Evaluación de Materiales Compuestos a base de Grafito, Negro de Carbono, Óxido de Grafeno, Óxido de Grafeno Reducido y zeolita MAZ para su aplicación en condensadores electroquímicos

Carlos Albeiro Carreño Barrera

Trabajo de grado para optar el título de

Físico

Directores

Rafael Cabanzo Hernandez

Físico, Mcs.

Ángel Manuel Meléndez Reyes

Doctor en ciencias químicas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

Bucaramanga

2018

Agradecimientos

Agradezco muy especialmente a profesor *Ángel M. Meléndez*, ya que su orientación, ayuda, colaboración, dedicación y compromiso hicieron que este trabajo fuera posible, al profesor *Rafael cabanzo Hernández*, por su asesoría, acompañamiento y apoyo.

Agradezco a la *Universidad Industrial de Santander* por haberme permitido desarrollar como estudiante. Al *CIMBIOS*, grupo de investigación en Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores y al *Laboratorio de Electroquímica del Centro de Materiales y Nanociencias* por acogerme para desarrollar este proyecto en sus instalaciones. Igualmente al LEAM, laboratorio de espectroscopia atómica y molecular por el buen acompañamiento.

Agradezco también al *Laboratorio de Espectroscopia*, al *Laboratorio de Microscopía*, al *Laboratorio de Rayos-X* de la sede Guatiguará por la realización de los análisis de espectroscopia Raman, Rayos X, FTIR.

Agradezco al grupo *de investigación en Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores* por permitirme hacer parte de él y participar en sus reuniones, y a la decanatura de la Facultad de Ciencias por estimular el trabajo de los semilleros para fortalecer la investigación de estudiantes de pregrado.

Agradezco a los estudiantes investigadores del laboratorio de electroquímica *"Mónica Judith Mendoza Castro"* por su apoyo y ayuda brindada durante la realización de esta investigación.

Tabla de Contenido

Pág.

Introducción 13

1. Antecedentes 14
1.1 Materiales para Condensadores Electroquímicos 14

1.1.1 Materiales carbonosos 15

1.2 Mecanismos de Almacenamiento de Energía 15

1.2.1 Mecanismo de doble capa eléctrica. 15

1.2.2 Mecanismo de pseudocapacitancia. 16

1.3 Carbono Obtenido por Nanomoldeo 16

1.4 Técnicas Electroquímicas 17

1.5 Método de Modificación 19

1.6 Electrodos de Pasta de Carbono 19

1.7 Electrodo de Carbono Nanomoldeado con Zeolita MAZ 19

2. Objetivos 21
2.1 Objetivo General 21

2.2 Objetivos Específicos 21

3. Metodología Experimental 22
3.1 Reactivos y Soluciones 22

3.2 Síntesis de los Materiales Carbonosos 22

3.2.1 Caracterización de las muestras carbonosas 24

3.3 Preparación y Caracterización de los Electrodos de Trabajo 24

3.4 Mediciones Electroquímicas 26

4. Resultados y Discusión 28
4.1 Caracterización de los Materiales Carbonosos 28

4.1.1 Caracterización estructural 28

4.1.2 Caracterización de la morfología 32

4.2 Modificación Electroquímica de los Materiales Carbonosos 32

4.2.1 Área superficial. 34

4.3 Caracterización Electroquímica de los Materiales de Electrodo Modificados 36

4.3.1 Medidas galvanostáticas 38

4.4 Obtención y Evaluación de un Material Carbonoso Mesoporoso 41

5. Conclusiones 44

6. Recomendaciones 45

Referencias Bibliográficas 46

Apéndices 51

Lista de Tablas

Tabla 1. Etiqueta de los electrodos, cantidades del aceite de silicón y de los materiales carbonosos usados en la elaboración de los electrodos. G: grafito, CB: negro de carbono, GO: óxido de grafeno y rGO: óxido de grafeno reducido ……...…….25

Tabla 2. Materiales carbonosos, posición del pico asociado a la reflexión del plano (002), distancia interlaminar, tamaño del cristalito y número de láminas apiladas promedio obtenidos por XRD...29

Tabla 3. Intensidades relativas de las bandas D y G de los materiales carbonosos…….32

Tabla 4. Áreas electroactivas de los electrodos prístinos y modificados……..36

Tabla 5. Valores de capacitancia con respecto al área geométrica (AG) y al área electroactiva (AE) de los materiales modificados electroquímicamente…….42

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de a) perturbación cíclica y b) repuesta de la técnica voltamperometria cíclica ……. 18

Figura 2. Respuesta de la técnica de cronopotenciometria de doble pulso cíclica…….....18

Figura 3. Esquema para la obtención de G-GO24 y G-rGO12 con plantilla de zeolita……..25

Figura 4. Diagrama de flujo de la metodología llevada a cabo para la realización del proyecto..27

Figura 5. Difractogramas de a) grafito, óxido de grafeno oxidado (GO) por b) 12 h y c) 24 h, y los respectivos d,e) óxidos de grafeno reducidos obtenidos a partir GO12 y GO24…….28

Figura 6. Espectros FTIR de las muestras (a) Grafito, (b) rGO12, (c) rGO24, (d) GO12, (e) GO24…….30

Figura 7. Espectros Raman de las muestras (a) G, (b) GO12, (c) GO24, (d) rGO12 y (e) rGO24……....31

Figura 8. Imágenes SEM representativas de a) GO y rGO obtenido a un aumento de b) x6000 y c) x30000…….…..32

Figura 9. Transitorios de corriente obtenidos al aplicar un potencial de oxidación de 1.3 V vs Ag/AgCl en la interfase electrodo de pasta de carbono/0.1 M $HClO_4$. Las etiquetas de los materiales carbonosos utilizados para elaborar los electrodos son indicadas en la figura……..33

Figura 10. Carga involucrada en la oxidación de los materiales carbonosos en 0.1 M $HClO_4$…...34

Figura 11. Voltamperogramas representativos de G-GO24 a) prístino y b) modificado, obtenidos a distintas velocidades de barrido, indicadas en la figura, y los correspondientes a', b') gráficos de Randles-Sevick. Solución electrolítica: 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ en 0.1 M KCl……..35

Figura 12. Voltamperogramas (v = 10 mVs^{-1}) de los electrodos no modificados (línea gris) y modificados electroquímicamente (línea negra) en 0.1 M $HClO_4$. …….37

Figura 13. Curvas de carga y descarga obtenidas en 0.1M $HClO_4$ para los materiales carbonos oxidados, como se indica en las gráficas……...38

Figura 14. Capacitancia de los materiales carbonosos oxidados obtenidos a partir de las curvas de carga y descarga de la Figura 13…….39

Figura 15. Comportamiento de la capacitancia con el número de ciclos de descarga para los materiales carbonosos a) G-rGO24 y b) G-rGO12…….40

Figura 16. Capacitancia vs el ángulo de contacto de los materiales carbonosos modificadas electroquímicamente…….41

Figura 17. Voltamperogramas (v = 10 mVs^{-1}) del electrodo G-rGO12 nanomoldeado con 5% de zeolita. Electrolito soporte: 0.1 M $HClO_4$.....41

Figura 18. Curvas de carga y descarga obtenidas en 0.1M $HClO_4$ para el material carbonoso oxidado, G-rGO12 nanomoldeado con plantilla de zeolita……43

Figura 19. Comportamiento de la capacitancia con el número de ciclos de descarga para el material carbonoso G-rGO12 nanomoldeado con plantilla de zeolita…….43

Lista de Apéndices

Pág.

Apéndice A. Capacitancia de los materiales carbonosos…….....51

Apéndice B. Determinación del área electroactiva del material G-rGO12 nanomoldeado.....52

Apéndice C. Determinación de la cantidad de zeolita en peso, para nanomoldear materiales carbonoso……...53

Resumen

TÍTULO: EVALUACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE GRAFITO, NEGRO DE CARBONO, ÓXIDO DE GRAFENO, ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y ZEOLITA MAZ PARA SU APLICACIÓN EN CONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS*

AUTORES: CARLOS ALBEIRO CARREÑO BARRERA**

PALABRAS CLAVES: Electrodo de pasta de carbono, óxido de grafeno reducido, doble capa eléctrica, pseudocapacitancia, modificación superficial, nanomoldeo, plantilla de zeolita.

DESCRIPCIÓN: Con el propósito de caracterizar materiales grafenicos y nanomoldeados con plantilla de zeolita para su uso como material de electrodo de condensador electroquimico del alta densidad de energía, se prepararon electrodos de pasta de carbono y de negro de carbono y electrodos compuestos de OG y rOG oxidado químicamente por 12 h y 24 h y reducido con hidroxilamina, mezclándolos con grafito y negro de carbono, La superficie de estos electrodos se modificó electroquímicamente manteniendo un pulso de potencial de 1.3 V vs Ag/AgCl por 300 s. los materiales solidos fueron caracterizados por rayos X, espectroscopia Raman, FTIR, microscopia electrónica de barrido de emisión de campo, se aprovecha la presencia de grupos oxigenados e hidrogenados para aumentar la acumulación de carga superficial y la capacidad debido a la doble capa eléctrica en la interfaz electrodo/ electrolito, estos grupos superficiales también nos aportan procesos faradaicos aumentando la capacitancia de los materiales. Se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica para determinar la corriente capacitiva y los diferentes procesos que contribuyen a la capacidad de cada electrodo. La incorporación, (rOG) aumento el área electroactiva y la acumulación de carga un 100%. Se determinó la capacitancia por medio de las curvas de descarga siendo el material G-rGO12 el que mostro una mayor capacitancia de 28.25 mF/cm^2. Se realizaron mediciones de ángulo de contacto donde se muestra una relación con el aumento de la humectabilidad en los materiales modificados y su aumento en la capacitancia. El material G-rGO12 fue seleccionado para la obtención de carbóno mesoporoso, donde se nanomoldeo con plantilla de zeolita, se mezcló el material carbonoso con 5% en peso de zeolita y posteriormente de disolvió la zeolita con HF (ácido fluorhídrico) 10%. Después del tratamiento con HF se modificó electroquímicamente. Se aumentó la capacitancia obteniendo 50.30 mF/cm^2.

---

*Trabajo de grado (Proyecto de investigación)

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

Directores: Prof., Rafael Cabanzo Hernández y Prof. Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes.

Abstract

TITLE: EVALUATION OF COMPOUND MATERIALS BASED ON GRAPHITE, CARBON BLACK, GRAFENE OXIDE, REDUCED GRAFENE OXIDE AND MAZ ZEOLITE FOR APPLICATION IN ELECTROCHEMICAL CONDENSERS*

AUTHORS: CARLOS ALBEIRO CARREÑO BARRERA **

KEYWORDS: Electrode of carbon paste, reduced graphene oxide, double electric layer, pseudocapacitancy, surface modification, nanomolding, zeolite template.

DESCRIPTION: For the purpose of characterizing the graphene and nanomolded materials with the zeolite template, for use as a high energy density electrochemical condensers electrode material, carbon paste electrodes were prepared, carbon black and electrodes composed of OG and rOG, were oxidized chemically for 12 h and 24 h and reduced with hydroxylamine, mixing them with graphite and carbon black. The surface of these electrodes was electrochemically modified for a potential pulse of 1.3 V vs Ag / AgCl for 300 s. the solid materials were characterized by X-rays, Raman spectroscopy, FTIR, field emission electron microscopy, the presence of oxygenated and hydrogenated groups is used to increase the surface charge accumulation and the capacity due to the double electric layer at the electrode / electrolyte interface, these superficial groups also provide us with faradaic processes increasing the capacitance of the materials. The technique of cyclic voltammetry was used to determine the capacitive current and the different processes that contribute to the capacity of each electrode. The incorporation, (rOG) increased the electroactive area and the load accumulation by 100%. The capacitance for the medium of the discharge curves was determined, the material G-rGO12 being the one with the most capacitance of 28.25 mF/cm^2. Contact angle measurements were made showing a relationship with the increase in wettability in the modified materials and their increase in capacitance. The G-rGO12 material was selected to obtain mesoporous carbon, where nanoforming with zeolite template, the carbonaceous material was mixed with 5% by weight of zeolite and subsequently the zeolite was dissolved with HF (hydrofluoric acid) 10% After the treatment with HF, it was modified electrochemically. The capacitance was increased obtaining 50.30 mF/cm^2.

---

* Degree Project (research project)

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

Adverses: Ph. D Rafael Cabanzo Hernández y Prof. Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes.

Introducción

La generalización en el uso de productos de electrónica de consumo y la creciente proliferación de nuevas aplicaciones (como vehículos eléctricos, sistemas de alimentación ininterrumpida o dispositivos de transformación de energía solar) cuyo funcionamiento exige el empleo de sistemas de almacenamiento de energía más pequeños, potentes y eficaces que los tradicionales; pero a la vez construidos a partir de componentes químicos de menor poder contaminante, ha motivado la investigación de nuevos dispositivos de almacenamiento de energía. Entre los sistemas más estudiados actualmente con estos fines se encuentran los condensadores electroquímicos (Ibrahim, Llincan & Perrron, 2008).

Los condensadores electroquímicos se basan en materiales carbonosos de alta área de superficie que permiten potencias de 1000 W/kg. El material más extensamente investigado hasta ahora es el carbón activo, este material puede poseer entre 500 y 1.500 m^2/g de superficie efectiva, sin embargo se han llevado a cabo estudios recientes que buscan mejorar la eficiencia de los condensadores electroquímicos. Entre estos materiales se encuentran el tejido de fibra de carbono, derivados de carburo de carbono, aerogeles, grafito, grafeno y nanotubos de carbono. Se ha informado, (Karthika, Rajalakshmi, & Dhathathreyan, 2012) que el grafeno aumenta el área superficial y la acumulación de carga de la doble capa eléctrica.

Las características del grafeno han despertado el interés de los investigadores de este campo, el grafeno posee un área teórica de 2630 m^2/g (Le, Ervin, Qiu, Fuchs, & Lee, 2011), su mayor relación área/peso llevaría a la construcción de condensadores más ligeros y ecológicos. Por lo antes mencionado, la capacidad eléctrica de un condensador electroquímico no sobrepasaba los 150 F/g, en este trabajo se propone caracterizar materiales grafenicos variando su tiempo de oxidación para su potencial uso como material de condensador electroquímico, con el fin de utilizar toda la superficie se modificaran superficialmente y como técnicas complementarias se nanomoldearán los materiales carbonosos, con la finalidad de aumentar la capacidad de almacenamiento de energía (Lu, Kim, Know, Sum, & Zhao, 2018). Para estudiar materiales de electrodo como condensadores electroquímicos se han usado electrodos de pasta de carbono (CPE por sus siglas en inglés).

1. Antecedentes

1.1 Materiales para Condensadores Electroquímicos

El área de los electrodos tiene una influencia directa en la capacidad eléctrica de un condensador, lograr que ésta sea lo mayor posible permitirá crear condensadores que almacenen una gran cantidad de energía. Los condensadores electroquímicos son un tipo de condensadores capaces de almacenar una gran cantidad de energía en comparación con los condensadores tradicionales. Además, los tiempos de carga y descarga son muy elevados comparados con otros dispositivos. Las propiedades de un condensador electroquímico están fuertemente determinadas por la selección del material de electrodo ya que, generalmente, es el que determina el mecanismo de almacenamiento de la energía. Los materiales para condensadores electroquímicos son diversos: materiales carbonosos, óxidos metálicos, polímeros conductores (polianilina, polipirrol, derivados de politiofeno) y las partículas metálicas oxidadas (Ru, Mn, Co) depositadas en los carbonos también participan en la mejora de la capacidad final a través de efectos de pseudocapacitancia. (Kong et al., 2018).

1.1.1 Materiales Carbonosos. Los materiales a base de carbono son los más ampliamente usados en la fabricación de electrodos de condensadores electroquimicos, debido a su bajo costo, altas áreas superficiales, estabilidad térmica, estabilidad química y buena conductividad. Existen numerosos estudios para mejorar estos dispositivos (Gamby,Taberna, Simon, Fauvarque, & Chesneau, 2001), donde el aumento del área superficial específica y mayor porosidad aumentan el almacenamiento de energía en diversos materiales de carbono (carbones activados, aerogeles, xerogeles, nanoestructuras, grafeno) utilizados como electrodos de condensador electroquimico.

1.2 Mecanismos de Almacenamiento de Energía

1.2.1 Mecanismo de Doble Capa Eléctrica. Un condensador de doble capa eléctrica es un sistema que almacena energía directamente en campos eléctricos como consecuencia de la formación de la doble capa eléctrica la interfase electrodo/electrolito una vez que se establece una diferencia de potencial entre ellas. La terminología debe ser empleada en función del mecanismo de almacenamiento de energía que presenta el dispositivo, el cual puede ser puramente electrostático o incluir contribuciones pseudocapacitivas. En el primer caso, el nombre correcto de estos dispositivos es el de condensador de doble capa eléctrica, nombre que describe el principio fundamental de almacenamiento de carga en este tipo de condensadores; mientras en el segundo caso se hablaría de condensador electroquímico.

1.2.2 Mecanismo de Pseudocapacitancia. En los materiales como óxidos metálicos, polímeros conductores y materiales compuestos de carbono su almacenamiento de energía principalmente está relacionado con reacciones farádicas de tipo pseudocapacitivo (Brousse, Belanger, & Long, 2015). Se ha informado que materiales compuestos de carbono con óxido de grafeno reducido han aumentado su capacidad de almacenar energía presentando las dos formas de acumulación de energía con una capacitancia de 19.5 μF cm^{-2} (Choi et al., 2018).

1.3 Carbono Obtenido por Nanomoldeo

Ninguna técnica permite un control preciso de la porosidad y de la estructura del material carbonoso resultante. Se presenta el nanomoldeo como técnica para el control de la porosidad. Esta técnica constituye la herramienta complementaria utilizada en este trabajo, el nanomoldeo es una potente herramienta para crear materiales porosos que son difíciles de sintetizar mediante métodos convencionales, ya que permite no sólo controlar la textura porosa sino también las propiedades estructurales de los materiales sintetizados. El nanomoldeo se fundamenta en el uso de moléculas o sólidos porosos ordenados como moldes para la obtención de otros materiales que son réplicas de los anteriores (Schüth, 2003), la preparación de materiales porosos ordenados mediante su síntesis alrededor de moléculas o supramoléculas, que generan el sistema poroso al ser eliminadas. Mediante esta técnica se pueden preparar tanto sólidos microporosos como mesoporosos ordenados usando moléculas o agregados moleculares como plantillas (Ulfa, Trisunaryanti, Falah, & Kartini, 2014). La obtención de material carbonoso con plantilla de zeolita se ha informado en diversos estudios con diferentes métodos, tanto como para obtener la plantilla de zeolita y la deposición del material de carbono en la plantilla (Rosas et al., 2016). Donde se han obtenido

materiales compuestos micro-mesoporosos y de mayor área superficial específica con capacidades de 700 mF cm^{-2}. Siendo estos materiales para electrodo de condensador electroquímico.

1.4 Técnicas Electroquímicas

Las técnicas electroquímicas ofrecen la posibilidad de caracterizar materiales, obteniendo información sobre la acumulación de carga superficial, contribuciones de la corriente capacitiva y pseudocapacitiva, área electroactiva y capacidad de almacenar energía (Béguin & Frackowiak, 2013). Así mismo, estas técnicas permiten estudiar los procesos de oxidación y reducción de especies químicas. Los estudios se realizan en una celda de tres electrodos con un potenciostato. En el electrodo de trabajo ocurren las reacciones de interés y la acumulación de carga. El contraelectrodo permite controlar la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, además que en él se establece la reacción de reducción u oxidación contraria a la que ocurre en el electrodo de trabajo. La medición se realiza en la interfase electrodo de trabajo/solución electrolítica.

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica que consiste en perturbar una interfase electrodo/solución y recibir una respuesta en corriente (Aristov & Habekost, 2015). El tipo de perturbación en voltamperometría cíclica se muestra en la Figura 1a, en la cual se muestra que el potencial se barre linealmente con el tiempo desde un valor inicial denominado potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés), hasta un valor E_λ en el cual se invierte la dirección de barrido hasta alcanzar un potencial final que coincide con el potencial inicial. Un esquema del comportamiento de un condensador de doble capa electrica es mostrado en la Figura 1b, en la cual se esquematiza el comportamiento de un condensador de doble capa eléctrica a diferentes velocidades de barrido.

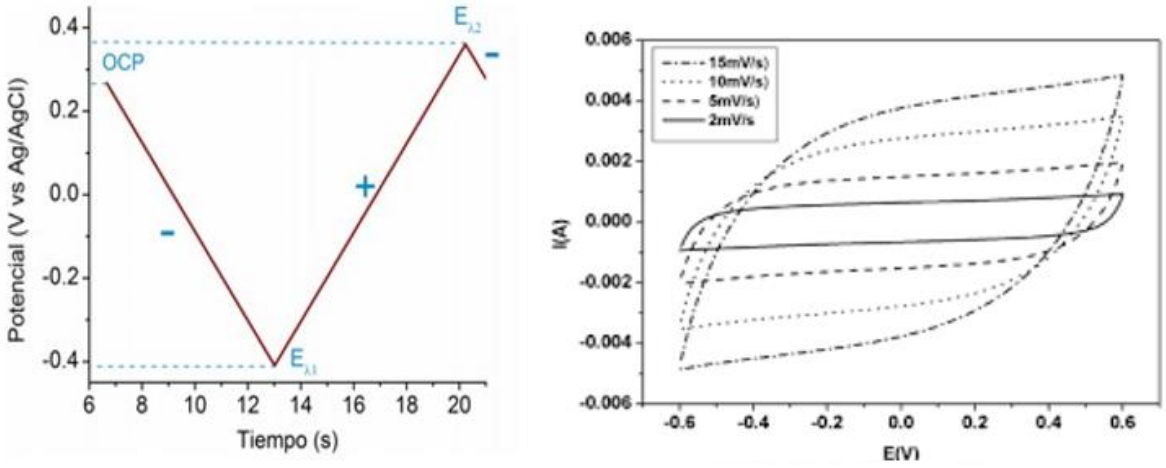


Figura 1. Esquema de a) perturbación cíclica y b) repuesta de la técnica voltamperometría cíclica para un condensador de doble capa eléctrica

La cronopotenciometria cíclica (doble pulso de corriente contante), es una técnica electroquímica que consiste en perturbar una interfase electrodo/solución con una corriente constante invirtiendo la polaridad de la corriente para completar un ciclo y obtener una respuesta en voltaje (Béguin & Frackowiak, 2013). El tipo de respuesta se muestra en la Figura 2. Donde su respuesta es la curva de carga y descarga. Dado que los materiales que se están estudiando muestran alteraciones en su estructura debido a oxidaciones y reducciones, principalmente la forma de triángulo capacitivo se ve deformado. Con esta técnica podemos calcular la capacitancia de los materiales estudiados y su estabilidad en sus ciclos de carga y descarga. La caída óhmica está relacionada con la resistencia óhmica por contactos y del material.

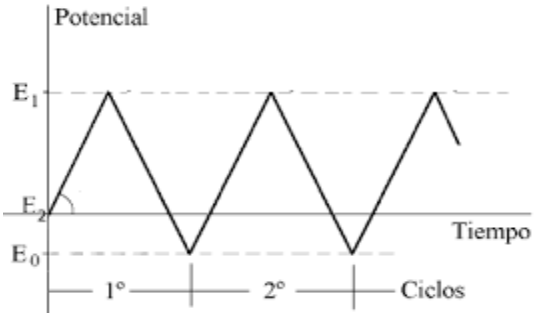


Figura 2. Respuesta de la técnica de cronopotenciometria de doble pulso para un condensador.

1.5 Método de Modificación

La modificación electroquímica de materiales carbonosos induce el crecimiento de especies de carbono-oxígeno (C-O) en la superficie del material. En este trabajo se plantea una metodología novedosa consistente en la activación directa del material compuesto de carbono, carbono/plantilla por un método electroquímico (Anjo, Kahr, Khodabakhsh, Nowinski, & Wanger, 1989). donde por medio de una técnica electroquímica (cronopotenciometria), se establece un pulso de potencial constante durante un tiempo seleccionado, generando grupos superficiales de oxígeno. Se ha informado en diversos estudios que la generación de grupos superficiales de oxigeno (quinona) aumentan el área superficial específica, la microporosidad, la acumulación de carga superficial, mejora la humectabilidad y la capacitancia de los materiales carbonosos (Oh et al., 2014).

1.6 Electrodos de Pasta de Carbono

Los electrodos de pasta de carbono (CPE por sus siglas en inglés) son una mezcla de algún tipo de carbono en polvo con un aglutinante líquido no conductor, generalmente nujol o aceite de silicón (Vytřas, Švancara, & Metelka, 2009). La ventaja de los CPE es que son económicos, de fácil elaboración y permiten modificar su superficie. Los CPE han sido muy utilizados en el área de caracterizar los materiales de electrodo (Malha, Lahcen, Arduini, Ourari, & Amine, 2016). Si a los CPE se les adiciona otra sustancia sólida, se puede generar otro material compuesto con propiedades mejoradas.

1.7 Electrodo de Carbono Nanomoldeado con Zeolita MAZ

La síntesis de materiales carbonosos con plantilla de zeolita aumenta la capacidad de almacenar energía pero requiere de muchas etapas tanto como para obtener la plantilla de zeolita, y la deposición del material de carbono en la plantilla (Portet et al., 2009), aquí se propone otra

alternativa de obtención por medio del nanomoldeo de materiales carbonosos, mezclando zeolita MAZ como molde Si, con un material de carbonoso para elaborar un electrodo, seguido de la inmersión de este en HF 10% durante una semana, con el fin de disolver la zeolita de la superficie del electrodo. Las propiedades de la zeolita como su porosidad y canales bien definidos pueden nanomoldear el material de carbonoso.

Es importante tener en cuenta que el área geométrica del electrodo difiere del área electroactiva (Rodríguez, Herrera, & Perez, 2000), ya que esta última corresponde al área real donde ocurren los procesos de reducción, oxidación y acumulación de carga. En electroquímica el área electroactiva puede hallarse por voltamperometría cíclica evaluando el sistema Fe (III) / Fe (II), en una solución de ferrocianuro de potasio y con la ecuación de Randles-Sevcik. El área electroactiva de un electrodo aumenta con la adicción de materiales rugosos o porosos (Du, Wang, & Zhang 2008).

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Obtener un material compuesto a base de carbono modificado con zeolita que tenga la capacidad de almacenar energía evaluando sus propiedades capacitivas para la construcción de capacitores.

2.2 Objetivos Específicos

Obtener un material compuesto a base de carbono variando el tiempo de oxidación y reducción del óxido de grafeno para diferentes compuestos que permita evaluar sus propiedades capacitivas en un electrodo de pasta de carbono.

Determinar el efecto de la cantidad de zeolita en el material compuesto sobre su capacidad para el mejoramiento del almacenamiento de energía.

3. Metodología Experimental

3.1 Reactivos y Soluciones

Todos los reactivos usados fueron de grado analítico y las soluciones fueron preparadas con agua desionizada (18.2 MΩcm). El negro de carbono usado tiene un tamaño de partícula promedio de 390 nm, un área superficial BET 6.6 m^2g^{-1}, y un contenido de 0.35 % de azufre. El polvo de grafito usado para preparar los electrodos de pasta de carbono fue de grado microcristalino de 2-15 micras de tamaño de partícula y pureza del 99.9995%. La muestra de zeolita usada para el nanomoldeo fue la tipo MAZ.

3.2 Síntesis de los Materiales Carbonosos

El GO fue sintetizado a partir de polvo de grafito (99.9% de pureza), por el método de Hummers modificado como se describe en (Zhou, Zhang, & Guo, 2011). Brevemente, en un vaso de precipitados de 100 mL se adicionan 0.5 g de grafito en 60 mL de ácido sulfúrico al 98% y 6.7 mL de ácido fosfórico (85%). La temperatura de la mezcla se ajusta a 50°C y se agita a 1000 rpm durante 15 minutos. Después de homogeneizar la mezcla, se adiciona lentamente (a razón de ~0.1 g/min) 3 gramos de $KMnO_4$, evitando que la temperatura de la reacción sobrepase los 55°C. El sistema se mantiene bajo las mismas condiciones de calentamiento y agitación iniciales durante un periodo que puede oscilar entre 2 y 24 horas dependiendo del nivel de oxidación con el que se desee obtener el material. Finalmente, la mezcla se enfría en un baño de agua hasta alcanzar la temperatura ambiente. El crudo de la reacción se transfiere a un matraz Erlenmeyer de 125 mL y se adiciona gota a gota 10 mL de peróxido de hidrógeno al 30% bajo agitación (500 rpm) para reducir las especies oxidantes remanentes. La suspensión acuosa con el óxido de grafito se deja en

reposo durante un día para su decantación. Luego, se remueve la mayor cantidad posible del líquido sobrenadante evitando extraer parte del sólido. La mezcla con el producto se transfiere equitativamente a 6 tubos de centrifuga, adicionando agua destilada en cada tubo hasta completar un volumen de 45 mL. Se efectúan 10 centrifugaciones sucesivas por periodos de 30 minutos a 8000 rpm y una temperatura de 5°C. Después de cada centrifugación, se desecha el líquido sobrenadante y se lava el sólido. Para las siete primeras veces se emplea agua destilada y en los tres restantes, agua tipo 1. Una vez finalizado el proceso de centrifugación, se transfiere el producto contenido en los tubos a un vaso de precipitados de 250 mL. Se adiciona agua hasta completar un volumen de 250 mL. La dispersión acuosa de GO contenida en el beaker fue sonicada en un procesador de ultrasonido (Sonics Vibra-Cell. Modelo VCX 750) durante un tiempo de 90 minutos, con una sonda de 19 mm, pulsaciones de 1 segundo y una amplitud al 40%.

Se empleó un montaje de reflujo con un balón de 100 mL al cual se adicionaron 50 mL de una dispersión acuosa de óxido de grafeno con una concentración de 0.10 mg/mL, 25 mg de NH2OH.HCl y 1 mL de NH4OH al 30%. La mezcla se calentó a 90°C bajo agitación constante (500 rpm) durante una hora. Se adicionó HCl para desestabilizar la dispersión y se purificó el material haciendo múltiples lavados con agua tipo 1. El material se liofilizó para hacer la respectiva caracterización por diferentes técnicas analíticas. El material obtenido se identificó como GO-12 y GO-24, dependiendo del tiempo de oxidación. Por otra parte, el GO fue reducido con hidroxilamina para obtener las muestras rGO-12 y rGO-24.

3.2.1 Caracterización de las Muestras Carbonosas. La identificación de las muestras se realizó por difracción de rayos X en un difractómetro D8-ADVANCE (Bruker) con geometría Davinci, mientras que la morfología de las muestras fue observada en un microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650 con un voltaje de aceleración de 10 kV. Los grupos funcionales superficiales de las muestras carbonosas se caracterizaron con un espectrómetro de FT-IR por transformada de Fourier (iS50 de Thermo Scientific) en modo ATR. Una caracterización estructural por espectroscopia Raman con un espectrómetro Horiba Scientific LabRAM HR Evolution Raman Espectrometer de distancia focal de 600 mm, con filtro para eliminar la dispersión Rayleigh.

3.3 Preparación y Caracterización de los Electrodos de Trabajo

Para la elaboración de los electrodos de trabajo se mezclaron distintos materiales carbonosos en un mortero de ágata en las proporciones que se indican en la Tabla 1, posteriormente se agregó aceite de silicón y se mezclaron los componentes durante 1 h hasta obtener una pasta homogénea.

Tabla 1. Etiqueta y cantidades de los componentes usados en la elaboración de los electrodos. G: grafito, CB: negro de carbono, GO: óxido de grafeno y rGO: óxido de grafeno reducido.

Etiqueta	Aceite de silicón[a] (µL)	Grafito	Negro de carbono	GO-12 (mg)	GO-24	rGO-12	rGO-24
G	110	245.0					
CB	180		404.0				
G-GO12	110	220.5		24.5			
G-GO24	110	220.5			24.5		
CB-GO12	180		363.5	40.5			
CB-GO24	180		363.5		40.5		
G-rGO12	110	220.5				24.5	
G-rGO24	110	220.5					24.5
CB-rGO12	180		363.5			40.5	

[a] C_7H_8OSi, d = 0.963 gcm^{-3}.

Además se elaboró un electrodo de pasta de carbono incorporando zeolita MAZ a la mezcla que presentó la más alta estabilidad y los valores de capacitancia más altos. El nanomoldeo con plantilla de zeolita (Figura 3) se generó sumergiendo el electrodo por una semana en una solución de HF al 10% (Portet, Yang, Korenblit, Gogotsi, Mokaya, & Yushin, 2009), Las pastas obtenidas fueron empacadas en jeringas de insulina de 1 mL y se dejaron reposar un día antes de realizar las mediciones(Melé, Lima, & Gonza, 2008).

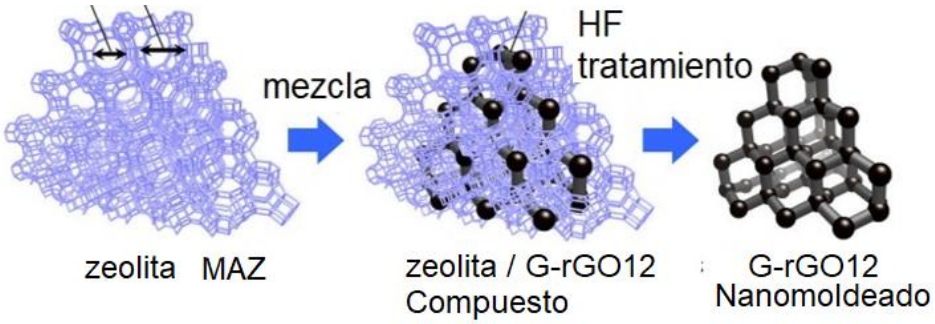


Figura 3. Esquema para la obtención de G-rGO12 nanomoldeado con plantilla de zeolita.

El ángulo de contacto sobre la superficie de los electrodos de pasta de carbono se midió con un equipo Dataphysics OCA 15EC y el software SCA20, para ello una gota de 3 μL de agua desionizada se dejó caer a una velocidad de 1 μL s^{-1}.

3.4 Mediciones Electroquímicas

Las mediciones de voltamperometría y cronopotenciometría se realizaron en una celda convencional de tres electrodos llena con 60 mL de solución. Con excepción de las medidas de voltamperometría cíclica usadas para determinar el área electroactiva, se usó como electrolito soporte 0.1 M $HClO_4$. El oxígeno de la solución acuosa fue removido con nitrógeno gas durante 15 min. Cada uno de los doce electrodos que se elaboraron (Tabla 1) se usó como electrodo de trabajo; además, se usó un electrodo de referencia de Ag|AgCl|3M KCl y una barra de grafito (pureza: 99.9995%, diámetro 6.15 mm) como electrodo auxiliar. Todas las mediciones se realizaron con un potenciostato/galvanostato Autolab 302N y el software Nova 1.11. Antes de realizar un nuevo experimento, se empujó la pasta por la parte posterior del electrodo, el exceso fue removido y la superficie del electrodo fue suavizada sobre una hoja de papel blanco. A menos que se especifique lo contrario, las mediciones se realizaron sobre superficies de carbono recién renovadas y modificadas manteniendo un potencial de oxidación de 1.30 V vs Ag/AgCl por 300 s.

El área electroactiva de la superficie de los electrodos prístinos y modificados se determinó por voltamperometría cíclica en 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ y 0.1 M KCl, variando la velocidad de barrido entre 0.010 y 0.100 V s^{-1}, y fue determinada de la pendiente de la regresión lineal de los gráficos de la corriente de pico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Laoire, Plichta, Hendrickson, Mukerjee, & Abraham, 2009). A menos que se especifique lo contrario, todas las

medidas de densidad de corriente y capacitancia específica, fueron obtenidas usando el área electroactiva.

Las mediciones de cronopotenciometría de doble pulso fueron usadas para determinar el perfil de carga y descarga de los distintos materiales carbonosos. Esta medición consistió en aplicar sucesivamente un pulso de corriente constante negativa por 100 s y luego una corriente constante positiva durante 100 s, para realizar un total de 8 a 10 ciclos. En la Figura 4 se presenta esquematizada la metodología seguida en la investigación.

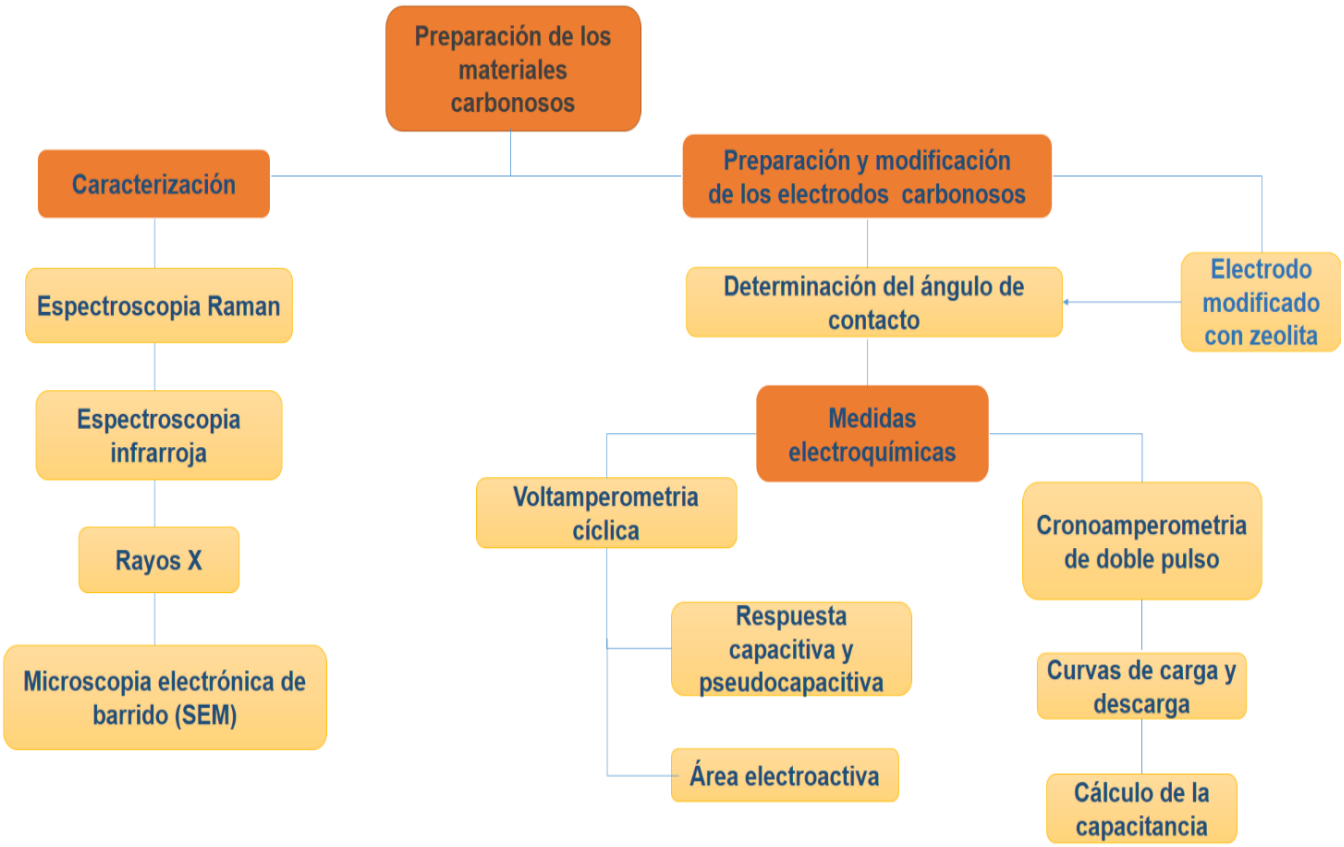


Figura 4. Diagrama de flujo de la metodología llevada a cabo para la realización del proyecto.

4. Resultados y Discusión

4.1 Caracterización de los Materiales Carbonosos

Con la finalidad de confirmar la transformación de grafito en GO y este a su vez en rGO, estos materiales se caracterizaron por XRD, FTIR, espectroscopia Raman y SEM.

4.1.1 Caracterización estructural. En la Figura 5a se muestra el difractograma de la muestra de grafito en polvo, el cual presenta las reflexiones características (002) (101) y (004) (JCPDS 75-1621) de este material. La reflexión 26.52° asociada al plano (002) indica un alto grado de cristalinidad. Después de la oxidación y la exfoliación del grafito, el pico de difracción (002) aparece en 9.64° y 9.84° para el GO oxidado por 12 h y 24 h, respectivamente (JCPDS 75-207). La asimetría y ensanchamiento de este último pico indica la presencia de desorden en el apilamiento de la capas del GO (Reyes & Meléndez, 2015).

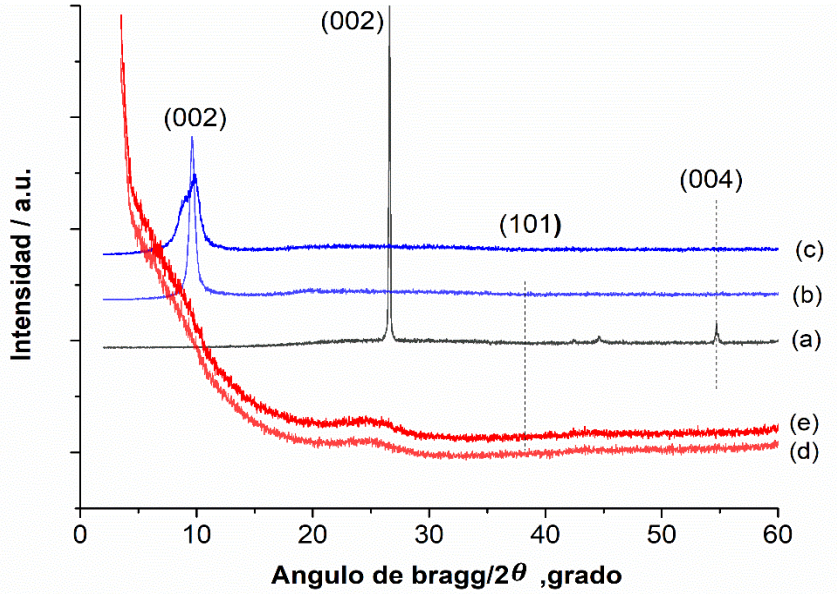


Figura 5. Difractogramas de a) grafito, óxido de grafeno oxidado (GO) por b) 12 h y c) 24 h, y los respectivos d,e) óxidos de grafeno reducidos obtenidos a partir GO12 y GO24.

En el caso de las muestras de rGO, el pico de difracción (002) aparece en 24.90° como un pico ancho y de baja intensidad. Este ensanchamiento de los picos de difracción está relacionado con el pequeño tamaño del cristalito en las muestras (Ceja & Arizaga, 2010) así, se determinaron tanto el tamaño del cristalito como la distancia interlaminar en el plano (002) utilizando las ecuaciones de Scherrer (ecuación 1) y Bragg (ecuación 2), los cuales se muestran en la Tabla 2.

$$\beta = \frac{k\lambda}{FHWM(S)\cos\theta} \tag{1}$$

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\,\theta \tag{2}$$

donde en la ecuación (1) β es el tamaño promedio el cristal, k = 1 es el factor de forma del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, θ es la posición del pico de difracción, FWHM(S) es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra; mientras que en la ecuación (2) n es el orden de difracción que es un número entero consistente con $\text{sen}\,\theta$, λ es la longitud de onda incidente, y d las distancia interlaminar.

Tabla 2. Materiales carbonosos, posición del pico asociado a la reflexión del plano (002), distancia interlaminar, tamaño del cristalito y número de láminas apiladas promedio obtenidos por XRD.

Material	Reflexión 002 [2θ, grados]	$\mathbf{d_{002}}$ [Å]	$\mathbf{L_c}$ [Å]
Grafito	26.60	3.348	610
GO12	9.64	9.167	149
GO24	9.84	8.981	46

Los espectros FTIR de los materiales carbonosos se muestran en la Figura 6. Para el grafito no se observan bandas, debido a que es un material de carbono de alta pureza. Para los GO, una banda ancha en 3350 cm^{-1} se asignó a la vibración de elongación C–OH, mientras que la banda intensa

en 1720 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace C=O, las bandas que aparecen en (1626, 1220 y 1052) cm^{-1} son asociadas a las vibraciones de los grupos funcionales C=C aromático, epoxi C−O y alcoxi C−O (Chen & Chen, 2015). Por otra parte, los espectros del rGO presentan vibraciones de elongación relativamente débiles de C=O (1720 cm^{-1}) C=C aromático (1580) cm^{-1} y alcoxi C−O (1052) cm^{-1}. El corrimiento hacia frecuencias más bajas de los enlaces C=C para el rGO con respecto al GO puede asociarse al restablecimiento parcial de la conjugación original del grafito (G). La cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno fue significativamente más grande en los GO que en los rGO, lo cual es consistente con los tratamientos químicos realizados al grafito (oxidación) y a los GO (reducción).

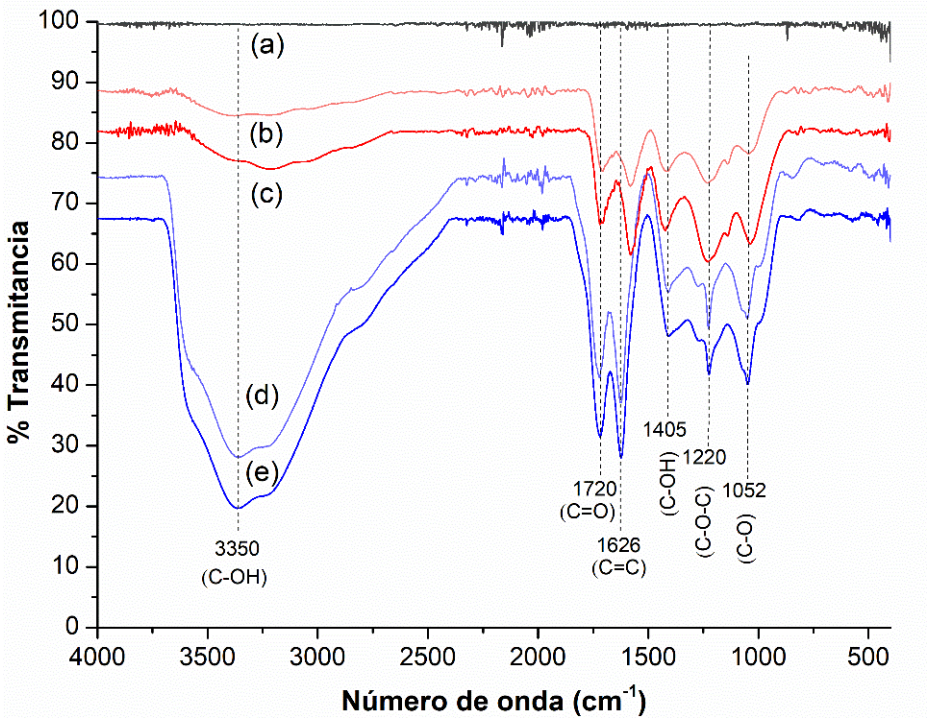


Figura 6. Espectros FTIR de las muestras (a) Grafito, (b) rGO12, (c) rGO24, (d) GO12, (e) GO24.

En los espectros Raman de la Figura 7 se muestran las características bandas D y G de los materiales carbonosos estudiados. La banda D se asocia con los defectos estructurales y las

estructuras parcialmente desordenadas de los dominios sp^2, mientras que la banda G está relacionada con el modo de vibración E_{2g} de los dominios del carbono sp^2 (Jawhari, Roid, & Casado, 1995). La banda G (1576 cm^{-1}) del grafito es significativamente más intensa que la banda D (1347 cm^{-1}), lo cual indica el alto grado de cristalinidad del material (Marquina, Power, & González, 2010). Teniendo en cuenta los valores I_D/I_G (Tabla 3), el grado de cristalinidad de la muestra GO12 disminuyó al ser reducido; sin embargo, debido a que los valores de la relación I_D/I_G para GO y rGO son mayores que para el grafito, estos materiales presentan cierto grado de desorden en el apilamiento de la capas grafíticas, lo cual confirma los resultados obtenidos por XRD. Por otra parte, el desplazamiento hacia mayor número de onda (~20 cm^{-1}) de la banda G respecto al grafito indica la presencia de defectos estructurales, los cuales pudieron generarse durante el proceso oxidativo y que prevalecen después de su reducción (Stankovich et al., 2007).

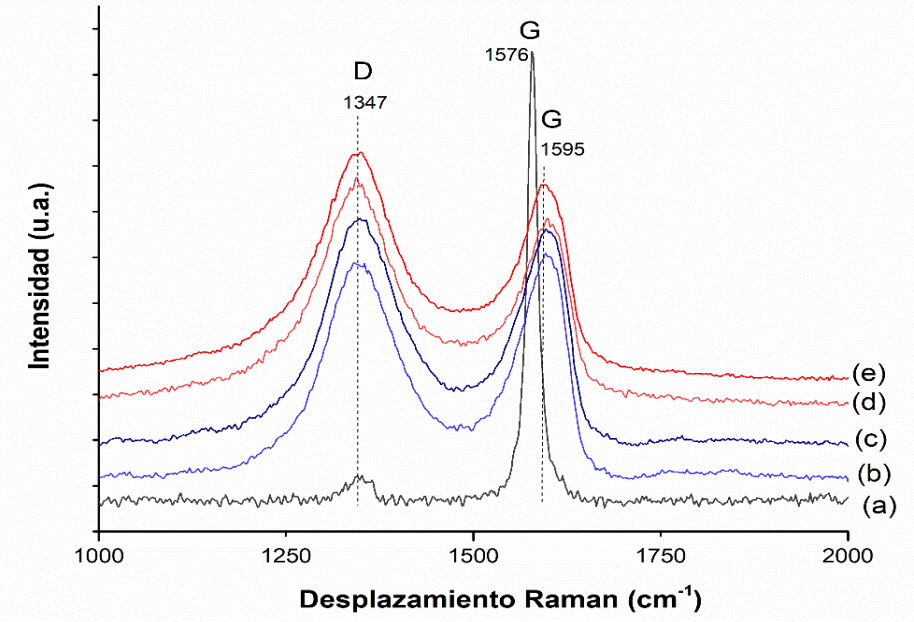


Figura 7. Espectros Raman de las muestras (a) G, (b) GO12, (c) GO24, (d) rGO12 y (e) rGO24.

Tabla 3. Intensidades relativas de las bandas D y G de los materiales carbonosos.

Material	$\frac{I_D}{I_G}$
GO12	1.33
GO24	1.04
rGO12	1.14
rGO24	1.08
G	0.07

4.1.2 Caracterización de la morfología. Caracterización de la morfología. Las imágenes de SEM de GO y rGO (Figura 8) muestran láminas bien exfoliadas con regiones arrugadas y plegadas, lo cual es una característica común de los productos obtenidos por oxidación / reducción.

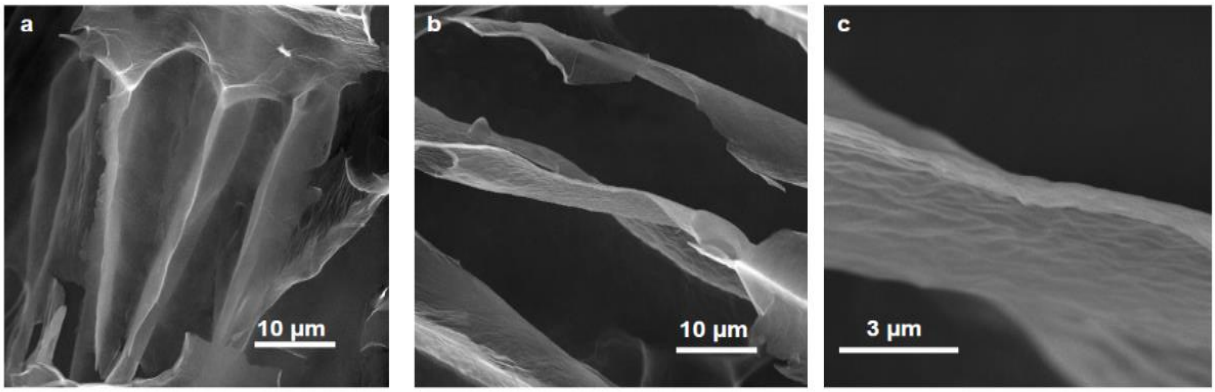


Figura 8. Imágenes SEM representativas de a) GO y rGO obtenido a un aumento de b) x6000 y c) x30000.

4.2 Modificación Electroquímica de los Materiales Carbonosos

Con la finalidad de generar electroquímicamente grupos superficiales de oxígeno sobre la superficie de carbono de los distintos materiales de electrodo (Tabla 1), y generar reacciones faradaicas, esta fue oxidada electroquímicamente suministrando un pulso de potencial constante de 1.3 V vs Ag/AgCl durante 300 s. En la Figura 9 se muestran los transitorios de corriente obtenidos al realizar la modificación superficial, en general, en los primeros 2 segundos se observa

una caída abrupta de la corriente debida a la carga de la doble capa (Engstrom & Strasser, 1984), posteriormente la corriente alcanza un valor aproximadamente constante. En la Figura 10 se muestra comparativamente la carga involucrada en el proceso de oxidación de cada material carbono estudiado, la cual fue determinada integrando el área bajo cada una de las curvas de los transitorios de corriente; así, se observa que la oxidación de la mezcla de grafito con los óxidos de grafeno reducidos G-rGO12 y G-rGO24 fue más de 9 veces mayor que la de los demás materiales carbonosos.

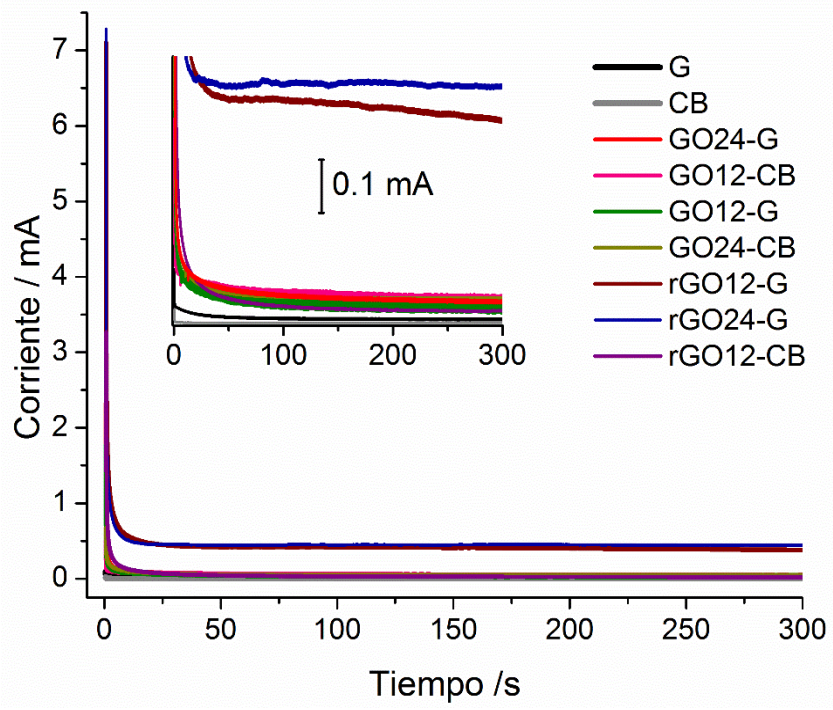


Figura 9. Transitorios de corriente obtenidos al aplicar un potencial de oxidación de 1.3 V vs Ag/AgCl en la interfase electrodo de pasta de carbono/0.1 M $HClO_4$. Las etiquetas de los materiales carbonosos utilizados para elaborar los electrodos son indicadas en la figura.

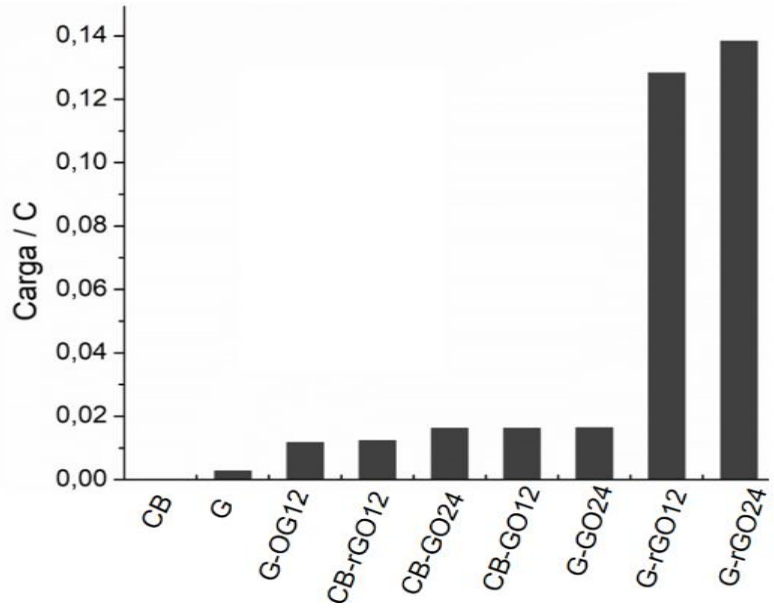


Figura 10. Carga involucrada en la oxidación de los materiales carbonosos en 0.1 M $HClO_4$.

4.2.1 Área superficial. El área electroactiva de los materiales carbonosos prístinos y modificados de la superficie de cada electrodo fue obtenido con la ecuación de Randles-Sevick (ec.3) (Ponce-de-León, Bavykin, & Walsh, 2006).

$$i_p = 2.69x10^5 AD^{1/2}n^{3/2}v^{1/2}c \quad (3)$$

donde i_p es la corriente de pico anódico o catódico (Figura 11), A es el área electroactiva en cm^2, D es el coeficiente de difusión del $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ($0{,}16x10^{-6}$ cm^2 s^{-1}) (Konopka & McDuffie, 1970), n = 1 es el número de electrones transferidos, *v* es la velocidad de barrido y C es la concentración de $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ en la solución.

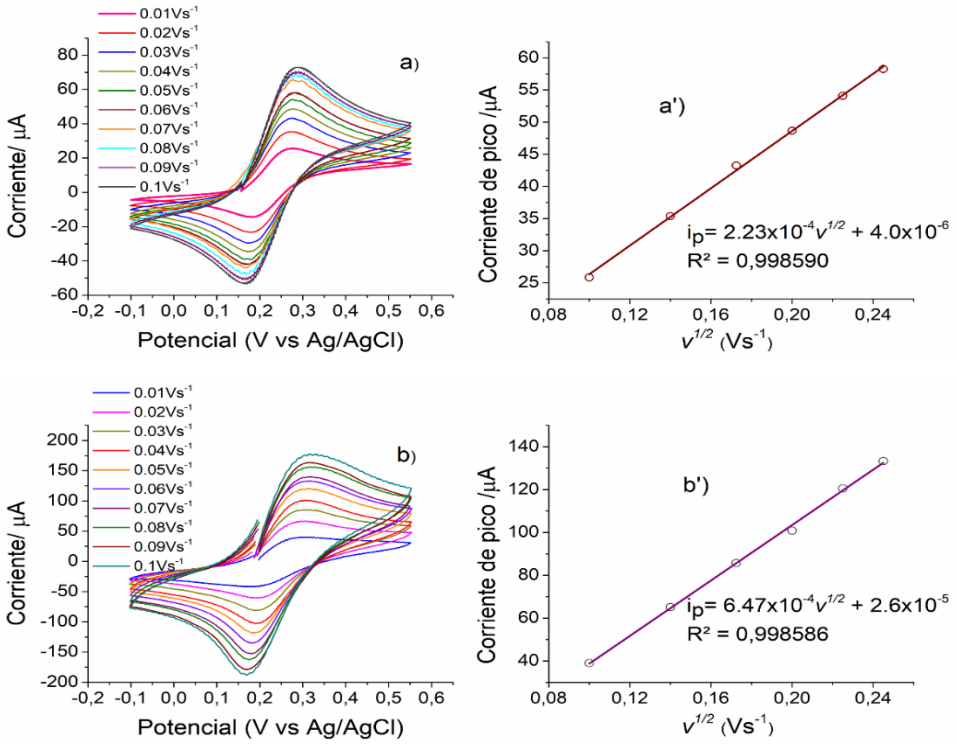


Figura 11. Voltamperogramas representativos de G-GO24 a) prístino y b) modificado, obtenidos a distintas velocidades de barrido, indicadas en la figura, y los correspondientes a',b') gráficos de Randles-Sevick. Solución electrolítica: 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ en 0.1 M KCl.

En general se observa un aumento en la separación de los potenciales de pico después de la modificación de los electrodos, el cual es atribuido a los grupos superficiales oxigenados que disminuyen la transferencia de carga (He, Lin, & Pan, 2005). En la Tabla 4 se muestran las áreas determinadas para los distintos electrodos, de todos los materiales, el negro de carbono presentó la menor área, seguido del grafito. La incorporación de 10% p/p de los óxidos de grafeno al negro de carbono y el grafito incrementa su área, siendo mayor para este último. Por tanto, se elaboraron materiales compuestos grafito-óxido de grafeno reducido, los cuales ocasionaron un aumento de alrededor de 4.5 veces el área del grafito. Por otra parte, el área de los electrodos se incrementó entre 1.1 y 4.5 veces después de realizar la modificación electroquímica (Tabla 4), ciertamente un

aumento de la rugosidad en la superficie fue observada a simple vista. Los electrodos G-rGO12 y G-rGO24 son los que presentaron los mayores incrementos de área superficial.

Tabla 4. Áreas electroactivas de los electrodos prístinos y modificados.

Electrodo	Prístino	Modificado
	(cm^2)	
CB	0.16	0.17
G	0.25	0.35
CB-GO12	0.29	0.69
CB-GO24	0.25	0.61
G-GO12	0.34	1.03
G-GO24	0.41	1.20
CB-rGO12	0.66	0.84
G-rGO12	1.12	3.29
G-rGO24	1.15	5.21

4.3 Caracterización Electroquímica de los Materiales de Electrodo Modificados

Con la finalidad de determinar las propiedades capacitivas de los electrodos modificados se realizó un estudio por voltamperometría cíclica. Es importante resaltar que la respuesta en corriente de los electrodos fue divida por el área electroactiva (Tabla 4), aunque en el Apéndice A se presentan los resultados con respecto al área geométrica. En la Figura 12 se muestran los voltamperogramas de los electrodos antes y después de su oxidación, en general se observa que la corriente capacitiva no es significativa para los materiales carbonosos sin oxidar; sin embargo, las mezclas con rGO sin oxidar tienen una mayor corriente capacitiva que los demás compuestos. Por otra parte, todos los materiales carbonosos oxidados muestran un aumento significativo de la corriente capacitiva y picos de corriente asociados a reacciones faradaicas; es importante resaltar que los compuestos

carbonosos G-rGO12 y G-rGO24 son los materiales de electrodo que presentan la mayor contribución a la corriente capacitiva.

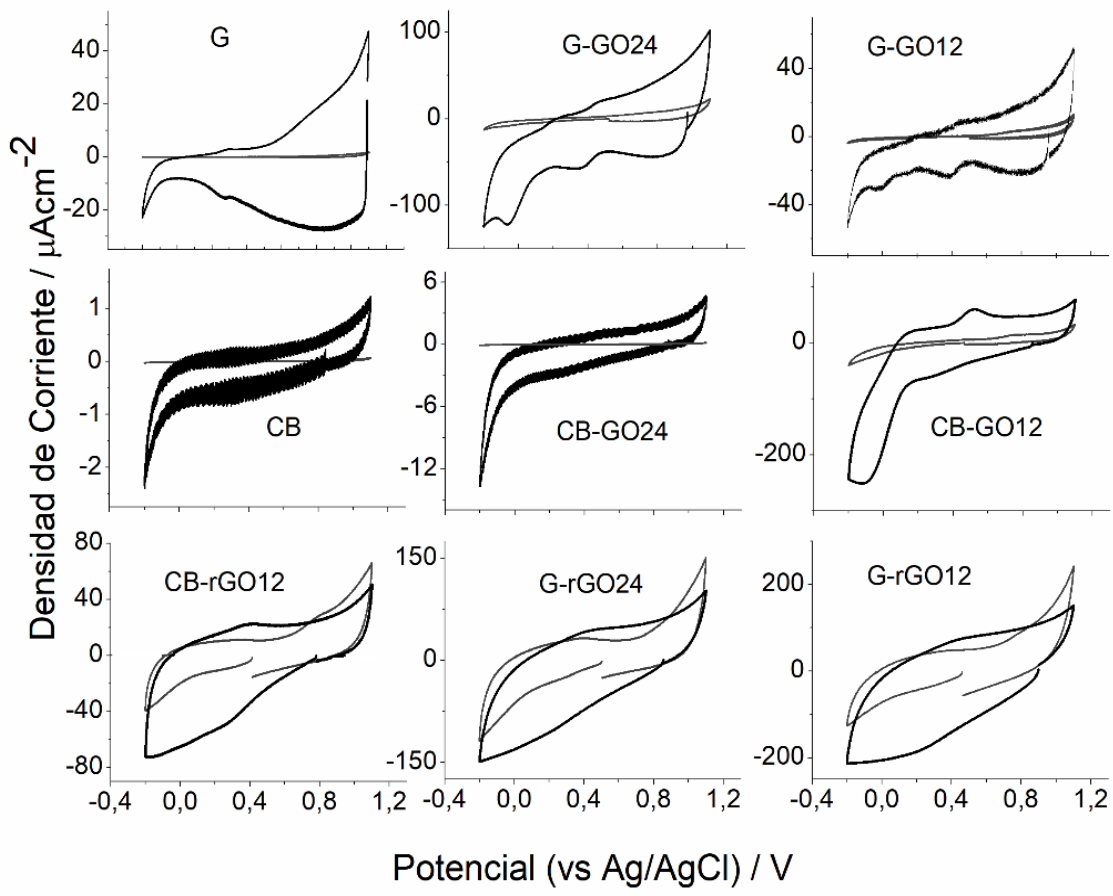


Figura 12. Voltamperogramas (v = 10 mVs^{-1}) de los electrodos no modificados (línea gris) y modificados electroquímicamente (línea negra) en 0.1 M $HClO_4$.

4.3.1 Medidas galvanostáticas. Con el propósito de caracterizar las propiedades de carga y descarga de los materiales carbonosos oxidados, en la Figura 13 se muestra el comportamiento electroquímico de aquellos que presentaron una mayor corriente capacitiva. En general, la respuesta es de forma triangular que es característica de procesos capacitivos (Friendly, Paper, & Display, 2007); sin embargo, se observan desviaciones de este comportamiento que son característicos de procesos pseudocapacitivos (Shabeeba, Thayyil, Pillai, Soufeena, & Niveditha, 2018).

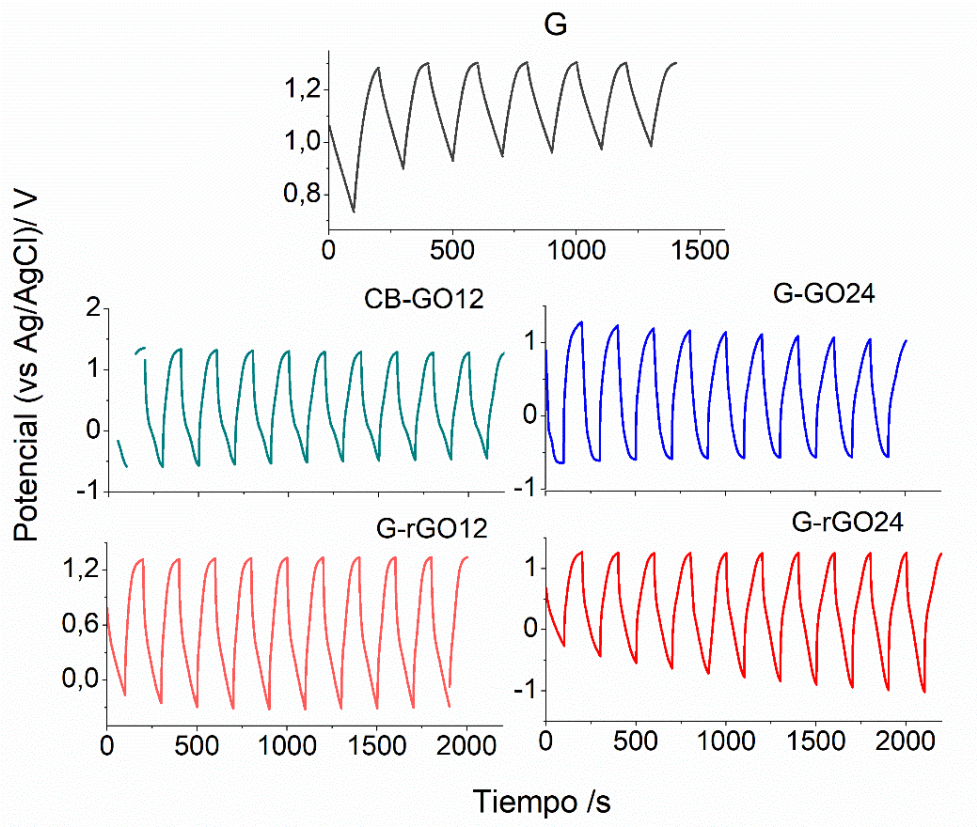


Figura 13. Curvas de carga y descarga obtenidas en 0.1M $HClO_4$ para los materiales carbonos oxidados, como se indica en las gráficas.

A partir de las curvas de carga y descarga, se determinó la capacitancia de los materiales carbonosos oxidados usando la ecuación 4:

$$C = \frac{\tau I}{\Delta E} \quad (4)$$

donde, C es la capacitancia, τ es el intervalo de tiempo de descarga, I es la corriente aplicada y ΔE es la diferencia de potencial en el intervalo de descarga. En la Figura 14 se muestra que los materiales G-rGO12 y G-rGO24 tienen valores de capacitancia significativamente mayores que la de los otros materiales evaluados; además, es importante resaltar que estos tienen una capacitancia que es más de 11 veces y 9 veces mayor que aquella del grafito.

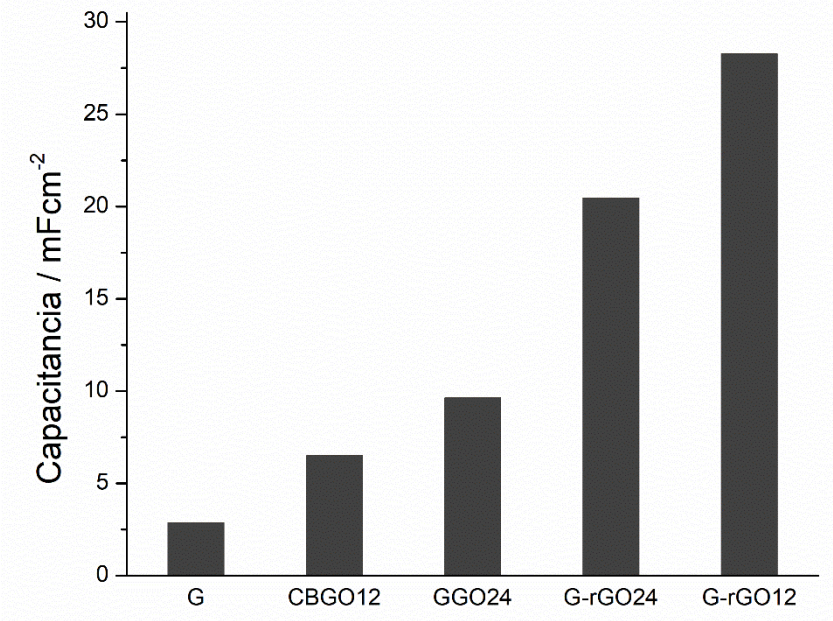


Figura 14. Capacitancia de los materiales carbonosos oxidados obtenidos a partir de las curvas de carga y descarga de la figura 13.

Con la finalidad de determinar la estabilidad en los valores de la capacitancia de los materiales modificados G-rGO12 y G-rGO24, se realizó una gráfica de capacitancia versus el número de ciclos de carga y descarga, la cual se muestra en la Figura 15. En esta se muestra el comportamiento de los valores de capacitancia con el número de ciclos de descarga, se observa que la capacitancia decae en el tiempo para G-rGO24, mientras que para G-rGO12 su comportamiento en el tiempo

es aproximadamente estable. Por otra parte, se investigó si existe una relación entre la humectabilidad de los materiales carbonosos y su capacitancia, en la Figura 16 se muestran comparativamente los ángulos de contacto de los electrodos modificados. Entre mayor es la humectabilidad de los materiales mayor es su capacitancia, debido a la mayor cantidad de grupos funcionales superficiales de oxígeno. Así, de todos los materiales evaluados hasta aquí, el material carbonoso G-rGO12 tiene en conjunto las propiedades más adecuadas para ser usado como material de electrodo en un condensador electroquímico.

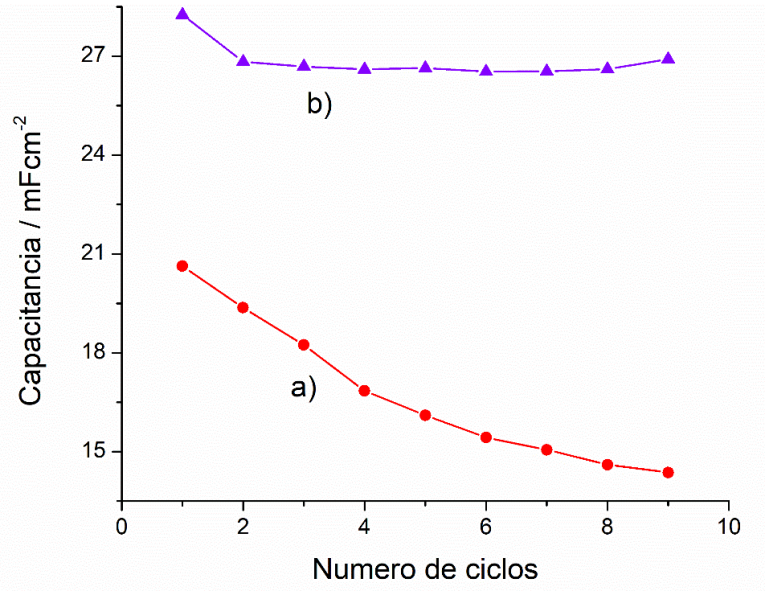


Figura 15. Comportamiento de la capacitancia con el número de ciclos de descarga para los materiales carbonosos a) G-rGO24 y b) G-rGO12.

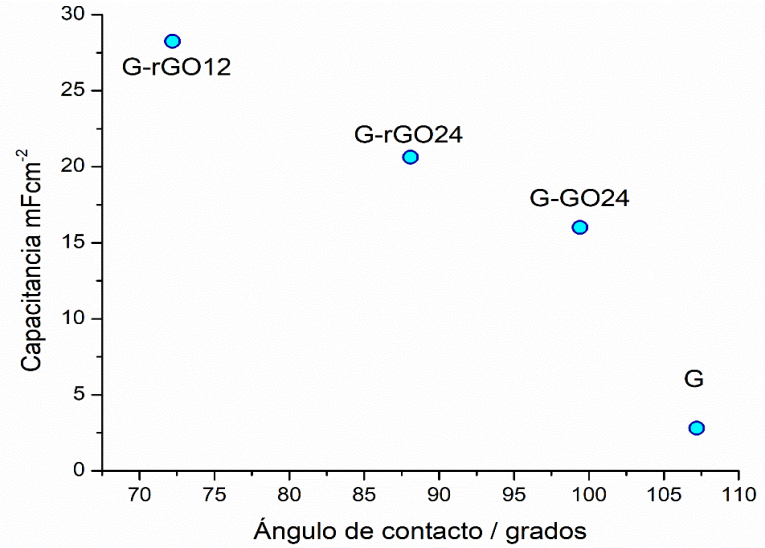


Figura 16. Capacitancia vs el ángulo de contacto de los materiales carbonosos modificadas electroquímicamente.

4.4 Obtención y Evaluación de un Material Carbonoso Mesoporoso

En la Figura 17 se muestra el voltamperograma del material G-rGO12 obtenido por nanomoldeo, el cual tiene un área electroactiva de 5.9 cm^2 (Anexo B) que es 187 veces mayor que el área del electrodo de grafito.

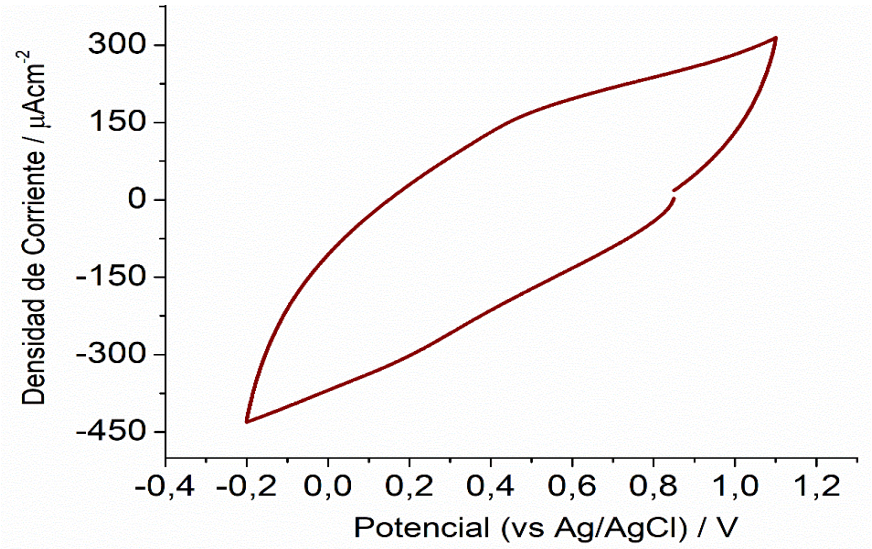


Figura 17. Voltamperogramas (v = 10 mVs^{-1}) para el electrodo G-rGO12 nanomoldeado con 5% de zeolita. Electrolito soporte: 0.1 M $HClO_4$.

Tabla 5. Valores de capacitancia determinados con respecto al área geométrica (AG) y al área electroactiva (AE) de los electrodos modificados electroquímicamente.

Electrodo	Capacitancia específica	
	AG(Fcm^{-2})	AE($mFcm^{-2}$)
G	0.03	2.86
CB-GO12	0.14	6.48
G-GO24	0.36	9.62
G-rGO24	3.39	20.44
G-rGO12	2.96	28.25
G-rGO12 con nanomoldeo	9.45	50.30

En la tabla 5 se muestra que el nanomoldeo con plantilla de zeolita aumentó la capacitancia de este material más de 2 veces con respecto al electrodo sin moldear, debido a que este procedimiento aumento la porosidad del material. Es importante mencionar que mayores cantidades de zeolita no produjeron un aumento significativo de la corriente capacitiva (Anexo C) se muestran los voltamperogramas de un material carbonoso con diferentes cantidades de zeolita.

Las curvas de carga y descarga del material G-rGO12 nanomoldeado con plantilla de zeolita muestran la respuesta característica de procesos pseudocapacitivos (Figura 18). Además, los valores de la capacitancia de este material son estables con cada ciclo como se muestra en la Figura 19. Por tanto, los poros formados en el material hacen más accesibles a los iones del electrolito, acumulando eficazmente una mayor carga y aumentando la capacitancia.

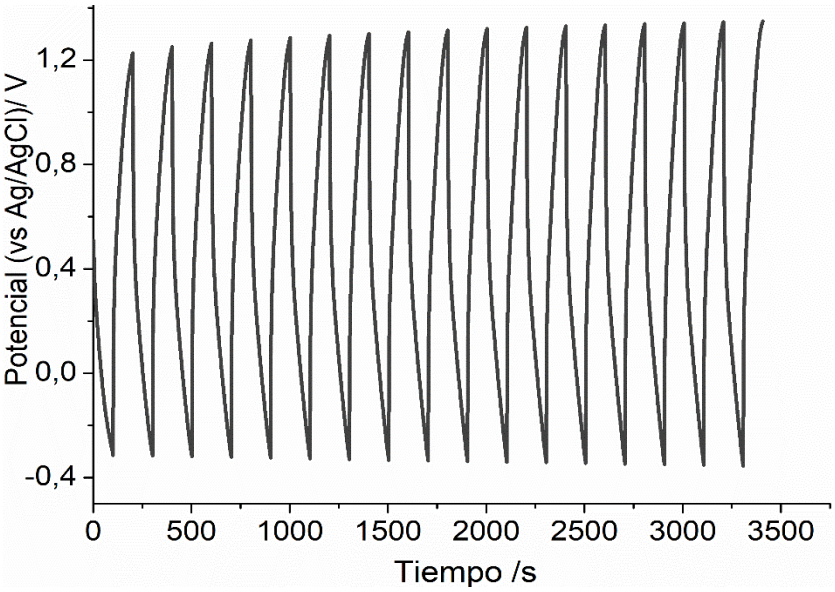


Figura 18. Curvas de carga y descarga obtenidas en 0.1M $HClO_4$ para el material carbonoso oxidado, G-rGO12 nanomoldeado con plantilla de zeolita.

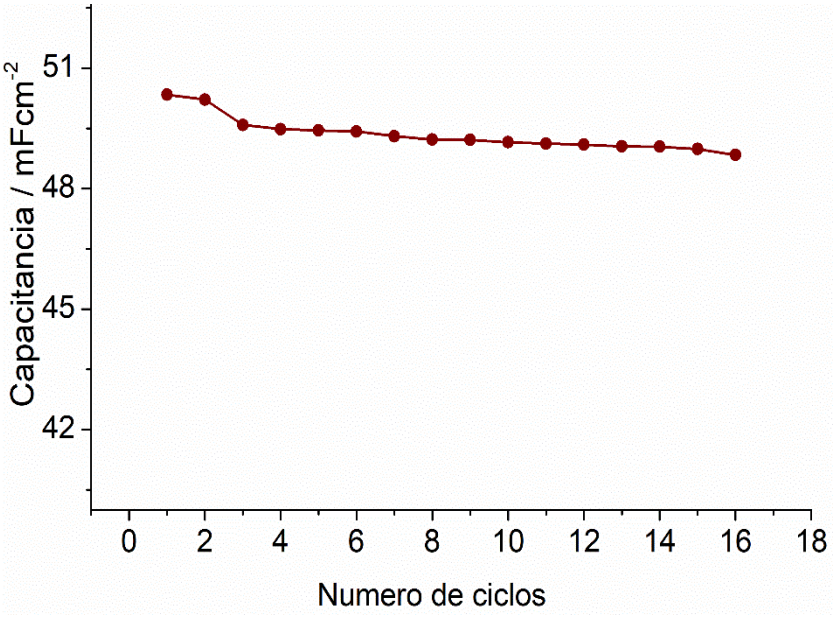


Figura 19. Comportamiento de la capacitancia con el número de ciclos de descarga para el material carbonoso G-rGO12 nanomoldeado con plantilla de zeolita.

5. Conclusiones

Se prepararon materiales compuestos a base de carbono de la mezcla de grafito y negro de carbono con óxido de grafeno oxidado por 12 h y 24 h, además de muestras de óxido de grafeno reducido obtenidos a partir de estos. Estos materiales fueron modificados electroquímicamente para formar grupos oxigenados superficiales, que contribuyeron a aumentar la capacitancia.

Se encontró una relación entre la humectabilidad y la capacitancia, atribuida a una mayor interacción de los grupos oxigenados (hidrofílicos) con los iones del electrolito, lo que hizo que la acumulación de carga fuera mejorada.

La capacidad de almacenamiento es proporcional al área electroactiva del electrodo, siendo los electros compuestos G-rGO12 y G-rGO24 modificados electroquímicamente los que presentaron los mayores valores de capacitancias (29 y 20 $mFcm^{-2}$). Además, el material G-rGO12 tiene una mayor estabilidad en los ciclos de carga y descarga.

Se determinó que el 5% en peso de zeolita es suficiente para generar una mayor porosidad ordenada y con ello incrementar el área del electrodo. Así, se obtuvo una acumulación de carga más eficiente por medio del nanomoldeo con plantilla de zeolita, mejorando su capacitancia específica (50.30 $mFcm^{-2}$).

El óxido de grafeno reducido en combinación con grafito y nanomoldeado mostró ser el material con mayores propiedades de acumulación de carga y estabilidad en los ciclos de carga y descarga.

6. Recomendaciones

Obtener el material compuesto aquí desarrollado usando un agente oxidante en lugar de un potencial de electrodo.

Ensamblar una celda de 2 electrodos con las características del material compuesto aquí desarrollado con plantilla de zeolita, y comparar su desempeño con los valores informados para otros materiales.

Referencias Bibliográficas

Anjo, D. M., Kahr, M., Khodabakhsh, M. M., Nowinski, S., & Wanger, M. (1989). Electrochemical activation of carbon electrodes in base: Minimization of dopamine adsorption and electrode capacitance. *Analytical Chemistry*, *61*(23), 2603–2608. https://doi.org/10.1021/ac00198a004

Aristov, N., & Habekost, A. (2015). Cyclic voltammetry - A versatile electrochemical method investigating electron transfer processes. *World Journal of Chemical Education, Vol. 3, Pages 115-119*, *3*(5), 115–119. https://doi.org/10.12691/WJCE-3-5-2

Béguin, F., & Frackowiak, E. (2013). *Supercapacitors: materials, systems, and applications*. https://doi.org/10.1002/9783527646661

Brousse, T., Belanger, D., & Long, J. W. (2015). To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *Journal of the Electrochemical Society*, *162*(5), A5185–A5189. https://doi.org/10.1149/2.0201505jes

Ceja, A., & Arizaga, C. (2010). Utilidad de la difracción de los rayos X en las nanociencias. *Mundo Nano*, *3*(2), 62–72.

Chen, X., & Chen, B. (2015). Macroscopic and spectroscopic investigations of the adsorption of nitroaromatic compounds on graphene oxide, reduced graphene oxide, and graphene nanosheets. *Environmental Science and Technology*, *49*(10), 6181–6189. https://doi.org/10.1021/es5054946

Choi, J. H., Lee, C., Cho, S., Moon, G. D., kim, B. su, Chang, H., & Jang, H. D. (2018). High capacitance and energy density supercapacitor based on biomass-derived activated carbons with reduced graphene oxide binder. *Carbon*, *132*, 16–24. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.105

Du, D., Wang, M., Zhang, J., Cai, J., Tu, H., & Zhang, A. (2008). Application of multiwalled carbon nanotubes for solid-phase extraction of organophosphate pesticide. *Electrochemistry Communications*, *10*(1), 85–89. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.11.005

Friendly, E., Paper, E., & Display, W. (2007). *Environmentally Friendly* (Vol. 3).

He, J. B., Lin, X. Q., & Pan, J. (2005). Multi-wall carbon nanotube paste electrode for adsorptive stripping determination of quercetin: A comparison with graphite paste electrode via voltammetry and chronopotentiometry. *Electroanalysis*, *17*(18), 1681–1686. https://doi.org/10.1002/elan.200503274

Ibrahim, H., Llincan, A., & Perrron, J. (2008). Energy storage systems-characteristics and comparison, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 12, 1121.

Jawhari, T., Roid, A., & Casado, J. (1995). Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon*, *33*(11), 1561–1565. https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00117-V

Karthika, P., Rajalakshmi, N., & Dhathathreyan K. S. (2012). Functionalized exfoliated graphene oxide as supercapacitor electrodes" Soft Nanoscience Letters, 59-66.

Kong, B. L., Que, W., Lang Liu, L., Xu, J. Z., Zhou, K., Li, S., Zhang, T., & Wang, C.,(2018). Carbon based supercapacitors. *Nanomaterials for supercapacitors.* Kong L. B. (Ed.). Nanyang Technological University, Singapore. Editorial Ling Bing.

Konopka, S. J., & McDuffie, B. (1970). Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry. *Analytical Chemistry*, *42*(14), 1741–1746. https://doi.org/10.1021/ac50160a042

Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., & Kim, S. J. (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon, 53,* 38–49.

https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013

Laoire, C. O., Plichta, E., Hendrickson, M., Mukerjee, S., & Abraham, K. M. (2009). Electrochemical studies of ferrocene in a lithium ion conducting organic carbonate electrolyte. *Electrochimica Acta*, *54*(26), 6560–6564. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.041

Le, L. T., Ervin, M. H., Qiu, H., Fuchs, B. E., & Lee, W. Y. (2011). Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide. *Electrochemistry Communications*, *13*(4), 355–358. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.01.023

Lu, H., Kim, K., Kwon, Y., Sun, X., Ryoo, R., & Zhao X. S. (2018). Zeolite-templated nanoporous carbon for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 10388-10394. doi: 10.1039/C8TA00850G

Malha, S. I. R., Lahcen, A. A., Arduini, F., Ourari, A., & Amine, A. (2016). Electrochemical characterization of carbon solid-like paste electrode assembled using different carbon nanoparticles. *Electroanalysis*, *28*(5), 1044–1051. https://doi.org/10.1002/elan.201500637

Marquina, J., Power, C., & González, J. (2010). Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafi to: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos. *Revista Tumbaga*, (5), 183–194.

Meléndez, A. M., Lima, E., & Gonza, I. (2008). Influence of the Cation Na / Ca / Ag ratio on the ion exchange rate in zeolite A-modified carbon paste electrodes. *J. Phys. Chem. C*, 17206–17213.

Oh, Y. J., Yoo, J. J., Kim, Y. Il, Yoon, J. K., Yoon, H. N., Kim, J. H., & Park, S. Bin. (2014). Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced

graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor. *Electrochimica Acta*, *116*, 118–128. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.040

Ponce, C., Bavykin, D. V., & Walsh, F. C. (2006). The oxidation of borohydride ion at titanate nanotube supported gold electrodes. *Electrochemistry Communications*, *8*(10), 1655–1660. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.07.031

Portet, C., Yang, Z., Korenblit, Y., Gogotsi, Y., Mokaya, R., & Yushin, G. (2009). Electrical double-layer capacitance of zeolite-templated carbon in Organic Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, *156*(1), A1. https://doi.org/10.1149/1.3002375

Qu, D. (2002). Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *109*(2), 403–411. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00108-8

Reyes, A. F., & Meléndez, A. M. (2015). Photoanodes modified with reduced graphene oxide to enhance photoelectrocatalytic performance of B-TiO_2 under visible light. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, *39*(suplement), 77–83.

Rodríguez, D., Herrera, M., & Pérez, P. J. (2000). Determination of the real surface area of pt electrodes by hydrogen adsorption using cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, *77*(9), 1195. https://doi.org/10.1021/ed077p1195

Rosas, J. M., Ruiz, R., Berenguer, R., Amorós, D., Morallón, E., Nishihara, H., Cordero, T. (2016). Easy fabrication of superporous zeolite templated carbon electrodes by electrospraying on rigid and flexible substrates. *Journal of Materials Chemistry A*, *4*(12), 4610–4618. https://doi.org/10.1039/c6ta00241b

Schüth, F. (2003). Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. *Angewandte Chemie - International Edition*, *42*(31), 3604–3622. https://doi.org/10.1002/anie.200300593

Shabeeba, P., Thayyil, M. S., Pillai, M. P., Soufeena, P. P., & Niveditha, C. V. (2018). Electrochemical investigation of activated carbon electrode supercapacitors. *Russian Journal of Electrochemistry*, *54*(3), 302–308. https://doi.org/10.1134/S1023193517120096

Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., & Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, *45*(7), 1558–1565. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034

Ulfa, M., Trisunaryanti, W., Falah, I, I., & Kartini, I. (2014). Synthesis of mesoporous carbon using gelatin as source of carbon by hard template technique and its characterizations. *Journal of Applied Chemistry, 4422-6378 Volume 4, Issue V (7564-2435-2014), PP 01-07*

Vytřas, K., Švancara, I., & Metelka, R. (2009). Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry. *Journal of the Serbian Chemical Society*, *74*(10), 1021–1033. https://doi.org/10.2298/JSC0910021V

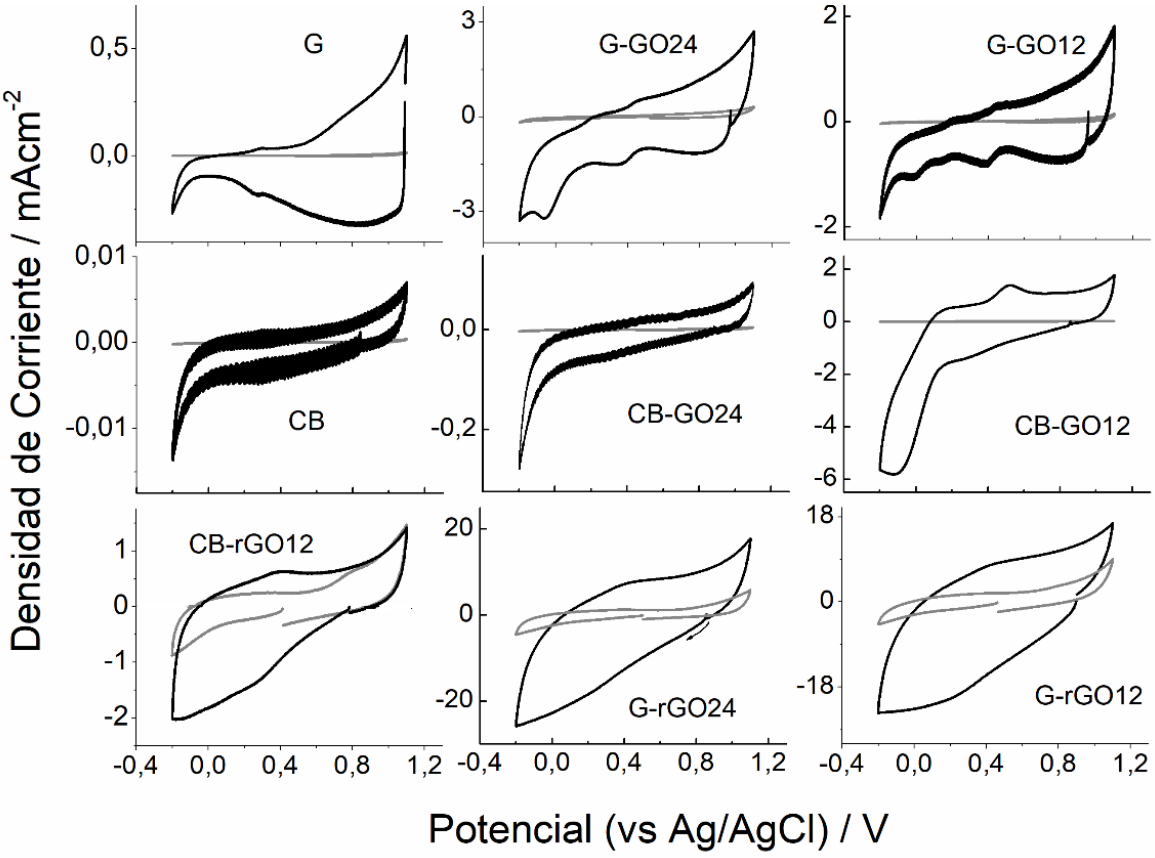
Wang, R. Q. (2011). Studies and characterisations of activated carbons used for carbon / carbon supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *5*, 866–868. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00707-8

Zhou, X., Zhang, J., Wu, H., Yang, H., Zhang, J., & Guo, S. (2011). Reducing graphene oxide via hydroxylamine : A simple and efficient route to graphene reducing graphene oxide via hydroxylamine . *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*, 11957–11961.

Apéndices

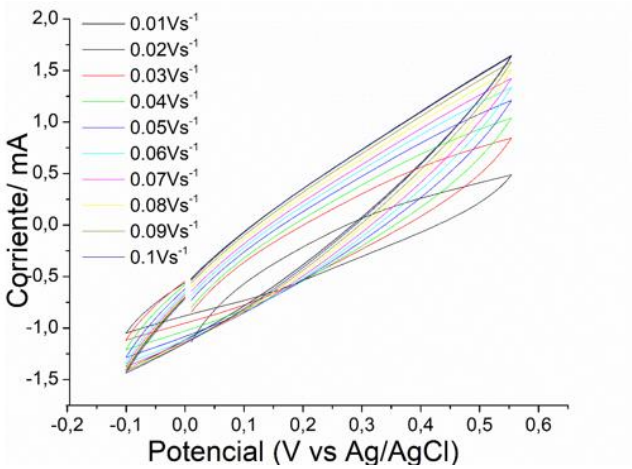
Apéndice A. Capacitancia de los materiales carbonosos

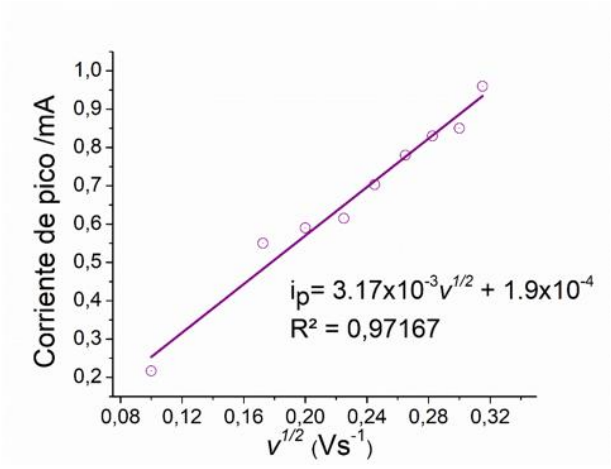
Voltamperogramas cíclicos (v = 10 mVs^{-1}) de los electrodos no modificados (línea gris) y modificados electroquímicamente (línea negra) en 0.1 M $HClO_4$. La densidad de corriente se obtuvo dividendo la magnitud de la corriente entre el área geométrica del electrodo (0,0314 cm^2).



Apéndice B. Determinación del área electroactiva del material G-rGO12 nanomoldeado

Voltamperogramas cíclicos obtenidos a distintas velocidades de barrido, indicadas en la figura, para G-rGO12 nanomoldeado en 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ en 0.1 M KCl. El correspondiente gráfico de Randles-Sevick usado para determinar el área se presenta a la derecha. A partir de la regresión lineal se obtuvo un área de 5.9 cm^2.





Apéndice C. Determinación de la cantidad de zeolita en peso, para nanomoldear materiales carbonoso

Voltamperogramas (v = 10 mVs^{-1}) del electrodo G-GO24 nanomoldeado con 5% de zeolita (línea gris), y nanomoldeado con 20% de zeolita (línea morada). Electrolito soporte: 0.1 M $HClO_4$