



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**“SUPERCAPACITORES ELECTROQUÍMICOS
ENSAMBLADOS CON ELECTRODOS DE CARBÓN
ACTIVADO Y NANOCOMPUESTOS DE WO₃
OBTENIDO CON ENERGÍA SOLAR”**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS CON OPCIÓN
TERMINAL EN TECNOLOGÍA DE MATERIALES.**

PRESENTA:

NELLY RAYÓN LÓPEZ

**DIRECTORES: DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS
DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS**

**SINODALES: DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ
DRA. HAILIN ZHAO HU
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ
DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ**

CUERNAVACA, MORELOS

DICIEMBRE 2018

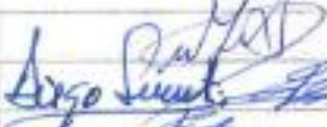
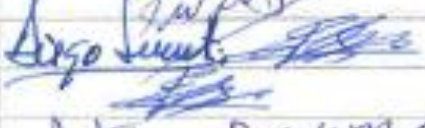
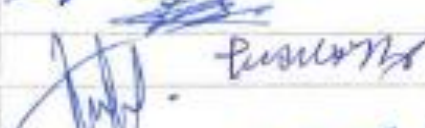
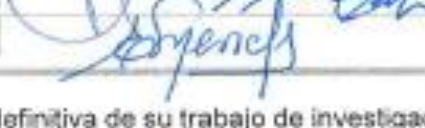
ASUNTO: APROBACIÓN DE TESIS

Cuernavaca, Morelos, 03 de septiembre de 2018

**NELLY RAYÓN LÓPEZ
PRESENTE**

Por este conducto le notifico que su tesis de Doctorado titulada **"SUPERCAPACITORES ELECTROQUÍMICOS ENSAMBLADOS CON ELECTRODOS DE CARBÓN ACTIVADO Y NANOCOMPUESTOS DE WO₃ OBTENIDO CON ENERGÍA SOLAR"**

Fue aprobada en su totalidad por el jurado revisor y examinador integrado por los ciudadanos

NOMBRE	FIRMA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	
DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ	
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ	
DRA. HAILIN ZHAO HU	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	
DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS	
DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS	

Por consiguiente, se autoriza a editar la presentación definitiva de su trabajo de investigación para culminar en la defensa oral del mismo.

Sin otro particular aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia


DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO
EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

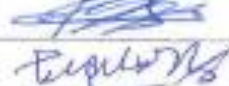


Cuernavaca, Morelos, a 03 de septiembre de 2018.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO
EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la tesis titulada "SUPERCAPACITORES ELECTROQUÍMICOS ENSAMBLADOS CON ELECTRODOS DE CARBÓN ACTIVADO Y NANOCOMPUESTOS DE WO₃ OBTENIDO CON ENERGÍA SOLAR" que presenta la alumna NELLY RAYÓN LÓPEZ, para obtener el título de DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS con opción terminal en TECNOLOGÍA DE MATERIALES.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	
DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ	Aprobado	
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ	Aprobado	
DRA. HAILIN ZHAO HU	Aprobado	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	Aprobado	
DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS	Aprobado	
DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

Resumen

El desarrollo de nuevos dispositivos tecnológicos presentes en la vida diaria incrementa la demanda energética y la realización de dispositivos de almacenamiento de energía de alta eficiencia, por lo que es necesario mejorar los materiales empleados como electrodos en estos dispositivos, debido a esto en este trabajo incorporamos grupos funcionales(-OH) mediante la técnica del “grafting” a una matriz de carbón activado, se elaboraron materiales compósitos con el carbón activado comercial DLC y con el carbón modificado con grupos OH mediante la incorporación de distintas proporciones de WO_3 (50, 18, 12, 6, 3, 1.5 %) sintetizado con energía solar a diversas temperaturas (600°C, 800°C y 1000°C). Se observó que el efecto del óxido de tungsteno sintetizado a 1000°C con 100% de oxígeno e incorporado en el carbón activado va en función de la concentración contenida en la mezcla. Al reducir la proporción del 50 al 1.5% la capacitancia específica mejora de 110 F/g del carbón DLC a 135 F/g en el compósito en un electrolito 0.5M de H_2SO_4 . Sin embargo, el óxido de tungsteno no mostró ningún efecto favorable en el carbón modificado DLC-OH. Una vez determinada la proporción ideal (1.5%), se elaboraron materiales nanocompuestos in situ y ex situ de carbón activado y WO_3 sintetizado con energía solar con diferentes condiciones de síntesis (temperatura y contenido de oxígeno). Se ensamblaron celdas supercapacitivas simétricas (mismo peso en ambos electrodos) y asimétricas (ajuste de masas de los electrodos) convencionales y amigables con el ambiente (utilizando polivinil alcohol como aglutinante y tela de carbón como colector de corriente). En el arreglo asimétrico se puede ver la optimización de la carga al obtener mayor capacitancia y una disminución de la RSE con respecto al ensamble simétrico.

Abstract

The development of new technological devices present in daily life increases the energy demand and the realization of high efficiency energy storage devices, so it is necessary to improve the materials used as electrodes in these devices, due to this in this work we incorporate functional groups (-OH) by the technique of "grafting" to an activated carbon matrix, composite materials were made with the activated carbon DLC and with the modified with OH groups by incorporating different proportions of WO_3 (50, 18, 12, 6, 3, 1.5%) synthesized with solar energy at various temperatures (600 ° C, 800 ° C and 1000 ° C). It was observed that the effect of tungsten oxide synthesized at 1000 ° C with 100% oxygen and incorporated in activated carbon is a function of the concentration contained in the mixture. By reducing the ratio from 50 to 1.5% the specific capacitance improves from 110 F / g of DLC to 135 F / g in the composite in a 0.5M electrolyte of H_2SO_4 . However, tungsten oxide did not show any favorable effect on the modified carbon DLC-OH. Once the ideal proportion (1.5%) was determined, nanocomposite materials were prepared in situ and ex-situ of activated carbon and WO_3 synthesized with solar energy with different synthesis conditions (temperature and oxygen content). Symmetric cells (same weight in both electrodes) and asymmetric (adjustment of masses of the electrodes) conventional and friendly to the environment were assembled (using PVA as binder and carbon cloth as current collector). In the asymmetric arrangement you can see the optimization of the load by obtaining greater capacitance and a decrease in the RSE with respect to the symmetrical assembly.

Agradecimientos.

Al Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Autónoma de México. Por permitirme desarrollar este proyecto de tesis, las facilidades, los recursos y apoyo proporcionado para la realización de este. Por hacerme sentir como en casa.

Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (Ciicap) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Por el uso de sus instalaciones, las facilidades y apoyo proporcionado para la realización de este proyecto de tesis.

Al proyecto PAPIIT IG100217, por proporcionar los medios económicos, para la realización de este trabajo de tesis.

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos, gracias por las enseñanzas, por compartir sus conocimientos, por ayudarme a descubrir, desarrollar mis habilidades y capacidades, por todo el tiempo invertido, pero sobre todo por sus consejos, apoyo y paciencia.

Dra. Carmina Menchaca Campos, por su tiempo, conocimientos y sugerencias proporcionadas que ayudaron a realizar este trabajo.

Dra. Margarita Miranda Hernández. Por su valioso tiempo, por las asesorías, por su vocación de enseñar y compartir sus conocimientos.

A mis sinodales Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín, Dra. María Elena Nicho Díaz, Dra. Hailin Zao Hu, Dr. Diego Seuret Jiménez, Dr. José Gonzalo González Rodríguez, Gracias por su tiempo, sus consejos, conocimientos y sugerencias que ayudaron a enriquecer este trabajo de tesis.

A Patricia Altuzar Coello, María Luis Ramon García, Rogelio Moran Elvira, gracias por su apoyo, sugerencias y disposición para ayudarme a realizar y entender las caracterizaciones de mis materiales, por los estudios realizados de DRX, ATG y MEB.

A mis padres: Noemi y Eduardo, gracias por seguir cuidándome, después de todos estos años, por confiar en mí, por impulsarme a ser mejor persona día con día.

Juan Manuel, por el apoyo, los consejos, por confiar en mí y ayudarme a alcanzar mis sueños, pero sobre todo por estar a mi lado cuando te necesito.

Liliana y Karen, no las cambiaría por nada del mundo, son las mejores compañeras de vida y de aventura que pudiera tener. Por compartir sus pequeños tesoros.

Meli y Lalito, porque en ustedes descubrí y pude definir el amor.

Araceli (Chely), gracias por tu amistad, por hacer que esta travesía de por momentos no pertenecer a algún lado, fuera más fácil.

A mis compañeros de laboratorio: Diego, Diana, Iván, Osmar y Carolina, gracias por las charlas matutinas, por su apoyo, consejos, por hacer más fácil y agradable mi estancia, pero sobre todo por su amistad y haber tenido la oportunidad de conocerlos y coincidir con ustedes en el mismo espacio y tiempo.

Finalmente a todas y cada una de las personas que de una u otra manera contribuyeron a la realización de este trabajo de tesis.

Índice

RESUMEN-----	I
ABSTRACT-----	II
AGRADECIMIENTOS. -----	III
ÍNDICE DE TABLAS -----	XVI
CAPÍTULO 1 -----	1
INTRODUCCIÓN -----	1
Hipótesis.-----	6
Objetivo General -----	6
JUSTIFICACIÓN -----	7
CAPÍTULO 2 -----	8
MARCO TEÓRICO -----	8
2.1 Sistemas de Almacenamiento de Energía -----	8
2.1.1 Batería-----	8
2.1.3 Supercapacitores. Historia -----	9
2.1.3.1 Supercapacitores Electrostáticos-----	10
2.1.3.2 Capacitor electrolítico-----	11
2.1.3.3 Capacitor Electroquímico (Supercapacitor).-----	12
2.1.4 Mecanismos de Almacenamiento de Carga.-----	13
Doble Capa -----	13
Pseudocapacitancia -----	16

2.1.5 Clasificación de los Supercapacitores -----	16
2.1.5.1 Capacitores electroquímicos de doble capa -----	17
2.1.5.2 Pseudo Capacitores -----	18
2.1.5.3 Supercapacitores Híbridos -----	18
2.2 Materiales para Electrodos de Supercapacitores. -----	19
2.2.1 Materiales de Carbón -----	19
Carbón activado -----	19
Carbón Funcionalizado -----	20
Oxidación vía química. -----	20
Grafting -----	21
2.2.2 Óxidos Metálicos -----	22
2.2.2.1 Oxido de Tungsteno -----	22
2.2.2.2 Materiales Nanocompósitos. -----	24
CAPÍTULO 3 -----	26
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL -----	26
3.1 Reactivos y equipo -----	26
3.1.1 Reactivos -----	26
3.1.2 Equipo -----	27
3.2 Métodos de síntesis -----	28
3.2.1 Síntesis de WO ₃ con Energía Solar -----	28
3.2.2 Grafting, incorporación de grupos funcionales. -----	30
3.3 Compósitos de WO ₃ -----	31
3.4 Nanocompósitos WO ₃ (DLC) -----	31
3.4.1 Incorporación ex situ de WO ₃ -----	32
3.4.2 Incorporación in situ de WO ₃ -----	32
3.5 Técnicas de Caracterización Físicoquímica de los Materiales -----	32
3.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) -----	33
3.5.2 Difracción de Rayos X -----	34
3.5.3 Fisisorción -----	35
3.5.4 Análisis Termogravimétrico (ATG) -----	38

3.6 Caracterización Electroquímica-----	38
3.6.1 Elaboración de electrodos de trabajo -----	38
3.6.1.1 Electrodos gruesos - Coll rolled-----	39
3.6.1.2 Electrodos delgados por Aerografía (Alternativa amigable con el ambiente)-----	40
3.6.2 Ensamble de celdas de dos electrodos -----	41
Ensamble Convencional y Alternativa amigable con el ambiente -----	41
3.6.2.1 Ensamble Simétrico -----	41
3.6.2.2 Ensamble Asimétrico-----	41
3.6.3 Técnicas de Caracterización electroquímica-----	44
3.6.3.1 Voltametría Cíclica-----	44
3.6.3.2 Ciclado Galvanostático -----	45
 CAPÍTULO 4 -----	 48
 ANÁLISIS DE RESULTADOS-----	 48
4.1 Síntesis solar de WO ₃ -----	48
4.1.1 Caracterización Fisicoquímica -----	48
4.1.2 Caracterización Electroquímica-----	56
4.2 Tratamiento de Fractura WO ₃ -----	63
4.2.1 Caracterización Fisicoquímica -----	63
4.2.2 Caracterización electroquímica -----	66
4.2 Matrices de Carbón -----	69
4.2.1 Caracterización Fisicoquímica -----	69
4.3 Compósitos WO ₃ -----	77
4.3.1 DLC-WO ₃ -----	77
4.3.2 DLC-OH-WO ₃ -----	83
4.4 Nanocompósitos WO ₃ -----	85
4.4.1 Incorporación Ex situ -----	85
4.4.2 Incorporación In situ -----	86
4.5 Ensamble de Celdas Supercapacitivas -----	93
4.5.1. Supercapacitores ensamblados con carbón activado DLC -----	93
4.5.2 Supercapacitores ensamblados con DLC-OH -----	96

4.5.3. Material Nanocompósito a partir de la Incorporación in-situ de WO ₃ al carbón activado DLC (DLC1.5WO31000N.I) -----	100
4.5.4 Comparativo de los mejores ensambles de cada material estudiado -----	104
 CAPÍTULO 5 -----	 105
CONCLUSIONES-----	105
TRABAJO FUTURO.-----	108
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. -----	109
ANEXOS -----	120
DIVULGACIÓN CIENTÍFICA. -----	120
ASISTENCIA A CONGRESOS.-----	120
ARTÍCULOS-----	121

Índice de Figuras

Figura 2.1. Esquema de un Capacitor Electrostático de placas en paralelo [X. Zhao et al Nanoscale, 2011,3, 839-855] -----	11
Figura 2.2. Diagrama Ragone [R. Kötz, M. Carlen, 2000] -----	13
Figura 2.3 Formación de la doble capa en un supercapacitor electroquímico. -----	14
Figura 2.4 Modelos de la doble capa eléctrica en una superficie con carga positiva a) Modelo de Helmholtz, b) modelo Gouy-Chapman y c) Modelo Stern. -----	15
Figura 2.5 Procesos de la pseudocapacitancia a) electrosorción o adsorción de iones, b) procesos redox, y c) intercalación.-----	16
Figura 2.6 Clasificación de los supercapacitores, considerando mecanismo de almacenamiento de carga, configuración de la celda y material del electrodo. Esquema modificado de [A.K. Cuentas-Gallegos et al 2015]	17
Figura 2.7 Modelo de Poros, microporo, mesoporo, macroporo [J. Lee et al. 2017]-----	20
Figura 2.8. Grafting del carbón mediante la incorporación de grupos funcionales por la generación in-situ de un catión de diazonio, R es el grupo funcional incorporado-----	22
Figura 2.9. Banda de Valencia y de conducción del WO_3 , incluyendo vacancias de oxígeno. Esquema modificado de Z.F Huang et al. <i>Adv. Mater.</i> 2015, 27, 5309–5327 -----	23
Figura 3.1 Diagramas y fotografías a) Cámara de reacción solar, b) horno solar IER-UNAM -----	29
Figura 3.2. Metodología del Grafting -----	31
Figura 3.3 Espectro de la radiación electromagnética. La radiación X representa la zona con longitudes de onda en torno a 0.1 nm [J.F Shackelford, 2005 pág. 99] -----	34
Figura 3.4 Clasificación de las isoterms de fisisorción -----	35
Figura 3.4. Procedimiento de elaboración de electrodos gruesos.1.-Mezcla de los componentes del electrodo, 2.- pasta maleable obtenida al evaporar totalmente el solvente, 3.- formación de la película plana, 4.- electrodo 1 cm^2 , 5 y 6.- electrodo en la malla de acero y prensado del electrodo, 7.- Electrodo terminado. -----	39

Figura 3.5. Procedimiento de elaboración de electrodos delgados.1.-Solución de PVA al 1%, 2.- dispersión del material activo en la solución 3.- aerógrafo, 4.- depósito en la tela de carbón 1 cm ² , 5.- Electrodo terminado.	40
Figura 3.6. Respuesta electroquímica del DLC obtenida mediante voltametría cíclica con una ventana de potencial de -0.64 V a 0.5 V, indicando los límites positivo y negativo	42
Figura 3.7. Procedimiento para el ensamble de una celda convencional de dos electrodos	43
Figura 3.8. Procedimiento para el ensamble de una celda amigable con el ambiente de dos electrodos	43
Figura 3.9 a) Potenciostato Bio-Logic VMP300, b) celda de tres electrodos	45
Figura 3.10 Técnica de corriente interrumpida, aplicando una corriente de 0.5 A/g, indicando el voltaje de celda (V cell), la RSE, la caída de voltaje (V' cell) en la descarga.	46
Figura 4.1 Imágenes de HR-MEB a) WO ₃ 600°C, b) WO ₃ 800°C, c) WO ₃ 1000°C, WO ₃ 1000-2.	49
Figura 4.2 Patrones de difracción de rayos X para las diferentes muestras de WO ₃ , indicando las fases cristalinas	50
Figura 4.3. Espectros generales de XPS de las muestras WO ₃	52
Figura 4.4 Espectros W4f de XPS de las distintas muestras de WO ₃ sintetizado con energía solar a diferentes temperaturas y contenidos de O ₂ a) WO ₃ 600°C, b) WO ₃ 800°C, c) WO ₃ 1000°C, WO ₃ 1000-2°C	54
Figura 4.5 Espectros O1s de XPS de las distintas muestras de WO ₃ sintetizado con energía solar a diferentes temperaturas y contenidos de O ₂ a) WO ₃ 600°C, b) WO ₃ 800°C, c) WO ₃ 1000°C, WO ₃ 1000-2°C	56
Figura 4.6 Voltamperogramas cíclicos correspondientes a todas las muestras de WO ₃ obtenidas a diferentes velocidades de barrido, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s en un electrolito 0.5M de H ₂ SO ₄ en un intervalo de potencial de -0.4 a 0.5 V vs ESS	57
Figura 4.7 Respuesta Electroquímica correspondiente a las muestras de WO ₃ y el carbón conductor obtenidas a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un electrolito 0.5M de H ₂ SO ₄ .	59
Figura 4.8 Voltamperogramas cíclicos correspondientes a todas las muestras de WO ₃ obtenidas a diferentes velocidades de barrido, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s en un electrolito 1 M de KOH en un intervalo de potencial de -1 a 0.1 V vs	60

Figura 4.9 Respuesta electroquímica correspondiente a las muestras de WO ₃ y el carbón conductor (super P), obtenidas a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un electrolito 1 M de KOH. -----	61
Figura 4.10 Voltamperogramas cíclicos correspondientes a todas las muestras de WO ₃ obtenidas a diferentes velocidades de barrido, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s en un electrolito 0.5 M de Na ₂ SO ₄ -----	62
Figura 4.11 Respuesta electroquímica correspondientes a las muestras de WO ₃ y el carbón conductor (super P), obtenidas a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un electrolito 0.5 M de Na ₂ SO ₄ . -----	63
Figura 4.12 Imágenes de HR-MEB a) WO ₃ 600°C, b) WO ₃ 800°C, c) WO ₃ 1000°C, WO ₃ 1000-2°C con un tratamiento de sonicación. -----	64
Figura 4.13 Patrones de difracción de rayos X para las diferentes muestras de WO ₃ con tratamiento de sonicación. -----	65
Figura 4.14 Voltamperogramas cíclicos correspondientes a todas las muestras de WO ₃ tratado obtenidas a diferentes velocidades de barrido, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s en un electrolito 0.5M de H ₂ SO ₄ en un intervalo de potencial de -0.4 a 0.5 V vs -----	67
Figura 4.15 Voltamperogramas cíclicos correspondientes a las muestras de WO ₃ tratado y el carbón conductor (super P) obtenidas a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un electrolito 0.5M de H ₂ SO ₄ . -----	68
Figura 4.16 Imágenes de HR-MEB a) DLC, b) DLC-OH -----	69
Figura 4.17 Patrones de difracción de rayos X del carbón activado DLC y el carbón modificado con grupos oxigenados, DLC-OH -----	70
Figura 4.18 Análisis de ATG, a) carbón activado DLC y b) carbón modificado DLC-OH-----	71
4.19 Isotermas de adsorción con Nitrógeno para el carbón activado DLC y el carbón modificado DLC-OH -----	72
Figura 4.20 a) Respuesta electroquímica del DLC en Ventana de potencial corta de -0.64V a 0.16 V vs ESS. B) Ventana de potencial extendida de -0.64V a 0.5 V vs ESS. Las mediciones se llevaron a cabo a distintas velocidades de barrido, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s en un electrolito 0.5M de H ₂ SO ₄ . -----	74
Figura 4.21 Estudio de estabilidad electroquímica del carbón activado DLC, 1000 ciclos voltamperométricos a 20 mV/s, a) ventana corta, b) ventana extendida, indicando el incremento de la densidad de corriente en los procesos redox de los grupos funcionales intrínsecos del carbón. -----	75
Figura 4.22 Gráfico de voltametría cíclica de DLC-OH en Ventana de potencial corta de -0.64V a 0.16 V vs ESS. B) Ventana de potencial extendida de -0.64V a 0.5 V vs ESS. Las mediciones se llevaron a cabo a distintas	

velocidades de barrido, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s en un electrolito 0.5M de H ₂ SO ₄ . -----	76
Figura 4.23 Estudio de estabilidad electroquímica del carbón modificado DLC-OH, 1000 ciclos voltamperométricos a 20 mV/s a) ventana corta, b) ventana extendida, indicando el incremento de la densidad de corriente en los procesos redox de los grupos funcionales intrínsecos del carbón. --	76
Figura 4.24 Voltametría cíclica de los materiales compósitos, elaborados con carbón activado DLC y distintos porcentajes de WO ₃ -1000. Las mediciones se llevaron a cabo en un electrolito 0.5 M de H ₂ SO ₄ . -----	78
79	
Figura 4.25 Capacitancia específica en función de la velocidad de barrido de los materiales compósitos elaborados con carbón activado DLC y distintos porcentajes de WO ₃ -1000. Las mediciones se llevaron a cabo en un electrolito 0.5 M de H ₂ SO ₄ . -----	79
Figura 4.26 Voltamperogramas cíclicos de los materiales compósitos obtenidos de los distintos WO ₃ sintetizados con energía solar y el DLC; los experimentos se llevaron a cabo dos ventanas de potencial de -0.64 V a 0.16 V y evolución de la capacitancia con respecto a la velocidad de barrido. -----	81
Figura 4.27 Voltamperogramas cíclicos de los materiales compósitos obtenidos de los distintos WO ₃ sintetizados con energía solar y el DLC; los experimentos se llevaron a cabo dos ventanas de potencial de -0.64 V a 0.5 V y evolución de la capacitancia con respecto a la velocidad de barrido. -----	82
Figura 4.28. Voltamperogramas cíclicos de los materiales compósitos elaborados con el carbón modificado DLC-OH y distintas proporciones de WO ₃ -1000 y evolución de la capacitancia con respecto a la velocidad de barrido. Las mediciones se realizaron en un electrolito 0.5 M de H ₂ SO ₄ . -----	84
Figura 4.29 Voltamperogramas cíclicos y evolución de la capacitancia específica con respecto a la velocidad de barrido de los nanocompósitos ex situ, de los distintos WO ₃ obtenidos con energía solar y el DLC; los experimentos se llevaron en un electrolito 0.5 M de H ₂ SO ₄ -----	86
Figura 4.30 Voltamperogramas cíclicos y evolución de la capacitancia específica con respecto a la velocidad de barrido de los nanocompósitos in situ, de los distintos WO ₃ obtenidos con energía solar y el DLC; los experimentos se llevaron en un electrolito 0.5 M de H ₂ SO ₄ -----	87

Figura 4.31 Gráficos de Voltamperometría cíclica a 20 mV/s en un electrolito 0.5M de H ₂ SO ₄ del carbón activado DLC y los mejores materiales obtenidos con los distintos métodos de adición del óxido de tungsteno.	88
Figura 4.32 Estudio de estabilidad electroquímica durante 1000 ciclos a 20 mV/s de los mejores materiales obtenidos con los distintos métodos de adición del óxido de tungsteno en un electrolito 0.5 M de H ₂ SO ₄ -----	89
Figura 4.33 presenta las imágenes de HR-MEB correspondiente al carbón DLC (a) y el nanocompósito in situ DLC 1.5 WO ₃ 1000 (b)-----	90
Figura 4.34 Patrones de difracción de rayos X del carbón activado DLC, DLC tratado y nanocompósito in situ DLC 1.5 WO ₃ 1000 -----	91
Figura 4.35 Isotermas de adsorción-desorción con Nitrógeno para el carbón activado DLC y el nanocompósito -----	91
Figura 4.36 espectros Raman del carbón activado DLC -----	92
y el nanocompósito DLC1.5WO3-1000IN -----	92
Figura 4.37 Ciclos de Carga-descarga (I= 0.5 A/g cm ²) para los ensambles simétrico (negro) y asimétrico convencional de DLC (rojo) y alternativa amigable con el ambiente (azul), en una solución 0.5M H ₂ SO ₄ a) ciclo inicial b) después de 1000 ciclos.-----	94
Figura 4.38 Evolución de la Capacitancia y la resistencia en serie equivalente (RSE) con respecto a los ciclos de carga-descarga para las celdas simétricas y asimétricas de DLC. -----	95
Figura 4.39 Gráficos de Ragone para la celda simétrica convencional (negro) y asimétricas convencional (rojo) y alternativa (azul) de DL, obtenidos en una ventana de 1.2 V, cada punto del gráfico corresponde a una corriente diferente de descarga (0.5 A/g, 1 A/g, 1.5 A/g, 2 A/g)-----	96
Figura 4.40 Ciclos de Carga-descarga (I= 0.5 A/g cm ²) para los ensambles simétrico y asimétrico convencional y alternativa amigable con el ambiente de DLC-OH en una solución 0.5M H ₂ SO ₄ a) ciclo inicial b) después de 5000 ciclos. -----	98
Figura 4.41 Evolución de la Capacitancia y la resistencia en serie equivalente (RSE) con respecto a los ciclos de carga-descarga para las celdas simétricas y asimétricas de DLC-OH.-----	99
Figura 4.42 Gráficos de Ragone para la celda simétrica y asimétrica de DLC-OH, obtenidos en una ventana de 1.2 V, cada punto del gráfico corresponde a una corriente diferente de descarga (0.5 A/g, 1 A/g, 1.5 A/g, 2 A/g) -----	100
Figura 4.43 Ciclos de Carga-descarga (I= 0.5 A/g cm ²) para los ensambles simétrico , asimétrico convencional y alternativa amigable con el ambiente	

de DLC1.5WO31000 N.I en una solución 0.5M H ₂ SO ₄ a) ciclos iniciales b) después de 5000 ciclos. -----	101
Figura 4.44 Evolución de la Capacitancia y la resistencia en serie equivalente (RSE) con respecto a los ciclos de carga-descarga para las celdas simétricas y asimétricas de DLC1.5WO3 1000 N.I-----	102
Figura 4.45 Gráficos de Ragone para la celda simétrica y asimétrica de DLC1.5WO31000N.I, obtenidos en una ventana de 1.2 V, cada punto del gráfico corresponde a una corriente diferente de descarga (0.5 A/g, 1 A/g, 1.5 A/g, 2 A/g) -----	103
Figura 4.46 Grafico Ragone de los ensambles Asimétricos, de cada material estudiado -----	104

Índice de Tablas

Tabla 1. Fabricantes de Capacitores de Doble capa [P. Sharma, T.S Bhatti/Energy Conversion and Management 51 (2010) 2901–2912]-----	10
Tabla 2. WO ₃ , obtenido con energía solar y sus diferentes condiciones de síntesis. -----	30
Tabla 3. Tamaño de cristal y porcentaje de fases cristalinas de WO ₃ , calculado con la Ecuación de Scherrer, error 10% y un estándar de Si (660b) como corrección instrumental. -----	51
Tabla 4. Porcentaje en peso de los constituyentes principales de las muestras de WO ₃ -----	52
Tabla 5. Tamaño de cristal y porcentaje de fases cristalinas de WO ₃ tratado, calculado con la Ecuación de Scherrer, error 10% y un estándar de Si (660b) como corrección instrumental. -----	66
Tabla 6. Valores de área superficial del carbón sin modificar DLC y del carbón modificado DLC-OH, utilizando los modelos BET, DFT y DR. ---	72

Capítulo 1

Introducción

Durante el siglo XX han surgido grandes avances en el ámbito científico y de ingeniería en la realización de dispositivos de almacenamiento de energía de alta eficiencia; los cuales desempeñan un papel importante en la vida diaria, debido a la demanda energética que ha surgido con el desarrollo de nuevas tecnologías como son teléfonos celulares, computadoras portátiles y vehículos eléctricos [J. Jiang *et al* 2012]. Los supercapacitores son dispositivos de almacenamiento de energía de mayor potencia que las baterías comunes y una vida más larga de carga-descarga. Estas ventajas hacen posible que puedan ser integrados en una alta gama de aplicaciones [Boris Dyatkyn *et al* 2013].

Sin embargo, se sabe que los supercapacitores electroquímicos tienen una menor densidad energética en comparación con las baterías recargables y es uno de los puntos importantes a atender para una impregnación masiva en el mercado. Una de las estrategias para mejorar la densidad energética o energía específica de los supercapacitores es a través del diseño de materiales de electrodo con mejores propiedades de almacenamiento de carga (mayor capacitancia).

Desde el descubrimiento del primer dispositivo utilizando electrodos de carbón y un electrolito de H_2SO_4 [H. E. Becker, 1957], el carbón activado se ha considerado un material muy eficiente para aplicaciones en sus múltiples propiedades; entre ellas su gran área superficial, buena distribución de tamaño de poro y conductividad eléctrica que ha dado origen a una buena capacitancia y estabilidad en miles de ciclos sucesivos de carga/descarga [E. Frackowiak, *et al* 2013]. Sin embargo, el carbón activado tiene sus limitaciones en cuanto a los valores de capacitancia que pueden obtenerse ($>100F/g$). Por lo que para

mejorar el rendimiento de los materiales de carbón existen varias opciones relacionadas 1) mediante la creación de grupos funcionales en la superficie que cambien el estado interfacial del carbono (resistencia de contacto eléctrico, humectabilidad y la adsorción de iones) y sus propiedades de doble capa o almacenamiento de carga [A.K. Cuentas-Gallegos *et al* 2015]; 2) mediante el diseño de materiales híbridos o nanocompuestos a partir de los materiales de carbono y la introducción de polímeros conductores u óxidos metálicos electroactivos.

Para la introducción de grupos funcionales, se han utilizado tratamientos oxidativos en la matriz de carbón, con una serie de desventajas como son: la ausencia de un control preciso de la creación de los grupos funcionales, la disminución de la conductividad eléctrica ocasionada por una ruptura significativa de la estructura de carbón, lo que origina un deterioro mecánico y la discontinuidad de los enlaces conjugados sp^2 [Stein A. *et al* 2009]. Por otra parte, la modificación química del carbono mediante la ruta de las sales de diazonio, también conocida como “grafting”, hace posible la incorporación de grupos funcionales de forma selectiva sin una destrucción significativa de la superficie del carbón [Delamar, M. *Et al* 1992]. Esto se logra mediante la generación in-situ de un catión de diazonio, que permite la modificación de la superficie del carbón, mediante un grupo arilo sustituido. Entre los grupos funcionales más estudiados en supercapacitores se encuentran: la antraquinona [Pognon, G *et al* 2011], grupos amino [Brenton, T. Y D. Belanger. 2008], grupos nitro [Louault, C.*et al* 2008], grupos carboxílicos [Baranton, S. Y D. Belanger, 2005] y grupos hidroxilos [G. Pognon *et al* 2012].

Como se mencionó anteriormente, otra opción para mejorar el almacenamiento de carga de los materiales de carbón es la síntesis de materiales híbridos o nanocompuestos que permiten aprovechar las mejores propiedades de cada componente, eliminando o reduciendo de manera significativa sus limitaciones. Además, el diseño de este tipo de materiales proporciona la oportunidad de desarrollar nuevos materiales con un

comportamiento sinérgico, que faciliten el aprovechamiento de las propiedades útiles de cada uno de los componentes, lo que pudiera conducir a una mejor acumulación de carga del material híbrido [P. Gómez-Romero 2001]. La adición de una capacitancia por procesos faradaicos (pseudocapacitancia) a la capacitancia de doble capa es una opción atractiva para mejorar las propiedades de almacenamiento del material. Esto puede llevarse a cabo mediante la introducción de materiales electroactivos como son los óxidos metálicos y los polímeros conductores en una matriz de carbón [Xin Zhao et al 2011]. El uso de polímeros conductores (PC) como material de electrodo para supercapacitores proporciona numerosas ventajas que mejoran el almacenamiento de carga en el dispositivo, entre ellas se encuentra una buena conductividad, flexibilidad, además de que son relativamente baratos y fáciles de sintetizar, [Qiufeng Menga et al 2017]. Sin embargo, tienen un ciclo de vida extremadamente corto ocasionado por el proceso de expansión y contracción que sufren los polímeros durante el proceso de carga y descarga, con el propósito de contrarrestar estos efectos y mejorar su estabilidad se han elaborado materiales compósitos de PC-carbón para su uso en supercapacitores. [Wu Z., Zhu Y. Ji X., Banks C.E.2016]. Los PC más utilizados son la polianilina, el polipirrol y el poli tiofeno. Por otro lado, los óxidos metálicos poseen alta capacitancia específica, una buena conductividad eléctrica y mejor estabilidad electroquímica que los polímeros conductores, además de sus numerosos estados de oxidación que facilitan la transferencia de carga. El óxido metálico más estudiado es el RuO_xH_y o $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [Xin Zhao et al 2011] el cual es un buen candidato para su uso en supercapacitores [W. Sugimoto et al. 2006] debido a su amplia ventana de voltaje, sus reacciones redox altamente reversibles, alta capacitancia específica y buena estabilidad térmica [Wu Z., Zhu Y., Ji X., Banks C.E. 2016]. Desafortunadamente el óxido de rutenio tiene un costo muy elevado como material de electrodo, pero pueden reducirse los costos al dispersarse en una matriz. Por ejemplo, se ha reportado la precipitación de RuO_2 amorfo en una

matriz de WO_3 y han logrado reducir los costos y obtener capacitancias de 200 F/g manteniendo una buena retención de la carga durante el ciclado [Y. U. Jeong and A. Manthiram 2001]. Por otra parte, se han buscado otros óxidos metálicos que puedan satisfacer las necesidades de los supercapacitores entre ellos se encuentra, el WO_3 que posee alta conductividad eléctrica, baja toxicidad y bajo costo [V.C. Lokhande et al. 2016]. Además, los múltiples estados de oxidación del WO_3 y su baja resistencia eléctrica interna lo hacen un material atractivo para electrodos. Se ha estudiado el WO_3 en su estado amorfo y cristalino como material para Supercapacitores. S. Lee et al ha sintetizado WO_3 en forma de nanoplatos por la vía hidrotermal con una alta conductividad eléctrica y una capacitancia específica de 169 F/cm² obtenido a 10 mV/s en una solución 0.5 M de H_2SO_4 [S. Lee et al 2015].]. Por otra parte, se han reportado materiales nanocompuestos/híbridos con WO_3 y carbón mesoporoso [Y. Zhou et al 2013] con óxido de grafeno [Y. Cai et al 2014] y en aerogeles de carbón donde se han obtenido capacitancias de 700 F/g (obtenido en una solución 0.5 M de H_2SO_4 a 20 mV/s) para el material nanocompuesto [Yong -Huei Wang et al 2014].

En este trabajo incorporamos grupos funcionales(-OH) mediante la técnica del “grafting” a una matriz de carbón activado, se elaboraron materiales compósitos con el carbón activado comercial (DLC) y con el carbón modificado con grupos OH mediante la incorporación de distintas proporciones de WO_3 (50, 18, 12, 6, 3, 1.5 %) sintetizado con energía solar a diversas temperaturas (600°C, 800°C y 1000°C). Se observó que el efecto del óxido de tungsteno sintetizado a 1000°C con 100% de oxígeno e incorporado en el carbón activado está en función de la concentración contenida en la mezcla. Al reducir la proporción del 50 al 1.5% la capacitancia específica mejora de 110 F/g del carbón DLC a 135 F/g en el compósito en un electrolito 0.5M de H_2SO_4 . Sin embargo, el óxido de tungsteno no mostró ningún efecto favorable en el carbón modificado DLC-OH. Una vez determinada la proporción ideal (1.5%), se elaboraron materiales nanocompuestos in situ y ex-situ de carbón activado y

WO₃ sintetizado con energía solar con diferentes condiciones de síntesis (temperatura y contenido de oxígeno). Se ensamblaron celdas supercapacitivas simétricas (mismo peso en ambos electrodos) y asimétricas (ajuste de masas de los electrodos) convencionales y amigables con el ambiente (utilizando polivinil alcohol(PVA) como aglutinante y tela de carbón como colector de corriente). En el arreglo asimétrico se puede ver la optimización de la carga al obtener mayor capacitancia y una disminución de la resistencia en serie equivalente (RSE) con respecto al ensamble simétrico. Al intercambiar el aglutinante y el colector de corriente por una opción más amigable con el ambiente se incrementa ligeramente la RSE y hay una pequeña disminución de la capacitancia específica.

Hipótesis.

Al modificar el carbón activado mediante la incorporación de grupos funcionales -OH y la elaboración de materiales nanocompuestos/híbridos a partir de carbón activado y WO_3 sintetizado con energía solar, es posible mejorar sus propiedades electroquímicas, incrementar la capacitancia específica, disminuir la resistencia eléctrica, mejorar la estabilidad electroquímica y la retención de la carga al incrementar la velocidad de barrido.

Objetivo General

Estudiar celdas supercapacitivas ensambladas con electrodos de carbón activado y materiales nanocompuestos de WO_3 sintetizado con energía solar

Del objetivo general se desprenden los siguientes objetivos particulares

- Diseñar electrodos compuestos a partir de carbón activado y WO_3 sintetizado en el horno solar
- Modificación del carbón activado con grupos funcionales oxigenados, para promover la dispersión del WO_3 en el carbón activado y obtener materiales nanocompuestos.
- Estudiar ensambles de celdas supercapacitivas, con los electrodos elaborados a partir del carbón activado y nanocompuestos de WO_3
- Estudiar ensambles amigables con el ambiente de los mejores electrodos estudiados, utilizando aglutinantes, colectores de corriente que disminuyan la contaminación ambiental.

Justificación

El desarrollo de nuevas tecnologías utilizadas en la vida diaria, como son los teléfonos celulares de múltiples aplicaciones, computadoras portátiles y vehículos eléctricos, originan un incremento en la demanda energética y como consecuencia en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía más eficientes, para mejorar la eficiencia de estos dispositivos es necesario explorar nuevos materiales para elaborar los electrodos. Actualmente se están investigando los óxidos de metales de transición que poseen buena conductividad eléctrica y la capacidad de generar reacciones faradaicas de oxidación- reducción, el objetivo es mejorar el rendimiento de los supercapacitores elaborados con alguna matriz de carbono (grafeno, aerogel, carbón amorfo y activado) combinado con algún óxido de un metal de transición [Yunpu Zhai et al 2011], por ejemplo el WO_3 el cual es un óxido con numerosas propiedades, lo que le ha permitido ser utilizado en distintas aplicaciones como son celdas solares, sensores, en el área médica y en dispositivos de almacenamiento de energía como son las baterías y los supercapacitores. Debido a esto, en este proyecto se pretende desarrollar electrodos para supercapacitores elaborados con carbón activado y sus nanocompuestos elaborados con WO_3 sintetizado con energía solar con la finalidad de mejorar las propiedades de almacenamiento de carga, como son la capacitancia, la ciclabilidad o estabilidad en ciclos sucesivos de carga-descarga de la celda supercapacitiva.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1 Sistemas de Almacenamiento de Energía

La producción energética utilizando combustibles fósiles y el impacto ambiental han originado efectos adversos en la actividad económica y ecológica alrededor del mundo, como consecuencia se ha incrementado el interés en desarrollar tecnologías de conversión energética más sustentables, lo cual reduciría el uso y el efecto negativo de los combustibles fósiles. Es fundamental para estos esfuerzos el almacenamiento eficiente de energía eléctrica generada a partir de fuentes de energía intermitentes tales como eólica y solar, incluidas las baterías y los supercapacitores.

2.1.1 Batería

Desde el descubrimiento de la batería en 1800 por Alessandro Volta. El dispositivo más común para el almacenamiento de energía es la batería. Las baterías han sido la opción para muchas aplicaciones tecnológicas, debido a que pueden almacenar grandes cantidades de energía en un volumen relativamente pequeño. Los ciclos de vida cortos (ciclos de carga-descarga) han sido un problema en muchas baterías, pero la gente ha aprendido a tolerar esta deficiencia debido a la falta de alternativas [Andrew Burke 2000]. Las baterías pueden clasificarse en baterías primarias, generalmente son no recargables, la mayoría de las baterías primarias utilizan electrolitos contenidos en un material absorbente o un separador, funcional con electrolitos acuosos y no acuosos. Las baterías con electrolitos acuosos son Zinc-Carbón, Zinc-Cloruro, Zinc alcalino-Dióxido de Manganeso, Zinc-Aire, Zinc-Óxido de Plata y Zinc- Óxido de Mercurio y las baterías con electrolito no

acuoso incluyen cloruro de litio-sulfurillo y dióxido de litio-sulfuro, dióxido de litio-manganeso, mono fluoruro de litio-carbono, disulfuro de litio y hierro, óxido de litio-yodo, óxido de litio-plata y óxido de cobre y litio. Las baterías secundarias generalmente son dispositivos recargables, similar al caso de las baterías primarias pueden clasificarse en dos tipos de acuerdo con el tipo de electrolito, tienen electrolitos tanto acuosos como no acuosos. Las baterías con electrolitos acuosos incluyen plomo ácido, níquel cadmio, Hidruro de níquel-metal y zinc-dióxido manganeso alcalino. Las baterías con electrolitos no acuosos incluyen iones de litio, Metal de Litio, Aire - Metal [M.S. Guney, Y. Tepe R]

2.1.3 Supercapacitores. Historia

El primer dispositivo de almacenamiento de energía en el cual se utilizaron electrodos de carbón poroso, una solución de ácido sulfúrico como electrolito y el mecanismo de almacenamiento de carga de doble capa fue patentado en 1957 por General Electric [H. E. Becker, *US Patent*, 2 800 616 (to General Electric Co.), 1957], en años posteriores se desarrollaron dispositivos empleando el mecanismo de almacenamiento de energía en la interfaz de la doble capa [Rightmire RA. *US Patent* 3288641, 29 November 1966] estos dispositivos sirvieron de fundamento para el desarrollo de los Supercapacitores. Los primeros supercapacitores electroquímicos dentro del mercado, se utilizaron como respaldo de memoria en las computadoras mediante la compañía NEC (Nippon Electric Company). Para satisfacer la demanda energética se ha intentado mejorar los materiales empleados como electrodos, para mejorar la eficiencia [Yoshida, A.; et al. *US Patent* Number 4, 597, 028, June 24, 1986] y [Nishino et al., *US Patent* Number 4, 737, 889 April 12, 1988.] Por ejemplo, se utilizaron fibras de carbón activado tejidas sobre una tela empleada como colector de corriente lo cual sirvió como base para iniciar con el llamado supercapacitor de Oro desarrollado por Matsushita Electric Industrial Co. (Conocido en el mundo occidental como Panasonic) [

Endo M, et al 2001.] [P. Sharma, T.S Bhatti 2010]. Posteriormente en el año de 1982 Pinnacle Research Institute (PRI) desarrolló el primer supercapacitor de alta capacitancia específica al mejorar el almacenamiento de carga de la doble capa al adicionar la pseudocapacitancia mediante la incorporación de óxidos metálicos en la matriz de carbón y fue diseñado para aplicaciones militares como sistemas de guía para misiles [P. Sharma, T.S Bhatti 2010], [

Bullard GL, et al 1988.]

En la tabla 1 se presenta una lista de los principales fabricantes de supercapacitores de doble capa

Compañía	Nombre del Dispositivo	País	Rango de Voltaje (V)	Capacitancia (F)
AVX	Bestcap	USA	3.5–12	0.022–0.56
Cap XX	Super Capacitor	Australia	2.25–4.5	0.09–2.8
Copper	Power stor	USA	2.5–5.0	0.47–50
ELNA	Dyna cap	USA	2.5–6.8	0.033–100
ESMA	Capacitor modules	Russia	12–52	100–8000
EPCOS	Ultra-capacitor	USA	2.3–2.5	5–5000
Evans	Capattery	USA	5.5,11	0.01–1.5
Kold Ban	Kapower	USA	12	1000
Maxwell	Boostcap	USA	2.5	1.6–2600
NEC	Super capacitor	Japan	3.5–12	0.01–6.5
Nesscap	EDLC	South Korea	2.7	10–5000
Panasonic	Gold capacitor	Japan	2.3–5.5	0.1–2000

Tabla 1. Fabricantes de Capacitores de Doble capa [P. Sharma, T.S Bhatti/Energy Conversion and Management 51 (2010) 2901–2912]

Los supercapacitores generalmente se clasifican como:

- Electrostáticos
- Electrolíticos
- Electroquímicos

2.1.3.1 Supercapacitores Electrostáticos

Los capacitores electrostáticos son la manera más directa de almacenar energía eléctrica y han sido uno de los precursores en los dispositivos de almacenamiento de energía. Un capacitor consta de dos placas en paralelo constituidas por electrodos conductores separados por un aislante o material dieléctrico (Figura 2.1). El capacitor electrostático, acumula y almacena carga eléctrica dentro del campo eléctrico generado entre los dos electrodos lo que

origina que se polarizen los iones del material dieléctrico que al ser un sólido impide el movimiento de las cargas, este fenómeno tiene como consecuencia una baja resistencia en serie equivalente (RSE) y una baja inductancia en serie equivalente (ESL), lo que permite tiempos de descarga rápidos dentro de algunas decenas de microsegundos y una entrega de alta potencia de 10 kw kg^{-1} .

Las tecnologías actuales de capacitores electrostáticos incluyen electrolíticos, cerámicos, materiales poliméricos y pueden ser empleados en circuitos de microelectrónica. A pesar de que los capacitores electrostáticos pudieran ser la opción ideal para circuitos de alta velocidad, generalmente proporcionan una capacitancia de menos de 10 mf g^{-1} y una densidad energética de menos de 0.1 Wh kg^{-1} [X. Zhao et al *Nanoscale*, 2011,3, 839-855]

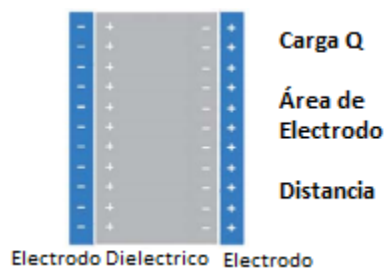


Figura 2.1. Esquema de un Capacitor Electrostático de placas en paralelo [X. Zhao et al *Nanoscale*, 2011,3, 839-855]

2.1.3.2 Capacitor electrolítico

Su composición es similar al capacitor electrostático, pero tienen electrolito en contacto directo con los electrodos lo que hace que los iones presentes se muevan a la superficie y se forme la doble capa electroquímica. Por ejemplo, los capacitores electrolíticos de aluminio están formados por dos láminas de aluminio conductor, una capa de óxido aislante y separados por un papel empapado de electrolito. La capa de óxido funciona como material dieléctrico y es muy delgado, lo que da como resultado valores de capacitancia más altos por unidad de volumen que los capacitores electrostáticos [P. Sharma, T.S Bhatti 2010]

2.1.3.3 Capacitor Electroquímico (Supercapacitor).

Un capacitor electroquímico es un capacitor con alta capacitancia específica debido a la estructura porosa de los electrodos. Algunas veces son llamados supercapacitores, ultra capacitores o capacitores eléctricos de doble capa por sus siglas en inglés EDLC, no tienen un dieléctrico convencional, en su lugar usan un electrolito. Los supercapacitores han sido usados desde mediados de los setentas como dispositivos almacenadores de energía en relojes, computadoras. Además, los supercapacitores pueden usarse en las comunicaciones inalámbricas y son usados como dispositivos en diferentes aplicaciones, por ejemplo, para mejorar la eficiencia energética en una batería híbrida [L.G.H Staaf et al 2014] La densidad de energía de un supercapacitor depende de la capacitancia y el voltaje si uno o ambos se elevan la densidad energética se mejora, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E = \frac{CV^2}{2} = \frac{QV}{2}$$

Donde; (E) es la densidad de energía, (C) la capacitancia específica, (Q) la densidad de carga y (V) es el voltaje.

Los supercapacitores son capaces de almacenar una gran cantidad de energía comparados con los capacitores convencionales (electrostáticos y electrolítico), y son capaces de ofrecer más potencia que la de las baterías. El diagrama de Ragone de la figura 2.2 muestra la comparación de diferentes tecnologías de almacenamiento. Además, los supercapacitores poseen numerosas ventajas que los hacen una opción lucrativa como dispositivo de almacenamiento de energía, por ejemplo, tienen una capacidad de almacenamiento y liberación de energía reversible, lo que les permite soportar una gran cantidad de ciclos de carga/descarga y también pueden cargar/descargar la energía más rápido que las baterías.[P. Sharma, T.S Bhatti 2010]

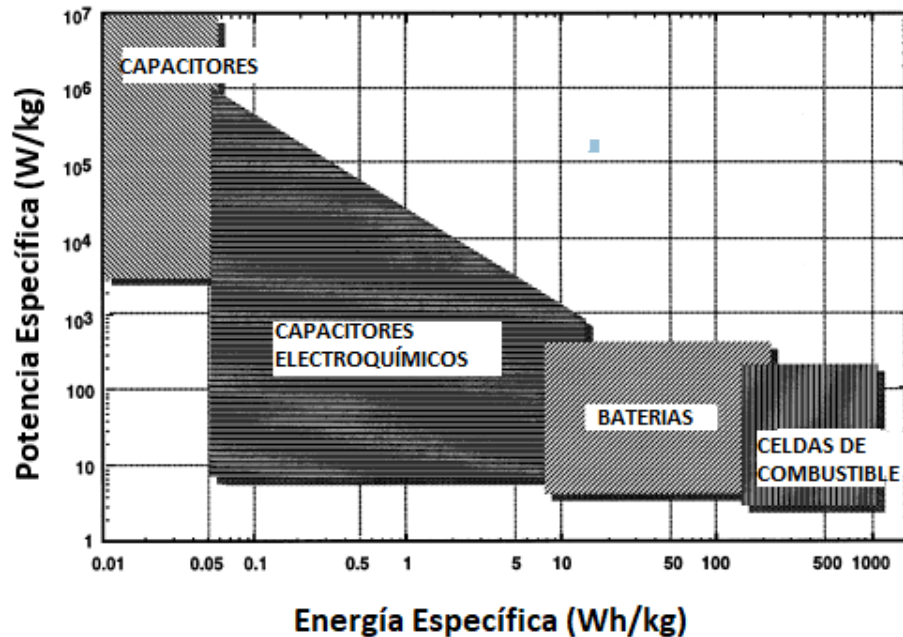


Figura 2.2. Diagrama Ragone [R. Ko'tz, M. Carlen, 2000]

2.1.4 Mecanismos de Almacenamiento de Carga.

En esta sección se describen dos mecanismos de carga involucrados en los supercapacitores electroquímicos: doble capa y pseudocapacitancia incluyendo los diferentes modelos de doble capa (Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern) y los fenómenos relacionados con la pseudocapacitancia (reacciones redox, electro sorción de iones y procesos de intercalación)

Doble Capa

En un supercapacitor electroquímico de doble capa, la relativa acumulación de cationes o aniones tiene lugar en el lado de la solución en respuesta a una polarización eléctrica positiva o negativa de los electrodos. Un equilibrio electrostático se establece, dando una "doble capa" como resultado de cargas negativas y positivas en la interfaz. Para entender este concepto de doble capa

es necesario describir los patrones asociados con el interfaz electrodo-electrolito (Figura 2.3)

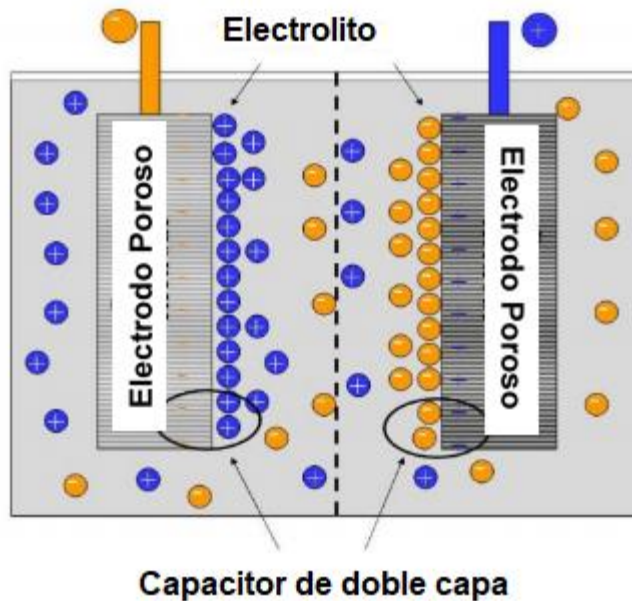


Figura 2.3 Formación de la doble capa en un supercapacitor electroquímico.

Los procesos tienen lugar en la interfaz electrodo/solución, que genera una distribución de la carga llamada doble capa eléctrica, la cual se forma aun en

ausencia de un potencial aplicado [A.K. Cuentas-Gallegos et al 2015].

El concepto de doble capa fue descrito en el siglo XIX por Von Helmholtz cuando investigó la distribución de cargas opuestas en la interfaz de partículas coloidales. El modelo de Helmholtz (fig. 2.4 a) de doble capa indica que se forman dos capas de carga opuesta en la interfaz electrodo / electrolito y están separados por una distancia atómica. El modelo es similar al capacitor convencional de dos placas. Este modelo fue modificado por Gouy y Chapman (fig. 2.4 b) considerando una distribución continua de iones electrolitos (tanto cationes como aniones) en la solución electrolítica, impulsado por movimiento térmico, que se conoce como la capa difusa. Más tarde, Stern combinó el modelo de Helmholtz con el Modelo de Gouy-Chapman para reconocer explícitamente dos regiones de distribución iónica: la región interna llamada capa compacta y la capa difusa (ver Fig. 2.4c). En la capa compacta, los iones (muy a menudo hidratados) son fuertemente adsorbidos por el electrodo (en la mayoría de los casos son aniones, independientemente de la naturaleza de carga del electrodo) y contraiones no adsorbidos específicamente. El plano

interior de Helmholtz (IHP) y el plano exterior de Helmholtz (OHP) son utilizados para distinguir los dos tipos de iones adsorbidos. La región de capa difusa es como lo define el modelo de Gouy-Chapman. La capacitancia de doble capa (Cdl) se puede tratar como una combinación de la capacitancia de dos tipos; la región compacta de doble capa (CH) y la capacitancia de la región difusa (Cdiff). Por lo tanto, Cdl se puede expresar por la siguiente ecuación [Li Zhang y X. S. Zhao 2009]:

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

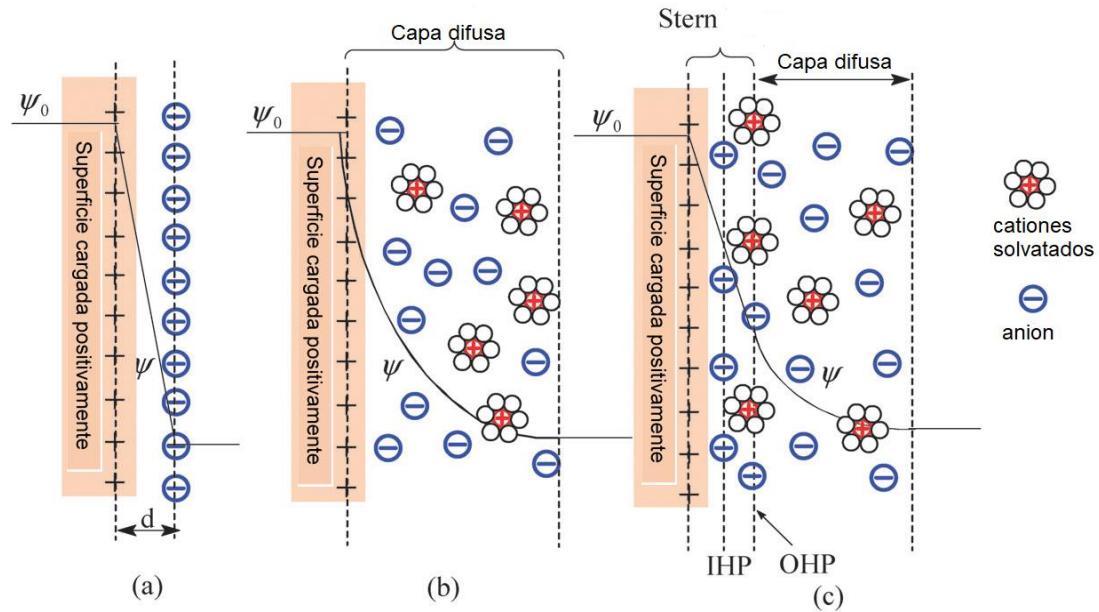


Figura 2.4 Modelos de la doble capa eléctrica en una superficie con carga positiva a) Modelo de Helmholtz, b) modelo Gouy-Chapman y c) Modelo Stern.

Pseudocapacitancia

La pseudocapacitancia es un concepto muy utilizado en el campo de los supercapacitores, la cual surge en los electrodos cuando la aplicación de un potencial induce la corriente faradaica de reacciones tales como electro sorción, la oxidación-reducción de materiales electroactivos y la intercalación (ver figura 2.5) [Yong Zhang et al 2009]

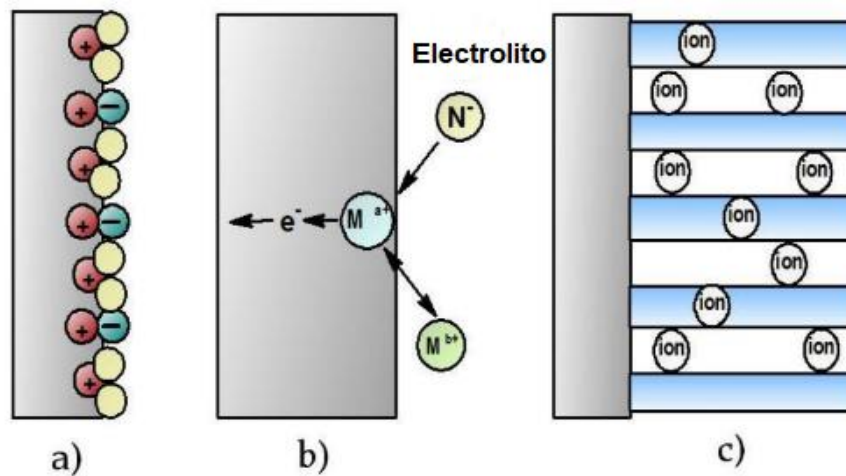


Figura 2.5 Procesos de la pseudocapacitancia a) electrosorción o adsorción de iones, b) procesos redox, y c) intercalación.

2.1.5 Clasificación de los Supercapacitores

Los supercapacitores pueden dividirse en diferentes tipos de acuerdo con su mecanismo de almacenamiento de carga: en capacitores de doble capa, pseudocapacitores y capacitores híbridos (Figura 2.6) [A.K Shukla et al, 2012]. Ambos almacenan carga solo en la superficie o en una capa delgada de los materiales activos, mediante la absorción y desorción de iones para formar la doble capa eléctrica o usando reacciones faradaicas superficiales [J. Jiang et al 2012]. Estos procesos faradaicos como son las reacciones de oxidación-reducción, involucran la transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito [A.K Shukla et al, 2012].

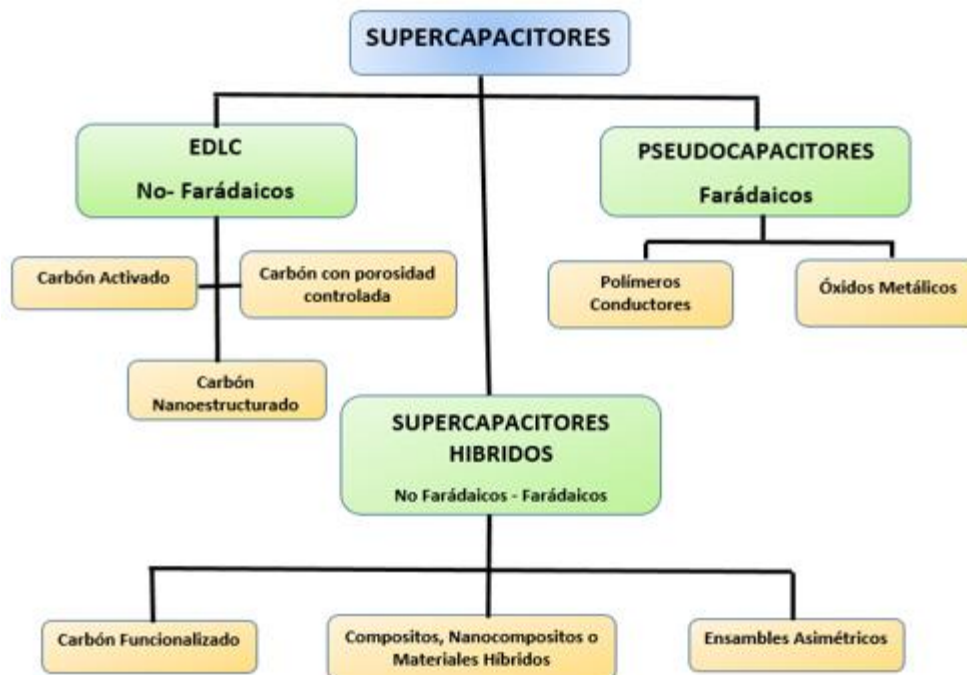


Figura 2.6 Clasificación de los supercapacitores, considerando mecanismo de almacenamiento de carga, configuración de la celda y material del electrodo. Esquema modificado de [A.K. Cuentas-Gallegos et al 2015]

2.1.5.1 Capacitores electroquímicos de doble capa

Generalmente, los capacitores electroquímicos de doble capa están elaborados de distintas estructuras de carbono que utilizan la carga electrostática de la doble capa eléctrica que se forma en la superficie de los electrodos positivo y negativo mediante la interfaz electrodo- electrolito. El espesor de la doble capa está en función de la concentración del electrolito y del tamaño de los iones los cuales se encuentran en el orden de 5–10 Å para electrolitos concentrados [R. Kötz, M. Carlen 2000].

Los materiales de carbón son ideales para los capacitores de doble capa, poseen un intervalo de potencial casi ideal de aproximadamente 1V en soluciones acuosas y de hasta 3.5 V en medios no acuosos [A.K Shukla et al, 2012]; alta área superficial, buena conductividad eléctrica, bajo costo. Las diferentes morfologías en las que pueden obtenerse estos materiales de

carbón son en polvos, fibras, monolitos, tubos además de una buena estabilidad química en diferentes soluciones como son en ácidos fuertes y bases [Yunpu Zhai et al 2011]

2.1.5.2 Pseudo Capacitores

Supercapacitores basados en la pseudocapacitancia que se basa en la adsorción de iones activos que surgen de una reacción redox que tiene lugar en la superficie de un óxido metálico [P. Sharma, T.S Bhatti 2010], como el RuOx o en un polímero conductor dopado electroquímicamente. Por ejemplo, la polianilina y los óxidos de metales nobles poseen capacitancias altas de aproximadamente 700 Fg^{-1} , pero el alto costo de síntesis hace que se limite el uso de estos óxidos. Por lo tanto, surge la necesidad de explorar sistemas alternativos con buena conductividad eléctrica, y la capacidad de experimentar reacciones faradaicas de oxidación-reducción para favorecer el almacenamiento de carga. Actualmente se están investigando los óxidos de metales de transición con el objetivo de mejorar el rendimiento en un supercapacitor utilizando carbón activado o grafeno combinado con los óxidos de metales de transición [A.K Shukla et al, 2012].

2.1.5.3 Supercapacitores Híbridos

En un supercapacitor híbrido se reúnen ambos mecanismos de almacenamiento de carga por un lado los materiales de carbono como los nanotubos, carbón activado y el grafeno que pueden almacenar la energía por medio de la doble capa generada en la interfaz del electrodo, por su área superficial y estructura porosa; mientras que los polímeros conductores o los óxidos metálicos contribuyen con la pseudocapacitancia de sus reacciones redox al valor total de capacitancia [G.-M. Huang et al. 2017].

2.2 Materiales para Electrodos de Supercapacitores.

2.2.1 Materiales de Carbón

El carbón en sus diferentes formas alotrópicas como son el diamante, el grafito (incluyendo la fase microcristalina y la amorfa), los fullerenos y su habilidad de existir en diversas formas desde polvos, fibras, hojas, tela, hacen que sea un material muy atractivo para aplicaciones electroquímicas, especialmente para dispositivos de almacenamiento de energía. Además, estos materiales de carbón son accesibles en cuanto al costo relativamente bajo, son químicamente estables en diferentes soluciones. Por otra parte, existen métodos físicos y químicos de activación que producen materiales con alta área superficial y de porosidad controlada [E. Frackowiak, F. Beguin 2001].

Carbón activado

El carbón activado es el más utilizado como material activo para supercapacitores debido a su área superficial y relativamente bajo costo. Se derivan de precursores orgánicos ricos en carbono, los cuales son sometidos a un proceso térmico en atmósfera inerte (carbonización o pirólisis). Se pueden obtener de cáscara de fruta, como son de cáscara de coco, de madera o de algunos precursores sintéticos como algunos polímeros. La gran área superficial se logra mediante un proceso de activación que consiste en una oxidación parcial controlada, que puede ser físico (tratamiento de temperatura en una atmósfera oxidante de 700° °C a 1200°C), o químico que generalmente se lleva a cabo a bajas temperaturas entre 400°C y 700°C con agentes activantes como el ácido fosfórico, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio y cloruro de Zinc. La activación desarrolla una red porosa, creando al azar microporos (<2 nm), mesoporos (entre 2 y 50 nm) y macroporos (tamaño mayor a 50 nm) como lo indica la figura 2.7 [Simón P, Burke A. 2008] [Zhang LL, Zhao XS. 2009]

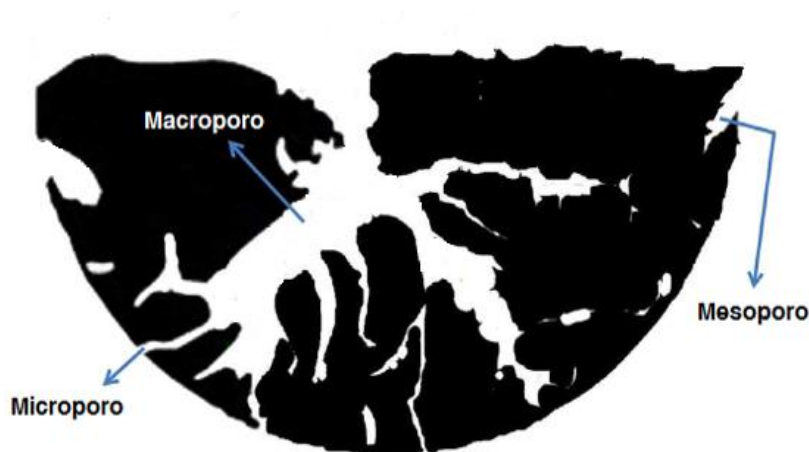


Figura 2.7 Modelo de Poros, microporo, mesoporo, macroporo [J. Lee et al. 2017]

Carbón Funcionalizado

Es posible mejorar el rendimiento de los materiales de carbón empleados como electrodos en los Supercapacitores, introduciendo la pseudocapacitancia faradaica mediante la modificación química para crear grupos en la superficie que cambian el estado interfacial del carbono y sus propiedades de doble capa tales como: resistencia de contacto eléctrico, humectabilidad y la adsorción de iones [A.K. Cuentas-Gallegos et al 2015]. La introducción de grupos funcionales puede inducir reacciones redox (pseudocapacitancia) con centros electroactivos tal como: grupos funcionales que contienen nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre. Las metodologías más comunes para la introducción de grupos funcionales electroactivos en la superficie del carbón son los tratamientos de oxidación por la vía química y grafting [Stein et al 2009]

Oxidación vía química.

Es el método más utilizado, puede llevarse a cabo mediante oxidación seca o húmeda, tratamiento con plasma o mediante modificación electroquímica. En la oxidación seca, se utilizan agentes de oxidación gaseosa como oxígeno,

ozono y dióxido de carbono. La oxidación química húmeda involucra el uso de ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, solos o en combinación con peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio, permanganato, cromato o dicromato de potasio, nitratos de metales de transición, etc. [P.A. Bazula et al. 2008]. Los distintos grupos funcionales desempeñan diferentes funciones, por ejemplo, los grupos ácidos (carboxílico, anhídrido, lactonas, etc.) En los materiales de carbón disminuyen su hidrofobicidad. Por otro lado, un incremento en los grupos básicos (fenol, carbonilo, quinona, etc.) Pueden mejorar la interacción de las partículas metálicas con los materiales de carbón, facilitando su dispersión. En general, la oxidación en fase gaseosa de los materiales de carbón aumenta las concentraciones de grupos hidroxilo y carbonilo, mientras que la oxidación en fase líquida aumentó especialmente la concentración de ácidos carboxílicos grupos carbonilo [Y.-C. Chiang et al. 2011]. Una desventaja de estos tratamientos oxidativos es que no controlan con precisión la creación de grupos funcionales, obteniendo un cóctel de tales grupos. Por otro lado, esta metodología disminuye la conductividad eléctrica ocasionada por la ruptura significativa de la estructura de carbono lo que causa el deterioro mecánico y la discontinuidad de los enlaces sp^2 conjugados [A.K. Cuentas-Gallegos et al 2015].

Grafting

La modificación química del carbono mediante la ruta de las sales de diazonio también llamada grafting, permite la incorporación de grupos funcionales de forma selectiva sin una destrucción significativa de la superficie del carbón [Delamar, M. *Et al* 1992]. Esta ruta, conocida como "grafting", tiene lugar mediante la generación de un catión de diazonio in situ a partir de la reducción de una sal de diazonio, que permite la modificación de la superficie de carbono

mediante un grupo arilo sustituido [Pognon, G et al 2011], como lo indica la figura 2.8

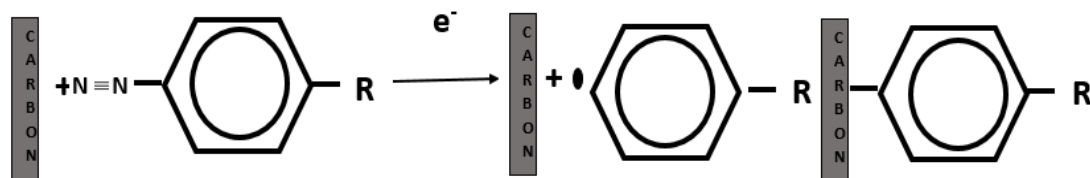


Figura 2.8. Grafting del carbón mediante la incorporación de grupos funcionales por la generación in-situ de un catión de diazonio, R es el grupo funcional incorporado

2.2.2 Óxidos Metálicos

Los óxidos metálicos poseen alta capacitancia específica y una buena conductividad eléctrica y mejor estabilidad electroquímica que los polímeros conductores. Además, sus numerosos estados de oxidación facilitan la transferencia de carga [Xin Zhao et al 2011], por lo que son buenos candidatos para la elaboración de electrodos para supercapacitores de alta energía y alta potencia [A. González et al. 2016] [P. Sharma, T.S Bhatti 2010]. Existen varios óxidos metálicos utilizados para la fabricación de electrodos como son el RuO_2 [W. Sugimoto et al 2006], IrO_2 [Hu CC et al 2002], MnO_2 [Jiang J, Kucernak A, 2002], NiO [Patil UM et al 2008], Co_2O_3 [Kandalkar SG et al 2008], V_2O_5 [Hu CC et al 2008] y finalmente el WO_3 en el cual se enfoca el desarrollo de este proyecto.

2.2.2.1 Oxido de Tungsteno

El óxido de tungsteno es un semiconductor tipo-n con una banda de energía entre 2.5 eV y 2.8 eV [L. Han et al. 2016] correspondiente a la diferencia entre los niveles de energía de la banda de valencia (BV), la cual está formada por orbitales O 2p rellenos, y la banda de conducción (BC), formada por orbitales W 5d vacíos (ver figura 2.9). Además es bien conocido por sus propiedades

no estequiométricas las cuales se originan por la gran cantidad de vacancias de oxígeno que pueden estar soportadas en su red. La existencia de una serie de vacantes de oxígeno puede reducir el intervalo de banda y aumentar la conductividad en gran medida [F.Z Huang et al 2015]

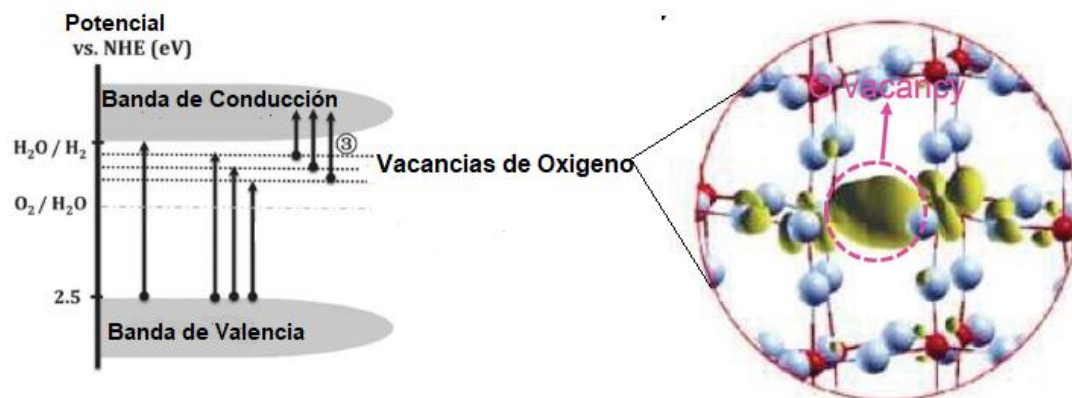


Figura 2.9. Banda de Valencia y de conducción del WO₃, incluyendo vacancias de oxígeno. Esquema modificado de Z.F Huang et al. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 5309–5327

En los últimos años, el óxido de tungsteno ha sido el centro de numerosas investigaciones, debido a sus propiedades ópticas [M. Acosta, D. González, 2009], electrocrómicas [Wei-Ting Wu, Wen et al 2010], fotocromáticas [C.O. Avellaneda, L.O.S. Bulhoes 2003] y gasocrómicas [H. Kalhori et al 2016]. Debido a estas propiedades, el óxido de tungsteno ha logrado ser utilizado en distintas aplicaciones, en las que destacan: sensores de gas [L. Han et al 2016], celdas solares [M. Mews, et al., 2016], y dispositivos de almacenamiento de energía como son baterías [Z.Liu et al 2017] y supercapacitores [R. Yuksel et al 2016]

Actualmente se puede obtener por diversos métodos de síntesis, entre los más comunes se encuentran: vía hidrotermal [W. Zeng et al 2015], sol-gel [M. Alsawafta et al 2014], anodizado electroquímico [H. Tsuchiya et al 2005], método de evaporación termal, [Peng H. Et al 2014] e irradiación por microondas [C.-C Huang et al 2009]. Estos métodos convencionales poseen algunas ventajas, por ejemplo, modificando algunos parámetros de síntesis

como son, los precursores iniciales [R.M. Fernández-Domene et al 2017], temperatura y diferentes tipos de aditivos o surfactantes [Sitthisuntorn Supothina et al 2013], es posible obtener WO_3 y sus hidratos ($\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) con diferentes estructuras cristalinas (monoclínica, triclínica, ortorrómbica, hexagonal y cúbica, siendo esta última la estructura menos común). Además, también es posible controlar el tamaño de partícula y la morfología es muy variada: nanofibras [L.Ma et al 2015], microesferas [J. Xu et al 2015], nanotubos [R. Hahn et al 2007], nanoalambres [L. Gao et al 2013], además de nanopartículas, nano-hojas y nano-cintas [Wen Zeng et al 2014]. Entre las desventajas de estos métodos de síntesis convencionales se encuentra la producción de desechos tóxicos, las emisiones de gas de efecto invernadero, además del uso de combustibles fósiles o energía eléctrica. Un método más amigable con el ambiente para obtener el WO_3 donde no se generan desechos tóxicos ni emisiones contaminantes, es la utilización de la energía solar concentrada mediante un horno solar, para obtener la energía y alcanzar las temperaturas requeridas para obtener el WO_3 mediante la oxidación del tungsteno [H.I. Villafán Vidales et al 2015]

2.2.2.2 Materiales Nanocompuestos.

La síntesis de materiales híbridos o nanocompuestos permite aprovechar las mejores propiedades de cada componente eliminando o reduciendo de manera significativa sus limitaciones. Además, proporcionan la oportunidad de desarrollar nuevos materiales con un comportamiento sinérgico, que faciliten el aprovechamiento de las propiedades útiles de cada uno de los componentes, lo que conduce a un mejor rendimiento del material híbrido [P. Gómez-Romero 2001]. Los materiales nanocompuestos de carbono y óxidos metálicos tienen muchas ventajas, entre ellas está la porosidad y la distribución del tamaño de poros en el carbón, los cuales pueden ser utilizados

como sitios donde es posible anclar los materiales pseudocapacitivos. El material de carbón además de proporcionar soporte mecánico proporciona un área superficial alta y buena conductividad eléctrica e iónica. Por otro lado, los óxidos metálicos contribuyen con la pseudocapacitancia por medio de reacciones redox en la superficie del electrodo [V.C. Lokhande et al. 2016]. Además, algunos óxidos metálicos como los de hierro y manganeso son abundantes en la naturaleza y por lo tanto de bajo costo. Sin embargo, el uso de óxidos metálicos también tiene algunas desventajas, por ejemplo, la mayoría de los óxidos como son el MnO_2 , Co_3O_4 , NiO , V_2O_5 son semiconductores de banda ancha o incluso aislantes, por lo que tienen poca conductividad eléctrica y como consecuencia al ser utilizados como material para electrodo pueden generar calor durante los ciclos de carga-descarga. Además, los óxidos metálicos generalmente tienen una lenta cinética de transporte de iones [J. Jiang et 2012], debido a esto los materiales nanocompuestos/híbridos representan una vía para incrementar el rendimiento electroquímico de los óxidos metálicos al mejorar sinérgicamente las propiedades intrínsecas de cada uno de los componentes [Z. Chen et al 2011]. Todas estas ventajas hacen que los supercapacitores elaborados con materiales híbridos nanocompuestos, alcancen mayor energía y densidad de potencia, al mismo tiempo mantienen una buena estabilidad durante los ciclos de carga y descarga al combinar los mecanismos de almacenamiento de carga de doble capa (procesos-no faradaico) y pseudocapacitancia (procesos faradaicos) [K. Naoi, S. Patrice, 2008].

Capítulo 3

Metodología Experimental

3.1 Reactivos y equipo

3.1.1 Reactivos

Para la síntesis del WO_3 con energía solar se utilizaron los siguientes materiales:

Barras de tungsteno (Weld 99.5% de pureza)

Ar (99.95% de pureza, Infra)

O_2 (99,95% de pureza, Infra)

Estos dos últimos para modificar la atmósfera de síntesis.

Para la modificación del carbón activado con grupos oxigenados mediante la técnica conocida como “Grafting” se utilizó:

Carbón DLC 50 Supra, NORIT

4-aminofenol, $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$, 99% Aldrich

Nitrito de Sodio NaNO_2 , 97 +% A.C.S. Sigma-Aldrich

Agua desionizada

Metanol ACS, CH_3OH , Fermont

N, N-Dimetil Formamida, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, Meyer

Acetonitrilo (0.1 v/v ácido trifluoroacético), grado HPLC, Sigma-Aldrich

Ácido Clorhídrico HCl, 36.5-38%, Meyer

N_2 ultra alta pureza, Infra

Para la elaboración de electrodos

Polivinil alcohol Mw 89,000-98000 g mol, Sigma-Aldrich

Teflón líquido (Politetrafluoroetileno), solución 60 wt% en agua, Aldrich

Carbón Super P Li, Timcal

Alcohol etílico absoluto ACS, 99.5%, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Meyer

Para la caracterización electroquímica

Ácido sulfúrico H_2SO_4 98%-99%, Fermont

Na_2SO_4 A.C.S 99% anhidro SIGMA-ALDRICH

KOH purificado 87.2 % FERMONT

En técnicas de caracterización

Alcohol Isopropílico

CO_2 , grado investigación, INFRA

Colectores de corriente

Malla de acero inoxidable Aisi 316 L 250 alambre 160 μ

Tela de carbón EC-CC1-060, Electrochem, Inc.

3.1.2 Equipo

Horno solar IER -UNAM

Transductor de vacío dualtrans (MKS Mod. 910, rango de 1×10^{-5} a 1500 Torr)

Microscopio electrónico de Barrido FE SEM Hitachi S-5500

Difractómetro de Rayos X Rigaku DMAX 2200, $\text{Cu-K}\alpha = 1.54\text{\AA}$

Nova 2200e analizador de área superficial y tamaño de poro, Quantachrome, controlado por el software Novawin v. 11.0

Espectrómetro PHI 5000 versaprobe II, $\text{Al-K}\alpha$ X-ray

Potenciostato Biologic VMP3, controlado por el software EC-Lab[®] 11.2

Prensa mecánica, ICL (international crystal laboratory) CE08

Parrilla magnética, Thermo scientific, CIMAREC

Procesador ultrasónico (SONOTRODO) UP100H, Hielscher

Malla de platino, alambres de 0.0762mm (0.003 in) de diámetro, pureza de 99.9% ALFA AESAR

Electrodo de referencia de sulfatos saturado.

Filtros de nylon Millipore 0.45 μ m

Papel filtro 125 mm de diámetro, Whatman

3.2 Métodos de síntesis

3.2.1 Síntesis de WO_3 con Energía Solar

La síntesis del óxido de tungsteno se llevó a cabo en una cámara de reacción solar que consiste en un recipiente esférico de vidrio con capacidad de 25 L, a tres diferentes temperaturas 600°C, 800°C y 1000°C con dos fracciones molares de oxígeno, 0.33 y 1 [H.I. Villafán Vidales et al 2015]. Para realizar estos experimentos se utilizaron barras de tungsteno metálico colocadas dentro de la cámara de reacción solar (Figura 3.1a), la cual se localiza en el foco del horno solar (IER-UNAM Horno Solar); el cual está compuesto de un heliostato plano de seguimiento solar (área de 81 m²) y un concentrador facetado de 36 m² de área. El punto focal del sistema de concentración se localizó en la muestra (barras de tungsteno metálico) para alcanzar temperaturas de reacción (600, 800 y 1000 ° C). La temperatura en las muestras se controló ajustando la energía solar incidente, a través de un obturador ubicado entre el helióstato y el concentrador (Figura 3.1b). Para garantizar una atmósfera inerte, al inicio de los experimentos la cámara se evacua por medio de una bomba rotatoria y posteriormente se introduce gas Argón (99.95% de pureza, Infra)

La muestra de tungsteno se calienta mediante irradiación directa hasta alcanzar la temperatura deseada. Una vez estabilizada la temperatura objetivo, se inyecta O_2 (99,95% de pureza, Infra) con dos fracciones molares

diferentes: 0.33 y 1. Para controlar la fracción molar de O_2 , se utiliza la ley de Dalton de las presiones parciales, al inicio de la experimentación, la presión parcial del Argón se estabilizó alrededor de 0.6 bar. Posteriormente cuando se inyectó oxígeno, la presión total se mantuvo durante toda la experimentación alrededor de 0.85 bar. La temperatura en la muestra se controló con tres termopares de tipo K ubicados en la parte posterior de la muestra de tungsteno. La experimentación se realizó con irradiación directa por encima de 800 W m^{-2} y presiones totales de 0.85 bar. Al final de la experimentación, el WO_3 se recolectó raspando el polvo de todas las barras (la parte posterior y frontal de las barras). La tabla 2 enumera las diferentes muestras de WO_3 obtenidas y sus condiciones de síntesis.

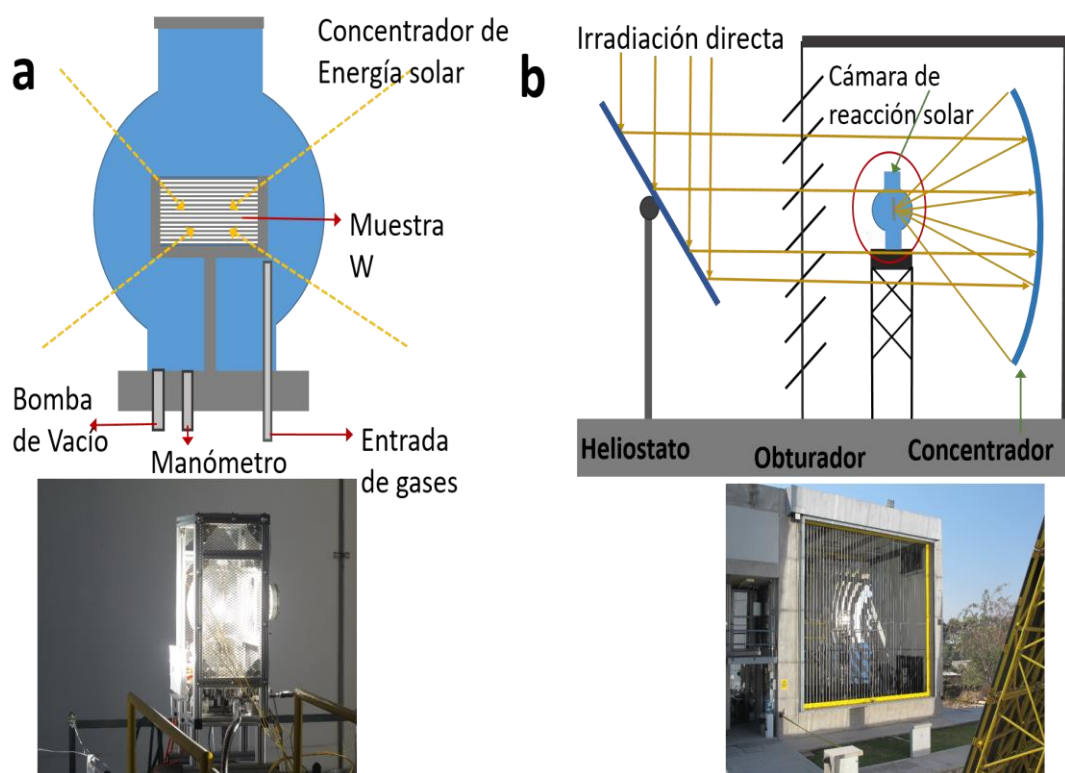


Figura 3.1 Diagramas y fotografías a) Cámara de reacción solar, b) horno solar IER-UNAM

Muestra	Condiciones de Síntesis	Color
	(Temperatura y fracción molar de Oxígeno)	
WO₃-600	600 °C, x _{O2} =1	Amarillo
WO₃-800	800 °C, x _{O2} =1	Amarillo
WO₃-1000	1000 °C, x _{O2} =1	Verde
WO₃-1000-2	1000 °C, x _{O2} =0.33	Verde

Tabla 2. WO₃, obtenido con energía solar y sus diferentes condiciones de síntesis.

3.2.2 Grafting, incorporación de grupos funcionales.

La incorporación de los grupos funcionales mediante la técnica del Grafting se llevó a cabo en una proporción 4 milimolar de cada uno de ellos. El procedimiento se describe a continuación (Figura 3.2): en un vaso de precipitados de 150 ml, se agregan 50 ml de agua desionizada (DI) y 500 mg de carbón DLC, se coloca 25 minutos en un baño de ultrasonido. Al terminar el tiempo de sonicación, el vaso se coloca en una parrilla magnética y una vez en agitación, se agregan 4 milimolar de 4- aminofenol (440.4 mg), 3 gotas de HCl y 50 ml adicionales de agua, se mantiene en agitación durante 1 hora. Una vez transcurrido el tiempo de agitación se coloca en flujo de nitrógeno para eliminar el oxígeno de la atmósfera del recipiente, al paso de 2 minutos se adiciona el nitrito de sodio (NaNO₂) (278.5 mg) y se mantiene en flujo de nitrógeno y en agitación magnética durante 16 hrs. Posteriormente se filtra al vacío con una membrana millipore de nylon de 0.45 µm de diámetro de poro, el carbón obtenido se lava con 200 ml de agua desionizada, 100 ml de acetonitrilo, 100 ml de dimetilformamida y 100 ml de metanol, finalmente se seca a 80°C durante 1 hora



500 mg de Carbon + 50 ml Agua DI



Se incorpora el precursor correspondiente, 3 gotas de HCl y 50 ml de agua DI.



Flujo de gas N_2 y $NaNO_2$



Se filtra a vacío con una membrana de nylon Millipore y se lava

Figura 3.2. Metodología del Grafting

3.3 Compósitos de WO_3

Los materiales compósitos se elaboraron incorporando de manera directa el porcentaje correspondiente de WO_3 (incluido en la proporción de material activo correspondiente al carbón DLC y al DLC-OH) a la mezcla para la elaboración del electrodo de trabajo. La elaboración de estos materiales compósitos se llevó a cabo con el carbón activado DLC en distintos porcentajes en peso (50%, 18%, 12%, 6%, 3%, 1.5%) con el óxido de tungsteno WO_3 -1000. Con el carbón DLC-OH solo se realizaron con las proporciones de 50%, 12%, 3%, 1.5% de WO_3 -1000. Una vez determinado el porcentaje óptimo de óxido de tungsteno, se elaboraron con esta proporción los compósitos con las muestras faltantes de WO_3 sintetizado con energía solar (WO_3 -1000-2, WO_3 -800, WO_3 -600)

3.4 Nanocompósitos WO_3 (DLC)

La incorporación del WO_3 en la matriz de carbón activado (DLC), se llevó a cabo mediante dos métodos: 1) Incorporación *ex-situ*, que consiste en fracturar previamente el WO_3 con un tratamiento de sonicación para posteriormente

adicionarlo a la matriz de carbón; 2) Incorporación *in-situ*, el WO_3 sin tratamiento previo se incorpora directamente a la matriz de carbón mediante un tratamiento de sonicación. El procedimiento de ambos métodos se explica a más detalle en la siguiente sección.

3.4.1 Incorporación ex situ de WO_3

En un vaso de precipitados de 50 ml se añaden 25 ml de alcohol isopropílico, se coloca el WO_3 correspondiente y se sónica en el sonotrodo durante 25 minutos, se filtra y se seca a 100°C durante 1 h. Posteriormente en un vaso de precipitados de 100 ml se añaden 50 ml de alcohol isopropílico, se agrega la matriz de carbón (DLC) y la proporción correspondiente de WO_3 1.5% o 3%) previamente fracturado, se sónica en el sonotrodo durante 25 minutos, se filtra y se seca durante 1 h a 100°C

3.4.2 Incorporación in situ de WO_3

En un vaso de precipitados de 100 ml se añaden 50 ml de alcohol isopropílico, se agrega la matriz de carbón (DLC) y la proporción correspondiente de WO_3 1.5% o 3%, se sónica en el sonotrodo durante 25 minutos, se filtra y se seca durante 1 h a 100°C

3.5 Técnicas de Caracterización Fisicoquímica de los Materiales

Los materiales obtenidos (carbón activado, DLC-OH, WO_3 , compósitos y nanocompósitos) se caracterizaron por diversas técnicas fisicoquímicas, entre ellas la difracción de rayos X (DRX), reflectancia total atenuada (ATR), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), Microscopía electrónica de barrido (MEB), fisisorción mediante la obtención de isothermas de adsorción de nitrógeno y CO_2 , análisis termogravimétrico (ATG). En la

siguiente sección se describe brevemente en qué consiste cada técnica, las condiciones de análisis y el equipo utilizado.

3.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido obtiene imágenes estructurales, se barre la superficie de la muestra repetidas veces con un haz de electrones muy estrecho, las variaciones en la topografía de la superficie producen grandes variaciones en la intensidad del haz de electrones secundarios (electrones expulsados de la superficie del material por la fuerza de colisión con los electrones primarios del haz de electrones). La señal del haz de electrones secundarios se observa en una pantalla, el tiempo de barrido está sincronizado con el haz de electrones que barre la superficie de la muestra, La amplificación que se puede obtener está limitada por el diámetro del haz de electrones. La imagen proporcionada por un microscopio electrónico de barrido parece una imagen tridimensional. La profundidad de campo del MEB permite observar superficies irregulares. Además de producir electrones secundarios, el haz de electrones incidente del microscopio electrónico de barrido genera rayos X de longitud de la onda característica que permiten identificar la composición elemental de la muestra en estudio, a esta técnica se le conoce como espectrometría de dispersión de rayos X (EDX/EDS) [J.F Shackelford 2005]. La caracterización morfológica de las muestras de WO_3 obtenidas del horno solar a distintas temperaturas y de las matrices de carbón se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido de alta resolución FE SEM Hitachi S-5500. Para llevar a cabo las mediciones, las muestras de carbón se dispersaron previamente en alcohol isopropílico y se colocaron sobre una lámina de aluminio de 0.5mm^2 hasta la evaporación del solvente y la formación de una película, las muestras de WO_3 (polvos) se dispersaron directamente sobre el pegamento conductor.

3.5.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X se puede utilizar para identificar la estructura cristalina de los materiales, puede emplearse para determinar la estructura de un nuevo material o utilizar los patrones de difracción de una base de datos como fuente de identificación. La difracción es el resultado de la dispersión de la radiación producida por una disposición regular de los centros de dispersión, cuyo espaciado es aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación. Los átomos y iones tienen un tamaño del orden de 0.1 nm, de manera que se puede pensar en las estructuras cristalinas como redes de difracción en una escala sub nanométrica. En la figura 3.3, se observa la zona del espectro electromagnético con una longitud de onda (0.1 nm), donde en ese intervalo es la radiación de rayos X, como consecuencia, esta radiación es capaz de caracterizar la estructura cristalina.

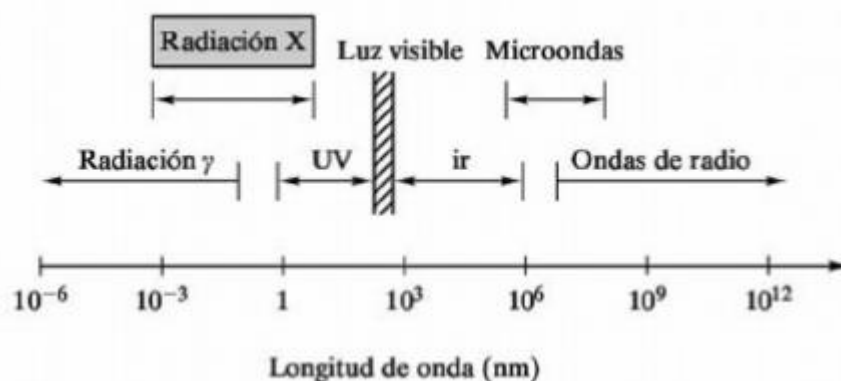


Figura 3.3 Espectro de la radiación electromagnética. La radiación X representa la zona con longitudes de onda en torno a 0.1 nm [J.F Shackelford, 2005 pág. 99]

La determinación de la estructura cristalina, el tamaño de cristal de las muestras en polvo se llevó a cabo en un equipo Rigaku, Modelo Ultima IV, ánodo de $\text{CuK}\alpha$ y monocromador de grafito en un intervalo 2θ de 5° - 80° a una velocidad de paso de $2^\circ/\text{minuto}$. Para determinar el tamaño de cristal se emplearon los picos correspondientes al plano (022) para ambas fases de WO_3 . Se utilizó la Ecuación de Scherrer y un estándar de Si (660b) como corrección instrumental

3.5.3 Fisisorción

La fisisorción es una técnica de caracterización que consta básicamente en la adsorción de gases y es una herramienta muy útil en la caracterización de sólidos porosos y polvos finos, para obtener el área superficial y la propiedad de porosidad. La adsorción se define como el enriquecimiento de las moléculas, átomos o iones en las proximidades de la interfaz; el material en el estado adsorbido se conoce como el adsorbato, y el adsorbente es el componente en la fase fluida. La adsorción puede ser física (fisisorción) o

química (quimisorción). En la fisisorción se involucran fuerzas intermoleculares responsables de la pérdida de linealidad en los gases reales y la condensación de vapor; en la quimisorción existe la formación de enlaces químicos entre las especies adsorbidas y los átomos (o iones) superficiales del sólido [M. Thommes et al IUPAC 2015]. Las isothermas de fisisorción se clasifican en distintos tipos considerando lo más posible sus estructuras porosas y sus histéresis (figura 3.4)

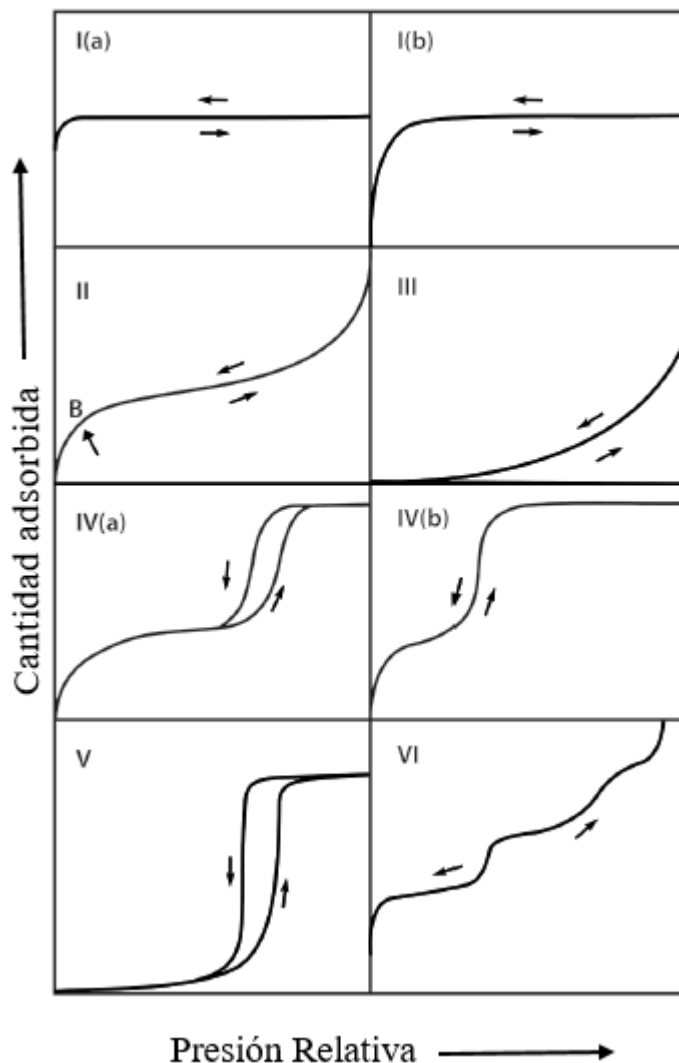


Figura 3.4 Clasificación de las isothermas de fisisorción

Las isothermas reversibles tipo I están dadas por sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas (por ejemplo, algunos carbones activados, zeolitas de tamiz molecular y ciertos óxidos porosos). Una isoterma tipo I es cóncavo al eje p / p_0 y la cantidad adsorbida se acerca a un valor límite. Para la adsorción de nitrógeno y argón a 77°K y 87°K la isothermas tipo I (a) están dadas por materiales microporosos que tienen principalmente microporos estrechos (de ancho $< \sim 1 \text{ nm}$); las isothermas de tipo I (b) se encuentran con materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio incluyendo microporos más anchos y posiblemente mesoporos estrechos ($< \sim 2.5 \text{ nm}$).

Las isothermas reversibles de Tipo II vienen dadas por la fisisorción de la mayoría de los gases en adsorbentes no porosos o macroporosos. La forma es el resultado de la adsorción multicapa-monocapa ilimitada hasta un alto valor de p / p_0 . Si el punto B (inicio de la sección media, casi lineal) presenta una curvatura aguda, corresponde al término de cobertura de monocapa; si la curvatura es más gradual (es decir, un punto B menos distintivo) corresponde a la superposición del final de la monocapa con el inicio de la adsorción de la multi capa.

En el caso de una isoterma de tipo III, no hay punto B y por lo tanto, no hay formación de monocapa identificable; las interacciones adsorbente-adsorbato son ahora relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso. A diferencia de una isoterma tipo II, la cantidad adsorbida permanece finita a la presión de saturación (es decir, en $p / p_0 = 1$).

Las isothermas de tipo IV son dadas por adsorbentes mesoporosos. El comportamiento de adsorción en mesoporos está determinado por las interacciones entre el adsorbente-adsorbato y las que ocurren entre las moléculas en el estado condensado. En este caso, la adsorción inicial de la monocapa-multicapa en las paredes del mesoporo (similar a la isoterma tipo II), va seguida de la condensación de poros (la condensación de poro es el

fenómeno por el cual un gas se condensa a una fase similar a un líquido en un poro a una presión p menor que la presión de saturación p_0 del líquido). Una característica típica de las isothermas tipo IV es una meseta de saturación final, de longitud variable.

En una isoterma tipo IV a, la condensación capilar va acompañada de histéresis. Esto ocurre cuando el ancho del poro excede un cierto ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura. Con adsorbentes que tienen mesoporos de menor diámetro, se observan isothermas del tipo IV b completamente reversibles. En principio, las isothermas tipo IV b también son dadas por mesoporos cónicos y cilíndricos que se cierran en el extremo cónico. En el rango bajo de p / p_0 , la forma de isoterma tipo V es muy similar a la del tipo III y esto puede atribuirse a interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles. A mayor p / p_0 , la agrupación molecular es seguida por relleno de poros.

La isoterma tipo VI reversible paso a paso es representativa de la adsorción capa por capa en una alta superficie no porosa uniforme. La altura de paso ahora representa la capacidad de cada capa adsorbida, mientras que la nitidez del paso depende del sistema y la temperatura.

En este trabajo se realizaron estudios de adsorción física o fisisorción, para lo cual se utilizó un equipo Nova 2200e Quantachrome, para realizar las mediciones las muestras carbón. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 120°C durante 16 horas con la finalidad de eliminar impurezas y cualquier traza de humedad presente en la muestra. El proceso de adsorción/desorción se llevó a cabo en un baño de N₂ líquido, para el cálculo del área superficial se empleó el modelo BET (Brunauer–Emmett–Teller) (en el intervalo de P/P_0 0.05 a 0.3) y para el área de microporo el modelo DR(en el intervalo de presión relativa P/P_0 0.01 a 0.05) estos análisis se llevaron a cabo con gas CO₂ como adsorbato a una temperatura de 25 °C

3.5.4 Análisis Termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico (ATG) es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material, su fracción de componentes volátiles, el comportamiento de la desorción de moléculas líquidas o gaseosas en un material sólido, para estimar la energía de activación de la descomposición vía reacciones químicas, durante el proceso de calentamiento en una atmósfera controlada hasta altas temperaturas (típicamente hasta 1000 °C).

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un equipo microprocesador-controlador de termogravimetría TG/DTG Modelo TA Q500 de Perkin Elmer, utilizando un flujo de nitrógeno como generador de atmosfera inerte y gas acarreador. Este análisis se llevó a cabo en las muestras de carbón activado DLC y el carbón modificado DLC-OH para determinar su estabilidad térmica; con una rampa de calentamiento de 15 °C/minuto hasta llegar a una temperatura de 900°C .

3.6 Caracterización Electroquímica

El procedimiento de la elaboración de los electrodos de trabajo, el ensamble de las celdas de 2 electrodos o celdas supercapacitivas y las técnicas electroquímicas empleadas para su caracterización se explican con más detenimiento a continuación.

3.6.1 Elaboración de electrodos de trabajo

La elaboración de los electrodos de trabajo involucra diversos componentes como son: colectores de corriente, aglutinantes, material activo y un aditivo conductor. En esta sección explicaremos los métodos de elaboración estudiados en este trabajo y las diferentes técnicas empleadas para su caracterización

3.6.1.1 Electrodo gruesos - Coll rolled

Los electrodos de trabajo se elaboran con la siguiente composición: 60% del material activo, 30% Carbón Conductor y 10% Teflón líquido (solución al 60%) como aglutinante, se adiciona etanol y con ayuda de agitación magnética a 50°C se forma una suspensión homogénea, una vez evaporado el solvente se obtiene una pasta maleable la cual es extendida para formar una película, se deja secar a temperatura ambiente y se cortan los electrodos con un área de 1 cm², estos electrodos son colocados en una malla de acero inoxidable (Aisi 316 L 250 alambre 160 μ), y prensados a 7 toneladas durante 2 minutos. En la figura 3.4 se ilustra de forma más detallada el procedimiento de elaboración de los electrodos de trabajo. El peso de los electrodos de trabajo obtenidos fue aproximadamente de 10 mg.

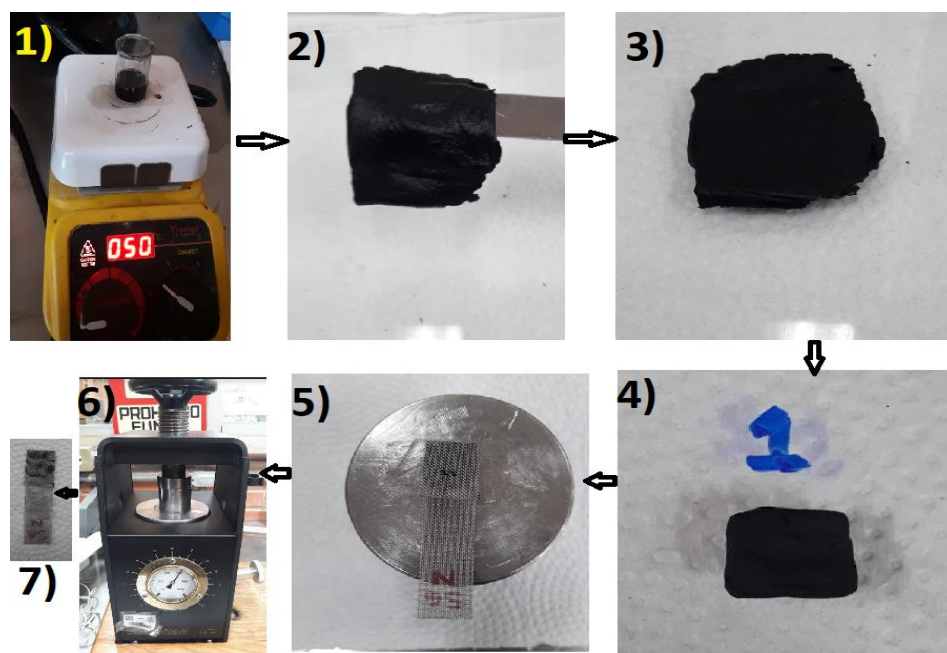


Figura 3.4. Procedimiento de elaboración de electrodos gruesos.1.-Mezcla de los componentes del electrodo, 2.- pasta maleable obtenida al evaporar totalmente el solvente, 3.- formación de la película plana, 4.- electrodo 1 cm², 5 y 6.- electrodo en la malla de acero y prensado del electrodo, 7.- Electrodo terminado.

3.6.1.2 Electrodo delgados por Aerografía (Alternativa amigable con el ambiente)

Con la finalidad de obtener electrodos delgados con un espesor más homogéneo se empleó la técnica de aerografía, utilizando tela de carbón como colector de corriente y polivinil alcohol (PVA) como aglutinante, el cual se eligió por ser un material; hidrofílico y soluble en agua, no tóxico, biodegradable, además de sus propiedades mecánicas y buena estabilidad térmica y química [M. Mohammad Ali Zadeh et al.2014]. Para elaborar estos electrodos se utiliza una solución acuosa al 1% en peso de PVA en la cual se adiciona 99% de material activo (DLC,DLC-OH, nanocompósitos de WO_3). Se coloca en agitación magnética para una mejor dispersión del carbón. Esta solución se distribuye sobre el colector de corriente (tela de carbón) mediante el aerógrafo, se deja secar a temperatura ambiente. Posteriormente, el electrodo se sumerge en Metanol durante 24 hrs, con la finalidad de entrecruzar el PVA [Rose Ann Franco et al 2012] y así evitar la disolución del electrodo al entrar en contacto con el electrolito. Transcurrido el tiempo de inmersión, el electrodo se seca a 80°C durante 1 hora para evaporar totalmente cualquier resto del solvente.



Figura 3.5. Procedimiento de elaboración de electrodos delgados.1.-Solución de PVA al 1%, 2.- dispersión del material activo en la solución 3.- aerógrafo, 4.- depósito en la tela de carbón 1 cm^2 , 5.- Electrodo terminado.

3.6.2 Ensamble de celdas de dos electrodos

Ensamble Convencional y Alternativa amigable con el ambiente

Una vez caracterizados todos los materiales que se elaboraron durante el desarrollo de este trabajo, se determinaron los mejores materiales para el ensamble de celdas supercapacitivas; las cuales se realizaron empleando dos metodologías: 1) Ensamble convencional, utilizando malla de acero como colector de corriente y teflón como aglutinante; y 2) una Alternativa más amigable con el ambiente, utilizando PVA como aglutinante y tela de carbón como colector de corriente

3.6.2.1 Ensamble Simétrico

Para el ensamble de las celdas supercapacitivas simétricas, los electrodos negativo y positivo se elaboraron considerando una *relación simétrica* entre ellos. Es decir, que ambos electrodos son elaborados del mismo material activo y con el mismo peso, aproximadamente de 10 mg/cm².

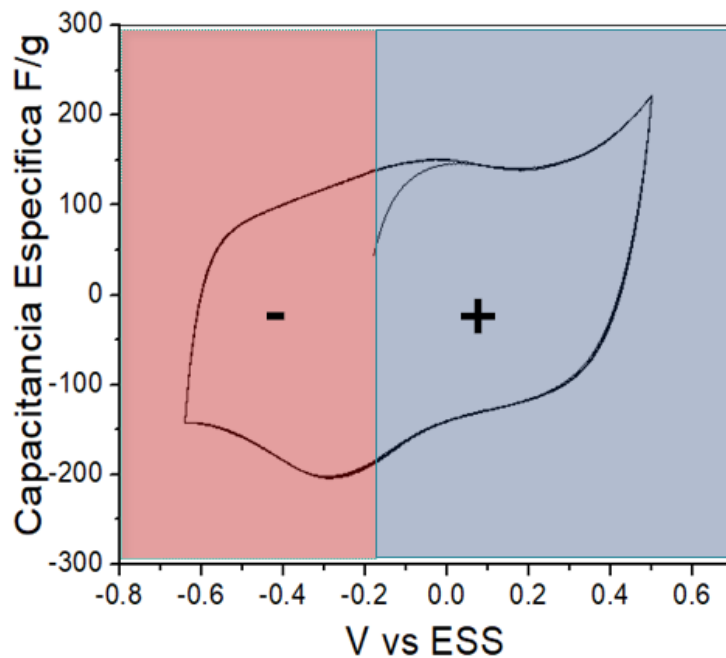
3.6.2.2 Ensamble Asimétrico

Los electrodos se elaboraron considerando una *relación asimétrica* entre ellos, que consiste en ajustar la relación de las masas de ambos electrodos con la finalidad de igualar la contribución de la carga y mejorar de esa manera la estabilidad de la celda. Para calcular la relación de la masa de los electrodos se utilizó la siguiente ecuación [V. Khomenko et al 2006]

$$\frac{m^+}{m^-} = \frac{C^- \Delta E^-}{C^+ \Delta E^+}$$

Donde m⁺ y m⁻ son la masa activa, C⁺ y C⁻ la capacitancia específica de ambos electrodos, positivo y negativo; los valores de ΔE⁻ y ΔE⁺ son la

diferencia de potencial que existe entre el voltaje de circuito abierto (OCV por sus siglas en inglés) y el límite negativo y positivo de su ventana de potencial figura 3.6. En un voltamperograma cíclico, considerando que la respuesta obtenida de las corrientes positiva y negativa sean comparables en toda la ventana de voltaje, se puede asumir que la capacitancia específica es similar para ambos electrodos positivo y negativo; por lo que la ecuación (1) se



simplifica a $m + / m - = \Delta E - / \Delta E +$ [S. Vaquero et al 2013].

Figura 3.6. Respuesta electroquímica del DLC obtenida mediante voltametría cíclica con una ventana de potencial de -0.64 V a 0.5 V, indicando los límites positivo y negativo

Para el ensamble del dispositivo se utilizan dos placas de acrílico y 4 tornillos 3/16 de teflón. En el ensamble convencional se requieren dos mallas de acero de 1 cm x 7 cm, como material dieléctrico o separador se utiliza un filtro de celulosa de 125 mm de 1.5 cm², el área del electrodo es de 1 cm², el procedimiento para el ensamble de la celda se ilustra en la figura 3.7. En el caso de la alternativa amigable con el ambiente, los electrodos elaborados tienen un área de 2 cm², como se ilustra en la figura 3.8

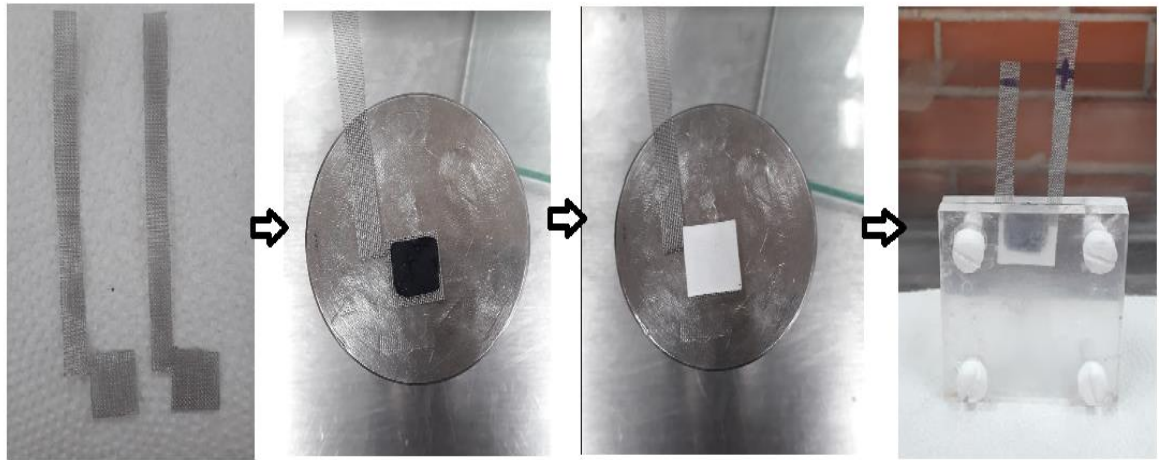


Figura 3.7. Procedimiento para el ensamble de una celda convencional de dos electrodos

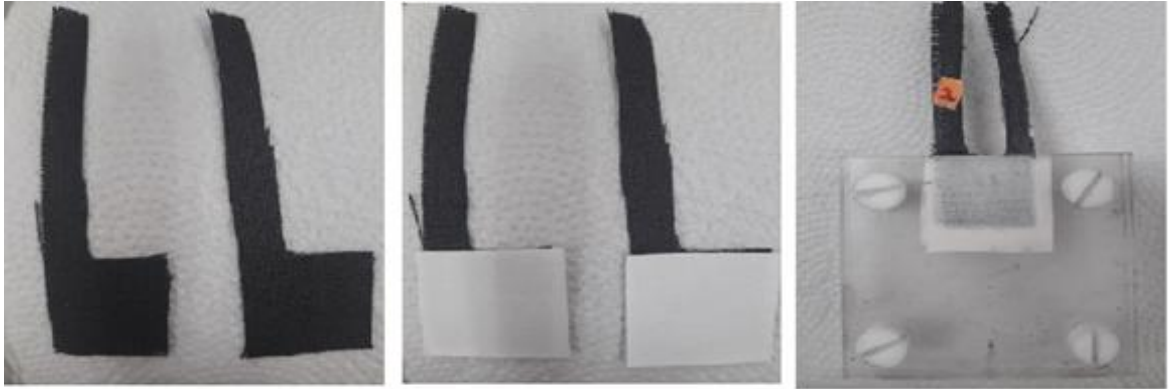


Figura 3.8. Procedimiento para el ensamble de una celda amigable con el ambiente de dos electrodos

3.6.3 Técnicas de Caracterización electroquímica

3.6.3.1 Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica es una técnica que ha sido muy popular en los últimos años dentro del campo de la electroquímica. Principalmente, es útil para determinar procesos redox, mecanismos de reacción y propiedades electrocatalíticas. La técnica consiste en aplicar una perturbación electroquímica (barrido de potencial) al electrodo de trabajo, generalmente inicia a partir del Potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) y puede hacerse en cualquier sentido, ya sea anódico o catódico. En esta técnica es posible repetir el ciclo las veces que se requiera[Gary A. Mabbail 1983]. La capacitancia total intrínseca se calculó de la carga total voltamperométrica (Q) obtenida de integrar la corriente respecto a el tiempo de acuerdo a la siguiente ecuación[T. Brousse *et al* 2007]:

$$C = Q/\Delta Em$$

Donde Q es la carga voltamperométrica, ΔE es la ventana de potencial y m es la masa del material activo.

Para llevar a cabo esta técnica utilizamos un potenciostato Bio-logic VMP 300 controlado por el software EC-Lab versión 11.2. (Figura 3.9a), y una celda de tres electrodos constituida por un electrodo de trabajo, electrodo de referencia de sulfatos saturado y una malla de platino como contraelectrodo (figura 3.9b). Se utilizó una solución 0.5M de H_2SO_4 como electrolito, burbujeado previamente con nitrógeno para eliminar el oxígeno que pudiera estar disuelto en la solución. La caracterización por voltamperometría cíclica de los materiales de electrodo se llevó a cabo a temperatura ambiente. Como primer paso se determina la ventana de potencial donde el material presenta un mejor comportamiento capacitivo y/o donde se manifiestan los procesos redox correspondientes. Una vez determinado el intervalo de potencial, se varía la

velocidad de barrido 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, con la finalidad de observar la dependencia del comportamiento electroquímico de los materiales de electrodo con respecto a la velocidad. Finalmente, se llevaron a cabo estudios para la estabilidad electroquímica a 20 mV/s durante 1000 ciclos voltamperométricos.

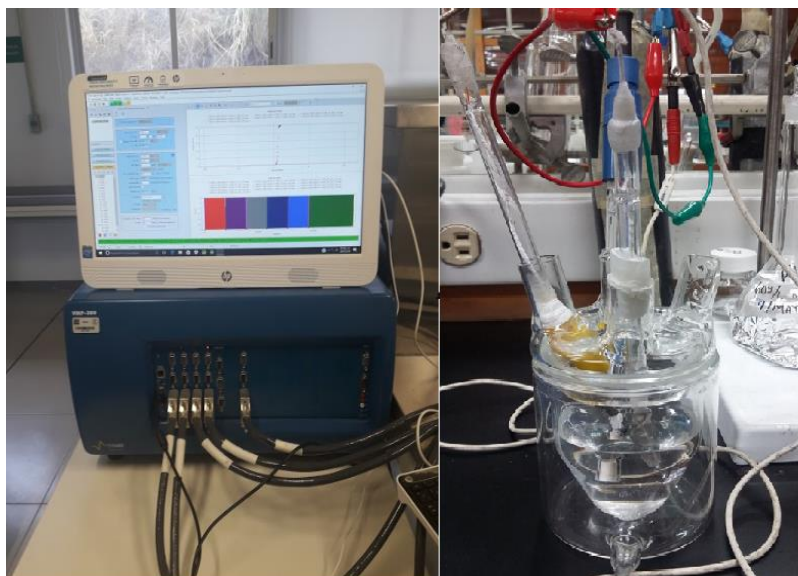


Figura 3.9 a) Potenciostato Bio-Logic VMP300, b) celda de tres electrodos

3.6.3.2 Ciclado Galvanostático

Es la técnica más usada en el campo de los dispositivos de almacenamiento de energía. Consiste en aplicar una corriente constante para cargar una celda de 2-electrodos al voltaje máximo e invertir el signo de la corriente para descargar, y así poder monitorear ciclos sucesivos de carga-descarga. Los resultados de esta técnica nos permiten calcular distintos parámetros, tales como: capacitancia, resistencia, energía específica, potencia específica y ciclabilidad [Pierre-Louis Taberna y Patrice Simón 2013]. Tanto la energía específica como la potencia específica se calcula a partir de los ciclos de carga-descarga galvanostáticos, que al utilizar varios valores de la corriente nos permite elaborar el gráfico Ragone.

La resistencia en serie equivalente (RSE), representa la resistencia óhmica del Supercapacitor, la resistencia a la transferencia de masa de los iones del electrolito, y la resistencia de contacto entre el colector de corriente y el material. Para las mediciones de RSE se utiliza la técnica de corriente interrumpida. La celda se carga completamente hasta el voltaje máximo de celda (V_{cell}) [A.K. Cuentas-Gallegos et al 2015], se mantiene en ese estado durante 60 segundos y se descarga. Al descargar se observa una caída de voltaje que se relaciona con la RSE (Figura 3.10) y se calcula con la siguiente ecuación:

$$RSE = (V_{cell} - V'_{cell}) / I$$

La Capacitancia Específica de la celda de 2-electrodos se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$C = It / V_{cell}$$

Donde I es la corriente aplicada(A/g), t es el intervalo de tiempo medido desde el tiempo inicial de la descarga después de la caída de voltaje de la RSE, hasta el estado total de descarga(figura 3.10 y V es la ventana de voltaje de operación del dispositivo [A.K. Cuentas-Gallegos et al 2015].

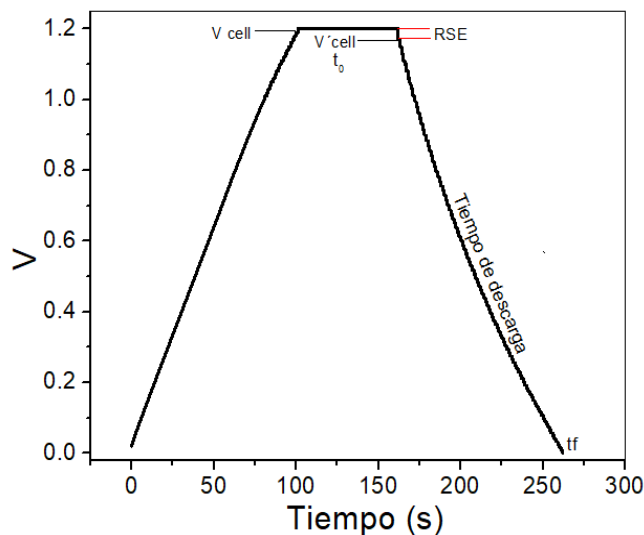


Figura 3.10 Técnica de corriente interrumpida, aplicando una corriente de 0.5 A/g, indicando el voltaje de celda (V_{cell}), la RSE, la caída de voltaje (V'_{cell}) en la descarga.

La ciclabilidad o la estabilidad de los ciclos sucesivos de carga-descarga se monitorea mediante el cálculo de la capacitancia específica o la RSE de los ciclos.

El gráfico Ragone se obtiene de los valores de potencia específica y energía específica obtenidos de cada valor de corriente aplicado en la caracterización por la técnica de ciclado galvanostático. Por lo tanto, se utilizan diversos valores de corriente para realizar 10 ciclos sucesivos de carga-descarga y calcular dichos valores. La potencia específica (máxima) para cada corriente aplicada se calcula con la siguiente ecuación:

$$P = \frac{V^2}{4(ESR)m} \quad (W/kg)$$

Donde el V es el voltaje de operación de la celda, ESR es la resistencia en serie equivalente (RSE) y m es la masa electroactiva utilizada en ambos electrodos. En el caso de la energía específica se calcula con la siguiente ecuación:

$$E = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)CV^2}{3600} \quad \left(\frac{Wh}{kg}\right)$$

Donde C es la capacitancia obtenida (F/g) y V es el voltaje de operación de la celda [A.K. Cuentas-Gallegos et al 2015].

Capítulo 4

Análisis de Resultados

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de las diversas técnicas de caracterización sobre los materiales estudiados (WO_3 , carbón activado DLC, carbón activado con grupos oxigenados DLC-OH, y sus materiales compuestos y nanocompuestos. Además, se discutirá cómo las propiedades fisicoquímicas se relacionan con las propiedades electroquímicas y su utilización en celdas supercapacitivas.

4.1 Síntesis solar de WO_3

4.1.1 Caracterización Fisicoquímica

La figura 4.1 presenta las imágenes de HR-MEB correspondiente a todas las muestras de WO_3 sintetizadas con energía solar. En todas las muestras es posible observar que las condiciones de síntesis como son la temperatura y el contenido de oxígeno no presentan un efecto en la morfología obtenida para cada una de ellas. En todos los casos se puede ver una morfología indefinida con una distribución heterogénea de tamaño de partícula, a diferencia de las obtenidas con los métodos de síntesis convencionales, donde es posible obtener morfologías específicas, de acuerdo a las condiciones establecidas de síntesis.

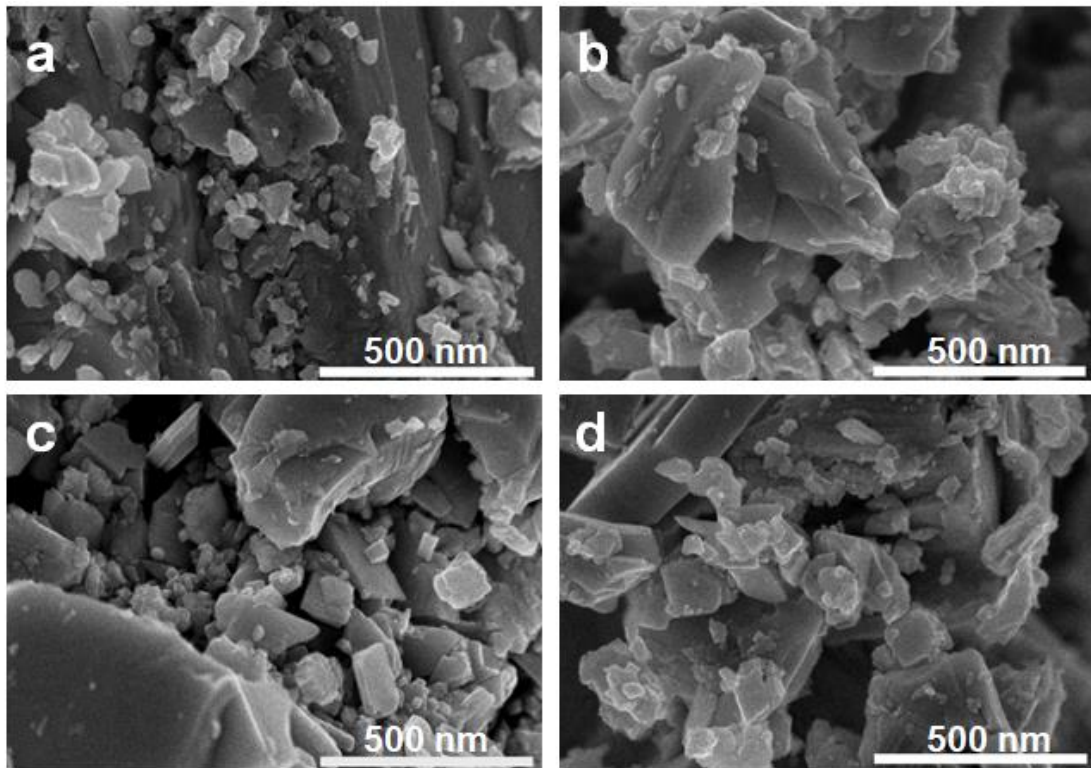


Figura 4.1 Imágenes de HR-MEB a) WO_3 600°C, b) WO_3 800°C, c) WO_3 1000°C, WO_3 1000-2.

En la figura 4.2 se presentan los patrones de difracción de rayos X para todas las muestras de WO_3 . En todos los casos se presentan dos fases cristalinas, monoclinica (01-083-0947) y triclinica (01-083-0950), indicando que las condiciones de síntesis (temperatura y el contenido de oxígeno) no afectan la formación de las fases cristalinas. Sin embargo, es posible observar que la intensidad de los picos de difracción incrementa en función de la temperatura de síntesis del WO_3 . A bajas temperaturas (600 °C y 800 °C) se observa una menor intensidad con respecto a las muestras sintetizadas 1000° C. A esta temperatura alta es posible ver el efecto del contenido de oxígeno presente durante la síntesis del WO_3 . Al disminuir la fracción molar de oxígeno de 1 (WO_3 -1000) a 0.33(WO_3 -1000-2), se incrementa la intensidad de los picos de difracción, lo que indica una mejora en el ordenamiento y la cristalinidad de esta muestra.

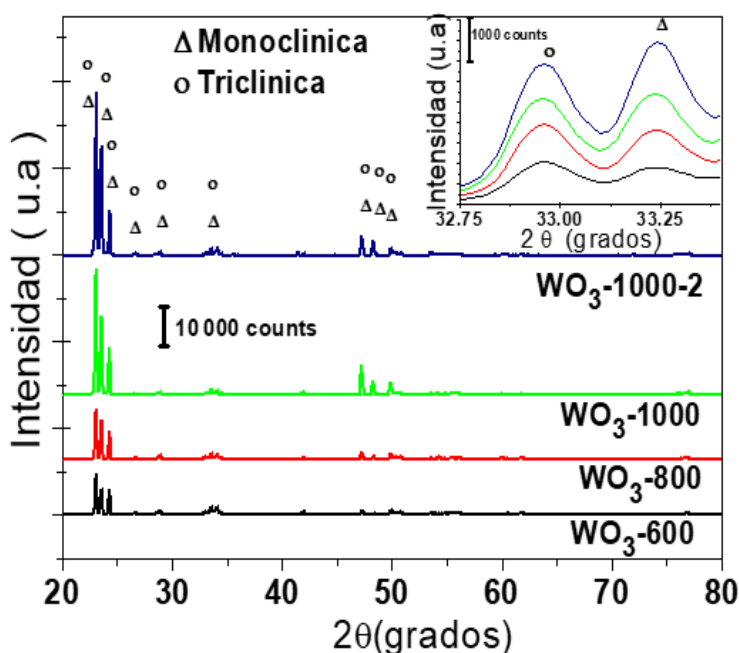


Figura 4.2 Patrones de difracción de rayos X para las diferentes muestras de WO_3 , indicando las fases cristalinas

Por medio de la fórmula de Scherrer y un estándar de silicio (660b) como corrección instrumental, se calculó el tamaño de cristal basado en el pico de difracción [022] para ambas fases presentes en el WO_3 , localizados en $2\theta = 32.96$ correspondiente a la fase triclinica y $2\theta = 33.26$ para la monoclinica (ver inserto de la figura 4.2). El promedio del tamaño de cristal y el porcentaje de fases cristalinas se presenta en la tabla 3 donde es posible observar que a bajas temperaturas de síntesis (600°C y 800°C) predomina la fase triclinica y el tamaño de cristal aumenta al incrementar la temperatura de 600°C a 800°C y a temperaturas más altas (1000°C) predomina la fase monoclinica. En esta temperatura alta, se observó que al disminuir la cantidad de oxígeno de 100% a 33%, se incrementa el tamaño de cristal y el porcentaje de la fase monoclinica aumenta de 56% a 64%.

Muestra	Índices de Miller (hkl)	Ángulo (2 θ)	Tamaño de Cristal(nm)	Fase	Fase Cristalina	Porcentaje de Fase %
WO₃-600	022	32.96	138	WO ₃	Triclínica	58
		33.26	103		Monoclínica	42
WO₃-800	022	32.96	173	WO ₃	Triclínica	59
		33.26	158		Monoclínica	41
WO₃-1000	022	32.96	105	WO ₃	Triclínica	44
		33.26	164		Monoclínica	56
WO₃-1000-2	022	32.96	110	WO ₃	Triclínica	36
		33.26	175		Monoclínica	64

Tabla 3. Tamaño de cristal y porcentaje de fases cristalinas de WO₃, calculado con la Ecuación de Scherrer, error 10% y un estándar de Si (660b) como corrección instrumental.

Las muestras de WO₃ sintetizadas a diferentes temperaturas presentan distintas coloraciones, independiente de la fracción molar de oxígeno presente. Se observó una tonalidad amarilla en el WO₃ obtenido a 600°C y 800°C, y ligeramente verde para los obtenidos a 1000°C tal como se menciona en la tabla 2. La diferencia de coloración pudiera estar relacionada con el estado de oxidación del tungsteno. Se sabe que el W(⁶⁺) presenta un color amarillo y el W(⁵⁺) un color azul. Estos números de oxidación o valencias del tungsteno pueden confirmarse mediante la técnica de caracterización por XPS. En la figura 4.3 se presentan los espectros generales de XPS, donde es posible observar que el tungsteno (W) y el oxígeno (O) son los constituyentes principales de las muestras, la pequeña cantidad de carbón detectada es considerada una contaminación adventicia.

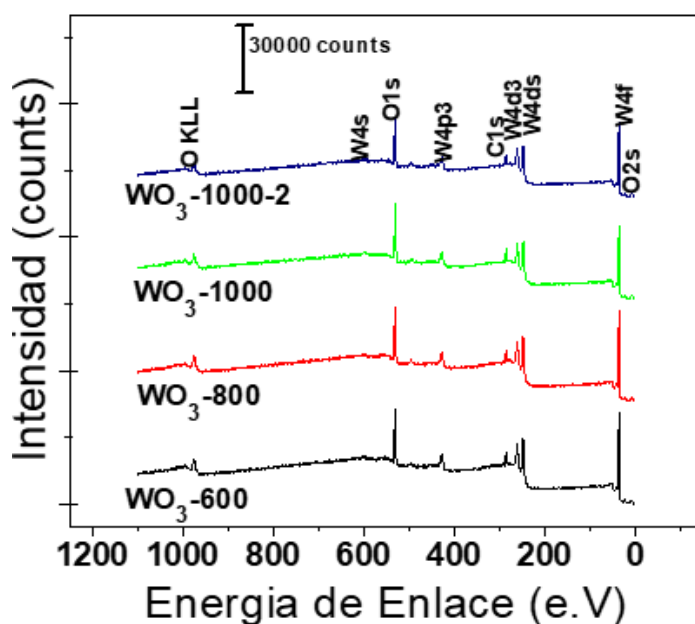


Figura 4.3. Espectros generales de XPS de las muestras WO_3

El porcentaje en peso de cada elemento presente en la muestra se presenta en la tabla 4, es posible observar que el contenido de oxígeno está en función de la fracción molar presente durante la síntesis; la muestra WO_3 -

1000-2 (sintetizada con el 0.33 M de O_2) posee la menor cantidad de oxígeno.

Peso %			
Muestra	O1s	C1s	W4f
WO3-600	18.90	6.13	74.97
WO3-800	19.19	8.73	72.07
WO3-1000-2	16.88	7.47	75.65
WO3-1000	18.05	8.70	73.26

Tabla 4. Porcentaje en peso de los constituyentes principales de las muestras de WO_3

En la figura 4.5 se muestran los espectros W4f de XPS para cada una de las muestras obtenidas de WO_3 , es posible observar que todos los espectros muestran tres series de dobletes que pertenecen a los diferentes óxidos de tungsteno, el primer doblete en W4f 7/2 a 34,6 eV se relaciona con W^{5+} , el segundo y doblete principal a 35,6 eV corresponde a W^{6+} [Zhenjun Li et al

2011] [Alexander Mozalev et al 2008] [Laura Calvillo et al 2016] [AF Xie et al 2012]. El tercer doblete a 36,2 eV se relaciona con la presencia de vacantes en la superficie de WO_3 , que puede ser debido al enriquecimiento de oxígeno y/o agua quimisorbida en las muestras [Alexander Mozalev et al 2008], las diferencias principales se observan en los dobletes 34.6 eV (azul) y 36.218 eV (rosa). Para el caso del doblete a 34,6 eV, es posible observar un incremento en todas las muestras de acuerdo a la temperatura de síntesis $\text{WO}_3\text{-600} < \text{WO}_3\text{-800} < \text{WO}_3\text{-1000} \approx \text{WO}_3\text{-1000-2}$, lo que indica un mayor contenido de W_2O_5 (W^{5+}) confirmando mayor presencia en los óxidos sintetizados a 1000 °C. Esto significa que en estos óxidos existe la presencia de una mezcla de valencias en el óxido de tungsteno $\text{W}^{(5+/6+)}$, confirmando la coloración verde obtenida en ambas muestras ($\text{WO}_3\text{-1000}$ y $\text{WO}_3\text{-1000-2}$). Otra característica importante observada en el espectro de XPS es el doblete a 36.18 eV, que se relaciona con las vacantes catiónicas en la red de WO_3 . Estas vacantes fueron menores para las muestras sintetizadas con mayor concentración de oxígeno, en comparación con la muestra $\text{WO}_3\text{-1000-2}$ preparada con una menor concentración de oxígeno.

Se ha reportado previamente por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) que cuando se tiene WO_3 parcialmente reducido y se usa como material para electrodo en una solución ácida como electrolito, la presencia de $\text{W}^{(5+)}$ en la superficie del electrodo disminuye la resistencia de transferencia de carga entre el electrodo y los protones del electrolito, mejorando la contribución de capacitancia de doble capa [C.-C Huang et al. 2009]. Por lo tanto, podemos esperar un mejor comportamiento capacitivo para muestras preparadas a temperaturas más altas ($\text{WO}_3\text{-1000}$ y $\text{WO}_3\text{-1000-2}$).

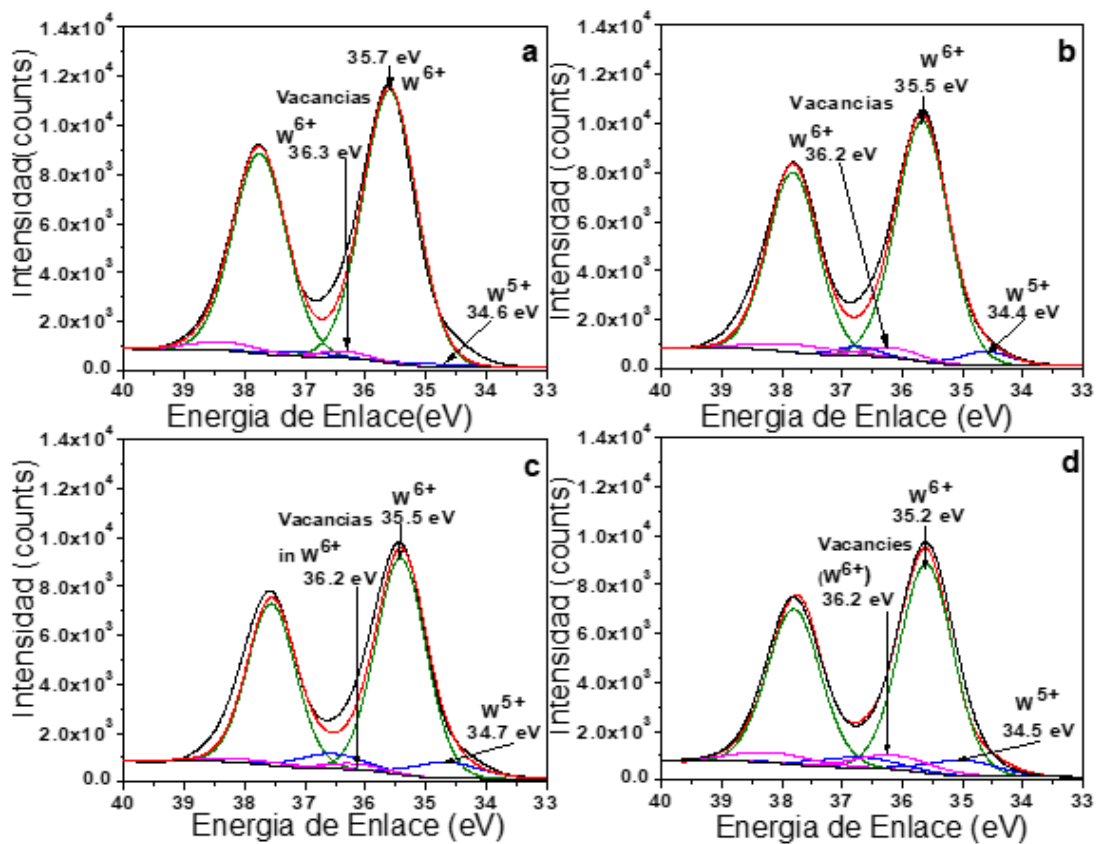


Figura 4.4 Espectros W4f de XPS de las distintas muestras de WO_3 sintetizado con energía solar a diferentes temperaturas y contenidos de O_2 a) WO_3 600°C, b) WO_3 800°C, c) WO_3 1000°C, WO_3 1000-2°C

Los espectros de O1s para el WO_3 (figura 4.5) muestran tres picos alrededor de 530 eV los cuales pueden estar relacionados a los tres estados del enlace W-O. El pico alrededor de 530.3 eV está relacionado al WO_3 con W (VI) [M. Vasilopoulou et al 2014][Fenglin Liu et al 2015][Sara Rahimnejad et al 2014]. El pico a 531.3 eV está relacionado al enlace W-O con vacancias de oxígeno o al enlace W-OH y pudiera estar relacionado a la fase W_2O_5 (W^{5+}) presente en la muestra. Sin embargo otros autores [Zhenjun Li et al 2011] relacionan este pico a 530 eV para ambos estados de oxidación, así que este pico puede originarse debido a la hidroxilación. El pequeño pico alrededor de 528.8 eV está relacionado con el enlace W-O-X, donde X generalmente es un no metal

[Fenglin Liu et al 2015]. Sin embargo debido a la falta de otros elementos en la muestra, este pico pudiera estar relacionado a la presencia de óxidos de tungsteno no estequiométricos (W_xO_y , con una mezcla de estados de oxidación W^{5+} y W^{6+}). Las principales diferencias en nuestros materiales se observaron en el pico del oxígeno en 530.2 eV y en el pico correspondiente al hidroxilo en 531.3. Para ambos casos, se observó una disminución en la intensidad de estos picos al incrementar la temperatura de síntesis ($WO_3-600 \approx WO_3-800 > WO_3-1000 > WO_3-1000-2$). Lo cual pudiera relacionarse con la formación de vacancias de oxígeno [Y. Li et al 2017]. Las altas temperaturas ($1000^\circ C$) y la baja concentración de oxígeno durante la síntesis favorecen la formación de vacancias de oxígeno las cuales pueden estar relacionadas con la fase W_2O_5 (W^{5+}) presente en la muestra [M. Vasilopoulou et al 2014][F.liu et al 2015][S. Rahimnejad et al 2014]. Por lo tanto la muestra $WO_3-1000-2$ con la menor intensidad contiene el mayor número de vacancias de oxígeno. Sin embargo, las muestras sintetizadas a $600^\circ C$ y $800^\circ C$ presentan picos de intensidad similar, indicando que estos óxidos tienen un contenido similar de WO_3 .

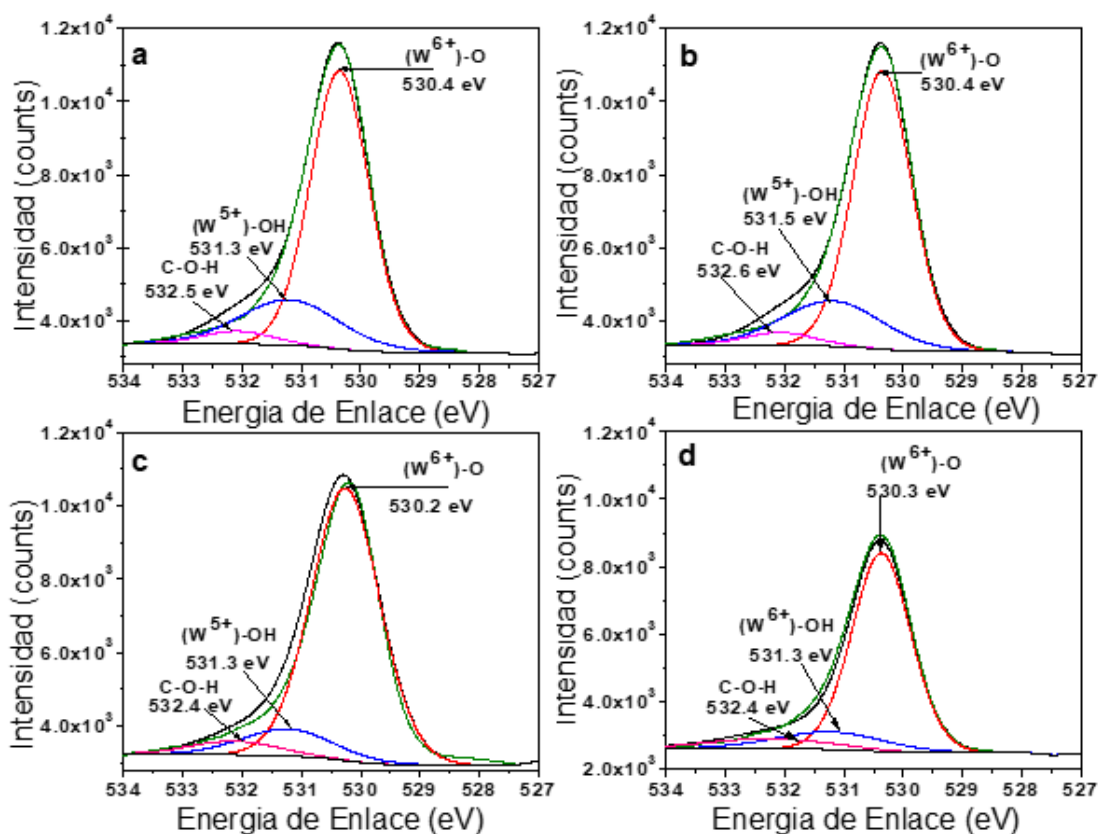


Figura 4.5 Espectros O1s de XPS de las distintas muestras de WO₃ sintetizado con energía solar a diferentes temperaturas y contenidos de O₂ a) WO₃ 600°C, b) WO₃ 800°C, c) WO₃ 1000°C, d) WO₃ 1000-2°C

4.1.2 Caracterización Electroquímica

Se llevó a cabo una caracterización electroquímica de todos los óxidos sintetizados con energía solar, con el fin de correlacionar con las caracterizaciones electroquímicas y tener un mejor entendimiento de la naturaleza de dichos WO₃. La caracterización electroquímica se llevó a cabo en diferentes electrolitos acuosos: ácido (0.5 M de H₂SO₄), alcalino (1M KOH) y neutro (0.5M Na₂SO₄), utilizando la técnica de voltametría cíclica (VC) en una celda de tres electrodos, tal como se indica en el capítulo 3. En todos los casos el barrido de potencial se inició en dirección positiva al potencial de

circuito abierto (OCP). Los valores de potencial reportados se midieron respecto a un electrodo de referencia de sulfato saturado (V vs ESS).

En la figura 4.6 se presenta la respuesta electroquímica obtenida en 0.5 M de H_2SO_4 por VC de todas las muestras de WO_3 a distintas velocidades de barrido, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s (con la finalidad de visualizar si hay un cambio en el comportamiento electroquímico al variar la velocidad de barrido) en un intervalo de potencial de -0.4 a 0.5 V vs (ESS).

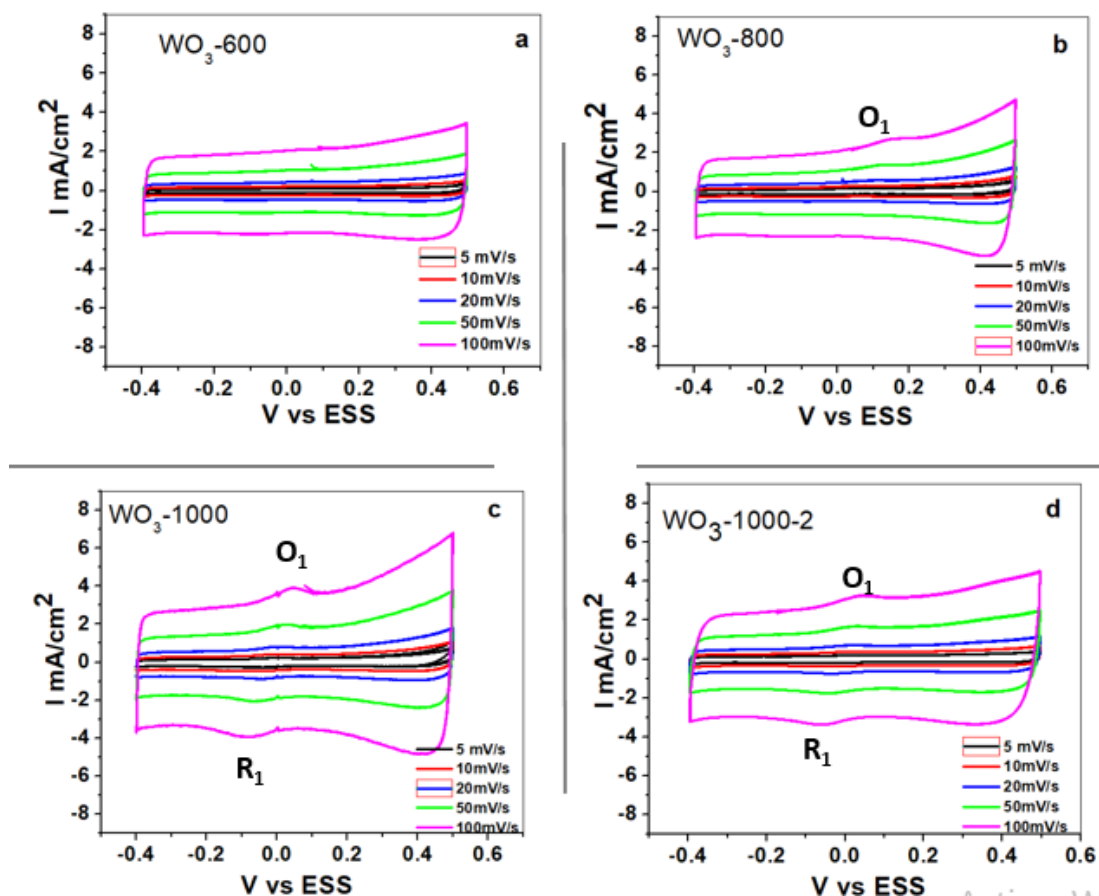


Figura 4.6 Voltamperogramas cíclicos correspondientes a todas las muestras de WO_3 obtenidas a diferentes velocidades de barrido, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s en un electrolito 0.5M de H_2SO_4 en un intervalo de potencial de -0.4 a 0.5 V vs ESS

Es posible observar que la respuesta electroquímica del WO_3 en este medio, depende de las condiciones de síntesis, las muestras obtenidas a 1000°C presentan un comportamiento capacitivo, con un incremento en la densidad

de corriente con la presencia de dos procesos redox O_1 y R_1 . El WO_3 obtenido a 800 °C solo presenta un proceso de oxidación (O_1) manteniendo el comportamiento capacitivo. El WO_3 obtenido a 600 °C presenta exclusivamente un comportamiento capacitivo sin la presencia de procesos redox. Con el objetivo de determinar el origen de los procesos redox presentes en algunas muestras del óxido de tungsteno, se presenta un comparativo de las distintas muestras de WO_3 a una velocidad de 100 mV/s incluyendo la respuesta del Carbón conductor SP (ver figura 4.7) utilizado durante la fabricación de los electrodos, este carbón se adiciona con el propósito de facilitar la dispersión y mejorar la conductividad del WO_3 (Carbón SP Timcal), el cual presenta procesos redox muy evidentes en 0.2 (O_1) y -0.2 (R_1) V vs ESS. Estos procesos redox son característicos de los grupos oxigenados intrínsecos presentes en la superficie de los materiales de carbón; lo que sugiere que los procesos presentes en los óxidos de tungsteno (WO_3 -800, WO_3 -1000 y WO_3 -1000-2) corresponden al carbón conductor. En el WO_3 obtenido a 600 °C es posible observar los efectos del óxido de tungsteno al inhibir completamente estos procesos. Este óxido comparado con los obtenidos a temperaturas más altas (800 °C y 1000°C) presenta menor grado de cristalinidad de acuerdo a la respuesta obtenida en DRX (figura 4.2), lo que puede promover una interacción con los grupos funcionales intrínsecos del carbón, inhibiendo el proceso de transferencia de carga. En todos los casos el comportamiento observado se mantiene en todas las velocidades barrido, con una mejor definición de los procesos redox presentes al incrementar la velocidad de barrido de 5 a 100 mV/s.

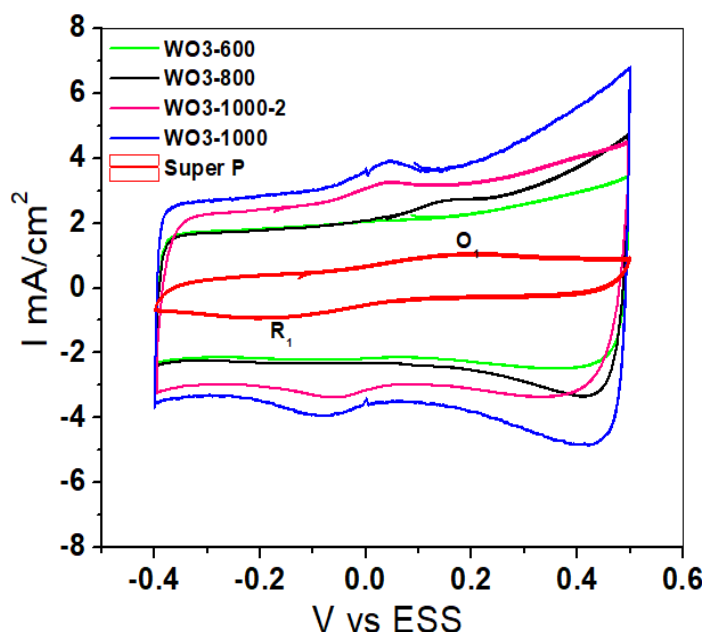


Figura 4.7 Respuesta Electroquímica correspondiente a las muestras de WO_3 y el carbón conductor obtenidas a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un electrolito 0.5M de H_2SO_4 .

En la figura 4.8 se presenta la respuesta electroquímica del óxido de tungsteno en una solución 1 M de KOH en un intervalo de potencial de -1 a 0.01 V,

es posible observar que las muestras WO_3 -600, WO_3 -800 y WO_3 -1000 presenta un comportamiento capacitivo, con la presencia de procesos de oxidación (O_2) y reducción (R_2) alrededor de -0.30 V y -0.85 V, respectivamente, es estos casos al incrementar las velocidades de barrido de 5 mV/s a 100 mV/s se mantiene el comportamiento capacitivo y los procesos redox son más visibles. En WO_3 -1000-2 se observa un comportamiento diferente comparado con las otras muestras, presenta un incremento en la corriente alrededor de -0.7 V lo que pudiera ser originado por la reacción de reducción del agua presente en el electrolito, originando la evolución de hidrógeno, [S. Darmawi et al 2015] [R. Ganesan y A. Gedanken 2008] por otra parte, el proceso de oxidación (O_2) alrededor de -0.25 V se desplaza ligeramente a la derecha al incrementar la velocidad de barrido, esto sugiere una disminución de la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz (electrodo-electrolito) durante la reacción catódica y la desintercalación de H^+ en la reacción anódica ocurre más rápido [S. Adhikari, D. Sarkar 2014].

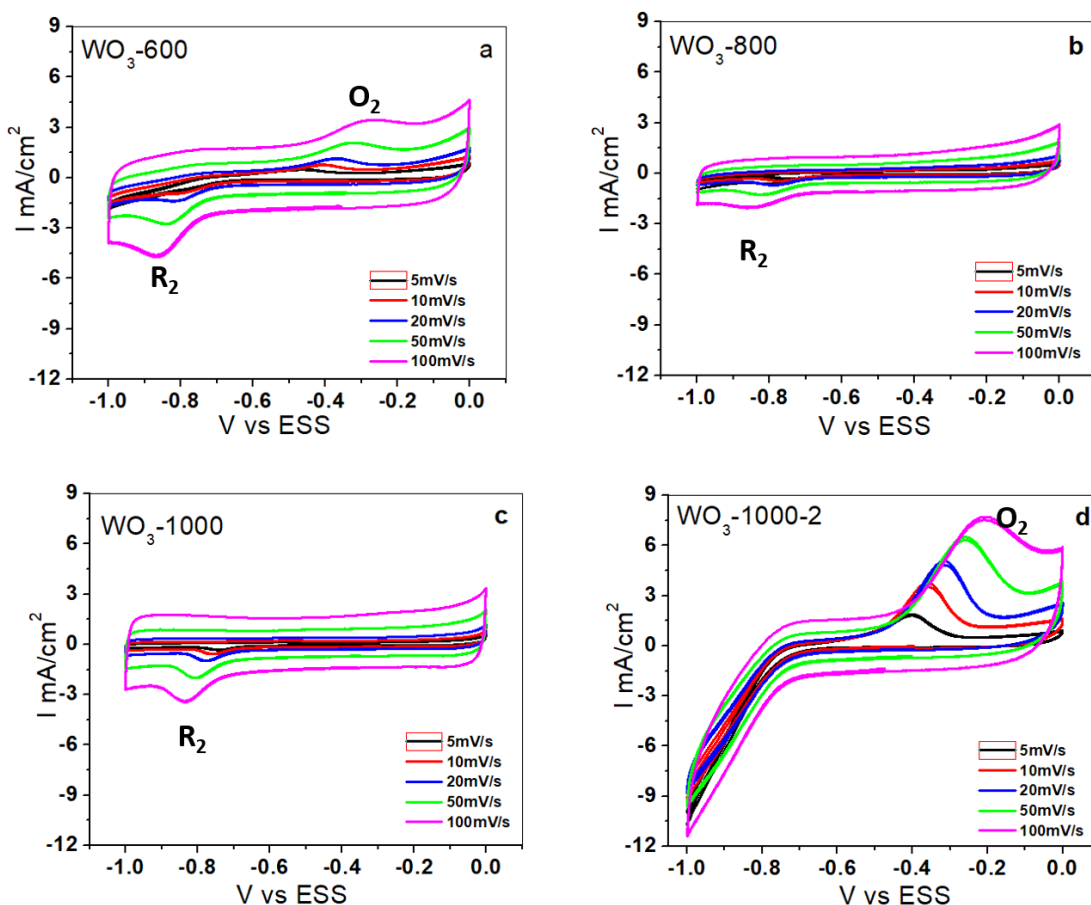


Figura 4.8 Voltamperogramas cíclicos correspondientes a todas las muestras de WO_3 obtenidas a diferentes velocidades de barrido, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s en un electrolito 1 M de KOH en un intervalo de potencial de -1 a 0.1 V vs

En la figura 4.9 se presenta un comparativo a 100 mV/s de todas las muestras de óxido de tungsteno, incluyendo la respuesta del carbón conductor, con la finalidad de dilucidar su contribución. Se puede observar que el carbón conductor presenta un intervalo de potencial de -0.6 a 0.01 V, a diferencia del medio ácido se observa una forma rectangular característica del almacenamiento de doble capa, sin la presencia de procesos redox, en este medio básico es posible determinar el efecto del WO_3 al permitir ampliar la ventana de potencial y la presencia de procesos redox correspondientes a la inserción-desintercalación del H^+ .

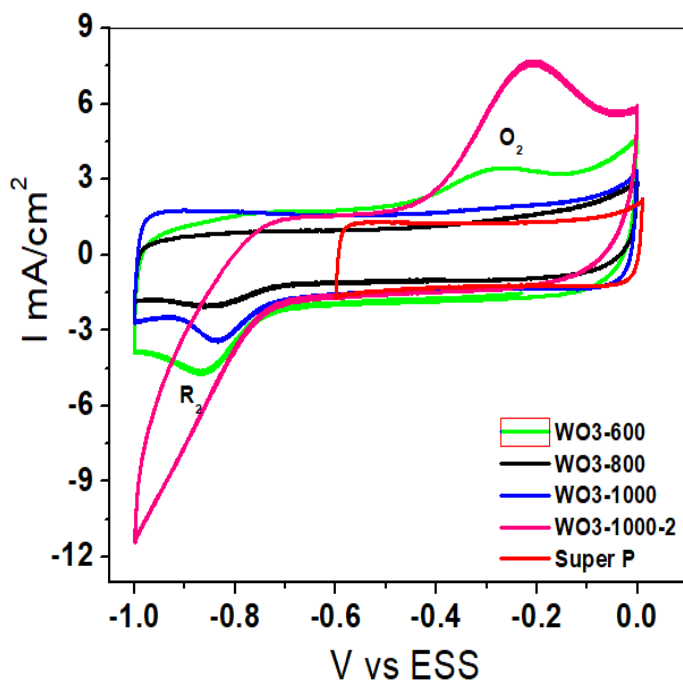


Figura 4.9 Respuesta electroquímica correspondiente a las muestras de WO_3 y el carbón conductor (super P), obtenidas a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un electrolito 1 M de KOH.

En la figura 4.10 presenta la respuesta electroquímica en un intervalo de potencial de -1 a 0.7 V de las diferentes muestras de óxido de tungsteno en un

electrolito 0.5 M Na_2SO_4 a distintas velocidades de barrido 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s. En este medio es posible observar el efecto de la temperatura de síntesis del óxido de tungsteno, independientemente del contenido de oxígeno presente; las muestras sintetizadas a 1000°C (WO_3 -1000 y WO_3 -1000-2) independientes de su contenido de oxígeno, exhiben una forma rectangular con un ligero incremento en la corriente anódica sin la presencia de procesos redox, caso contrario a lo observado en las muestras WO_3 -600 y WO_3 -800 donde hay un incremento de la corriente alrededor de -0.6 V debido a la reducción del agua, promoviendo la adsorción-desorción de hidrógeno molecular, similar a lo que ocurre en el medio básico [S. Darmawi et al 2015] [R. Ganesan y A. Gedanken 2008]. En todos los casos al incrementar la velocidad de barrido se mantiene el comportamiento electroquímico observado.

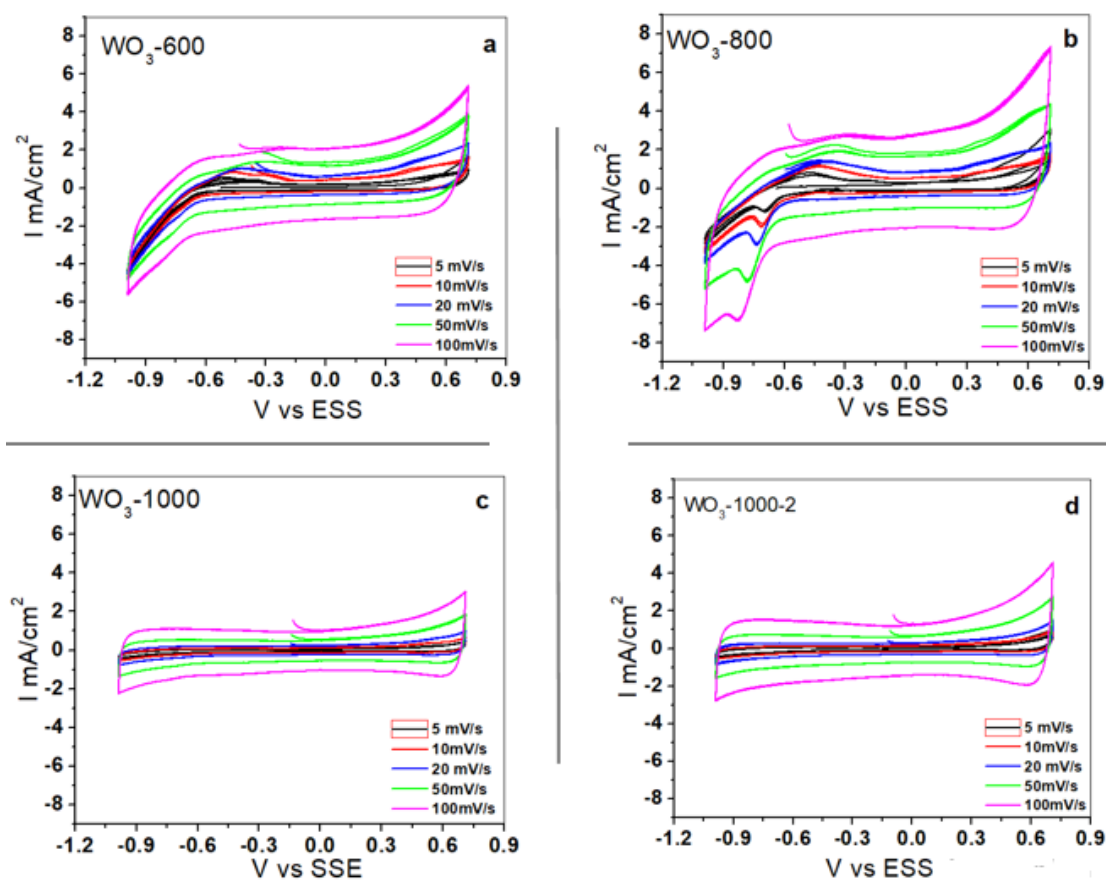


Figura 4.10 Voltamperogramas cíclicos correspondientes a todas las muestras de WO_3 obtenidas a diferentes velocidades de barrido, 5 mV/s , 10 mV/s , 20 mV/s , 50 mV/s y 100 mV/s en un electrolito 0.5 M de Na_2SO_4

El comparativo de todas las muestras de WO_3 incluyendo la contribución del carbón conductor a 100 mV/s se presenta en la figura 4.11. De manera similar a lo observado en el medio básico, el carbón conductor muestra una forma rectangular sin la presencia de procesos redox y en un intervalo de potencial más corto -0.62 a 0.36 V, el WO_3 permite aumentar la ventana de potencial y observar la presencia de procesos redox correspondientes a la inserción-desintercalación del H^+ .

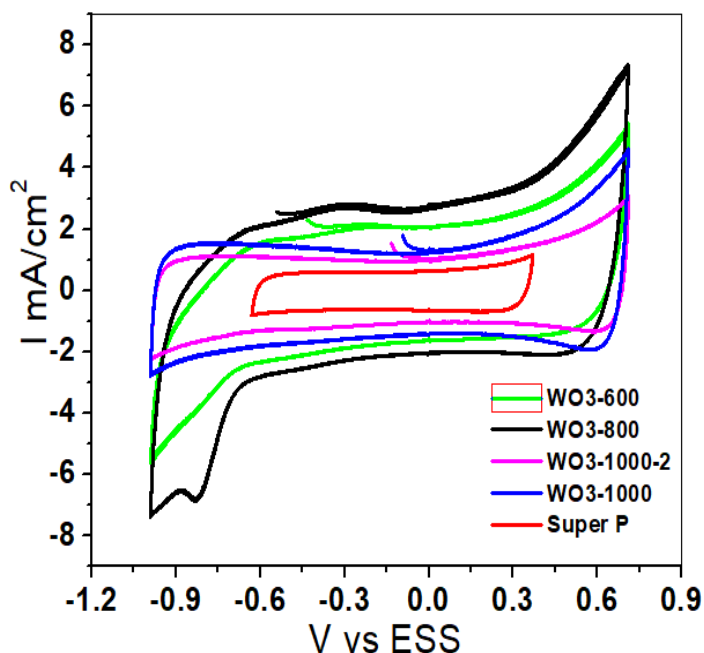


Figura 4.11 Respuesta electroquímica correspondientes a las muestras de WO_3 y el carbón conductor (super P), obtenidas a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un electrolito 0.5 M de Na_2SO_4 .

4.2 Tratamiento de Fractura WO_3

Para la elaboración de los nanocompuestos ex situ de carbón activado y WO_3 , el WO_3 se sometió a un tratamiento previo de sonicación con la finalidad de facilitar la incorporación del óxido con la matriz de carbón.

4.2.1 Caracterización Físicoquímica

En la figura 4.12 se presentan las imágenes de HR-MEB correspondiente a todas las muestras tratadas de WO_3 , donde es posible observar el efecto del tratamiento de sonicación, en todos los casos se puede ver una distribución de tamaño de partícula más homogénea conservando la morfología indefinida presente en las muestras de WO_3 sin tratamiento (Figura 4.1).

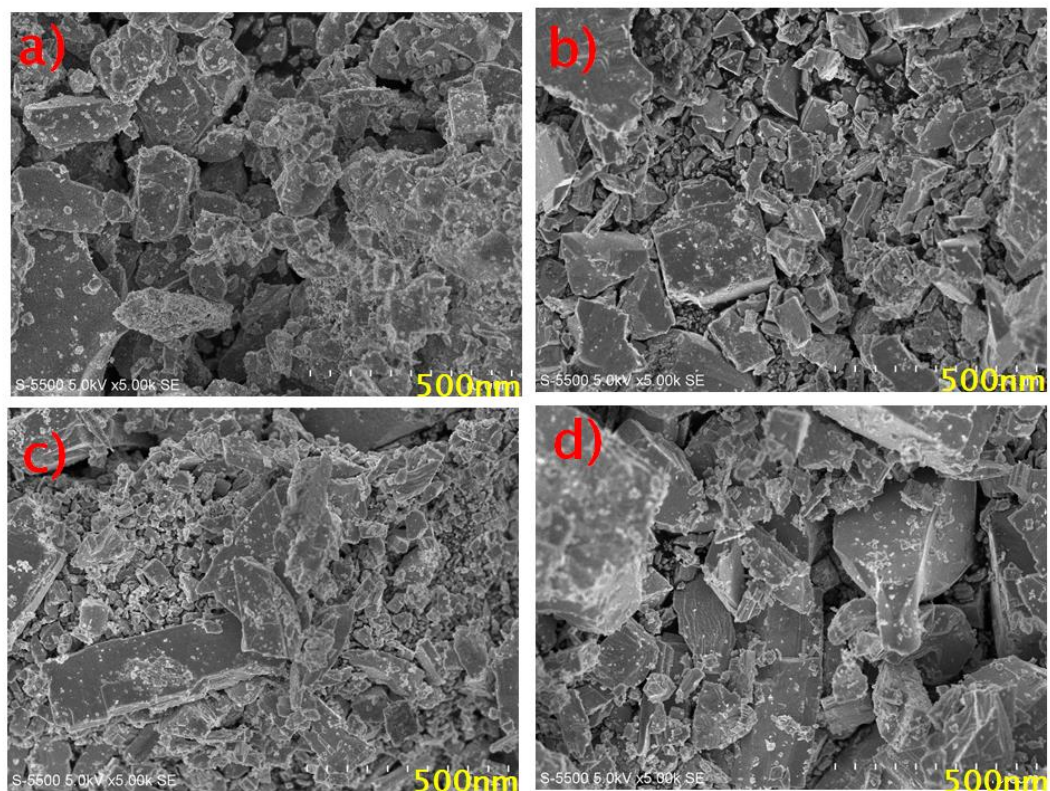


Figura 4.12 Imágenes de HR-MEB a) WO_3 600°C, b) WO_3 800°C, c) WO_3 1000°C, WO_3 1000-2°C con un tratamiento de sonicación.

En la figura 4.13 se presentan los patrones de difracción de rayos X para todas las muestras de WO_3 con el tratamiento de sonicación. En todos los casos, se observan las mismas fases cristalinas que en los óxidos sin tratamiento de ruptura, monoclinica (01-083-0947) y triclinica (01-083-0950), indicando que el tratamiento de sonicación no presenta ningún efecto en las fases cristalinas obtenidas previamente. En todos los casos es posible observar una disminución en la intensidad de los picos, respecto a las muestras sin tratamiento (Figura 4.2), lo que indica una disminución en el tamaño de cristal del WO_3 .

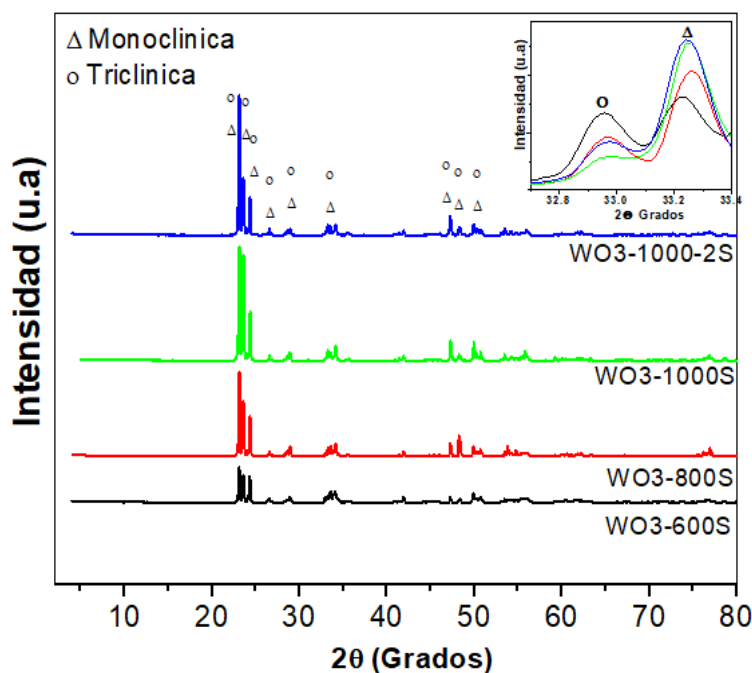


Figura 4.13 Patrones de difracción de rayos X para las diferentes muestras de WO_3 con tratamiento de sonicación.

Se calculó el porcentaje de fases cristalinas y el tamaño de cristal basado en el pico de difracción [022] para ambas fases presentes en el WO_3 sonicado,

localizados en $2\theta = 32.96$ correspondiente a la fase triclinica y $2\theta = 33.26$ para la monoclinica (ver inserto de la figura 4.13). En la tabla 5 se presenta esta información, donde podemos observar que en todas las muestras se presenta una disminución en el tamaño de cristal con respecto a las muestras no tratadas. Además, el efecto del tratamiento de sonicación puede observarse en la relación del porcentaje de las fases cristalinas presentes en cada una de las muestras. Por ejemplo, en la muestra sintetizada a menor temperatura (WO_3 -600) se observa un incremento en el porcentaje de la fase triclinica de 58% a 75% y una disminución en la fase monoclinica de 42% a 25%. Caso contrario a lo que ocurre en las muestras sintetizadas a 800°C donde la fase triclinica disminuye 59% a 40% y la monoclinica incrementa de 41% a 60%. En el caso de los óxidos obtenidos a 1000°C , la fase monoclinica continúa predominando con respecto a la fase triclinica, con un cambio en el porcentaje de cada una de las fases comparadas con el WO_3 sin tratamiento (tabla 3), por ejemplo en el WO_3 -1000 la fase triclinica disminuyó del 44% al 36% y la monoclinica incrementa del 56% al 64%. El cambio más notable se registra en la muestra WO_3 -1000-2 que presenta una disminución en el porcentaje de la

fase triclinica de 36% a 9% y un incremento de la fase monoclinica de 64% a 91%.

Muestra	Índices de Miller (h,k,l)	Ángulo (2 θ)	Tamaño de Cristal(nm)	Fase	Fase Cristalina	Porcentaje de Fase %
WO₃-600	022	32.96	89	WO ₃	Triclinica	75
		33.26	89		Monoclinica	25
WO₃-800	022	32.96	71	WO ₃	Triclinica	40
		33.26	137		Monoclinica	60
WO₃-1000	022	32.96	88	WO ₃	Triclinica	36
		33.26	41		Monoclinica	64
WO₃-1000-2	022	32.96	69	WO ₃	Triclinica	9
		33.26	120		Monoclinica	91

Tabla 5 Tamaño de cristal y porcentaje de fases cristalinas de WO₃ tratado, calculado con la Ecuación de Scherrer, error 10% y un estándar de Si (660b) como corrección instrumental.

4.2.2 Caracterización electroquímica

Se llevó a cabo un estudio electroquímico de todos los óxidos sintetizados para conocer el impacto de sus propiedades fisicoquímicas en sus procesos electroquímicos. En la figura 4.14 se presenta la respuesta electroquímica obtenida por VC de todas las muestras de WO₃ en un electrolito 0.5 M de H₂SO₄ a diferentes velocidades de barrido 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s en un intervalo de potencial de -0.4 a 0.5 V vs (ESS); todas las muestras presentan un perfil voltamperométrico rectangular con la

contribución de procesos de oxidación-reducción, similar a la respuesta obtenida por el WO_3 sin tratar (ver figura 4.6), con una disminución en la densidad de corriente obtenida con respecto a las muestras de WO_3 no tratadas analizadas anteriormente, el incremento de la velocidad de barrido no representa un cambio significativo en el perfil observado.

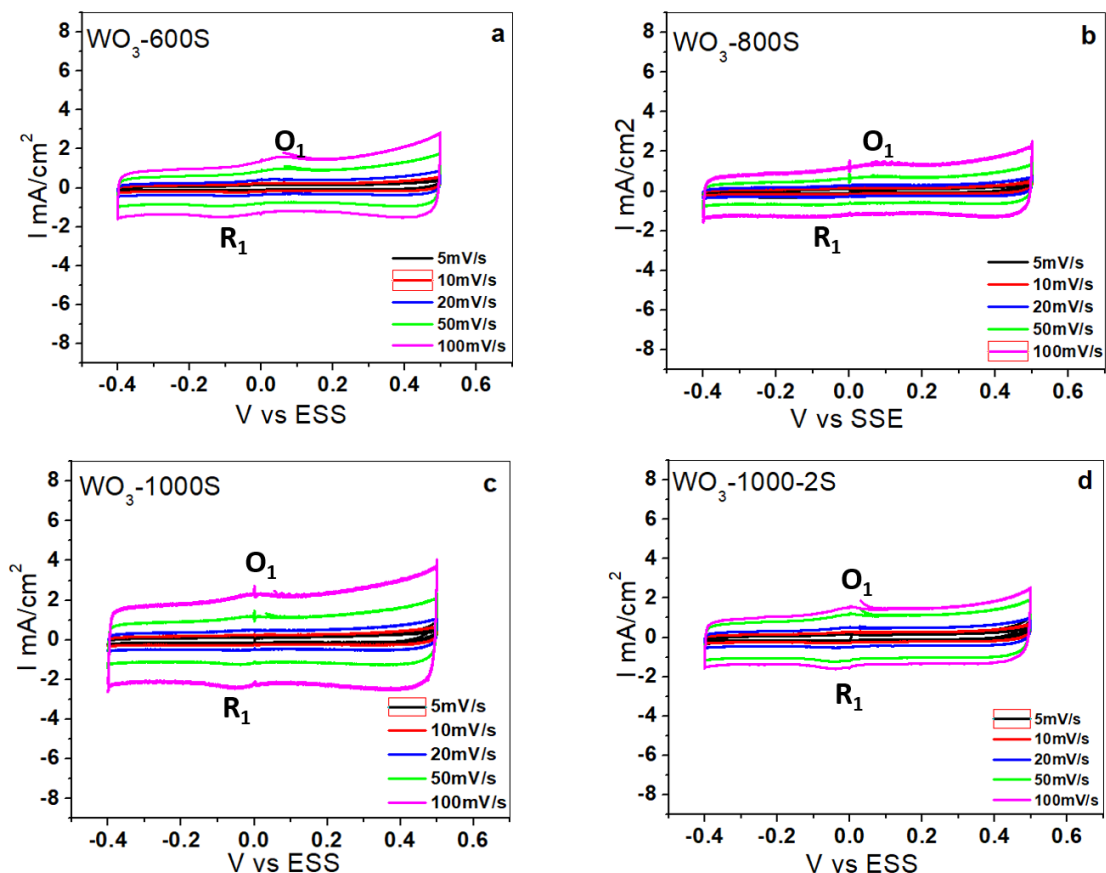


Figura 4.14 Voltamperogramas cíclicos correspondientes a todas las muestras de WO_3 tratadas obtenidas a diferentes velocidades de barrido, 5 mV/s , 10 mV/s , 20 mV/s , 50 mV/s y 100 mV/s en un electrolito 0.5M de H_2SO_4 en un intervalo de potencial de -0.4 a 0.5 V vs

En la figura 4.15 se presenta un comparativo a 100 mV/s incluyendo la respuesta del carbón conductor Super P, con la finalidad de determinar su posible contribución, es posible observar los procesos oxidación - reducción 0.2 (O_1) y uno de reducción en -0.2 (R_1) V correspondientes a los grupos intrínsecos del carbón, se puede ver que los procesos redox presentes en las

muestras de WO_3 tratado (ligeramente desplazados a la derecha) corresponden al carbón conductor. Por lo tanto, se puede decir que el tratamiento de sonicación para disminuir el tamaño de cristal y el cambio de los porcentajes de las fases cristalinas (ver tabla 5) impacta en la disminución de la densidad de corriente obtenida en la técnica de V.C, y no en el perfil voltamperométrico.

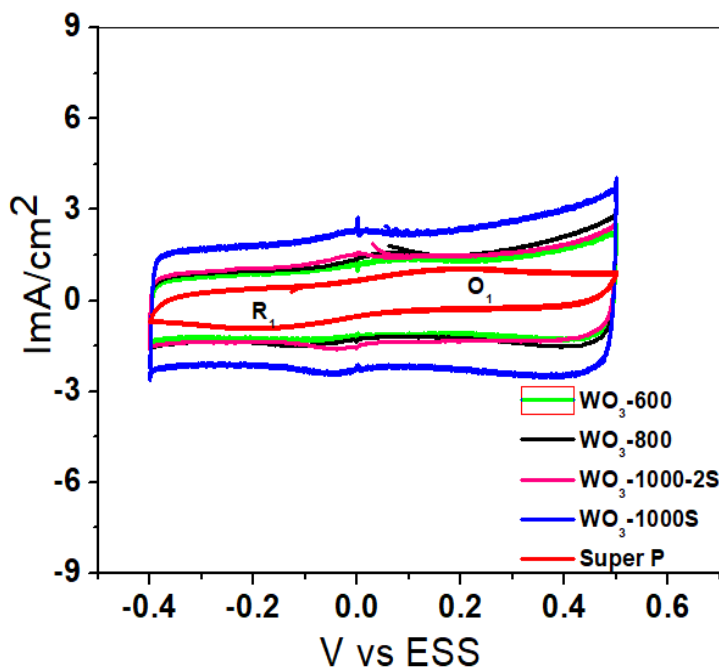


Figura 4.15 Voltamperogramas cíclicos correspondientes a las muestras de WO_3 tratado y el carbón conductor (super P) obtenidas a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un electrolito 0.5M de H_2SO_4 .

De acuerdo a lo observado, respecto a la respuesta electroquímica presentada por las diferentes muestras de

óxido de tungsteno sin tratar en los distintos electrolitos estudiados (sección anterior), se determinó que el comportamiento más capacitivo y con mayor densidad de corriente obtenida por los diferentes óxidos de tungsteno estudiados fue con una solución 0.5 M de H_2SO_4 , por lo cual estas muestras de WO_3 con tratamiento de ruptura se estudiaron únicamente en este medio.

4.2 Matrices de Carbón

En esta sección se discuten las matrices de carbón (DLC y DLC-OH), empleadas para la elaboración de los materiales compósitos y nanocompósitos con WO_3 . Se presentan los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímica, con el objetivo de conocer y comprender el comportamiento de dichas matrices.

4.2.1 Caracterización Fisicoquímica

La figura 4.16 presenta las imágenes de HR-MEB correspondiente al carbón DLC (a) y al DLC-OH (b). En el carbón activado comercial se observa una distribución de tamaño de partícula sin una morfología definida a diferencia del carbón modificado DLC-OH (b) donde es posible observar un tamaño de partícula menor y más homogéneo.

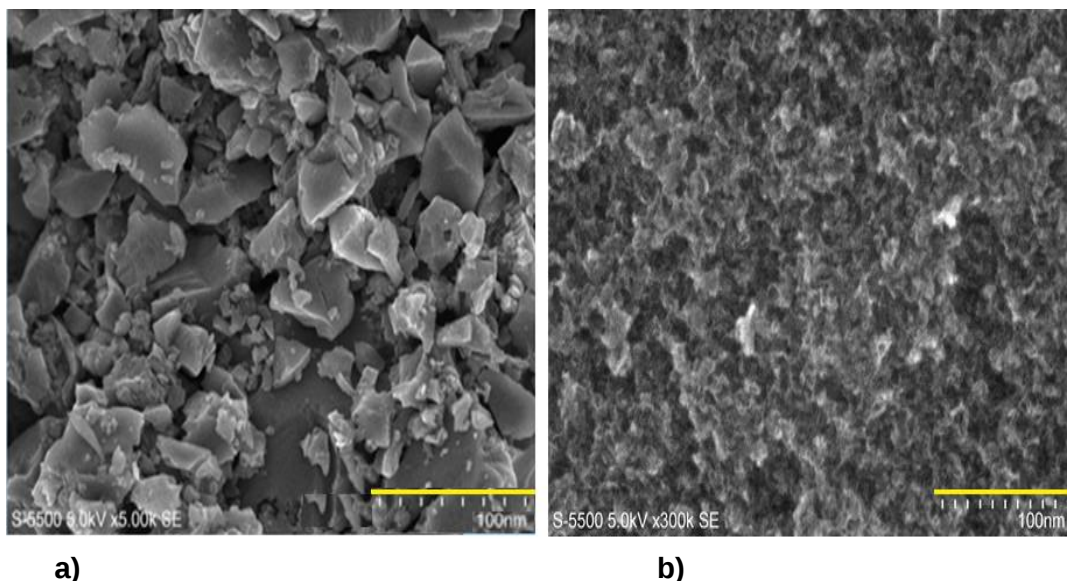
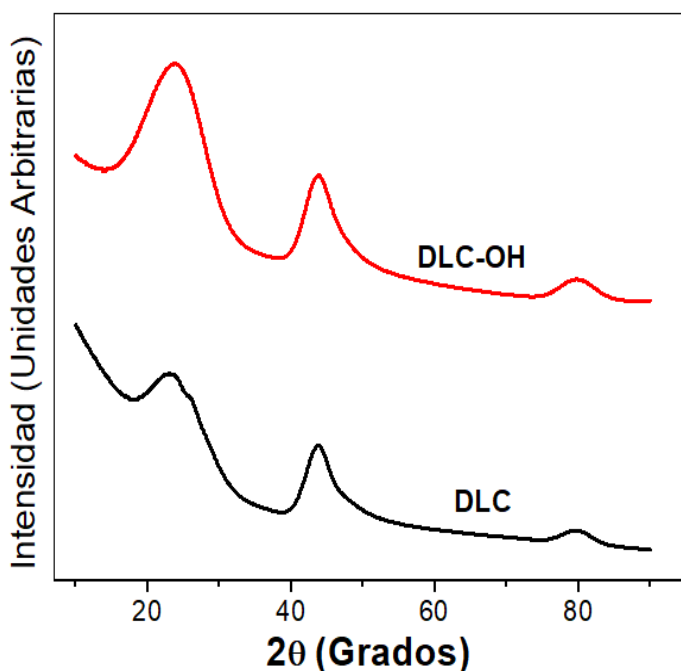


Figura 4.16 Imágenes de HR-MEB a) DLC, b) DLC-OH

Se llevó a cabo un análisis por DRX en polvo del carbón activado comercial DLC y el carbón modificado con grupos OH, DLC-OH. En la figura 4.17 se presentan los patrones DRX, donde es posible apreciar una similitud entre ellos con 2 picos a $2\theta = 24^\circ$ y $2\theta = 44^\circ$ relacionados con los índices de reflexión

(0 0 2) y (1 0 0) del grafito. [S.R.S. Prabakaran et al 2006][J.Deng et al 2016]., La diferencia más relevante es que el difractograma del carbón modificado (DLC-OH) presenta picos con mayor intensidad, indicando un ligero cambio en la estructura gráfica del carbón al modificarse con grupos -OH, lo que pudiera indicar que la disminución aparente del tamaño de partícula y la



homogeneidad, de acuerdo a lo observado en las imágenes de HR-MEB para el carbón DLC-OH favorece un mejor ordenamiento entre sus cristales.

Figura 4.17 Patrones de difracción de rayos X del carbón activado DLC y el carbón modificado con grupos oxigenados, DLC-OH

La estabilidad térmica de los carbonos fue analizada por análisis termogravimétrico (ATG) de acuerdo a las condiciones de análisis indicadas en el capítulo anterior. En la figura 4.18 se presenta la pérdida de peso del carbón activado comercial DLC y del carbón modificado DLC-OH, donde se indica el porcentaje en peso del residuo de cada uno de los carbonos al término del análisis (900°C). El carbón activado comercial DLC presenta una pérdida de peso menor con un residuo de 97.26 %. Esta pérdida está relacionada con la salida de los grupos oxigenados presentes en los materiales carbonosos [Kangasniemi KH et al 2004], la pérdida de peso observada alrededor de 800 °C se puede atribuir a la descomposición de los planos gráficos del carbón [A. Le Comte et al.2016]. El carbón modificado DLC-OH presenta pérdidas de peso significativas alrededor de los 200 °C y por encima de los 500°C, las

cuales corresponden a la salida de los grupos oxigenados insertados mediante la técnica del grafting, confirmando la eficiencia de dicha modificación [Joël Lyskawa et al 2010].

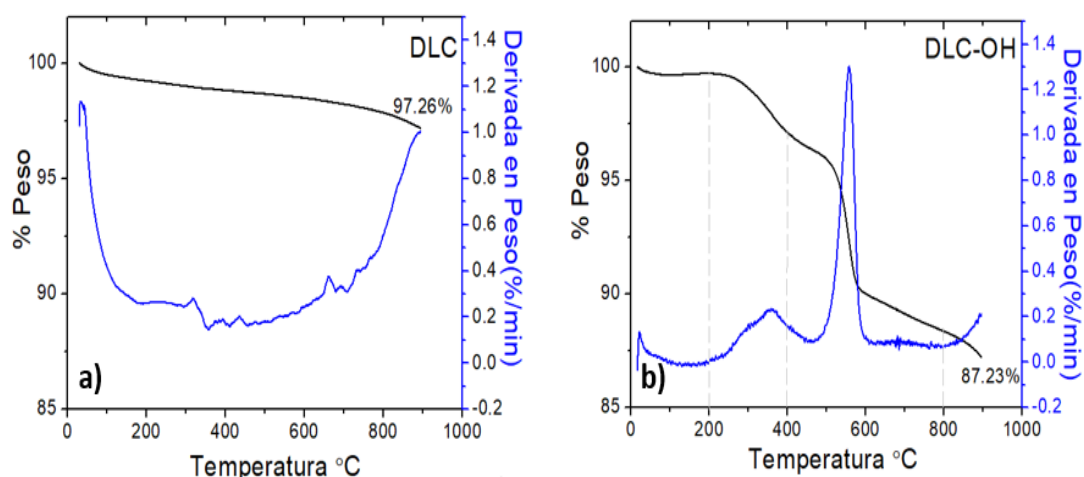
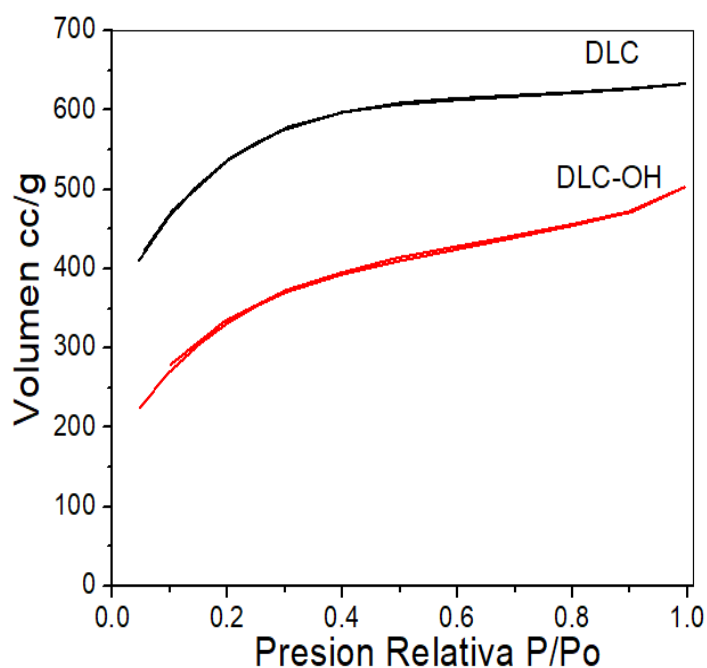


Figura 4.18 Análisis de ATG, a) carbón activado DLC y b) carbón modificado DLC-OH

El efecto de la modificación del carbón mediante grupos oxigenados en la propiedades de porosidad y área superficial se evaluó por la técnica de fisisorción. Se llevaron a cabo isothermas de adsorción-desorción con nitrógeno y con CO₂, siguiendo las condiciones de análisis indicadas en el capítulo anterior. En la Figura 4.19 se presentan las isothermas de nitrógeno correspondientes al carbón sin modificar (DLC) y al carbón modificado (DLC-OH). En el caso de la isoterma del carbón sin modificar DLC, se observa una isoterma tipo I b que se relaciona con materiales con una distribución de tamaño de poro más amplio, incluyendo microporos y posiblemente mesoporos. Por otra parte, el DLC-OH presenta una isoterma combinación del tipo I y tipo II en bajas y altas presiones relativas P/P_0 respectivamente, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [M. Thommes et al IUPAC 2015]. Además, en este carbón modificado (DLC-OH) es posible observar una disminución del volumen adsorbido a bajas presiones relativas, indicando una disminución del área microporosa [Gregory Pognon et al 2011] [Joël Lyskawa et al 2010] debido a que algunos microporos se vuelven inaccesibles al

nitrógeno. Esto confirma que los grupos funcionales incorporados parecen estar localizados en la entrada de los microporos como ha sido reportado anteriormente [Toupin M and Belanger D. 2008]; aunque también se espera que estos grupos funcionales se localicen en los bordes y defectos [Kariuki JK and Mcdermott 1999], lo que se traduce una disminución del área tal como se indica en la Tabla 6, donde es posible observar que al incorporar los grupos funcionales OH en el carbón modificado, disminuye el área total SBET un 34.5 % con respecto al carbón activado DLC de 1793.086 m²/g a 1176.948 m²/g para el carbón DLC-OH, el área microporosa obtenida con CO₂ presenta una disminución del 40.7 % de 872.427 m²/g del carbón DLC a 516.508 m²/g del

carbón DLC-OH, lo que nos confirma nuevamente que los grupos funcionales se localizan a la entrada de los microporos [Toupin M and Belanger D. 2008].



4.19 Isotermas de adsorción con Nitrógeno para el carbón activado DLC y el carbón modificado DLC-OH

Muestra	S _{BET}	S _{DFT}	S _{DR/CO2}
DLC	1793.086 m ² /g	1305.599 m ² /g	872.427 m ² /g
DLC-OH	1176.948 m ² /g	761.857 m ² /g	516.508 m ² /g

Tabla 6. Valores de área superficial del carbón sin modificar DLC y del carbón modificado DLC-OH, utilizando los modelos BET, DFT y DR.

Carbón Activado (DLC)

El carbón activado comercial DLC se caracterizó electroquímicamente por voltametría cíclica en una celda de 3 electrodos. Se utilizaron, dos diferentes ventanas de potencial (de -0.64V a 0.16 V y de -0.64V a 0.5 V vs ESS) en un electrolito 0.5M de H₂SO₄, y diferentes velocidades de barrido (5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s). En la figura 4.20 se presenta la respuesta electroquímica del carbón activado DLC en las dos diferentes ventanas estudiadas. En la ventana de potencial corta (de -0.64 V a 0.16 V vs ESS) se observa a las velocidades de barrido más bajas (5 mV/s, 10 mV/s, y 20 mV/s), el carbón activado presenta un perfil voltamperométrico rectangular característico del almacenamiento de energía en la doble capa [E. Frackowiak, F. Beguin, 2001]. A velocidades de barrido mayores (50 mV/s y 100 mV/s) los valores de capacitancia específica disminuyen y se observa un cambio en la inclinación del perfil voltamperométrico, indicando un incremento de la resistencia iónica. Es decir, a velocidades de barrido altas los iones no alcanzan a penetrar en la totalidad de la porosidad del carbón para formar la doble capa.

En la Figura 4.20 b) se presentan los perfiles voltamperométricos utilizando una ventana de potencial extendida (-0.64 V a 0.5V vs ESS). En esta ventana extendida se observó que a las velocidades de barrido menores (5 mV/s, 10 mV/s, y 20 mV/s) se mantiene el perfil voltamperométrico con una ligera disminución de capacitancia a medida que se aumenta la velocidad de barrido. Dicho perfil voltamperométrico indica que el almacenamiento de carga es característico de la doble capa. Adicionalmente, se puede observar un proceso redox en estas velocidades de barrido a $\approx$ -0.25V/-0.1 V . Este proceso está relacionado directamente con los procesos redox de los grupos oxigenados intrínsecos del carbón contribuyendo al almacenamiento de energía mediante el mecanismo de pseudocapacitancia. Este mecanismo de almacenamiento adicional al de doble capa se refleja en un valor mayor de capacitancia al

aumentar la ventana de potencial (de 110 F/g en la ventana de potencial corta a 130 F/g en la ventana de potencial larga). La naturaleza de este proceso pseudocapacitivo está relacionado con la interacción de los protones H^+ del electrolito ácido y los grupos funcionales oxigenados de la superficie del carbón. [V.C. Lockhande et al 2016]. A velocidades de barrido altas (50 mV/s y 100 mV/s) no se observan los procesos redox intrínsecos del carbón, disminuye la capacitancia y se observa una inclinación del perfil voltamperométrico debido a la resistencia iónica.

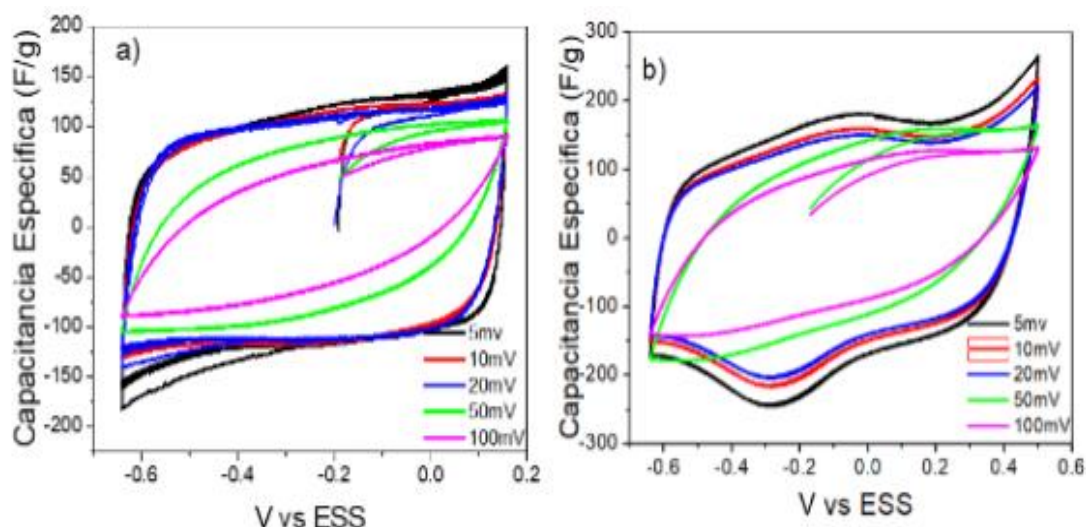


Figura 4.20 a) Respuesta electroquímica del DLC en Ventana de potencial corta de -0.64V a 0.16 V vs ESS. B) Ventana de potencial extendida de -0.64V a 0.5 V vs ESS. Las mediciones se llevaron a cabo a distintas velocidades de barrido, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s en un electrolito 0.5M de H_2SO_4 .

El estudio de estabilidad electroquímica en ambas ventanas se llevó a cabo realizando 1000 ciclos voltamperométricos a una velocidad de barrido de 20 mV/s tal como se muestra en la figura 4.21. En ambos casos se mantiene el perfil voltamperométrico durante el ciclado y se observa un ligero incremento en la densidad de corriente en el proceso pseudocapacitivo, relacionado con el proceso redox de los grupos funcionales oxigenados. Este incremento de la corriente pseudocapacitiva es más notable en la ventana extendida (ver figura 4.8 b).

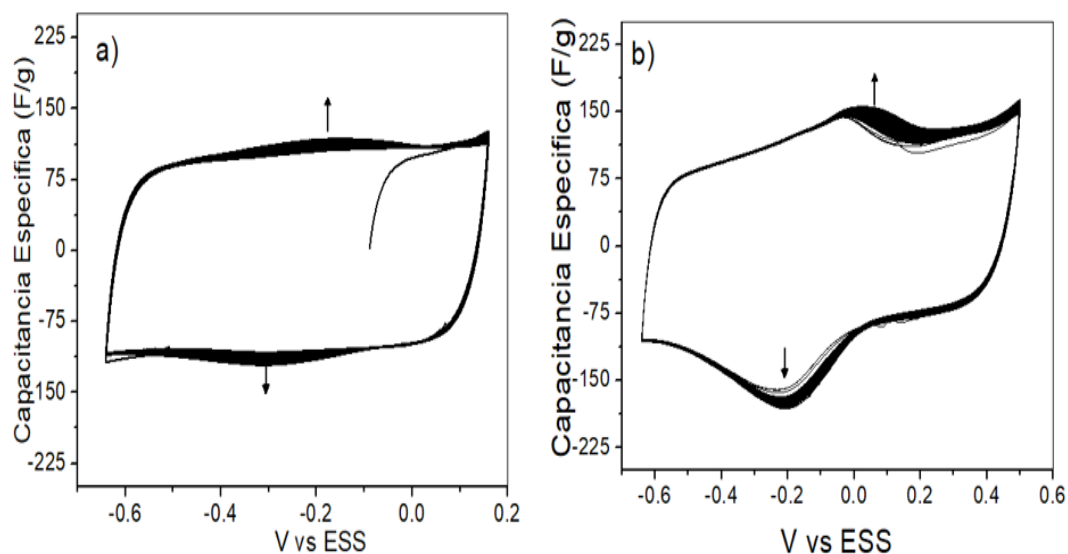


Figura 4.21 Estudio de estabilidad electroquímica del carbón activado DLC, 1000 ciclos voltamperométricos a 20 mV/s, a) ventana corta, b) ventana extendida, indicando el incremento de la densidad de corriente en los procesos redox de los grupos funcionales intrínsecos del carbón.

La caracterización electroquímica del carbón DLC-OH se llevó a cabo mediante la técnica de voltametría cíclica en una celda de 3 electrodos, de acuerdo a lo que se indica en la Sección 3.7.6. En la figura 4.22 se presenta la respuesta electroquímica obtenida donde se observa la presencia de procesos redox definidos alrededor de -0.030 V y -0.37 V como resultado del grafting de las moléculas del 4-aminophenol [G.Pognon et al 2012]. Estos procesos son visibles a velocidades de 5, 10 y 20 mV/s, mientras que a velocidades de 50 y 100 mV/s la inclinación del perfil indica un incremento de la resistencia iónica, además es posible observar que la modificación del carbón con grupos funcionales DLC-OH mejora la capacitancia obtenida por el carbón activado sin modificar de 130 F/g a 240 F/g a 20 mV/s (ver figura 4.20), por lo que podemos decir que estos procesos redox favorecen la acumulación de la carga.

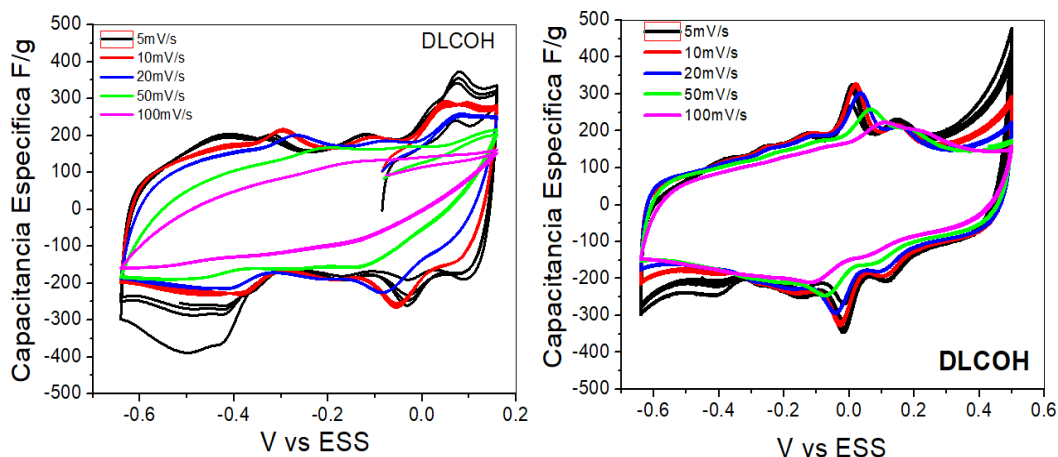


Figura 4.22 Gráfico de voltametría cíclica de DLC-OH en Ventana de potencial corta de -0.64V a 0.16 V vs ESS. B) Ventana de potencial extendida de -0.64V a 0.5 V vs ESS. Las mediciones se llevaron a cabo a distintas velocidades de barrido, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s en un electrolito 0.5M de H_2SO_4 .

El estudio de estabilidad electroquímica se realizó en 1000 ciclos voltamperométricos a una velocidad de barrido de 20 mV/s, tal como se muestra en la figura 4.23. El perfil voltamperométrico muestra una disminución en la densidad de corriente, lo cual puede atribuirse principalmente a la pérdida de la electroactividad del 4-aminophenol[S. Ahmed et al 2012].

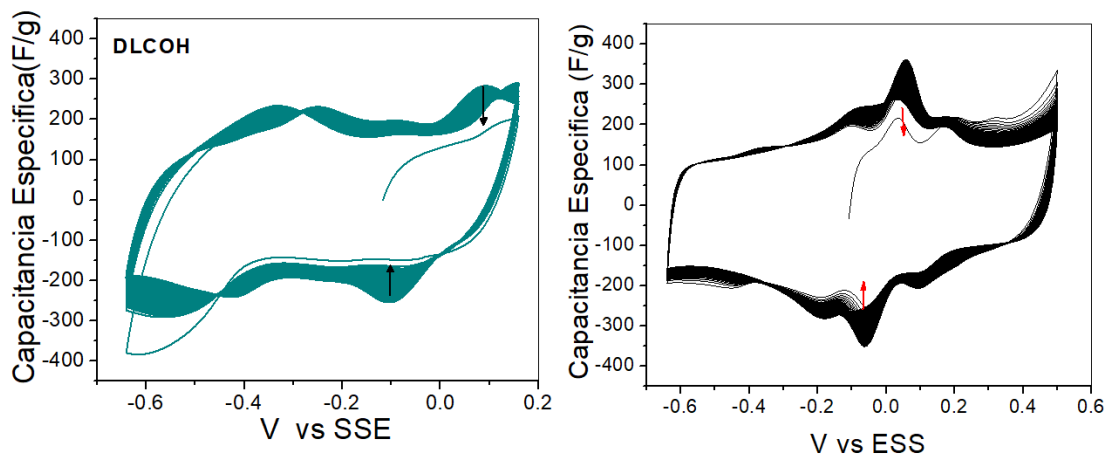


Figura 4.23 Estudio de estabilidad electroquímica del carbón modificado DLC-OH, 1000 ciclos voltamperométricos a 20 mV/s a) ventana corta, b) ventana extendida, indicando el incremento de la densidad de corriente en los procesos redox de los grupos funcionales intrínsecos del carbón.

4.3 Compósitos WO₃

La elaboración del material compuesto a partir de WO₃ con el carbón activado DLC y el carbón modificado DLC-OH, se llevó a cabo incorporando de manera directa el porcentaje correspondiente (50%, 18%, 12%, 6%, 3%, 1.5%) específicamente del óxido WO₃-1000, se eligió este óxido en especial debido a su respuesta electroquímica (figura 4.7), este óxido presenta un perfil capacitivo y mayor corriente con respecto a los demás óxidos estudiados (WO₃-1000-2, WO₃-800, WO₃-600). Esta incorporación directa se refiere a añadir el óxido durante la fabricación del electrodo de trabajo, dentro del 60% del total correspondiente al material activo, tal como se describe en el capítulo 3.

4.3.1 DLC-WO₃

Los materiales compósitos solo se caracterizaron electroquímicamente, ya que se obtuvieron durante el proceso de fabricación de electrodos. Esta caracterización se llevó a cabo por voltamperometría cíclica en una celda de tres electrodos con un electrolito 0.5 M de H₂SO₄ en una ventana de potencial de acuerdo a la caracterización previa del carbón activado DLC de -0.64 V a 0.16 V vs ESS a distintas velocidades de barrido. En la figura 4.24 se presentan las respuestas electroquímicas de los distintos porcentajes de WO₃-1000 incorporados al carbón activado DLC durante la fabricación del electrodo, a velocidades de barrido de 5mV/s, 20 mV/s y 100 mV/s. Es posible observar que la incorporación del WO₃-1000 al DLC no modifica el perfil voltamperométrico rectangular característico del almacenamiento de doble capa [E. Frackowiak, F. Beguin, 2001], sobre todo a las velocidades de barrido de 5 mV/s y 20 mV/s. Solamente en el voltamperograma del electrodo elaborado con la proporción del 12 % de WO₃-1000 a 5 mV/s, presenta una caída de potencial alrededor de -0.4 V vs ESS que pudiera estar relacionada con la evolución de hidrógeno, $2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2$ [S. Darmawi et al 2015]. En todos

los casos, a la mayor velocidad de barrido de 100 mV/s se observó una inclinación del perfil voltamperométrico, indicando un incremento de la resistencia iónica.

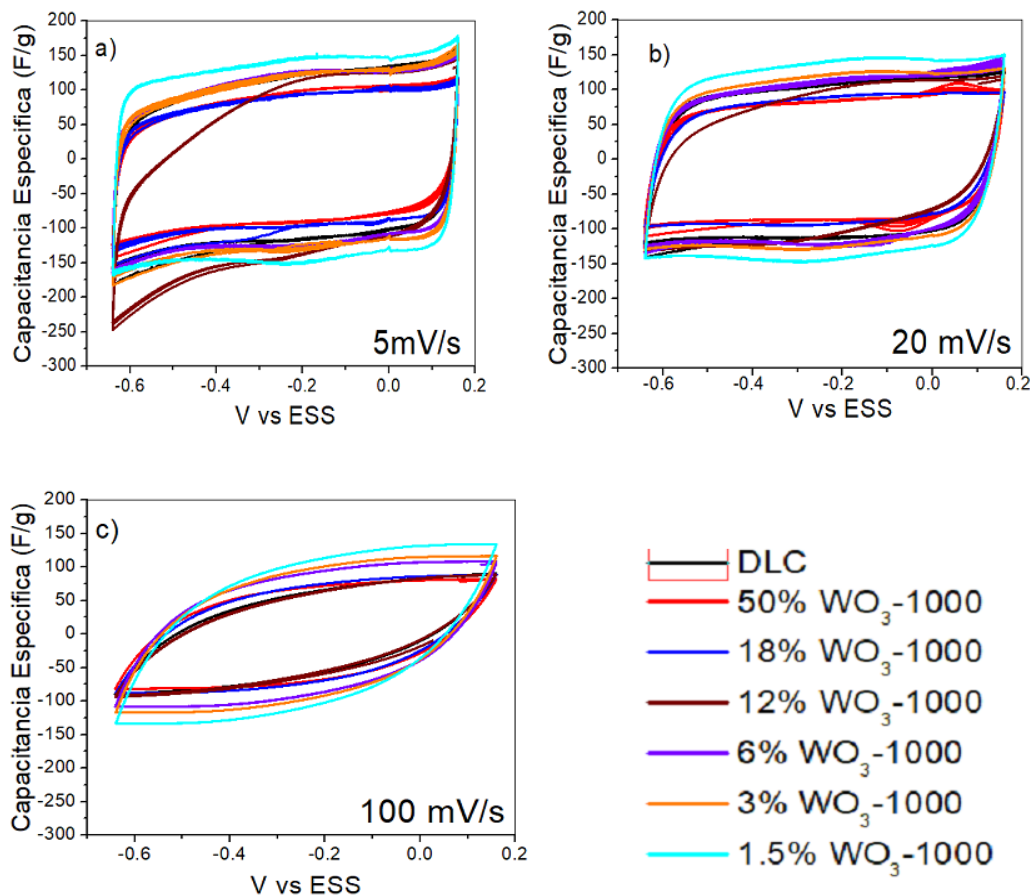
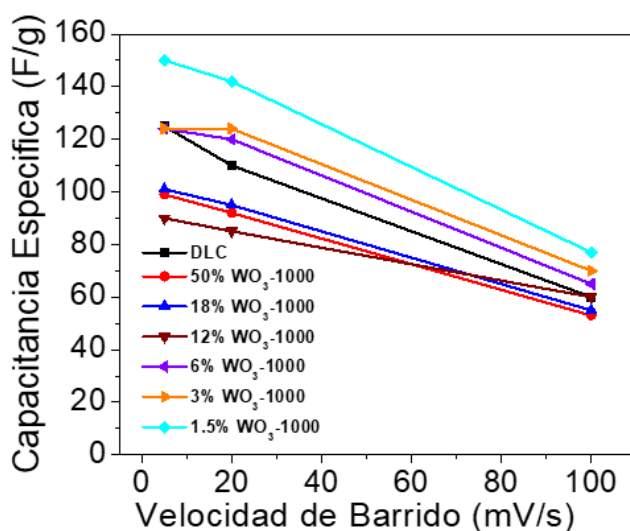


Figura 4.24 Voltametría cíclica de los materiales compósitos, elaborados con carbón activado DLC y distintos porcentajes de WO_3 -1000. Las mediciones se llevaron a cabo en un electrolito 0.5 M de H_2SO_4 .

De acuerdo a estos resultados, podemos decir que el efecto del óxido de tungsteno obtenido a 1000°C con 100% de oxígeno y añadido al carbón activado DLC, está asociado con las diferentes concentraciones contenidas en los electrodos tal como se indica en la figura 4.25 donde podemos observar que, al disminuir el porcentaje de WO_3 de 50% a 1.5% se observa un



incremento de la capacitancia específica con respecto al DLC en todas las velocidades de barrido estudiadas.

Figura 4.25 Capacitancia específica en función de la velocidad de barrido de los materiales compósitos elaborados con carbón activado DLC y distintos porcentajes de WO₃-1000. Las mediciones se llevaron a cabo en un electrolito 0.5 M de H₂SO₄.

Una vez determinado el porcentaje óptimo de WO₃-1000 en cuanto al mejor comportamiento electroquímico, se elaboraron los materiales compósitos con esta proporción del 1.5% con el resto de los WO₃ sintetizados con energía solar (WO₃-1000-2, WO₃-800, WO₃-600). La caracterización electroquímica de estos materiales se llevó a cabo en la ventana de potencial previamente utilizada (de -0.64 V a 0.16 V vs ESS) utilizando distintas velocidades de barrido (5 mV/s, 20 mV/s y 100 mV/s) como puede observarse en la figura 4.26. En la ventana de potencial corta (Fig. 4.26a, b, c), a velocidades más lentas (de 5 mV/s, fig. 4.26a y 20 mV/s, fig. 4.26b) se observa que en todas las muestras se mantiene el perfil voltamperométrico rectangular característico del almacenamiento de doble capa. La evolución de la capacitancia específica respecto a la velocidad de barrido se presenta en la figura 4.26 d donde es posible observar que los materiales compósitos elaborados con WO₃-800 (curva azul DLC1.5WO₃800) presentan una disminución notable de la capacitancia específica de 120 F/g para el carbón DLC solo (curva negra), a 93 F/g para dicho compósito. Los compósitos DLC1.5WO₃600 (rosa) y DLC1.5WO₃1000-2 (morado) mostraron

un ligero incremento de la capacitancia en comparación con el electrodo del carbón activado (a 130 F/g a 20 mV/s).

A partir de estas caracterizaciones, se puede decir que el electrodo del material compósito $\text{DLC1.5WO}_3\text{1000}$ es el que tiene mejor comportamiento electroquímico, con un mayor incremento de la capacitancia específica a (140 F/g). En todos los casos se puede observar que a la velocidad de barrido de 100 mV/s (Fig. 4.26 c), los voltamperogramas se inclinan desviándose de su perfil rectangular, siendo más pronunciado el cambio en los electrodos $\text{DLC1.5WO}_3\text{600}$ (rosa) y $\text{DLC1.5WO}_3\text{1000-2}$ (morada). El electrodo compósito $\text{DLC1.5WO}_3\text{1000}$ (azul claro), nuevamente presenta la mejor respuesta electroquímica a esta velocidad de barrido más rápida (Fig. 4.26c) con una menor desviación del perfil rectangular del voltamperograma más amplio, lo que pudiera relacionarse a la mezcla de valencias W^{5+} y W^{6+} que presenta este óxido ($\text{WO}_3\text{1000}$) de acuerdo a los resultados obtenidos por XPS. Esto pudiera estar relacionado a la presencia de W ($^{5+}$) en la superficie del electrodo lo que disminuye la resistencia de transferencia de carga entre el electrodo y los protones del electrolito, mejorando de esa manera la contribución de capacitancia de doble capa [C.-C Huang et al. 2009]

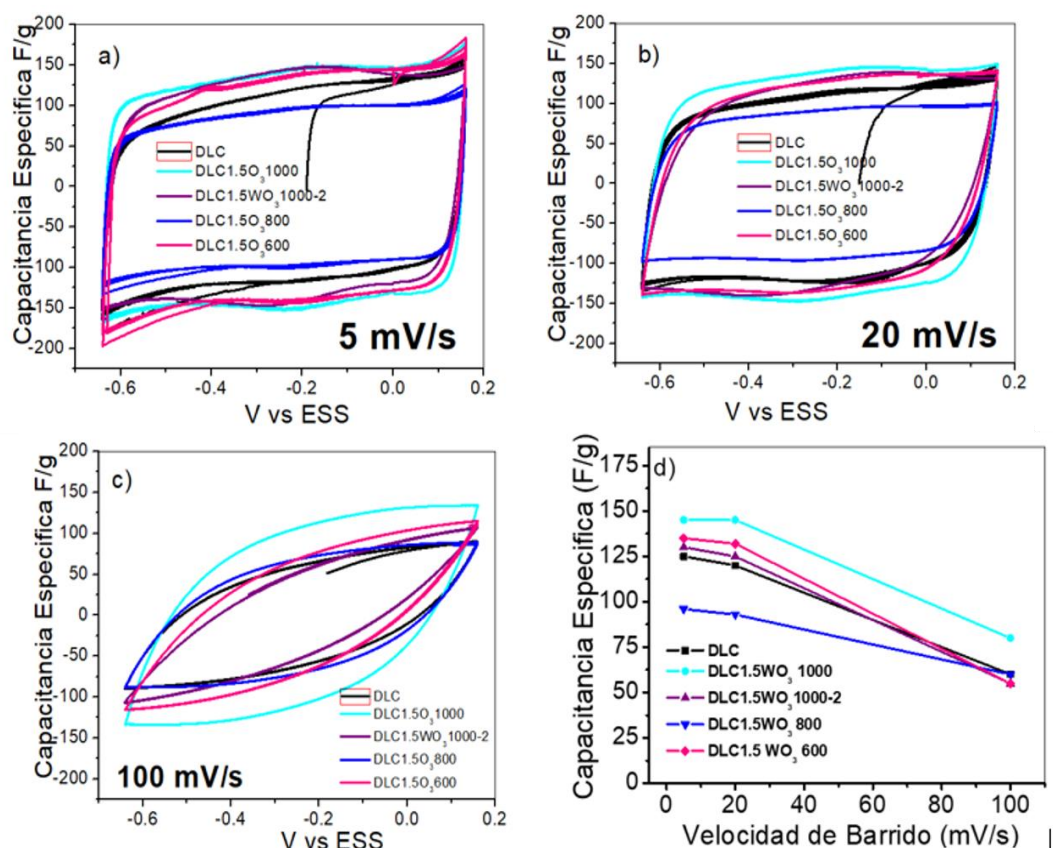


Figura 4.26 Voltamperogramas cíclicos de los materiales compósitos obtenidos de los distintos WO₃ sintetizados con energía solar y el DLC; los experimentos se llevaron a cabo dos ventanas de potencial de -0.64 V a 0.16 V y evolución de la capacitancia con respecto a la velocidad de barrido.

Como se mencionó al inicio de esta sección, se llevaron a cabo los mismos estudios electroquímicos utilizando una ventana de potencial extendida a las mismas velocidades de barrido (Fig. 4.27a, b, c). En la figura 4.27a se presentan los voltamperogramas obtenidos a 5 mV/s, donde se puede observar un incremento de la corriente anódica (0.5 V vs ESS) y la contribución de los procesos redox correspondientes a los grupos funcionales intrínsecos del carbono DLC para todos los electrodos compósitos. A 20 mV/s (Fig. 4.27 b) se mantiene el perfil voltamperométrico característico del almacenamiento en la doble capa con la contribución de los procesos redox de los grupos funcionales intrínsecos del carbono DLC (-0.25 V y -0.1 V vs ESS), al adicionar el WO₃ en el carbono activado hay un incremento en la intensidad de estos

procesos

$\text{DLC1.5WO}_3\text{1000C} > \text{DLC1.5WO}_3\text{10002} \approx \text{DLC1.5WO}_3\text{600} > \text{DLC1.5WO}_3\text{800}$.

A la mayor velocidad de barrido empleada (100 mV/s) se observa una inclinación del perfil voltamperométrico, indicando un incremento de la resistencia iónica. Además, los procesos redox no son visibles en ningún caso. Nuevamente, el electrodo compuesto $\text{DLC1.5WO}_3\text{1000}$ resultó en la mejor respuesta electroquímica, con una menor inclinación del perfil voltamperométrico, pero un área interna del voltamperograma más amplia indicando una mayor eficiencia en el almacenamiento de energía a velocidades mayores. La evolución de la capacitancia con respecto a la velocidad de barrido en esta ventana de potencial extendida se presenta en la figura 4.27 d.

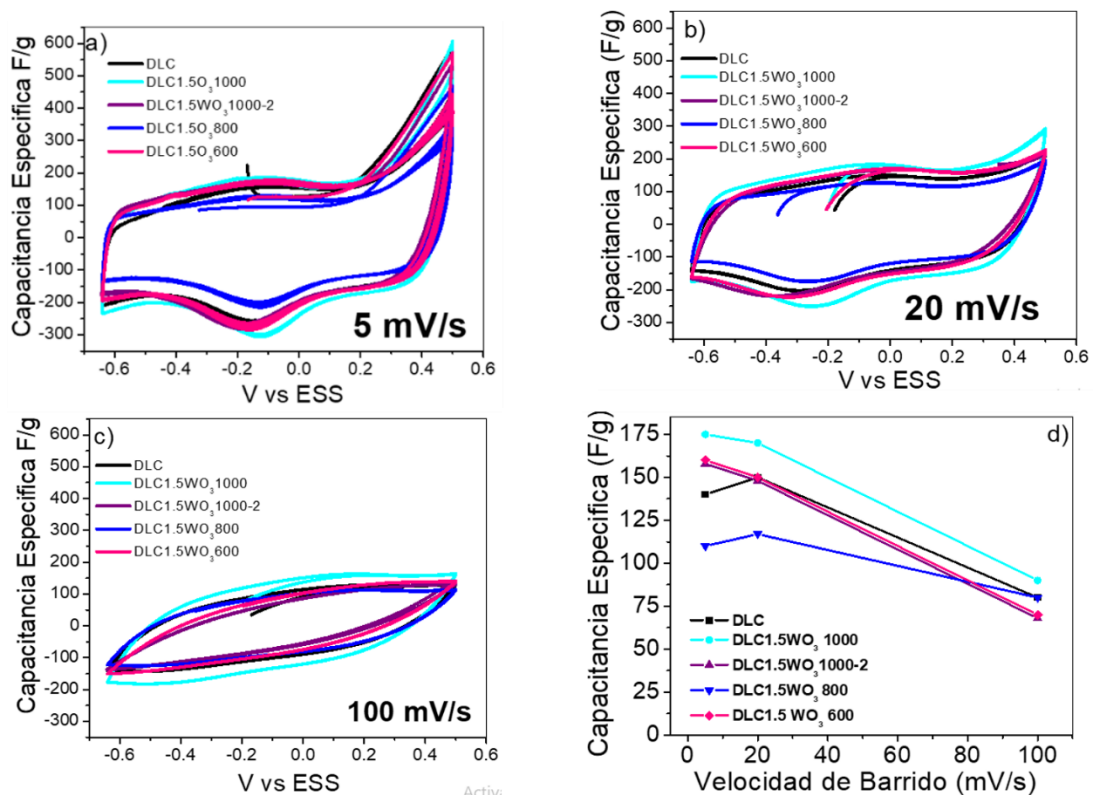


Figura 4.27 Voltamperogramas cíclicos de los materiales compósitos obtenidos de los distintos WO_3 sintetizados con energía solar y el DLC; los experimentos se llevaron a cabo dos ventanas de potencial de -0.64 V a 0.5 V y evolución de la capacitancia con respecto a la velocidad de barrido.

4.3.2 DLC-OH-WO₃

Con la finalidad de promover la dispersión del óxido de tungsteno sobre la superficie del carbón activado DLC, se funcionalizó dicho carbón mediante la metodología conocida como “grafting” (DLC-OH). Se elaboraron electrodos compósitos que fueron caracterizados electroquímicamente por voltamperometría cíclica en una celda de tres electrodos con un electrolito 0.5M de H₂SO₄ en una ventana de potencial de -0.64 V a 0.16 V vs ESS a distintas velocidades de barrido. Se utilizó el óxido de tungsteno obtenido a 1000°C con 100% de oxígeno (WO₃-1000) para evaluar su efecto en dicho carbón modificado. En la figura 4.28 se presentan las respuestas electroquímicas de los distintos porcentajes de WO₃-1000 presentes en el electrodo, a diferentes velocidades de barrido 5 mV/s, 20 mV/s y 100 mV/s. Se puede observar que la incorporación del óxido de tungsteno WO₃ en el carbón modificado con grupos funcionales (DLC-OH) no tiene ningún efecto positivo, es posible observar una disminución del área interna de la gráfica y en la intensidad de los procesos redox, presentes en el carbón modificado DLC-OH, siendo estos cambios más notables en la proporción más alta de WO₃ (50%), estos cambios nos originan una disminución de la capacitancia específica de los materiales compósitos y un incremento de la resistencia iónica.

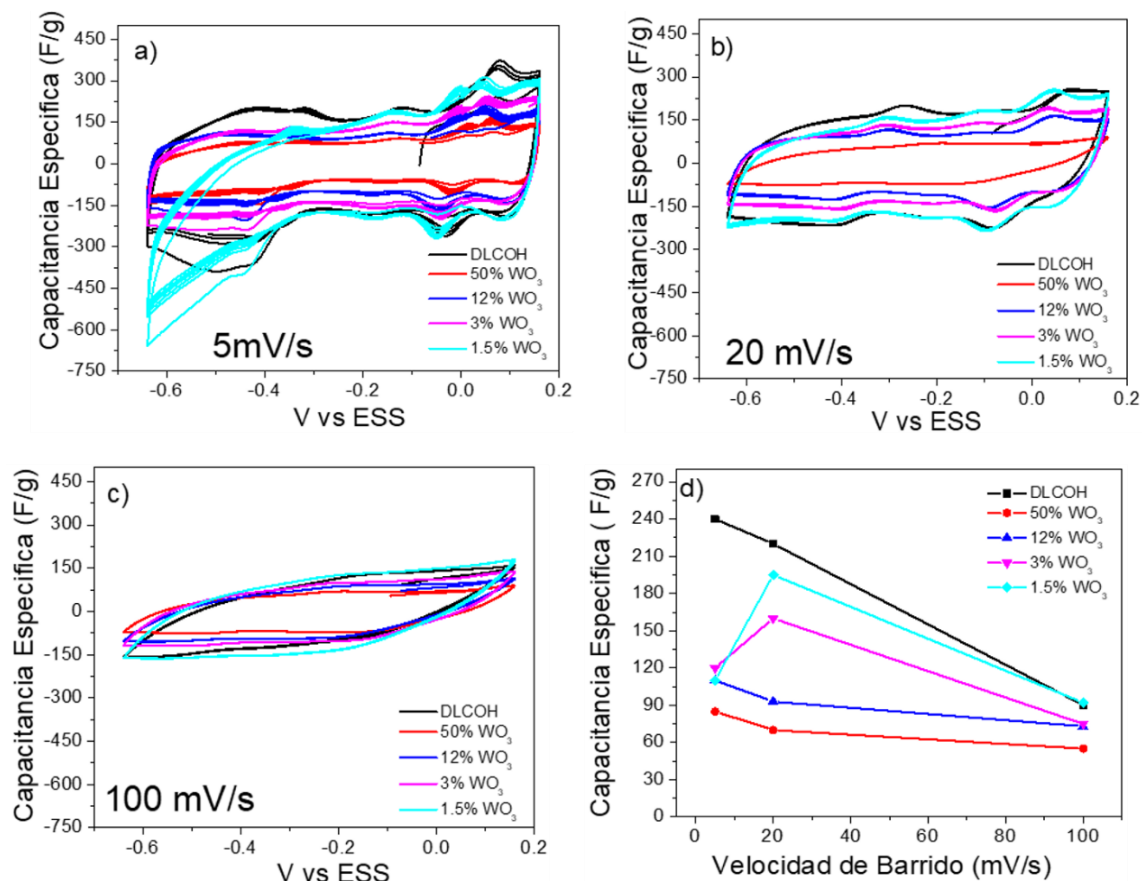


Figura 4.28. Voltamperogramas cíclicos de los materiales compósitos elaborados con el carbón modificado DLC-OH y distintas proporciones de WO₃-1000 y evolución de la capacitancia con respecto a la velocidad de barrido. Las mediciones se realizaron en un electrolito 0.5 M de H₂SO₄.

Debido a que la incorporación de óxido de tungsteno en el carbón modificado DLC-OH no presenta una mejora favorable en la respuesta electroquímica del material, similar a lo observado en los materiales compósitos con el carbón activado DLC (ver figura 4.28). Para las siguientes metodologías utilizadas para mejorar la incorporación del WO₃ en la matriz de carbón se considera solamente el carbón activado comercial DLC.

4.4 Nanocompuestos WO_3

En la sección 4.3 se determinó el porcentaje óptimo de WO_3 (1.5%), y en base a esto se desarrolló una metodología para dispersar mejor el óxido y obtener un material nanocompuesto, y así poder mejorar las propiedades de almacenamiento de energía. Por lo tanto, se utilizó un tratamiento de sonicación para la incorporación del óxido por dos métodos: incorporación ex situ e in situ. Dichas metodologías, se explican detalladamente en el capítulo 3 y los resultados de la caracterización electroquímica se presentan a continuación.

4.4.1 Incorporación Ex situ

La incorporación ex situ que consiste en fracturar previamente el WO_3 con un tratamiento de sonicación para posteriormente añadirlo al carbón; se realizó con todas las muestras de WO_3 obtenidas con energía solar (WO_3 -1000, WO_3 -1000-2, WO_3 -800, WO_3 -600) y el carbón activado comercial DLC. En la figura 4.29 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica mediante la técnica de voltametría cíclica, que se llevó a cabo a distintas velocidades de barrido (5 mV/s, 20 mV/s y 100 mV/s), en un electrolito 0.5 M de H_2SO_4 y la evolución de la capacitancia específica con respecto a la velocidad de barrido, donde es posible observar que se mantiene el comportamiento observado en los compósitos de DLC con las diferentes muestras de óxido de tungsteno de acuerdo a lo indicado en la sección 4.3.1. A la velocidad de barrido baja de 5 mV/s se presenta un incremento de la corriente anódica a 0.5 V vs ESS de todas las muestras con WO_3 con respecto al carbón DLC. A la velocidad intermedia de 20 mV/s se conserva el perfil característico del almacenamiento de doble capa con la contribución de los procesos redox intrínsecos del carbón, los cuales se intensifican con la presencia del óxido de tungsteno. Finalmente, en todos los materiales nanocompuestos, a la velocidad de barrido mayor de 100 mV/s, se observa un incremento de la resistencia iónica lo que deriva en una inclinación en el

perfil voltamperométrico, y los procesos redox no son visibles a esta velocidad de barrido.

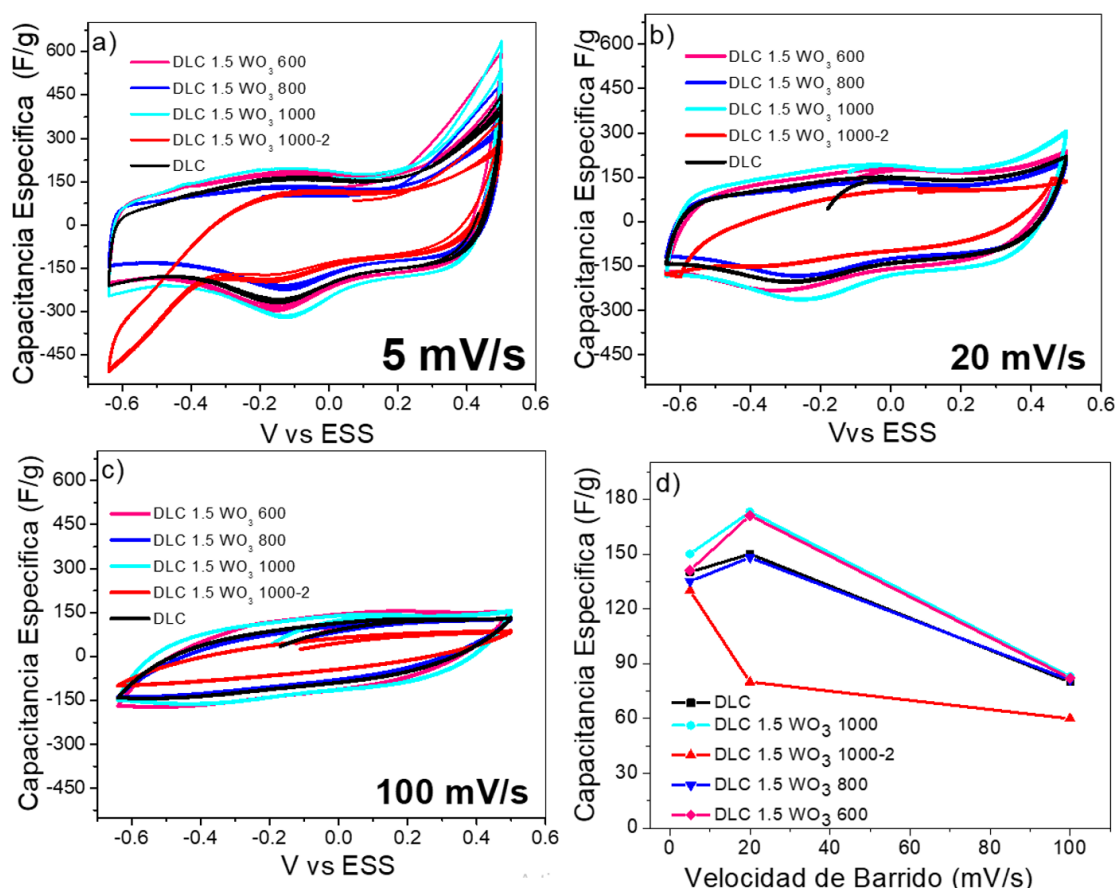


Figura 4.29 Voltamperogramas cíclicos y evolución de la capacitancia especifica con respecto a la velocidad de barrido de los nanocompuestos ex situ, de los distintos WO₃ obtenidos con energía solar y el DLC; los experimentos se llevaron en un electrolito 0.5 M de H₂SO₄

4.4.2 Incorporación In situ

Se realizó la incorporación in-situ de los distintos WO₃ (WO₃-1000, WO₃-1000-2, WO₃-800, WO₃-600) al carbón DLC mediante incorporar el WO₃ sin ningún tratamiento previo directamente a la matriz de carbón con un tratamiento de sonicación; el procedimiento experimental se explicó detalladamente en el capítulo 3. En la Figura 4.30 se muestran los resultados de la caracterización electroquímica mediante la técnica de voltametría cíclica y la evolución de la capacitancia especifica con respecto a la velocidad de

barrido, al igual que para el caso ex situ. Se puede observar que en la mayoría de los materiales nanocompuestos in-situ se conserva el mismo comportamiento electroquímico observado previamente en los materiales compósitos de carbón activado DLC y nanocompuestos ex situ. La única diferencia que se observa es que el nanocompuesto DLC1.5WO₃ 1000-2 N.I a velocidades de 5 mV/s presenta una caída significativa de potencial alrededor de -0.3 V vs ESS. Esto parece estar asociado a un efecto del óxido de tungsteno incorporado, que ocasiona la evolución de hidrógeno [S. Darmawi *et al* 2015]. A velocidades más altas de 20 mV/s y 100 mV/s, este electrodo presenta un cambio en la inclinación del perfil voltamperométrico el cual pudiera ser debido a un incremento de la resistencia iónica.

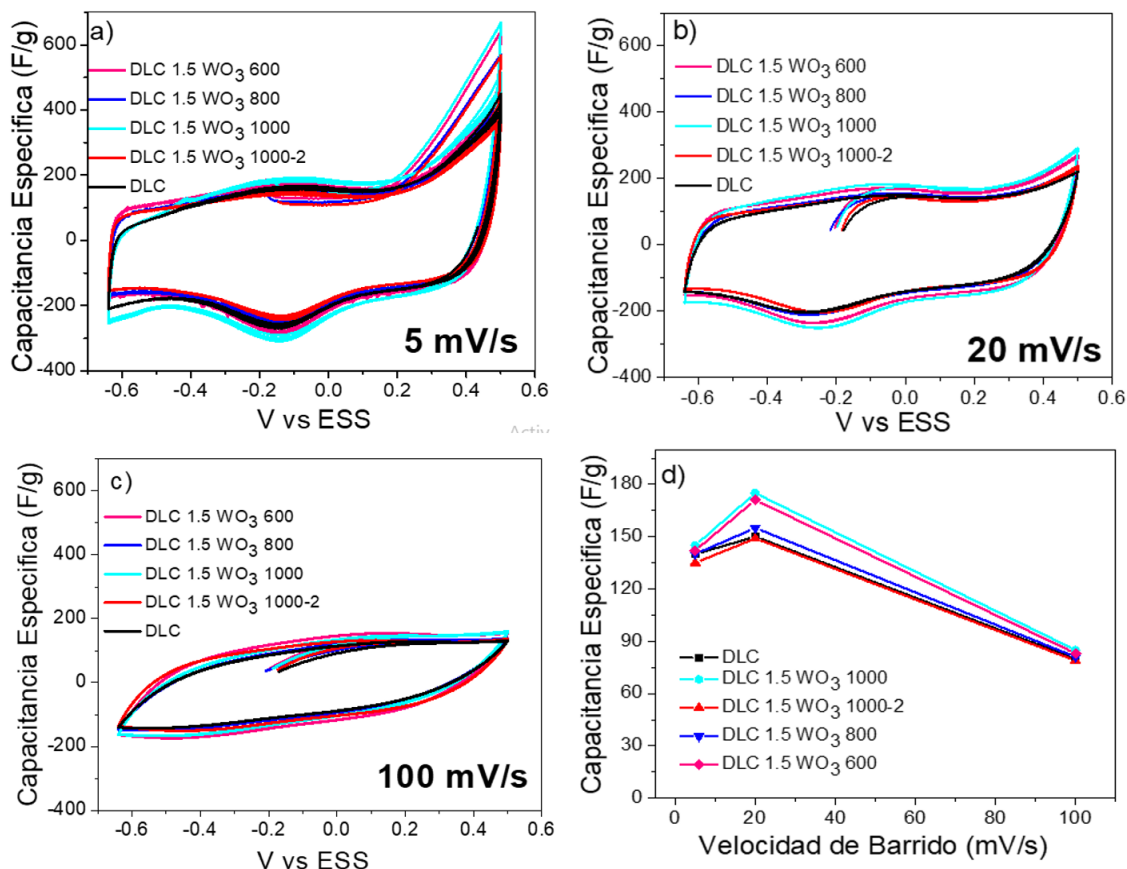


Figura 4.30 Voltamperogramas cíclicos y evolución de la capacitancia específica con respecto a la velocidad de barrido de los nanocompuestos in situ, de los distintos WO₃ obtenidos con energía solar y el DLC; los experimentos se llevaron en un electrolito 0.5 M de H₂SO₄

En la Figura 4.31 se presenta la respuesta electroquímica del carbón activado DLC a 20 mV/s y los mejores materiales obtenidos con los distintos métodos de adición del óxido de tungsteno. En general, se puede decir que la incorporación del WO₃ 1000 en la proporción del 1.5% mejora visiblemente la capacitancia del carbón activado DLC.

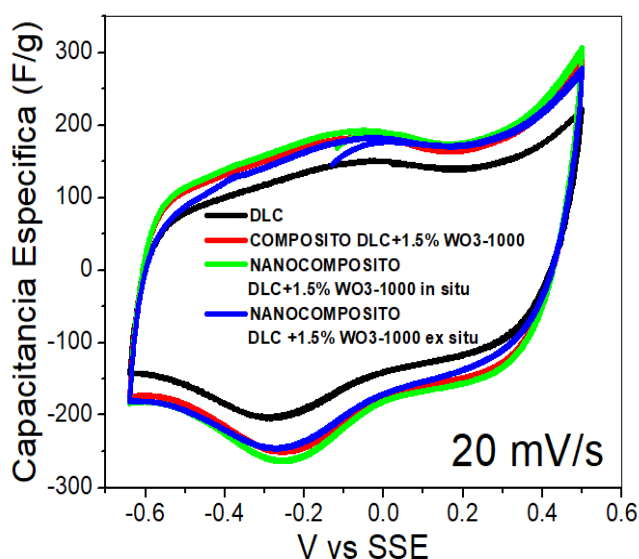


Figura 4.31 Gráficos de Voltamperometría cíclica a 20 mV/s en un electrolito 0.5M de H₂SO₄ del carbón activado DLC y los mejores materiales obtenidos con los distintos métodos de adición del óxido de tungsteno.

Una vez determinados estos materiales se realizaron pruebas de estabilidad electroquímica en 1000 ciclos voltamperométricos a

una velocidad de 20 mV/s y se compararon con el carbón activado DLC (línea negra). En la Figura 4.32 a) se presentan estos resultados, donde se puede observar para el carbón DLC un perfil voltamperométrico rectangular y el par redox asociado a los procesos de los grupos funcionales intrínsecos. La corriente de dichos procesos aumenta con los ciclos, indicando una activación de estos. Para el caso del nanocompósito in situ (azul), la capacitancia específica en promedio es mayor que para el carbón DLC (negro) y los procesos redox asociados a los grupos funcionales intrínsecos del carbón se vuelven más estables en presencia del óxido de tungsteno lo que se puede ver más claramente en la figura 4.32 b donde se presenta este material por separado. Esto sugiere que el óxido puede estar interaccionando de alguna manera con los grupos funcionales del carbón DLC, estabilizando

electroquímicamente dichos procesos haciéndolos más útiles para el almacenamiento de energía. Por otra parte el material compuesto (rojo) es el material con menor estabilidad electroquímica al registrar un incremento considerable en la intensidad de los procesos redox correspondientes a los grupos intrínsecos del carbón al aumentar el número de ciclos, en el material nanocompuesto ex situ (verde) al incrementar los ciclos de barrido se observa una disminución en la intensidad de estos procesos redox.

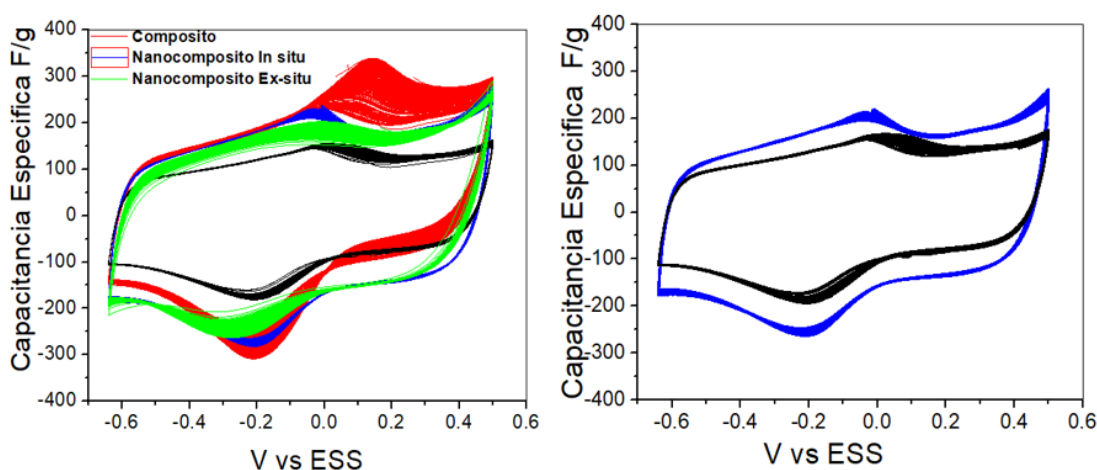


Figura 4.32 Estudio de estabilidad electroquímica durante 1000 ciclos a 20 mV/s de los mejores materiales obtenidos con los distintos métodos de adición del óxido de tungsteno en un electrolito 0.5 M de H_2SO_4

Con la finalidad de determinar la posible interacción que ocurre entre la matriz de carbón y el WO_3 que propicia una mejora en el comportamiento capacitivo del material nanocompuesto, se analizará a más detalle este material con distintas técnicas de caracterización. Con esto se pretende correlacionar las propiedades electroquímicas observadas con sus propiedades fisicoquímicas del material.

Se analizó el material nanocompuesto in situ DLC1.5 WO_3 -1000 por microscopía electrónica, y en la figura 4.33 se presentan las imágenes correspondientes al carbón DLC y al nanocompuesto in situ en el cual es posible observar un ligero

cambio en la superficie de las partículas del carbón, haciéndola más granulada en la presencia de WO_3 y la formación de aglomerados de óxido, sin modificar de manera notable la morfología propia del carbón activado.

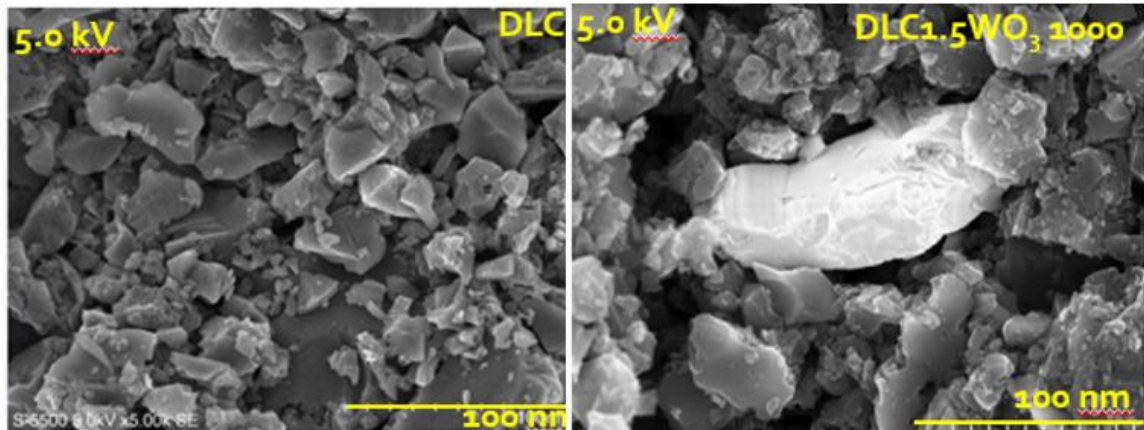


Figura 4.33 presenta las imágenes de HR-MEB correspondiente al carbón DLC (a) y el nanocompósito in situ $\text{DLC 1.5 WO}_3 1000$ (b)

Se llevó a cabo un análisis por DRX en polvo del carbón activado DLC, el DLC tratado (el carbón con el tratamiento de sonicación) y el nanocompósito in situ $\text{DLC 1.5WO}_3 1000$. En la figura 4.34 se presentan los patrones de DRX, donde es posible observar en los tres difracto gramas los picos principales de la fase de grafito a $2\theta = 24^\circ$ y $2\theta = 44^\circ$ [S.R.S. Prabakaran et al 2006] [J.Deng et al 2016]. Entre los patrones del DLC y del DLC tratado la diferencia es que el tratamiento por ultrasonido pudiera favorecer un mejor ordenamiento en los cristales del carbón, esto debido a ya que los picos del grafito son ligeramente de mayor intensidad para este carbón tratado. Para el caso del material nanocompósito, los picos de difracción del DLC en el nanocompósito se mantienen igual al DLC tratado. Solamente se observa adicionalmente los picos de difracción principales del WO_3 $2\theta = 22^\circ$

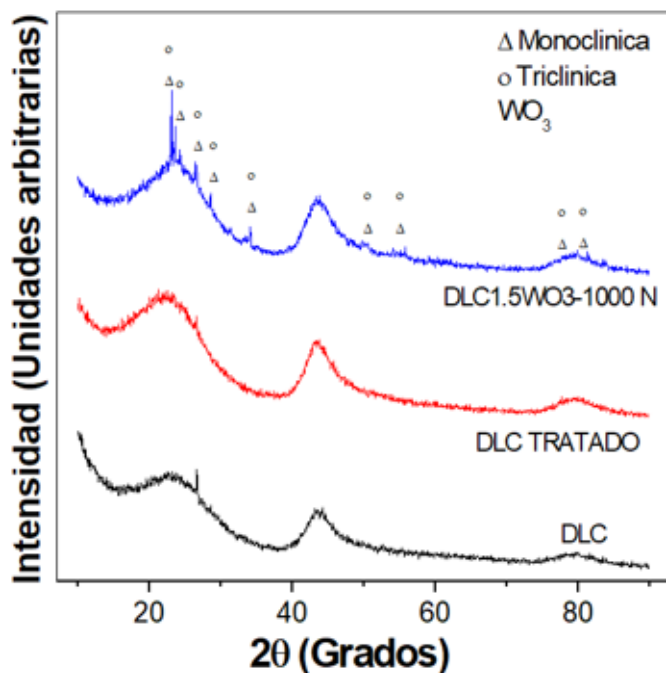
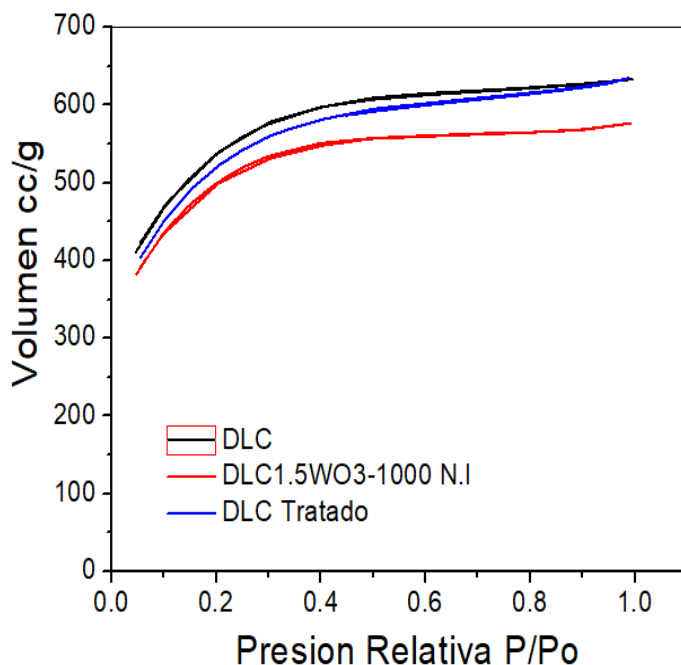


Figura 4.34 Patrones de difracción de rayos X del carbón activado DLC, DLC tratado y nanocompósito in situ DLC 1.5 WO₃ 1000

Con el objetivo de indagar en porqué mejoran las propiedades de almacenamiento de energía en el material nanocompuesto, se llevó a cabo un análisis por fisisorción del carbón DLC,

carbón DLC tratado y del nanocompósito in situ. En la figura 4.35 se observan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para el carbón DLC, DLC tratado y el nanocompósito in situ/ex situ, de acuerdo a las condiciones de análisis indicadas en el capítulo 3. Todos los materiales presentan isotermas

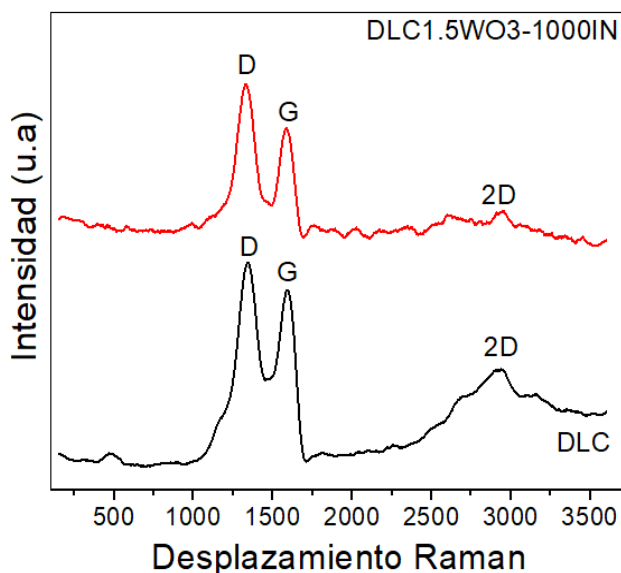


tipo I b, relacionados con materiales que presentan una distribución de tamaño de poro más amplio, incluyendo microporos y posiblemente mesoporos [M. Thommes et al IUPAC 2015].

Figura 4.35 Isotermas de adsorción-desorción con Nitrógeno para el carbón activado DLC y el nanocompósito

El volumen adsorbido inicial de la isoterma disminuye con la presencia del óxido de tungsteno, indicando que el área superficial BET disminuye de 1793.086 m²/g para el DLC sin tratar, a 1730.323 m²/g para el DLC tratado y a 1660.050 m²/g para el nanocompósito in situ.

En la Figura 4.36 se presentan los espectros Raman del carbón activado DLC, el DLC tratado y el nanocompósito DLC1.5WO₃-1000IN, los espectros RAMAN obtenidos son similares para ambas muestras, los cuales presentan las bandas D asociada con los defectos, la banda G correspondiente a la dispersión de primer orden de los enlaces C-C de la hibridación sp² del , el pico 2D que es la característica más prominente del grafito [Yun Cai et al 2014]. El nanocompósito no presenta los picos característicos correspondientes a la presencia del WO₃ ubicados en la región del espectro de 200 a 900 cm⁻¹ [S. Rajagopal et al 2009]. Por otra parte, la relación entre la intensidad de la banda D y la banda G (ID/IG) indica los defectos o el desorden de la estructura gráfica, la relación de la intensidad (ID/IG) para el carbón activado DLC es de 1.00049 y para el



nanocompósito es 1.00008 lo que sugiere que la presencia del WO₃ no modifica de manera significativa la estructura del carbón activado. Para determinar de manera más eficaz la interacción del WO₃ con el carbón activado, actualmente se llevan a cabo estudios teóricos que nos ayuden a comprender mejor este fenómeno.

Figura 4.36 espectros Raman del carbón activado DLC y el nanocompósito DLC1.5WO₃-1000IN

4.5 Ensamble de Celdas Supercapacitivas

Se seleccionaron los mejores materiales para ensamblar celdas supercapacitivas de 2 electrodos. Este ensamble se llevó a cabo empleando un arreglo simétrico y/o asimétrico, utilizando electrodos elaborados con teflón como aglutinante y malla de acero inoxidable como colector de corriente. Además, se estudiaron ensambles asimétricos más amigables con el ambiente, utilizando el 1% de polivinil alcohol (PVA) como aglutinante y tela de carbón como colector de corriente. Los resultados obtenidos de la caracterización de estos ensambles se presentan en la siguientes secciones.

4.5.1. Supercapacitores ensamblados con carbón activado DLC

Se evaluaron celdas supercapacitivas ensambladas con electrodos de carbón activado DLC, utilizando los arreglos simétricos asimétricos, y el método convencional o amigable con el ambiente con el fin de evaluar todos estos parámetros y obtener el mejor ensamble. En total se evaluaron 3 celdas supercapacitivas: 1) Simétrica convencional, donde cada uno de los electrodos (ánodo y cátodo) tuvo un peso de 10 mg totales $m + / m - = 1$ y se utilizó Teflón como aglutinante; 2) Asimétrica, utilizando un factor de $m + / m - = 0.63$ entre el peso de ambos electrodos que fueron elaborados con Teflón; 3) Asimétrica alternativa, donde se usó la misma relación de pesos entre los electrodos, pero en este caso los electrodos fueron más delgados utilizando PVA como aglutinante y una tela de carbón como colector de corriente. Se llevaron a cabo 1000 ciclos galvanostáticos de carga-descarga para evaluar estos 3 ensambles, utilizando una corriente constante de 0.5 A/g, una ventana de 1.2 V, y un electrolito 0.5 M H₂SO₄. El procedimiento experimental para realizar estos ensambles se explica con más detalle en el capítulo 3.

En la figura 4.37 se presenta un comparativo del 1er. Ciclo y del ciclo 1000 de carga-descarga de los 3 supercapacitores antes descritos. Se puede observar

un perfil triangular de carga-descarga, típico de los supercapacitores con almacenamiento de doble capa con ausencia de reacciones faradaicas significativas. [S. Vaquero et al 2013], además es posible observar una caída de potencial más evidente en la celdas simétricas. El tiempo de duración de los ciclos de carga-descarga (ciclo 1 y ciclo 1000) incrementan para ambos ensambles asimétricos (celda convencional y celda Alternativa). El tiempo de carga- descarga se mantiene constante durante todos los ciclos para estas celdas asimétricas, confirmando una estabilidad de las propiedades en el almacenamiento de carga en 1000 ciclos sucesivos de carga descarga; mientras que para la celda simétrica la estabilidad es menor debido a la disminución del tiempo del ciclo 1 de 120 segundos a 110 segundos para el ciclo 1000.

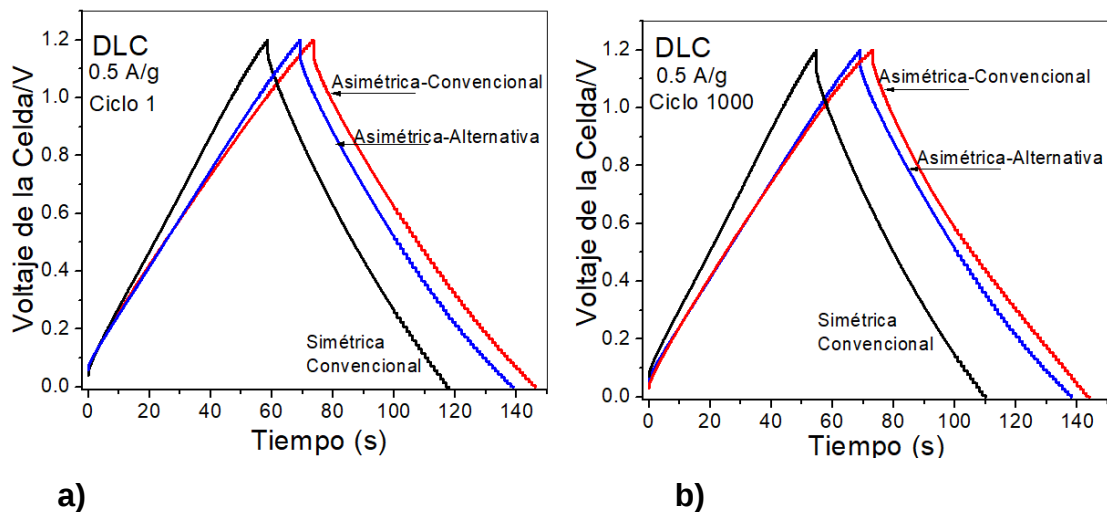


Figura 4.37 Ciclos de Carga-descarga ($I = 0.5 \text{ A/g cm}^2$) para los ensambles simétrico (negro) y asimétrico convencional de DLC (rojo) y alternativa amigable con el ambiente (azul), en una solución 0.5M H_2SO_4 a) ciclo inicial b) después de 1000 ciclos.

Se calculó de cada ciclo la capacitancia específica y la resistencia en serie equivalente (RSE) de cada celda supercapacitiva para evaluar su evolución con los ciclos de carga-descarga. En la figura 4.38 se presentan los resultados obtenidos donde se observan valores mayores de capacitancia específica (31 F/g) y una disminución en la RSE para los ensambles asimétricos, en

comparación al ensamble simétrico. Por lo tanto, en los ensambles asimétricos queda evidenciada la optimización de las propiedades de almacenamiento de carga, en cuanto a la obtención de mayor capacitancia y una disminución de la RSE.

Si comparamos los ensambles asimétricos podemos decir que no hay ninguna diferencia significativa en las propiedades de almacenamiento de carga. Por lo tanto la opción amigable con el ambiente, al utilizar PVA como aglutinante y tela de carbón como colector de corriente, no tiene un efecto negativo en el comportamiento del supercapacitor, haciendo viable de esta optativa verde del ensamble.

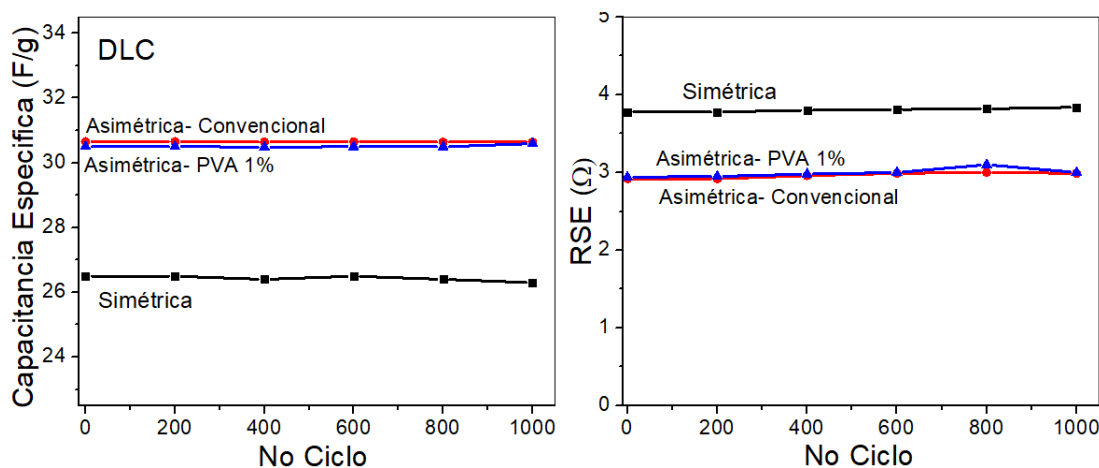


Figura 4.38 Evolución de la Capacitancia y la resistencia en serie equivalente (RSE) con respecto a los ciclos de carga-descarga para las celdas simétricas y asimétricas de DLC.

En la figura 4.39 se presenta el gráfico Ragone de los supercapacitores evaluados, el cual sirve para describir los dispositivos de almacenamiento de energía en términos de la potencia específica (kw kg^{-1}) y la energía específica (Wh kg^{-1}). Cada valor de potencia y energía específica de cada dispositivo se calculó con diferentes valores de corriente de descarga aplicada (0.5 A/g, 1 A/g, 1.5 A/g, 2 A/g). Los ensambles asimétricos presentan un mejor rendimiento en las corrientes aplicadas al obtener valores mayores de energía y potencia específicas, comparadas con la celda simétrica. En cuanto a la sustitución del aglutinante de la celda convencional (10% teflón), a un

aglutinante más amigable con el ambiente 1% de PVA (celda alternativa), permite elaborar electrodos más delgados, siendo la reducción del grosor lo que mejora notablemente la Potencia, siendo esta celda la que presenta los valores más altos.

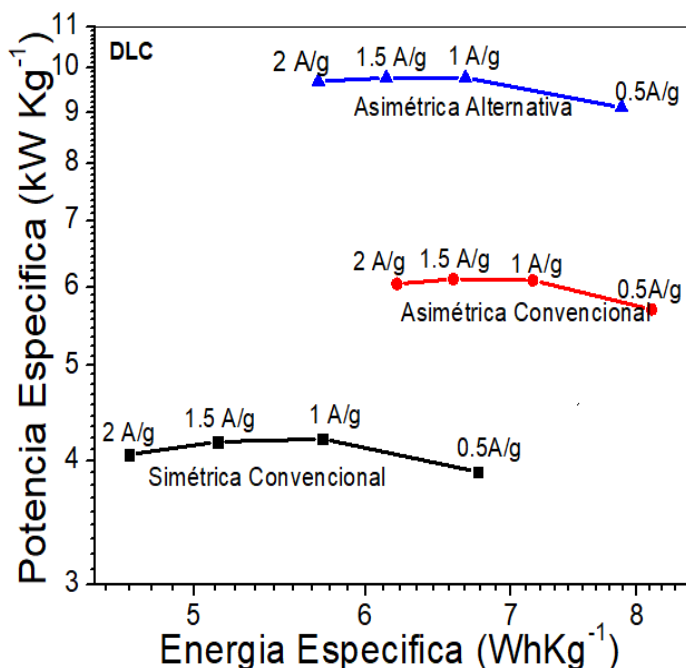


Figura 4.39 Gráficos de Ragone para la celda simétrica convencional (negro) y asimétricas convencional (rojo) y alternativa (azul) de DL, obtenidos en una ventana de 1.2 V, cada punto del gráfico corresponde a una corriente diferente de descarga (0.5 A/g, 1 A/g, 1.5 A/g, 2 A/g)

4.5.2 Supercapacitores ensamblados con DLC-OH

Para el carbón modificado con grupos funcionales DLC-OH se ensamblaron igualmente 3 supercapacitores: 1) Ensamble simétrico con el mismo peso del material activo en ambos electrodos ($m + / m - = 1$), 2) Ensamble asimétrico convencional y 3) Ensamble asimétrico amigable con el ambiente. Para los ensambles asimétricos se ajustaron las masas utilizadas en cada electrodo en base al voltamperograma del material DLC-OH, donde se consideró la ventana de potencial de operación del material (-0.64 V a 0.5 V vs ESS) y su OCV (-0.160 V vs ESS), obteniendo un factor de $m + / m - = 0.66$. Todos los supercapacitores se evaluaron a una corriente constante de 0.5 A/g (ciclado galvanostático) en una ventana de 1.2 V, con un electrolito 0.5 M H₂SO₄ durante 5000 ciclos de carga-descarga. La figura 4.40 a) muestra los perfiles

del primer ciclo de carga-descarga para los 3 supercapacitores ensamblados, donde se puede observar que el perfil obtenido para la celda simétrica es triangular correspondiente al comportamiento capacitivo de doble capa [S. Vaquero et al 2013]; indicando la escasa contribución de los procesos redox de la incorporación de los grupos funcionales-OH. Por otra parte el perfil obtenido para los ensambles asimétricos, tanto convencional como el alternativo, presenta una desviación notable de la linealidad del perfil triangular. Esto es evidencia de la contribución de los procesos redox de los grupos OH's incorporados al carbón DLC; lo que parece indicar que en este tipo de ensamble hay un mejor aprovechamiento del material activo y como consecuencia un aumento en la contribución de los grupos funcionales incorporados. La figura 4.40 b) muestra los perfiles de los ciclos de carga-descarga después del ciclo 5000. En la celda simétrica se conserva el perfil obtenido durante el primer ciclos de carga - descarga (160 segundos), pero el tiempo de duración del ciclo disminuye notablemente (100 segundos). Esto indica una degradación de los materiales de electrodo durante el ciclado que probablemente esté relacionado con proceso de los grupos funcionales incorporados al carbón. Por otro lado, ambos supercapacitores asimétricos (convencional y alternativo) presentan un mejor comportamiento después de los 5000 ciclos de carga-descarga, manteniendo el perfil inicial y con una ligera disminución en la duración en el ciclo de carga-descarga. Lo que nos indica un menor grado de degradación de los grupos funcionales incorporados, lo que mantiene la contribución de las reacciones faradaicas asociadas.

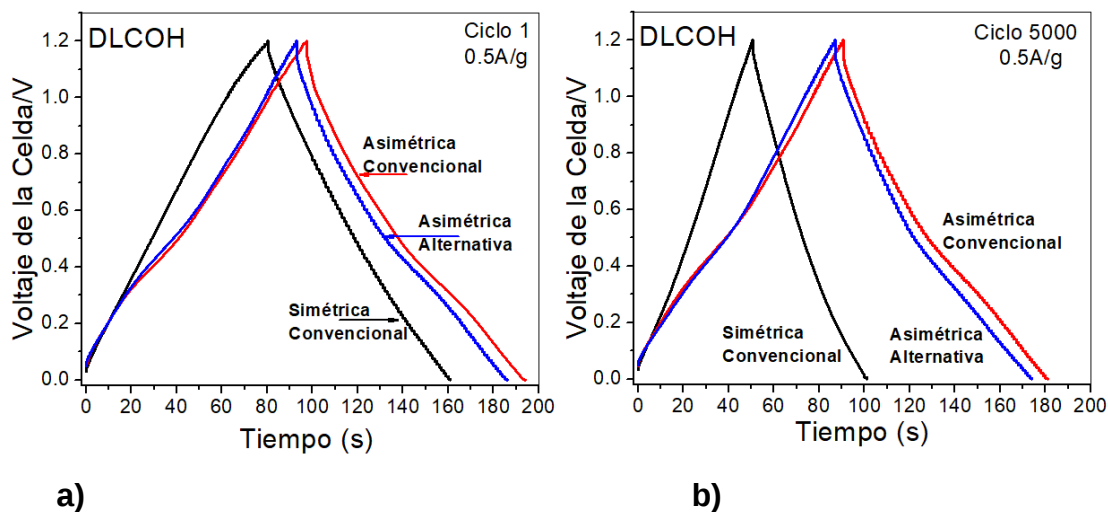


Figura 4.40 Ciclos de Carga-descarga ($I = 0.5 \text{ A/g cm}^2$) para los ensambles simétrico y asimétrico convencional y alternativa amigable con el ambiente de DLC-OH en una solución $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ a) ciclo inicial b) después de 5000 ciclos.

La figura 4.41 presenta la evolución a través de los ciclos de carga - descarga de la capacitancia específica y la resistencia en serie equivalente (RSE) de cada celda supercapacitiva. En el ensamble convencional después de 1000 ciclos se presenta una pérdida drástica de la capacitancia y un incremento en la resistencia en serie equivalente (RSE). Esto pudiera estar asociado a los procesos redox irreversibles provenientes de los grupos funcionales incorporados [V.C. Lokhande et al. 2016] [Pandolfo, A, G and Hollenkamp, A..F. 2006]. En cuanto a las celdas asimétricas, tanto convencional como la alternativa amigable con el ambiente, presentan valores de capacitancia superiores (45 F/g), los cuales disminuyen ligeramente al concluir los 5000 ciclos de carga-descarga (42 F/g). Esta mayor estabilidad en las celdas asimétricas en el ciclado indica que la contribución de los procesos redox presentes en el carbón se mantiene hasta el final del ciclado y debido a esto la RSE es mayor al obtenido en la celda simétrica.

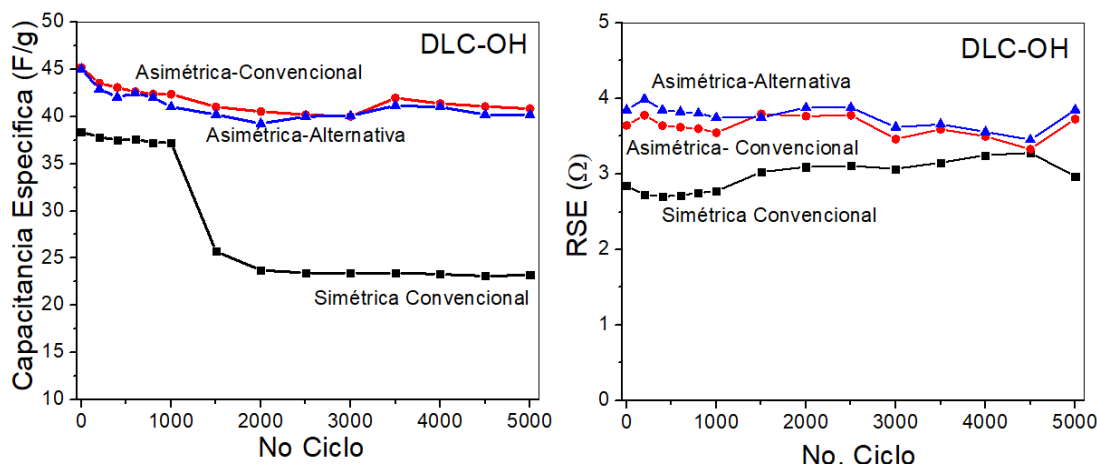


Figura 4.41 Evolución de la Capacitancia y la resistencia en serie equivalente (RSE) con respecto a los ciclos de carga-descarga para las celdas simétricas y asimétricas de DLC-OH.

En la figura 4.42 se presenta el gráfico de Ragone de los ensambles evaluados, el cual sirve para describir los dispositivos de almacenamiento de energía en términos de la potencia y energía específica. Cada valor de la gráfica se calculó con diferentes corrientes de descarga aplicadas (0.5 A/g, 1 A/g, 1.5 A/g y 2 A/g). Es posible observar que el ensamble simétrico presenta los valores más altos de potencia específica pero con menor energía, la celda asimétrica convencional obtiene mayor energía específica pero a su vez es la celda con menor potencia, al intercambiar el aglutinante y de esa manera permitir elaborar electrodos más delgados así como el cambio del colector de corriente por una opción más amigable con el ambiente, favorece notablemente la potencia adquirida por esta celda obteniendo valores similares a la celda simétrica pero con una mayor energía.

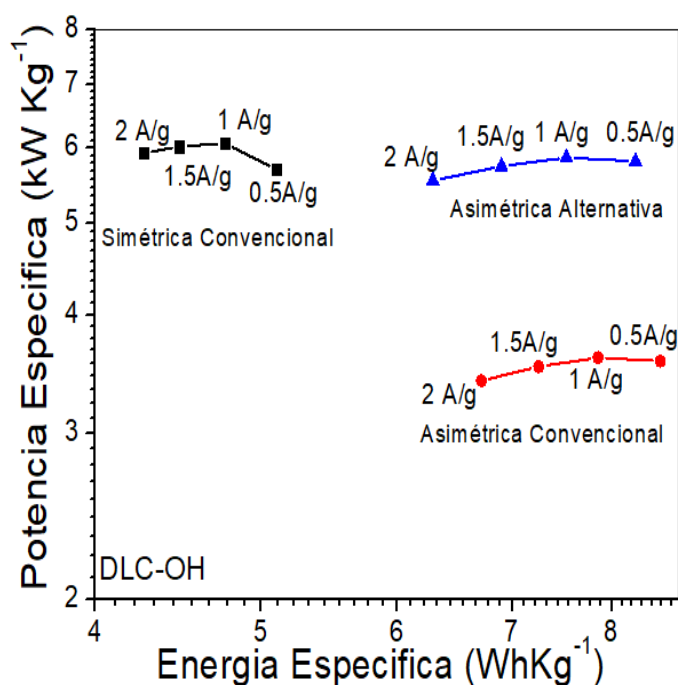


Figura 4.42 Gráficos de Ragone para la celda simétrica y asimétrica de DLC-OH, obtenidos en una ventana de 1.2 V, cada punto del gráfico corresponde a una corriente diferente de descarga (0.5 A/g, 1 A/g, 1.5 A/g, 2 A/g)

4.5.3. Material Nanocompósito a partir de la Incorporación in situ de WO₃ al carbón activado DLC (DLC1.5WO₃1000N.I)

Se ensamblaron 3 supercapacitores a partir del material nanocompósito óptimo (DLC1.5WO₃1000N.I), donde el nanocompósito se elaboró con carbón activado DLC y el 1.5 % de WO₃ 1000. Para el supercapacitor simétrico convencional, cada uno de los electrodos (ánodo y cátodo) tuvo un peso de 10 mg totales $m + / m - = 1$; mientras que para los supercapacitores asimétricos, el factor para calcular el peso de los electrodos fue de $m + / m - = 0.63$. Este cálculo de las masas a utilizar del material activo en los supercapacitores asimétricos, se llevaron a cabo considerando la ventana de potencial observada en el material de electrodo. El procedimiento experimental para realizar estos ensambles se explica con más detenimiento en el capítulo 3. Para evaluar los 3 supercapacitores se utilizó una corriente constante de 0.5 A/g y una ventana de 1.2 V, con un electrolito 0.5 M H₂SO₄ durante 5000 ciclos de carga-descarga. La figura 4.43 a) muestra los perfiles obtenidos durante el

1er ciclo carga-descarga, donde es posible observar que en todos los supercapacitores se observa un perfil triangular correspondiente al comportamiento capacitivo de doble capa sin la contribución del WO_3 incorporado en la matriz de carbón [S. Vaquero et al 2013]. Los supercapacitores asimétricos presentan tiempos más largos en el ciclo descarga- descarga, sugiriendo que el ensamble asimétrico logra una mejor utilización de la carga y un aprovechamiento óptimo del material activo presente en el electrodo. En la figura 4.43b se observa el ciclo 5000 de carga-descarga de todos los supercapacitores, donde en todos los casos se mantiene el perfil triangular con una muy ligera disminución en los tiempos de carga-descarga. El intercambio de aglutinante y colector de corriente del ensamble asimétrico convencional por la opción más amigable con el ambiente en la celda asimétrica alternativa no presenta cambios significativos en el tiempo de carga - descarga.

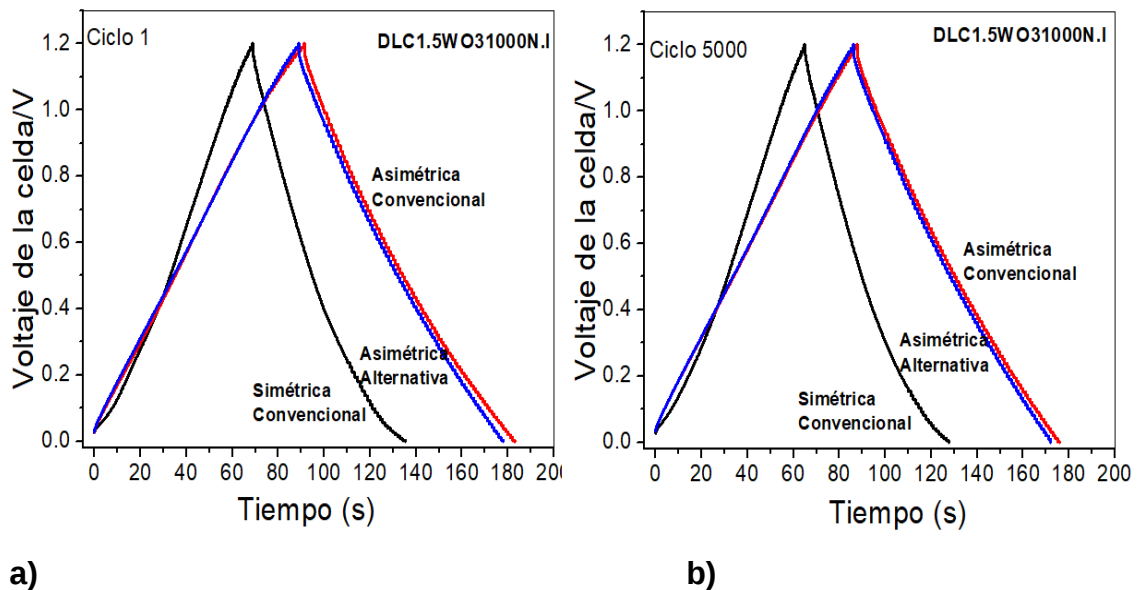


Figura 4.43 Ciclos de Carga-descarga ($I = 0.5 \text{ A/g cm}^2$) para los ensambles simétrico , asimétrico convencional y alternativa amigable con el ambiente de $\text{DLC1.5WO}_31000 \text{ N.I}$ en una solución $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ a) ciclos iniciales b) después de 5000 ciclos.

La figura 4.44 muestra la evolución de la capacitancia específica y de la resistencia en serie equivalente (RSE) relacionada con los ciclos de carga-

descarga . Los resultados obtenidos muestran un mejor rendimiento para los ensambles asimétricos, con valores mayores de capacitancia específica (43 F/g) y una disminución en la RSE con respecto al ensamble simétrico. Al elaborar electrodos más delgados con el intercambio del aglutinante y el colector de corriente en el ensamble asimétrico hay un ligero incremento en la RSE y una ligera disminución en la capacitancia específica

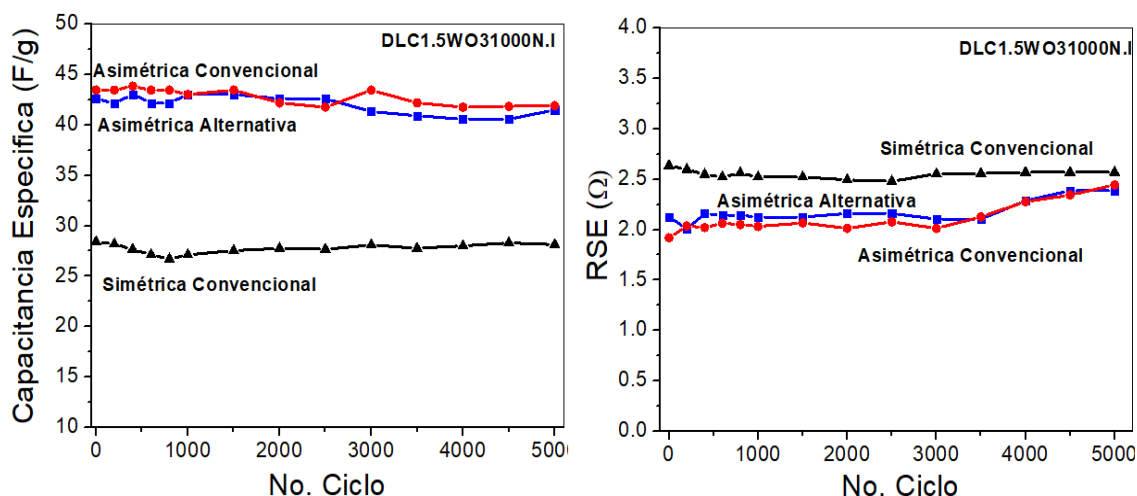


Figura 4.44 Evolución de la Capacitancia y la resistencia en serie equivalente (RSE) con respecto a los ciclos de carga-descarga para las celdas simétricas y asimétricas de DLC1.5WO_3 1000 N.I

La figura 4.45 muestra el gráfico de Ragone donde se indica la potencia específica (kw kg^{-1}) vs la energía específica (Wh kg^{-1}) , cada punto en el gráfico corresponde a una corriente de descarga diferente aplicada a cada una de las celdas (0.5 A/g, 1 A/g, 1.5 A/g, 2 A/g). Es posible observar que la celda simétrica presenta los valores más bajos de potencia y energía, la celda asimétrica convencional obtiene mayor energía específica, en este ensamble al intercambiar el aglutinante y el colector de corriente por una opción más amigable con el ambiente, se incrementa la potencia específica de la celda.

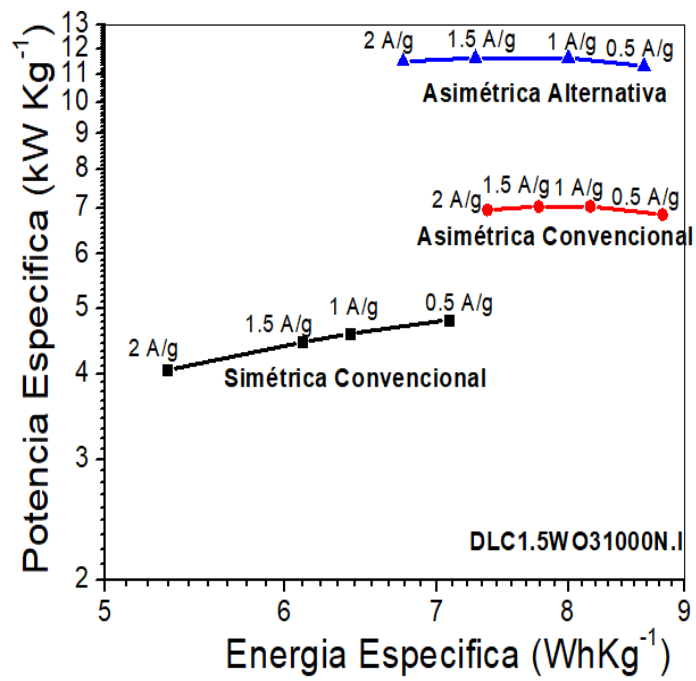
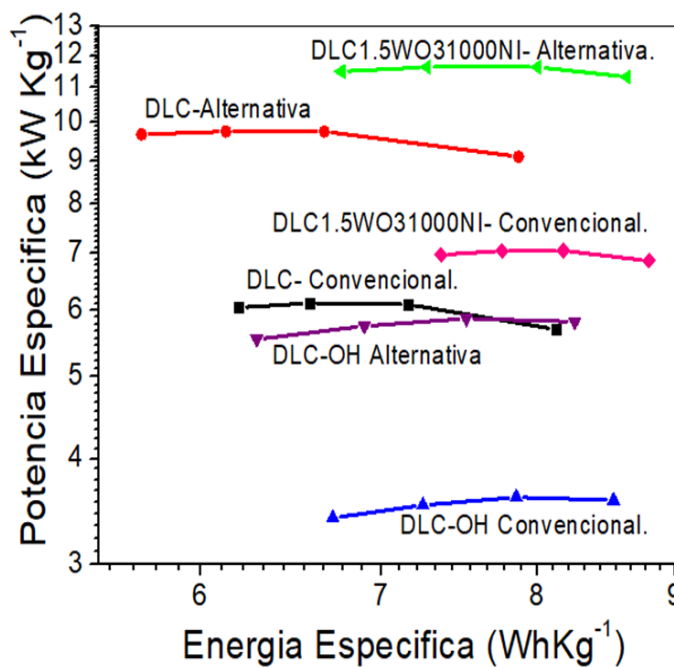


Figura 4.45 Gráficos de Ragone para la celda simétrica y asimétrica de DLC1.5WO₃1000N.I, obtenidos en una ventana de 1.2 V, cada punto del gráfico corresponde a una corriente diferente de descarga (0.5 A/g, 1 A/g, 1.5 A/g, 2 A/g)

4.5.4 Comparativo de los mejores ensambles de cada material estudiado

En la figura 4.44 se presenta el gráfico Ragone de los mejores ensambles evaluados de cada material (arreglos asimétricos), donde es posible observar que el DLC-OH mejora la energía específica respecto al DLC pero la potencia se ve comprometida, en el caso del nanocompuesto tanto la potencia como la energía aumentan respecto al blanco (DLC). En todos los casos la sustitución del aglutinante de la celda convencional (10% teflón), a un aglutinante más amigable con el ambiente 1% de PVA (celda alternativa), permite elaborar electrodos más delgados,



electrodos más delgados, siendo la reducción del grosor lo que mejora notablemente la Potencia, siendo estas celdas las que presentan los valores más altos.

Figura 4.46 Gráfico Ragone de los ensambles Asimétricos, de cada material estudiado

Capítulo 5

Conclusiones

La energía solar se utilizó para sintetizar WO_3 en diferentes condiciones de síntesis.

- Las fracciones molares de oxígeno no afectan las mezclas de fases cristalinas obtenidas.
- Al disminuir la fracción molar de oxígeno de 1 a 0.33 (WO_3 -1000-2) se incrementa la intensidad de los picos de difracción, lo que podría indicar una mejora en el ordenamiento y la cristalinidad de esta muestra.
- El estudio electroquímico, en el medio ácido, mostró un comportamiento capacitivo de las muestras, además de la presencia de procesos redox correspondientes a los grupos funcionales intrínsecos del carbón conductor.
- En el electrolito alcalino, el contenido de oxígeno y la temperatura en la síntesis del óxido de tungsteno tuvieron un efecto importante en su rendimiento electroquímico, se detectó un comportamiento catalítico con mayor actividad hacia la reacción de evolución del hidrógeno para el óxido, obtenido a 1000°C y una fracción molar de oxígeno inferior en la síntesis (WO_3 -1000-2).
- Para el electrolito neutro, las respuestas electroquímicas mostraron el efecto de la temperatura de síntesis, donde se observó que los óxidos sintetizados a 1000°C , independientemente de las fracciones molares de oxígeno, presentaban un comportamiento puramente capacitivo. Por otro lado, las muestras obtenidas a 600°C y 800°C presentaron procesos de reducción de agua y evolución del hidrógeno.

- El efecto grafting de grupos –OH en el carbón DLC-OH fue confirmado mediante diversas técnicas de caracterización, ATG, Fisisorción y Voltametría Cíclica.
- El efecto del óxido de tungsteno en el carbón sin modificar está asociado con las diferentes concentraciones contenidas en la mezcla.
- Al incorporar el óxido de tungsteno en el carbón modificado DLC-OH no presenta efectos favorables en los valores de capacitancia específica.
- En los materiales nanocompuestos ex situ, el tratamiento de fractura previa del WO₃ no tiene un efecto significativo
- En los nanocompuestos in situ se continúa con la tendencia observada hasta ahora, el material elaborado con WO₃-1000 presenta una mejor estabilidad electroquímica en el transcurso de 1000 ciclos voltamperométricos a 20 mV/s.
- Una vez seleccionados los mejores materiales(DLC, DLC-OH y el nanocompuesto in situ DLC 1.5WO₃ 1000) se realizó el ensamble celdas supercapacitivas, empleando 1) un arreglo simétrico y 2) un arreglo asimétrico dando como resultado para este tipo de arreglo, un incremento en los tiempos de carga- descarga, disminución de la RSE y un incremento de la capacitancia específica de la celda lo que sugiere un mejor aprovechamiento del material activo y una mejor optimización de la carga.
- Electrodo elaborados para el ensamble de celdas supercapacitivas con teflón y malla de acero (convencionales) fueron comparados con electrodos elaborados con aglutinantes (PVA) y colectores de corriente (tela de carbón) más ecológicos, resultando en un ligero incremento de la RSE para estas celdas.
- Los ensambles asimétricos presentan valores más altos de energía y potencia específica.

- En las celdas amigables con el ambiente al reducir el contenido del aglutinante al 1% PVA y la ausencia de carbón conductor permite elaborar electrodos más delgados e incrementar el contenido del material activo a un 99% lo que mejora notablemente la potencia.
- La celda asimétrica amigable con el ambiente elaborada con el nanocompósito in situ DLC1.5WO_3 -1000 presenta los valores más altos de potencia específica de 11.32 Kw/kg y una energía específica de 8.64 Wh/kg a una corriente de 0.5 A/g.

Trabajo Futuro.

Se recomienda:

1. Explorar el uso de nuevas matrices de carbón y aglutinantes amigables con el ambiente, para elaborar los materiales compósitos y nanocompósitos con WO_3 .
2. Caracterizar los materiales compósitos y nanocompósitos obtenidos en otros medios electrolíticos, para determinar su comportamiento electroquímico y de ser posible realizar el ensamble de una celda supercapacitiva con más elementos amigables con el ambiente.
3. Profundizar en el estudio y entendimiento de la manera en que se lleva a cabo la interacción del WO_3 y el carbón activado DLC.

Referencias Bibliográficas

- Gonzalez et al. Review on supercapacitor: Technologies and materials Renewable and sustainable energy reviews 58 (2016)1189-1206
- A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors Journal of Power Sources 157 (2006) 11–27.
- A.K Shukla et al, 2012 Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets, Electrochimica acta 84,165-173
- A.K.Cuentas-Gallegos, M. Miranda-Hernández, D. Pacheco-Catalán. *“Environmentally- friendly supercapacitors”* En “Materials for Sustainable Energy Applications. Conversion, Storage, Transmission and Consumption” Pan Stanford publishing, 2015, xx-xx. ISBN 978-981-4411-81-3 (Hardcover), 978-981-4411-82-0 (eBook). En prensa
- A.M. Abdalla et al. Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 82 (2018) 353–368
- Andrew Burke (2000) Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, Journal of Power Sources 91(2000) 37-50
- Annaïg Le Comte, Thierry Brousse, Daniel Bélanger Chloroanthraquinone as a grafted probe molecule to investigate grafting yield on carbon powder Electrochimica Acta 197 (2016) 139–145
- Baranton, S. Y D. Belanger, Electrochemical derivation of carbón surface by reduction of in situ generated Diazonium Cations. The Journal of Physical Chemistry B, 109 (51), PP. 24401-24410, 2005.
- Bo Wang, Zhimin Chen, Jianan Zhang, Jingjing Cao, Shuxia Wang, Qiuge Tian, Ming Gao, Qun Xu. Fabrication of PVA/graphene oxide/tio2 composite nanofibers through electrospinning and interface sol–gel reaction: Effect of graphene oxide on PVA nanofibers and growth of TiO2. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 457 (2014) 318–325.

- Boris Dyatkin, Volker Presser, Min Heon, Maria R. Lukatskaya, Majid Beidaghi and Yury Gogotsi (2013) Development of a green supercapacitor composed entirely of environmentally friendly materials *chemsuschem* 2013, 6, 2269-2280.
- Brenton, T. Y. D. Belanger. Modification of carbon electrode with aryl groups having an aliphatic amine by electrochemical reduction of in situ generated diazonium cations, *Langmuir*, 24 (16), pp. 8711-8718, 2008.
- Bullard GL, Sierra-Alcazar HB, Lee HL, Morris JL. Operating principles of the ultra-capacitor. *IEEE Trans Magn* 1988;25:102–6
- C.-C. Huang et al. Capacitive performances of amorphous tungsten oxide prepared by microwave irradiation *Scripta Materialia* 61 (2009) 985-987
- C.O. Avellaneda, L.O.S. Bulhões Photochromic properties of WO₃ and WO₃:X (X=Ti, Nb, Ta and Zr) thin films / *Solid State Ionics* 165 (2003) 117–121
- Changshin Jo, Ilkyu Hwang, Jinwoo Lee, Chul Wee Lee, and Songhun Yoon. Investigation of pseudocapacitive Charge-storage behavior in highly conductive ordered mesoporous tungsten oxide electrodes. *J. Phys. Chem. C*. 2011, 115, 118880-11886.
- Cook B. Introduction to fuel cells and hydrogen technology. *Eng Sci Educ J* 2002;11:205.
- Cougnon C, Lebegue E, Pognon G. Impedance spectroscopy study of a catechol-modified activated carbon electrode as active material in electrochemical capacitor. *J Power Sources* 2015;274:551–9. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.091](http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.091).
- E. Frackowiak, F. Beguin Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39 (2001) 937 –950
- Elzbieta Frackowiak, Qamar Abbas, Francois Beguin Carbon/carbon supercapacitors *Journal of Energy Chemistry* Vol. 22 No. 2 2013.

- Endo M, Takeda T, Kim YJ, Koshiba K, Ishii K. High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons. *Carbon Sci* 2001;1:117–28.
- F.S da Silva y T. M de Souza, Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review, *international journal of hydrogen energy* 42 (2017) 26020 e26036
- Fenglin Liu et al. Ultrathin tungsten oxide nanowires: oleylamine assisted nonhydrolytic growth, oxygen vacancies and good photocatalytic properties *RSC Adv.*, 2015, 5, 77423–77428
- G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila, D. Belanger, 2012 Catechol-Modified Activated Carbon Prepared by the Diazonium Chemistry for Application as Active Electrode Material in Electrochemical Capacitor *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 3788.
- G.-M. Huang et al. 2017 Dynamic observation of reversible lithium storage phenomena in hybrid supercapacitor devices *Nanp Energy* 41 (2017) 494–500.
- Gary A. Mabbail An Introduction to Cyclic Voltammetry. *Journal Of Chemical education* Volume 60 Number 9 September 1983
- Gregory Pognon, Thierry Brousse, Daniel Belanger Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors *CARBON* 49 (2011) 1340 – 1348
- H. E. Becker, *US Patent*, 2 800 616 (to General Electric Co.), 1957
- H. Tsuchiya et al. Self-organized porous WO_3 formed in NaF electrolytes *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 295–298
- H.I. Villafán Vidales et al Solar production of WO_3 : a green approach *Green Process Synth* 2015: 4: 167-177
- Hu CC, Huang CM, Chang KH. Anodic deposition of porous vanadium oxide network with high power characteristics for pseudocapacitors. *J*

Power Sources 2008; 185 (2): 1594 – <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.017>.

- Hu CC, Huang YH, Chang KH. Annealing effects on the physicochemical characteristics of hydrous ruthenium and ruthenium-iridium oxides for electrochemical supercapacitors. J Power Sources 2002;108(1–2):117–27.
[Http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00011-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00011-3).
- Hye-Kyoung Park, Byung-Seon Kong, Eun-Suok Oh Effect of high adhesive polyvinyl alcohol binder on the anodes of lithium ion batteries. Electrochemistry Communications 13 (2011) 1051–1053
- Imran Shakir (2014) High energy density based flexible electrochemical supercapacitors from layer-by-layer assembled multiwall carbon nanotubes and graphene.
- J. Jiang et al Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage, Adv, Mater 2012, 24, 5166-5180
- J. Lee, K. Ki-Hyun, E. E. Kwon. (2017). Biochar as a catalyst. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 77 (70-79).
- J. Van Mierlo et al. / Journal of Power Sources 128 (2004) 76–89 Models of energy sources for EV and HEV: fuel cells, batteries, ultracapacitors, flywheels and engine-generators
- J. Xu et al. Tungsten Oxide Nanofibers Self-assembled Mesoscopic Microspheres as High-performance Electrodes for Supercapacitor Electrochimica Acta 174 (2015) 728-734
- J.F Shackelford 2005 Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros. 6ª edición, Pearson, Prentice Hall.
- Jiang Deng, Tianyi Xiong, Haiyan Wang, Anmin Zheng and Yong Wang Effects of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin on the Structure and Morphology of Porous Carbons ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 3750–3756 DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00388.

- Jiang J, Kucernak A. Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: preparation and characterization. *Electrochim Acta* 2002;47(15):2381–6. [Http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00031-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00031-2).
- Joël Lyskawa , Aurelie Grondein, Daniel Belanger, Chemical modifications of carbon powders with aminophenyl and cyanophenyl groups and a study of their reactivity. *Carbon* 48 (2 0 1 0) 1 7 1 –1 2 7 8
- K. Naoi, S. Patrice, New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors, *Electrochem. Soc.* 17 (2008) 34e37.
- Kandalkar SG, Gunjekar JL, Lokhande CD. Preparation of cobalt oxide thin films and its use in supercapacitor application. *Appl Surf Sci* 2008;254 (17):5540–4. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.02.163](http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.02.163).
- Kangasniemi KH, Condit DA, Jarvi TD. Characterization of Vulcan electrochemically oxidized under simulated PEM fuel cell conditions. *J Electrochem Soc* 2004;151(4):E125–32.
- L. Gao et al. High-performance energy-storage devices based on WO₃ nanowire arrays/carbon cloth integrated electrodes *J.Mater. Chem. A*, 2013, 1, 7167-7173
- L. Han et al. Flexible electrochromic supercapacitor hybrid electrodes based on tungsten oxide films and silver nanowires / *Journal of Alloys and Compounds* 656 (2016) 326e331
- L. Han et al. Hydrothermal deposition of tungsten oxide monohydrate films and room temperature gas sensing performance *Journal of Alloys and Compounds* 656 (2016) 326e331
- L.G.H. Staaf, P.Lundgren,P.Enoksson (2014) Present and future supercapacitor carbon electrode materials for improved energy storage used in intelligent wireless sensor systems. *Nano Energy* (2014) 9, 128-141

- L.Ma et al Hydrothermal preparation and supercapacitive performance nanoflower-like $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /reduced graphene oxide composite. *Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects* 481 (2015) 609-615.
- Li Zhang y X. S. Zhao 2009 Carbon-based materials as supercapacitor electrodes *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 2520–2531
- Louault, C.M Dámours, and D.Belanger. The electrochemical grafting of a mixture of substituted phenyl groups at a glassy carbon electrode surface, *chemphyschem*, 9(8), pp.1154-1170 2008
- M. Acosta, D. González, I. Riech Thin Solid Films 517 (2009) 5442–5445 Optical properties of tungsten oxide thin films by non-reactive sputtering.
- M. Alsawafta et al. Electrochromic Properties of Sol-Gel Synthesized Macroporous Tungsten Oxide Films Doped with Gold Nanoparticles *Journal of the Electrochemical Society*, 161 () H276-H283 (2014)
- M. Thommes et al.: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation, *Reporte técnico de la IUPAC* 2015
- M. Vasilopoulou et al. Hydrogenated under-stoichiometric tungsten oxide anode interlayers for efficient and stable organic photovoltaics *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 1738–1749
- M.S. Guney, Y. Tepe *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75 (2017)1187–1197
- Marjan Mohammad Ali Zadeh, Mansoor Keyanpour-Rad,Touraj Ebadzadeh Effect of viscosity of polyvinylalcohol solution on morphology of the electrospun mullite nanofibres. *Ceramics International* 40 (2014) 5461–5466
- Nicolas Goubard-Bretesch, Olivier Crosnier, Gaetan Buvat ,Frederic Favier, Thierry Brousse Electrochemical study of aqueous asymmetric $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$ supercapacitor *Journal of Power Sources* 326 (2016) 695e701

- Nishino et al., US Patent Number 4, 737, 889 “Polarizable Electrode Body and Method for Its Making”, April 12, 1988.
- P. Gómez-Romero Adv. Mater. 2001, 13, No. 3, February 5 Hybrid Organic-inorganic materials In Search of Synergic Activity double-layer capacitors/Energy Conversion and Management 51 (2010) 2901–2912
- P. Sharma, T.S Bhatti A review on electrochemical., Vol. 142, No. 8, August 1995
- P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors J. Electrochem. Soc
- Patil UM, Salunkhe RR, Gurav KV, Lokhande CD. Chemically deposited nanocrystalline nio thin films for supercapacitor application. Appl Surf Sci 2008;255(5 (Part 2)):2603–7. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.192](http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.192).
- Patrice Simon y Yuri Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors; *Nature Materials* volume 7, pages 845–854 (2008) doi:10.1038/nmat2297 Peng H. Et al High-performance aqueous asymmetric supercapacitor based on carbon nanofibers network and tungsten trioxide nanorod bundles electrodes. *Electrochimica. Acta* 147, 54–61 (2014).
- Pierre-Louis Taberna and Patrice Simon. *Electrochemical Techniques. En Supercapacitors, Materials, Systems, and Applications* 2013.
- Qiufeng Menga , Kefeng Caia , Yuanxun Chena , Lidong Chen Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials *Nano Energy* 36 (2017) 268–285.
- R, Raymundo-Piñero E, Beguin F. Saturation of subnanometer pores in an electric double-layer capacitor *Electrochem Commun*, 2009, 11: 554
- R. Ganesan and A. Gedanken, “Synthesis of WO₃ nanoparticles using a biopolymer as a template for electrocatalytic hydrogen evolution,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 2, 2008.

- R. Hahn et al. Rapid anodic growth of TiO₂ and WO₃ nanotubes in fluoride free electrolytes *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 947–952
- R. Kottz, M. Carlen Principles and applications of electrochemical capacitors *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2483–2498
- R. Yuksel et al Ternary nanocomposite SWNT/WO₃/PANI thin film electrodes for supercapacitors *Journal of Alloys and Compounds* 658 (2016) 183-189.
- R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, B.Lucas-Granados, G. Roselló-Márquez, J. García-Antón *Materials and Design* 116 (2017) 160–170 A simple method to fabricate high-performance nanostructured WO₃ photocatalysts with adjusted morphology in the presence of complexing agents
- Rightmire RA. Electrical energy storage apparatus. US Patent 3288641, 29 November 1966.
- Rose Ann Franco, Young-kimin, Hun-Mo Yang, and Byong-Taek Lee On Stabilization of PVPA/PVA Electrospun Nanofiber Membrane and Its Effect on Material Properties and Biocompatibility *Journal of Nanomaterials*. Volume 2012, Article ID 393042, 9 pages doi:10.1155/2012/393042
- S. Adhikari, D. Sarkar / *Electrochimica Acta* 138 (2014) 115–123 High Efficient Electrochromic WO₃ Nanofibers
- S. Ahmed, M. Ahmad, S. B. Butt Electrooxidation of chloro, nitro, and amino substituted phenols in aqueous medium and their heterogeneous kinetics. *Res Chem Intermed* (2012) 38:705–722 DOI 10.1007/s11164-011-0410-z
- S. Darmawi, S. Burkhardt, T. Leichtweiss, D. A. Weber, S. Wenzel, J. Janek, M. T. Elm and P. J. Klar., “Correlation of electrochromic properties and oxidation states in nanocrystalline tungsten trioxide,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 24, pp. 15903–15911, 2015.

- S.R.S. Prabakaran, R. Vimala, Zulkarnian Zainal Nanostructured mesoporous carbon as electrodes for supercapacitors *Journal of Power Sources* 161 (2006) 730–736
- Sara Rahimnejad et al. Tuning the electronic and structural properties of WO₃ nanocrystals by varying transition metal tungstate precursors. *RSC Adv.*, 2014, 4, 62423–62429.
- Seul Lee, Young-Woo Lee, Da-Hee Kwak, Min-Cheol Kim, Jin-Yeon Lee, Da- Mi Kim, Kyung-Won Park Improved pseudocapacitive performance of well-defined WO₃ nanoplates. *Ceramics International* 41(2015) 4989-4995
- Simon P, Burke A. Nanostructured carbons: double-layer capacitance and more. *Electrochem. Soc. Interface* 2008;17(1):38–44. URL /[http://www. Electrochem.org/dl/interface/spr/spr08/spr08_p38-43](http://www.Electrochem.org/dl/interface/spr/spr08/spr08_p38-43). Pdfs.
- Stein, A., Z. Wang, and M.A. Fierke, (2009). Functionalization of Porous Carbón Materials with Designed Pore Architecture. *Advanced Materials*, 21 (3),pp.265-293.
- T. Brousse, Pierre-Louis Taberna , Olivier Crosnier, Romain Dugas,Philippe Guillemet, Yves Scudeller, Yingke Zhou, Frederic Favier d, Daniel Belanger, Patrice Simon. Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MNO₂ aqueous electrochemical supercapacitor / *Journal of Power Sources* 173 (2007) 633–641
- Thierry Brousse, Pierre-Louis Taberna, Olivier Crosnier, Romain Dugas, Philippe Guillemet, Yves Scudeller, Yingke Zhoud, Frederic Favier, Daniel Belanger,Patrice Simon. Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MNO₂ aqueous electrochemical supercapacitor *Journal of Power Sources* 173 (2007) 633–641
- Toupin M, Belanger D. Spontaneous functionalization of carbon black by reaction with 4-nitrophenyldiazonium cations. *Langmuir* 2008;24(5):1910–7.
- V. Khomenko et al. / *Journal of Power Sources* 153 (2006) 183–190

- V.C.Lokhande et al. Supercapacitive composite metal oxide electro deformed with carbon, metal oxides and conducting polymers/ Journal of Alloys and Compounds 682 (2016) 381e403
- W. Sugimoto et al. Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides Electrochimica Acta 52 (2006) 1742–1748
- W. Zeng et al Thin solid films 584 (2015) 294-299 Hydrothermal synthesis, characterization of h-WO₃ nanowires and gas sensing of thin film sensor based on this powder
- Wei-Ting Wu, Wen-Pin Liao, Jen-Sue Chen, and Jih-Jen Wu chemphyschem 2010, 11, 3306 – 3312 An Efficient Route to Nanostructured Tungsten Oxide Films with Improved Electrochromic Properties.
- Wu Z., Zhu Y., Ji X., Banks C.E. (2016) Transition Metal Oxides as Supercapacitor Materials. In: Ozoemena K.,Chen S. (eds) Nanomaterials in Advanced Batteries and Supercapacitors. Nanostructure Science and Technology. Springer, Cham
- Xin Zhao, Beatriz Mendoza Sanchez, Peter J. Dobson and Patrick S. Grant The role of nanomaterials in redox-based supercapacitors for next generation energy storage devices Nanoscale, 2011, 3, 839
- Y. Li *et al.*, “Surface oxygen vacancies on WO₃ contributed to enhanced photothermo-synergistic effect,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, pp. 654–661, 2017.
- Y. U. Jeong and A. Manthiram Amorphous Tungsten Oxide /Ruthenium Oxide Composites for Electrochemical Capacitors Journal of the Electrochemical Society, 148 ~3! A189-A193 ~2001
- Yong-Huei Wang, Chun-Chieh Wang, Wei-Yun Cheng, Shih-Yuan Lu. Dispersing WO₃ in carbon aerogel makes an outstanding supercapacitor electrode material. Carbon 69 (2014) 287-293

- Yoshida, A.; et al. US Patent Number 4, 597, 028 “Electric Double layer Capacitor and Method for Producing the Same”, June 24, 1986
- Yuanyuan Zhou, Seunghyun Ko, Chul Wee Lee, Sung Gyu Pyo, Soo-Kil Kim Enhanced charge storage by optimization of pore structure in nanocomposite between ordered mesoporous carbon and nanosized WO₃. Journal of Power Sources 244 (2013) 777-782
- Yun Cai, Yan Wang, Shaojuan Deng, Gang Chen, Qing Li, Bingqian Han, Ron Han, Yude Wang. Graphene nanosheets-tungsten oxides composite for supercapacitor electrode, Ceramics International 40 (2014) 4109-4116
- Yunpu Zhai et al Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage Adv. Mater. 2011, 23, 4828–4850
- Z. Chen, V. Augustyn, J. Wen, Y. W. Zhang, M. Q. Shen, B. Dunn, Y. F. Lu, High-Performance Supercapacitors Based on Intertwined CNT/V₂O₅ Nanowire Nanocomposites Adv. Mater. 2011, 23, 791.
- Z.Liu et al. Applied surface science 394(2017) 70-77 Facile preparation of hexagonal WO₃·0.33H₂O/C nanostructures and its electrochemical properties for lithium batteries.
- Zhang LL, Zhao XS. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. Chem Soc Rev 2009;38(9):2520–31. [Http://dx.doi.org/10.1039/b813846j](http://dx.doi.org/10.1039/b813846j) URL [\(<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19690733>\)](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19690733).
- Zhenjun Li et al. Polymerization of Formaldehyde and Acetaldehyde on Ordered (WO₃)₃ Films on Pt(111) |J. Phys. Chem. C 2011, 115, 9692–9700, dx.doi.org/10.1021/jp202169x

Anexos

Divulgación Científica.

Asistencia a Congresos.

Energy Storage Discussions 2017, Puebla, México. “ Improved performance of activated carbon electrodes for supercapacitors through the introduction of WO₃ obtained with solar energy. N. Rayón-López, M. Miranda-Hernández, H.I Villafán – Vidales, C. Menchaca Campos, A.K Cuentas Gallegos.

XXV International Material Research Congress, Cancun México Agosto 2016
Improved Performance of Activated Carbon electrodes for Supercapacitors
Nelly Rayón-López , Heidi Isabel Villafán-Vidales, José Luis Rodríguez-López,
Carmina Menchaca-Campos, Ana Karina Cuentas-Gallegos

1er congreso de la Asociación mexicana del Carbono (AMEXCARB 2015) San Luis Potosí, México Poster: Enviromentally-Friendly supercapacitor assembled with modified activated carbon. A.K Cuentas - Gallegos, N. Rayón-López, H.I Villafán-Vidales

4to Coloquio Diseño & textura de Nanoestructuras. Noviembre 2015. Instituto tecnológico de Oaxaca. Oaxaca, México. Nelly Rayón López, Ana Karina Cuentas Gallegos, Heidi Isabel Villafán Vidales, Elsa Carmina Menchaca Campos, Daniella Esperanza Pacheco Catalán,

XXIV International Material Research Congress, Cancun Mexico Agosto 2015
Activated carbon modification for energy storage improvement
Nelly Rayón López, Marino Adán Benítez, Heidi Isabel Villafán Vidales, Elsa Carmina Menchaca Campos, Daniella Esperanza Pacheco Catalán, Ana Karina Cuentas Gallegos

Artículos

Porosity and Surface Modifications on Carbon Materials for Capacitance Improvement. Mesoporous Biomaterials. 3. 10.1515/mesbi-2016-0007.
Gallegos, Ana & Rayón-López, N & M Mejía, L & Villafán Vidales, H & Miranda-Hernández, Margarita & Robles, Miguel & Muñiz, Jesús. (2016).

Characterization of graphene powder / wireglue / silver paint electrodes for application in microbial fuel cells. Alfonso Flores Meza, José Campos, N. Rayón López, L. Contreras Romero, P.J. Sebastian (Agosto 2018) Manuscrito Aceptado

High Temperature Tungsten Oxides obtained by Concentrated Solar Energy: Physicochemical and Electrochemical Characterization.
Nelly Rayón-López, Diana C. Martínez-Casillas, Margarita Miranda-Hernández, Heidi I. Villafán-Vidales, J. Luis Rodríguez-López, E. Carmina Menchaca-Campos, A. Karina Cuentas-Gallegos Ref.: Ms. No. JSEL-D-18-00598 Journal of Solid State Electrochemistry, Manuscrito en revision.