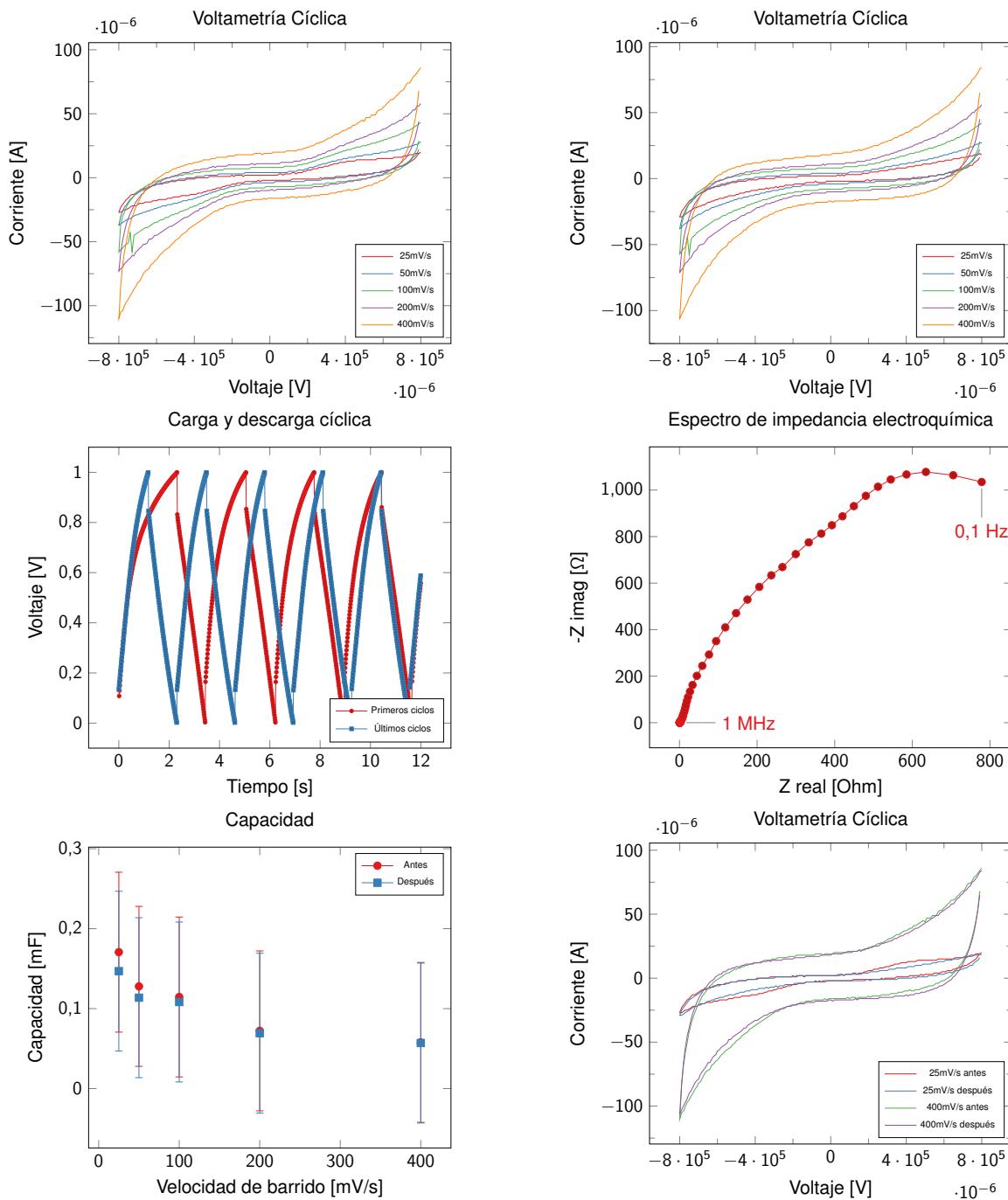


Figura A.8: Espuma de níquel sin material.

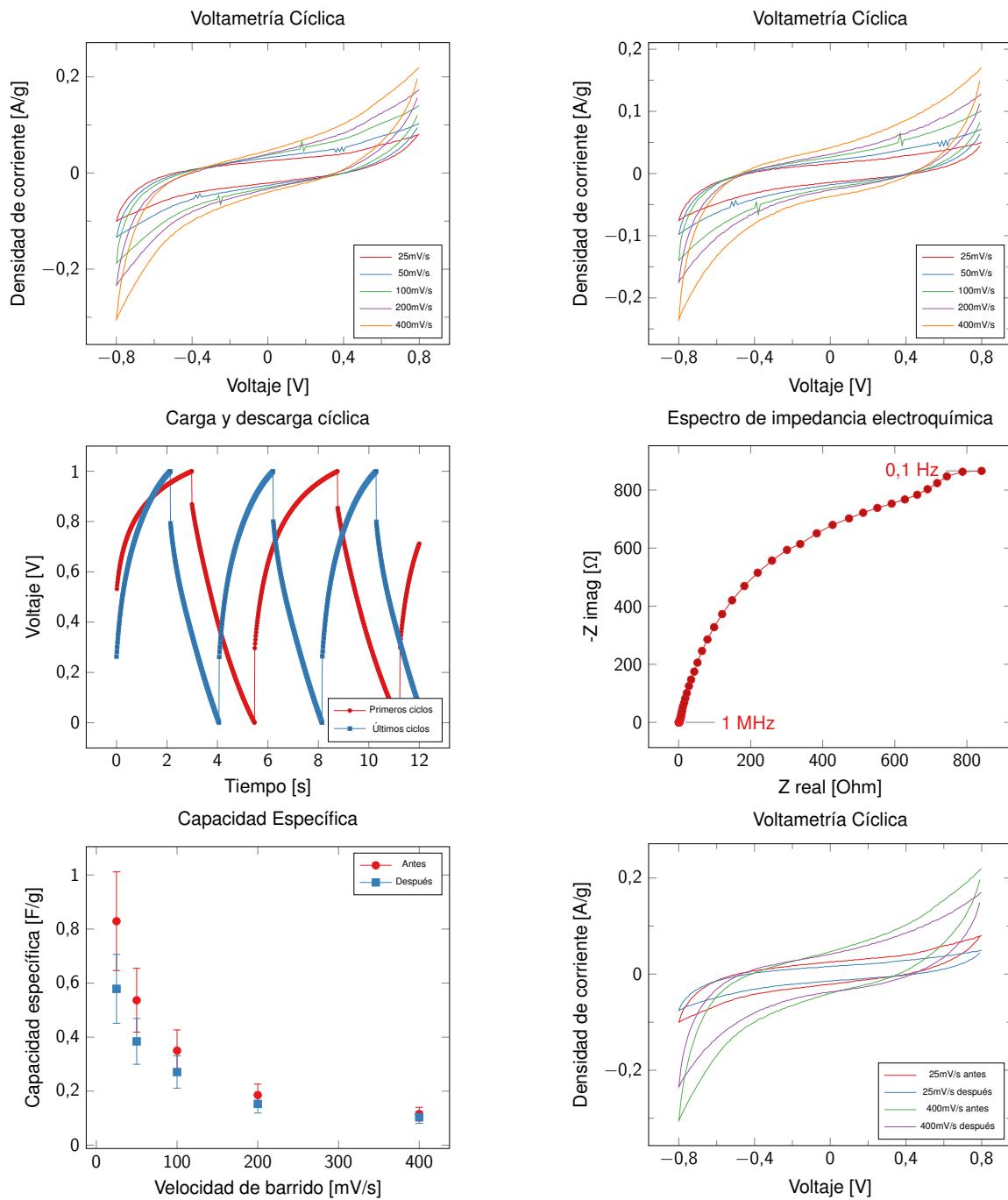


Figura A.9: Polvo en espuma de níquel. Masa = 0.9 mg..

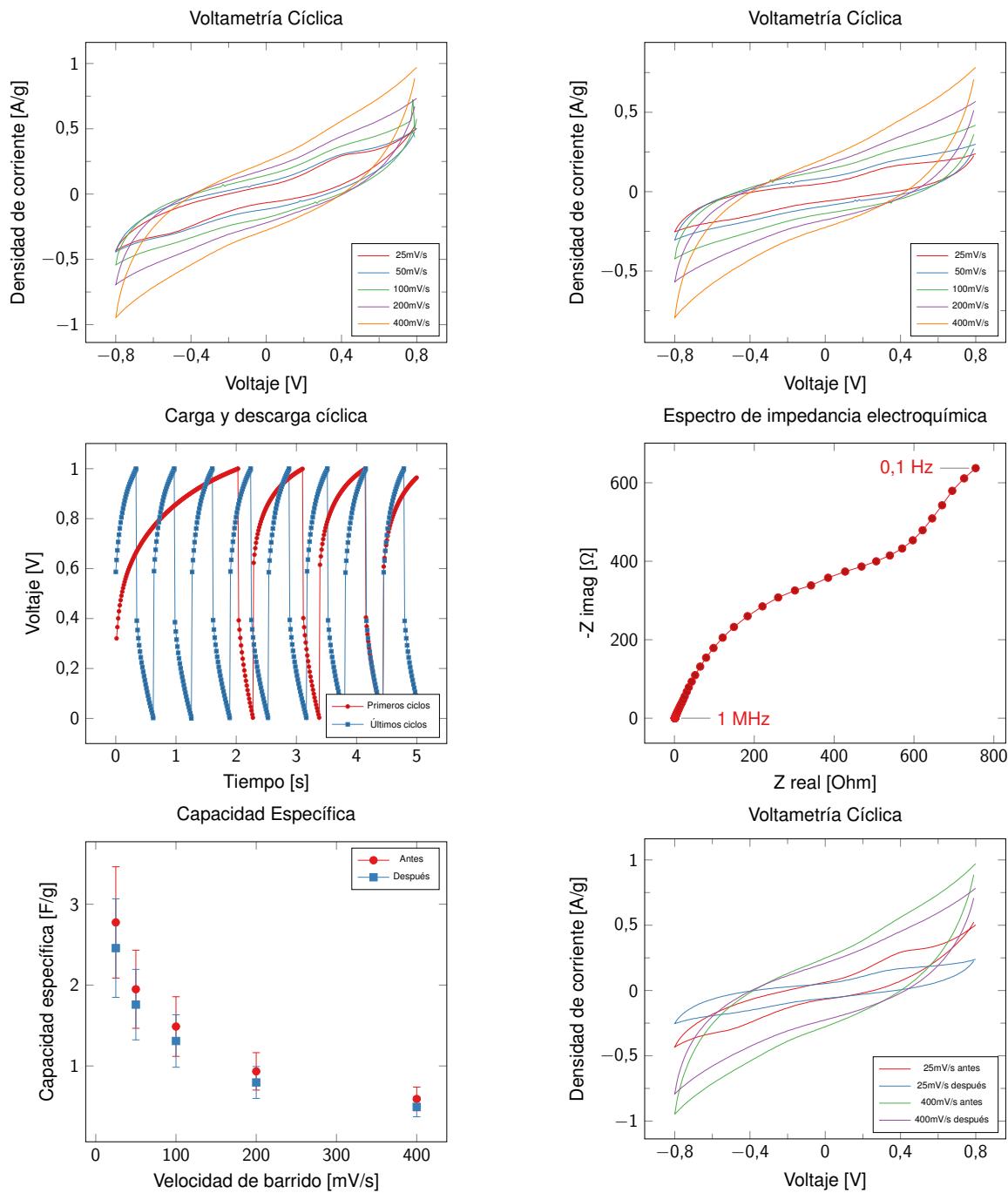


Figura A.10: Polvo + PMMA en espuma de níquel. Masa = 0.8 mg.

Bibliografía

- Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H., and Seop Kim, H. (2015). Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific Reports*, 5:10160.
- Balandin, A. A. (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Materials*, 10(8):569–581.
- Binnig, G. and Rohrer, H. (1982). Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 126(126):236–244.
- Blake, P., Brimicombe, P. D., Nair, R. R., Booth, T. J., Jiang, D., Schedin, F., Ponomarenko, L. A., Morozov, S. V., Gleeson, H. F., Hill, E. W., Geim, A. K., and Novoselov, K. S. (2008). Graphene Based Liquid Crystal Device. *Nano letters*, 8:1704.
- Boehm, H. P., Setton, R., and Stumpp, E. (1986). Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Carbon*, 24(2):241–245.
- Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., and Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10):351–355.
- Brodie, B. C. (1859). On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149(9):249–259.
- Bunch, J. S., Verbridge, S. S., Alden, J. S., van der Zande, A. M., Parpia, J. M., Craighead, H. G., McEuen, P. L., Verbridge, S. S., Parpia, J. M., Craighead,

- H. G., and McEuen, P. L. (2008). Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(8):2458–2462.
- Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., and Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162.
- Chen, C. J. (2008). *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy Second Edition*. Oxford.
- Chua, C. K. and Pumera, M. (2015). Monothiolation and Reduction of Graphene Oxide via One-Pot Synthesis: Hybrid Catalyst for Oxygen Reduction. *ACS Nano*, 9(4):4193–4199.
- Daniel, M. C. M. and Astruc, D. (2004). Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size Related Properties and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology,. *Chemical Reviews*, 104(1):293–346.
- de Heer, W. A., Berger, C., Ruan, M., Sprinkle, M., Li, X., Hu, Y., Zhang, B., Hankinson, J., and Conrad, E. (2011). Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(41):16900–16905.
- Dreyer, D., Park, S., Bielawski, C., and Ruoff, R. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39:228–240.
- EI-Kady, M. F. and Kaner, R. B. (2013). Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage. *Nature communications*, 4:1475.
- Feng, X., Chen, W., and Yan, L. (2016). Electrochemical reduction of bulk graphene oxide materials. *RSC Adv.*, 6(83):80106–80113.
- Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A., and Tascón, J. M. D. (2010). Vitamin

- C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(14):6426–6432.
- Feynman, R. (1960). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, pages 22–36.
- Frackowiak, E. and Béguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39(6):937–950.
- Geim, A. K. (2012). Graphene prehistory. *Physica Scripta*, T146:014003.
- Gimenez-lopez, M. C., Chuvilin, A., Kaiser, U., and Khlobystov, A. N. (2011). Functionalised endohedral fullerenes in single-walled carbon nanotubes. *Chem. Commun*, 47:2116–2118.
- Greßler, S. and Gazsó, A. (2013). Definition of the term “nanomaterial”. *ITA Nanotrust Dossiers*.
- Guo, H.-l., Wang, X.-F., Qian, Q.-y., Wang, F.-b., and Xia, X.-h. (2009). A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. *ACS Nano*, 3(9):2653–2659.
- Hadjipaschalis, I., Poulikkas, A., and Ethimiou, V. (2009). Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6-7):1513–1522.
- Haick, H. (2013). *Nanotechnology and Nanosensors*. Technion.
- Harima, Y., Setodai, S., Imae, I., Komaguchi, K., Ooyama, Y., Ohshita, J., Mizota, H., and Yano, J. (2011). Electrochemical reduction of graphene oxide in organic solvents. *Electrochimica Acta*, 56(15):5363–5368.
- Hummers, W. S. and Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6):1339–1339.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., and Hone, J. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(18 July 2008):385–388.

- Lee, S., Eom, S. H., Chung, J. S., and Hur, S. H. (2013). Large-scale production of high-quality reduced graphene oxide. *Chemical Engineering Journal*, 233(9):297–304.
- Lee, S. W., Mattevi, C., Chhowalla, M., and Sankaran, R. M. (2012). Plasma-assisted reduction of graphene oxide at low temperature and atmospheric pressure for flexible conductor applications. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(6):772–777.
- Li, L., Zhang, B., Yu, M., Ma, H., Zhang, J., Zhang, C., Li, J., and Li, J. (2014). Synthesis of few-layer reduced graphene oxide for lithium-ion battery electrode materials. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(34):13348–13355.
- Liu, C., Wang, K., Luo, S., Tang, Y., and Chen, L. (2011). Direct electrodeposition of graphene enabling the one-step synthesis of graphene-metal nanocomposite films. *Small*, 7(9):1203–1206.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., and Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8):4806–4814.
- Mohandoss, M., Gupta, S. S., Nelleri, A., Pradeep, T., and Maliyekkal, S. M. (2017). Solar mediated reduction of graphene oxide. *RSC Adv.*, 7(2):957–963.
- Moser, J., Barreiro, A., and Bachtold, A. (2007). Current-induced cleaning of graphene. *Applied Physics Letters*, 91(163513).
- Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., and Geim, A. K. (2008). Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, 320(5881):1308–1308.
- Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., and Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419):192–200.

- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696):666–669.
- Pei, S. and Cheng, H. M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9):3210–3228.
- Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsa, R. R., and Rousset, A. (2001). Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, 39(4):507–514.
- Roy-Mayhew, J. D. and Aksay, I. A. (2014). Graphene materials and their use in dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 114(12):6323–6348.
- Schedin, F., Geim, A., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., and Novoselov, K. S. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*, 6(9):652–5.
- Spyker, R. L. (2000). Classical equivalent circuit parameters for a double-layer capacitor. *IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems*, 36(3 PART 1):829–836.
- Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2):1481–1487.
- Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., and Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195:145–154.
- Stoller, M. D., Park, S., Yanwu, Z., An, J., and Ruoff, R. S. (2008). Graphene-Based ultracapacitors. *Nano Letters*, 8(10):3498–3502.
- Thounthong, P., Raël, S., and Davat, B. (2009). Energy management of fuel cell/battery/supercapacitor hybrid power source for vehicle applications. *Journal of Power Sources*, 193(1):376–385.

- Toh, S. Y., Loha, K. S., Kamarudin, S. K., Dauda, W. R. W., Loh, K. S., Kamarudin, S. K., Daud, W. R. W., Loha, K. S., Kamarudin, S. K., and Dauda, W. R. W. (2014). Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. *Chemical Engineering Journal*, 251:422–434.
- Wallace, P. R. (1947). The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622–634.
- Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., and Chen, Y. (2009). Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *J. Phys. Chem. C*, 113:13103–13107.
- Xie, G., Forslund, M., and Pan, J. (2014). Direct electrochemical synthesis of reduced graphene oxide (rGO)/copper composite films and their electrical/electroactive properties. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(10):7444–7455.
- Xu, Z., Zheng, B., Chen, J., and Gao, C. (2014). Highly efficient synthesis of neat graphene nanoscrolls from graphene oxide by well-controlled lyophilization. *Chemistry of Materials*, 26(23):6811–6818.
- Yahalom, J. and Zahavi, J. (1971). Experimental evaluation of some electrolytic breakdown hypotheses. *Electrochimica Acta*, 16(5):603–607.
- Yang, H., Li, H., Zhai, J., Sun, L., and Yu, H. (2014). Simple Synthesis of Graphene Oxide Using Ultrasonic Cleaner from Expanded Graphite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(46):17878–17883.
- Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Velamakanni, A., Piner, R. D., and Ruoff, R. S. (2010). Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon*, 48(7):2118–2122.