

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS**



TESIS

**“DESARROLLO DE ELECTRODOS A PARTIR DE ÓXIDOS
MIXTOS DE V Y Co PARA SUPERCAPACITORES”**

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN QUÍMICA

ELABORADO POR:

Lady Vanessa Quispe Garrido

ASESOR

M.Sc. José Gabriel Ruiz Montoya

LIMA - PERÚ

2022

Agradecimientos

Primeramente, agradezco a Dios por transformar mis días difíciles en días increíbles, que me permite ver la vida con otros ojos, por animarme en tiempos en las que dudo de lo que puedo hacer y por ser mi fortaleza en todo tiempo, por no soltarme y por llenarme siempre de alegría para continuar trabajando y seguir disfrutando de lo que más me gusta que es la investigación.

A mi familia por haberme dado la confianza y por haber sido un soporte que no ha desistido de mí, a mi papá Freddy por siempre cuidarme y quererme mucho, a mi madre Regina por todo el amor que siempre me ha mostrado en cada detalle, en cada palabra de aliento, a mis hermanos: Freddy, Julio y Sasha por esa gran amistad que nos tenemos que solo Dios pudo construir, por el respeto y la confianza que tienen hacia mí, aunque siempre me equivoque.

A mis grandes amigos que conocí en la iglesia, a estas amistades profundas que me edifican con los consejos y ánimos, por creer en mí y por ayudarme a seguir mis sueños. A mis amigos del laboratorio de GIEA que han tenido mucha paciencia conmigo en mi aprendizaje en la electroquímica, por hacer de este periodo muy agradable y divertido, por todas las risas que hemos compartido con cada uno de ellos.

A mi asesor, MSc. José Gabriel Ruiz Montoya por el constante apoyo en la investigación y por la oportunidad que me dio para trabajar con él en este proyecto, por no dudar, aunque él sabía que esta línea era nueva para mí, por ser un gran amigo que confió en mí y por tener fe en este trabajo desde el inicio hasta el final. A la Dra. Angélica Baena M, por ser una gran líder, por haberme brindado la oportunidad de trabajar con ella, por estar pendiente del trabajo y por todo el esfuerzo que le ha dado al proyecto para que todo pueda generar buenos resultados. A mi amigo al Dr. Josué Gonçalves M. por

también creer en mí, por ayudarme a salir de mi zona de confort y por enseñarme humildemente lo que ha aprendido como investigador, por haber participado en este trabajo guiándome y ayudándome a entender lo que aún no era claro para mí.

A todos los investigadores que han sido parte del trabajo, que me ayudaron a entender las diferentes dificultades de investigación que surgieron en el camino y por la contribución que dieron en todo momento: Dr. Gabriel Planes, Dr. Elvis López Mesa, Dr. Rusbel Coneo R, Dr. Juan Carlos Calderón y mi amiga la Dra. Ivonne Monje, que siempre me ha dado ánimos y un gran apoyo para seguir persiguiendo mis sueños y no desistir de ellos.

Al profesor Dr. Adolfo la Rosa Toro, por haberme dado desde un inicio un lugar de trabajo en el laboratorio 2 para desenvolver el trabajo.

Dedicatoria

Este trabajo lo dedico a Dios, a mis padres y hermanos.

Resumen

Los óxidos bimetálicos han atraído una atención significativa como materiales de electrodos para supercapacitores debido a sus procesos redox altamente reversibles, que comúnmente se asocian con su química superficial y características morfológicas. En este trabajo, se sintetizaron óxidos bimetálicos con diferentes composiciones molares de Co y V, denominados $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$; $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$; $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, mediante el método solvotérmico modificado utilizando glicerol como agente estabilizante. Las caracterizaciones electroquímicas se midieron en una celda de tres electrodos. Se estudió la influencia de la composición de los óxidos de CoV sobre las propiedades pseudocapacitivas mediante el análisis del mecanismo de almacenamiento de energía siguiendo la ley de potencias y la metodología de Dunn, para obtener los valores de b . Se observó que los óxidos de CoV sintetizados eran pequeñas partículas de conglomerado con una morfología indefinida y una estructura cristalina correspondiente a $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ con pequeños cambios debido a la distorsión de la red cristalina, como lo evidenciaron las caracterizaciones TEM y XRD. Estos resultados indicaron que los óxidos bimetálicos con composición molar de $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$; $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$; $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ presentaron valores de b de 1; 0,91; 0,73 y 0,82 respectivamente. Las contribuciones de las corrientes capacitivas de los óxidos $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$; $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ fueron de 68, 63, y el 66 % respectivamente, analizadas a una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} , respectivamente. Además, el óxido de $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ mostró una capacitancia específica de 299 F g^{-1} a una densidad de corriente de 0.5 A g^{-1} usando 1 mol L^{-1} de KOH, y una alta retención de capacitancia de 81% a una densidad de corriente de $0,5 - 6 \text{ A g}^{-1}$. El mejor desempeño electroquímico de esta muestra se atribuye al efecto sinérgico de los átomos de Co y V, ya que una cantidad mínima de átomos de V puede distorsionar la red cristalina y mejorar la difusión del electrolito.

Abstract

Bimetallic oxides have attracted significant attention as electrode materials for supercapacitor due to their highly reversible redox processes, which are commonly associated with their surface chemistry and morphological characteristics. In this work, bimetallic oxides with different molar compositions of Co and V denoted $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$; $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ and $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ were synthesized by the modified solvothermal method using glycerol as stabilizing agent. The electrochemical characterizations were measured in a three-electrode cell. The influence of the composition of the CoV oxides on the pseudocapacitive properties was studied by analyzing the energy storage mechanism following the power law and Dunn's methodology, to obtain the b values. The synthesized CoV oxides were observed to be small conglomerate particles with an undefined morphology and crystal structure corresponding to $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ with small shifts due to crystal lattice distortion as was evidenced by TEM and XRD characterizations. These results indicated that the bimetallic oxides with molar composition of $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$; $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ and $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ presented b values of 1; 0,91; 0,73 and 0,82 respectively. The contributions of the capacitive currents of the oxides $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$; $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ and $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ were 68, 63, and 66%, respectively, analyzed at a scan rate of 1 mVs^{-1} , respectively. In addition, the $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ oxide showed a specific capacitance of 299 F g^{-1} at a current density of $0,5 \text{ A g}^{-1}$ using 1 mol L^{-1} KOH, and a high capacitance retention of 81% at a current density of $0.5 - 6 \text{ A g}^{-1}$. The better electrochemical performance of this sample is attributed to the synergistic effect of Co and V atoms, since a minimal amount of V atoms can distort the crystal lattice and improve electrolyte diffusion.

Prólogo

Podemos comenzar con el capítulo 1, denominado como *Introducción*, donde se aborda la problemática del uso excesivo de fuentes de energía no renovables como los combustibles fósiles, generando daños medioambientales como el calentamiento global causado por las emisiones de CO₂, conllevándonos a buscar otras fuentes de energías más amigables y su aprovechamiento dirigiendo nuestro enfoque en el almacenamiento de la energía proveniente de fuentes de energía renovables, haciendo uso de dispositivos como los supercapacitores, los cuales pueden almacenar energía en un corto tiempo.

Continuando con el texto, en el capítulo 2, denominado como *Fundamento Teórico*, se realiza una búsqueda bibliográfica con los conceptos más importantes que nos permita entender el trabajo de esta tesis, tales como capacitores de doble capa eléctrica, pseudocapacitores, tipos de mecanismo de almacenamiento de energía, comportamiento pseudocapacitivo, método de cuantificación de las contribuciones pseudocapacitivas, óxidos de metales de transición aplicados en supercapacitores, análisis electroquímico usando la metodología de Dunn del comportamiento pseudocapacitivo de los óxidos bimetalicos y la estimación de las contribuciones de las corrientes pseudocapacitivas y por difusión.

Siguiendo con el capítulo 3, denominado como *Parte Experimental*, se muestran los detalles de la metodología de síntesis de los óxidos de Co-V, con diferentes composiciones molares de Co y V, caracterización de los mismos, evaluación de las propiedades de almacenamiento de energía y la elucidación del tipo de mecanismo de almacenamiento de energía.

En el capítulo 4, denotado como *Resultados y Discusiones*, se analiza los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas y su

evaluación de las propiedades de almacenamiento de energía para cada óxido, se analiza y se cuantifica también las contribuciones de las corrientes (pseudocapacitivas y difusivas).

En el capítulo 5 denominado como *Conclusiones*, se detallan las conclusiones más importantes encontradas en el capítulo 4, de los cuales nos ayuda a ver que más se podría estudiar como trabajos futuros y /o complementar. Por último, se muestran las referencias bibliográficas y los anexos que muestran las tablas de contenidos de análisis y las contribuciones científicas de esta tesis.

Índice de Contenido

Agradecimientos.....	ii
Dedicatoria.....	iv
Resumen	v
Abstract.....	vi
Prólogo	vii
Índice de figuras	xi
Índice de Tablas.....	xiv
Abreviaturas.....	xv
Capítulo I.....	1
Introducción.....	1
1.1 Planteamiento del Problema	2
1.2 Estado del arte.....	4
1.4 Justificación	9
1.5 Objetivos.....	11
1.5.1 Objetivo general	11
1.5.2 Objetivos específicos.....	11
2. Fundamento teórico	12
2.1 Capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLC)	14
2.2 Pseudocapacitores	17
2.3 Comportamiento pseudocapacitivo.....	20
2.3.1 Cuantificación de las propiedades capacitivas en un material	21
2.3.2 Diferenciación del mecanismo capacitivo y el controlado por difusión	23
2.4 SCs basados en óxidos de metales de transición	24
2.4.1 Óxido de rutenio (RuO ₂)	25
2.4.2 Óxidos de manganeso MnO ₂	25
2.4.3 Óxidos de cobalto Co ₃ O ₄	26
2.4.4 Óxidos de vanadio V ₂ O ₅	28
2.4.5 Vanadatos de cobalto -CoVO _x	29
3. Parte experimental	33
3.1 Reactivos.....	33
3.2 Síntesis de los óxidos bimetalicos de Co-V.....	33
3.2.1 Síntesis de los óxidos bimetalicos de Co-V y Co-V-PVP.....	34
3.2.2 Síntesis de los óxidos bimetalicos de Co-V-Glicerol.....	34

3.3 Caracterización fisicoquímica.....	36
3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)	36
3.3.2 Espectroscopía Raman	36
3.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) – EDS	36
3.3.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	37
3.4 Preparación de los electrodos de carbón vítreo modificados.....	37
3.5 Caracterización electroquímica.....	37
4. Análisis y Discusión de Resultados.....	39
4.1 Síntesis de los óxidos de Co-V	39
4.2 Caracterización de los óxidos de Co-V en distintas composiciones molares	44
4.3. Propiedades electroquímicas de los óxidos de Co-V	51
4.4 Análisis del comportamiento pseudocapacitivo de los óxidos estudiados.....	58
4.4.1. Estimación de la contribución capacitiva y difusiva.....	62
5. Conclusiones.....	65
6. Recomendaciones	67
7. Referencias	67
Anexos 1	74
Anexos 2:.....	80

Índice de figuras

Figura 1.	12
<i>Esquemas de los diferentes dispositivos basados en sus mecanismos de almacenamiento de energía como: en a) materiales carbonosos EDLC, en b) pseudocapacitores de MnO₂ y en c) baterías de ion litio basado en LiCoO₂, todos estos dispositivos poseen un colector de corriente, una membrana de separación y electrolito (ejemplo: soluciones de Na₂SO₄ o LiPF₆).</i>	
Figura 2.	13
<i>La grafica de Ragone representa la potencia específica vs energía específica, para varios dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica.</i>	
Figura 3.	16
<i>Modelos de electrodos de doble capa, a) modelo de Helmholtz, b) modelo de Gouy-Chapman y c) modelo de Stern</i>	
Figura 4.	18
<i>Diferentes tipos de mecanismos redox reversibles que dan lugar a pseudocapacitancia, en a) deposición a bajo potencial, en b) procesos redox y en c) procesos de intercalación.</i>	
Figura 5.	27
<i>Estructura cúbica del Co₃O₄, mostrando los iones de cobalto Co²⁺ y Co³⁺ formando coordinaciones tetraédricas y octaédricas con los iones de oxígeno, respectivamente.</i>	
Figura 6.	29
<i>Estructura cristalina de los óxidos típicos de vanadio en a) ortorrómbico V₂O₅, b) V₂O₅.nH₂O, c) VO₂(B), d) H₂V₃O₈ (V₃O₇.H₂O), e) V₆O₁₃ y f) V₂O₃.</i>	
Figura 7.	31
<i>Estructura cristalina de Co₃V₂O₈, con un arreglo de coordinación octaédrico MO₆ y coordinación tetraédrica de VO₄, donde M₁ y M₂: Co₁ y Co₂, en la estructura Co₁ se encuentra cruzando el plano rectangular del octaedro de color celeste y Co₂ se encuentra cruzando el plano rectangular del octaedro de color azul, formando una columna.</i>	
Figura 8.	38
<i>Configuración de una celda electroquímica de tres electrodos: alambre de platino como contraelectrodo (CE), carbón vítreo como electrodo de trabajo (WE) y Hg/ HgO como electrodo con electrodo de referencia (ER).</i>	
Figura 9.	39
<i>Imágenes SEM de los óxidos de (A y B) Co_{0,6}V_{0,4} y Co_{0,6}V_{0,4}-PVP (C) VCs para los óxidos de Co_{0,6}V_{0,4} y Co_{0,6}V_{0,4}-PVP a una velocidad de barrido de 5mVs⁻¹ y CCD de (F) Co_{0,6}V_{0,4} y Co_{0,6}V_{0,4}-PVP usando como electrolito 0,5 mol L⁻¹ de KOH.</i>	
Figura 10.	40

<i>Estructura del glicerol (1,2,3-propanotriol)</i>	40
Figura 11	42
<i>Imágenes SEM de la síntesis de Co-V, en (A) y (B) óxidos de $Co_{0,6}V_{0,4}$ y $Co_{0,6}V_{0,4}-G$. (C) VCs de $Co_{0,6}V_{0,4}$ y $Co_{0,6}V_{0,4}-G$ a 5mV s^{-1}, en (D) CCD de $Co_{0,6}V_{0,4}$ y $Co_{0,6}V_{0,4}-G$ a una densidad de corriente de $0,5\text{ A g}^{-1}$</i>	42
Figura 12	43
<i>Representación esquemática del proceso de reacción y el rol del glicerol en la síntesis.</i>	43
Figura 13	46
<i>Patrones de DRX de $CoOx$, $Co_{0,54}V_{0,46}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,3}$</i>	46
Figura 14	48
<i>Dispersión Raman de $Co_{0,54}V_{0,46}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,3}$, usando un láser de 488 nm.</i>	48
Figura 15	49
<i>Imágenes SEM de (A) $Co_{0,54}V_{0,46}$, (B) $Co_{0,6}V_{0,4}$, (C) $Co_{0,65}V_{0,35}$ y (D) $Co_{0,7}V_{0,3}$</i>	49
Figura 16	50
<i>Imágenes de la microscopía electrónica de transmisión de los óxidos (A) $Co_{0,54}V_{0,46}$, (B) $Co_{0,6}V_{0,4}$, (C) $Co_{0,65}V_{0,35}$ y (D) $Co_{0,7}V_{0,3}$, donde los círculos de color rojo muestran los espacios intermedios entre las partículas.</i>	50
Figura 17	53
<i>VCs de los óxidos $Co_{0,54}V_{0,46}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,3}$ a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1}, en 1 mol L^{-1} de KOH.</i>	53
Figura 18	54
<i>(A) Curvas de carga-descarga para los óxidos de $CoOx$, $Co_{0,54}V_{0,46}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,3}$, a una densidad de corriente de $0,5\text{ Ag}^{-1}$ usando $1,0\text{ mol L}^{-1}$ de KOH. (B) Diagrama de barras de las capacitancias específicas (Fg^{-1}) de $CoOx$, $Co_{0,54}V_{0,46}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,3}$ medidos a $0,5\text{ Ag}^{-1}$.</i>	54
Figura 19	56
<i>En (A) gráfico de diagrama de barras de la retención de las capacitancias específicas (Fg^{-1}) de los óxidos $Co_{0,54}V_{0,46}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,3}$, a densidades de corriente de $0,5$ a 6 A g^{-1} en (B) gráfico de capacitancias (líneas solidas) y capacidades (líneas punteadas) vs diferentes densidades de corriente de $Co_{0,54}V_{0,46}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,3}$.</i>	56
Figura 20	58
<i>Gráfico de las eficiencias coulombicas a diferentes densidades de corriente de $Co_{0,54}V_{0,46}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,3}$.</i>	58
Figura 21	60
<i>En (A) modelo de análisis de las corrientes máximas ($i_{\text{máx}}$, V) a diferentes velocidades de barrido de $0,5$; 1; 2; 5 y 10 mVs^{-1} en 1 mol L^{-1} de KOH para $Co_{0,54}V_{0,46}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$,</i>	

Co_{0,65}V_{0,35} y Co_{0,7}V_{0,33}, en (B) comparación de las pendientes “b”, en los potenciales de oxidación máximo (zona I) y sus respectivas corrientes para las diferentes velocidades de barrido de 0,5; 1; 2; 5 y 10 mVs⁻¹ en Co_{0,54}V_{0,46}, Co_{0,6}V_{0,4}, Co_{0,65}V_{0,35} y Co_{0,7}V_{0,3}.... 60

Figura 22..... 64

En (A, B y C) VCs de Co_{0,6}V_{0,4}, Co_{0,65}V_{0,35} y Co_{0,7}V_{0,3} a diferentes velocidades de barrido de 0,5; 1; 2; 5 y 10 mVs⁻¹, en (D), (E) y (F) contribución de la carga capacitiva almacenada en Co_{0,6}V_{0,4}, Co_{0,65}V_{0,35} y Co_{0,7}V_{0,3} a una velocidad de barrido de 1 mVs⁻¹.

..... 64

Figura 23..... 65

Porcentajes de almacenamiento de carga por contribuciones de corrientes pseudocapacitivas y difusivas (procesos faradaicos) para los óxidos de Co_{0,6}V_{0,4}, Co_{0,65}V_{0,35} y Co_{0,7}V_{0,3}, evaluados a 1 mVs⁻¹ 65

Índice de Tablas

Tabla 1. Desempeño electroquímico y el tipo de mecanismo de almacenamiento de carga de algunos óxidos mono-bimetálicos reportados para supercapacitores.	8
Tabla 2. Reactivos que se emplearon en las síntesis de los óxidos bimetálicos.....	33
Tabla 3. Condiciones experimentales de las síntesis de los óxidos bimetálicos de Co-V.	35
Tabla 4. Composiciones molares de los elementos de los vanadatos de cobalto Co-V de $\text{Co}_{0,33}\text{V}_{0,67}$, $\text{Co}_{0,5}\text{V}_{0,5}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,67}\text{V}_{0,33}$	44

Abreviaturas

<i>DRX:</i>	Difracción de Rayos X
<i>EDS:</i>	Espectroscopía de energía dispersiva
<i>SEM:</i>	Microscopia electrónica de superficie
<i>TEM:</i>	Microscopia electrónica de transmisión
<i>SCs:</i>	Supercapacitores
<i>EDLC:</i>	Capacitor de doble capa eléctrica por sus siglas en inglés
<i>VC:</i>	Voltamperometría cíclica
<i>CCD:</i>	Curva de carga - descarga galvanostática
<i>C_{dc}:</i>	Capacitancia de doble capa eléctrica
<i>C_c:</i>	Capacitancia de capa compacta
<i>C_d:</i>	Capacitancia de capa difusa
<i>v:</i>	Velocidad de barrido mVs^{-1}
<i>t:</i>	tiempo, s
<i>i_{máx}:</i>	Corriente máxima evaluada en un potencial
<i>E_a:</i>	Potencial del pico de oxidación en el barrido anódico
<i>E_c:</i>	Potencial del pico de reducción en el barrido catódico
<i>Ψ_s:</i>	Potencial eléctrico, V

Capítulo I

1. Introducción

Las consecuencias del uso excesivo de los combustibles fósiles (carbón mineral, derivados de petróleo y gas natural), han provocado grandes daños ambientales como el calentamiento global, cambios climáticos y contaminación de los recursos hidrobiológicos debido a grandes emanaciones de gases como CO₂ y por los derrames de petróleo, respectivamente (Lehtola & Zahedi, 2019). Por ejemplo, en junio de 2021, hubo un incremento de CO₂ de aproximadamente un 40% más que en el año 1980, con un incremento de 2 ppm por año en los últimos 10 años (US Department of Commerce, NOAA, 2021). Además, a raíz del problema medioambiental por el consumo de combustibles fósiles, se está generando una revolución en el sector energético, impulsando un rápido cambio hacia la búsqueda de fuentes energéticas renovables (Stankiewicz, 2018).

Actualmente, el uso de las fuentes energéticas renovables ha sido representada por un 10% a nivel mundial (Lehtola & Zahedi, 2019). Sin embargo, la limitación del uso de las fuentes de energías renovables es su carácter intermitente, ya que dependen de las condiciones meteorológicas. Por tanto, se busca desarrollar dispositivos que maximicen su uso y puedan almacenar este tipo de energía temporal (Javed et al., 2020). Frente a esta necesidad, los supercapacitores (SCs) son considerados una alternativa para almacenar energía y ser usada en dispositivos electrónicos como teléfonos móviles, laptops, vehículos eléctricos, entre otros (Kouchachvili et al., 2018). Por tanto, se busca el desarrollo de materiales que puedan satisfacer esta necesidad tales como: gran capacidad de almacenamiento de energía (alta densidad de energía), rápida entrega de energía (alta densidad de potencia) y larga vida útil (atribución al comportamiento pseudocapacitivo)

tal es el caso de los óxidos mono metálicos de RuO_2 , MnO_2 , entre otros; y los óxidos bimetálicos como NiCo_2O_4 , $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, CoV_2O_6 , FeCo_2O_4 , entre otros.

Los óxidos bimetálicos de Co-V han atraído un amplio interés como candidatos potenciales para materiales de electrodo en dispositivos de almacenamiento de energía debido a sus diversas ventajas, tales como fácil metodología de síntesis, bajo costo, alta conductividad (Yao et al., 2021). Sin embargo, no hay reportes sobre la influencia de la composición molar en los óxidos bimetálicos de Co-V y su contribución capacitiva/difusiva. De acuerdo a esta limitante, surge el interés por el estudio de las propiedades sobre el tipo de mecanismo de almacenamiento de carga del óxido de V-Co con diferentes composiciones molares de Co_xV_y para SCs, que aún es un área que no ha sido explorada actualmente. Por tanto, en este trabajo de investigación se presenta la síntesis de varios óxidos bimetálicos de Co-V con diferentes composiciones molares (Co_xV_y), usando el glicerol como agente estabilizante en un reactor solvotermal. A pesar de que se ha reportado una cantidad considerable de trabajos sobre la síntesis de vanadatos de cobalto, aplicado en supercapacitores, no hay literatura que describa el mecanismo de almacenamiento de carga y la cantidad de carga almacenada en la superficie del electrodo influenciada por la composición molar de los metales. Por lo tanto, este podría ser el primer trabajo de este tipo para explicar el mecanismo de almacenamiento de carga electroquímica utilizando la ley de potencia y para calcular la cantidad de carga almacenada en la superficie del electrodo de los óxidos de Co-V usando el método de Dunn, en electrolito de 1mol L^{-1} de KOH.

1.1 Planteamiento del Problema

Entre los materiales que presentan propiedades pseudocapacitivas intrínsecas sobresalen los óxidos de RuO_2 y MnO_2 , donde ambos óxidos poseen algunas limitaciones

como su alto costo y baja conductividad eléctrica, respectivamente (Quispe-Garrido et al., 2021). Por ende, la exploración de nuevos materiales cada vez está en aumento, debido a eso los óxidos de metales de transición cada vez están siendo más explorados por sus diversas propiedades como: la alta conductividad eléctrica, numerosos estados de oxidación, alta capacidad y alta densidad de energía, que dependen de la composición química, cristalinidad, morfología y tamaño (Quispe-Garrido et al., 2021). Por tanto, en la literatura se puede encontrar numerosos trabajos abordando temas acerca de la influencia de la morfología, tamaño y composición sobre sus propiedades electroquímicas y su capacitancia específica (Quispe-Garrido et al., 2021; Teng et al., 2019). Sin embargo, pocos de ellos estudian la influencia de variaciones en la composición molar de los metales en los óxidos bimetálicos sobre las propiedades electroquímicas y el tipo de mecanismo de almacenamiento de carga que es atribuido al electrodo (L. Liu et al., 2015; Sivakumar et al., 2021). Del mismo modo, para los óxidos bimetálicos de Co-V, no hay trabajos abordando sobre la influencia de la variación de la composición molar de Co y V sobre el tipo de mecanismo de almacenamiento de carga y a su vez como influencia sobre su comportamiento pseudocapacitivo extrínseco en el material, causado por la variación de la proporción diferente de los metales, por la formación de diferentes fases cristalinas. La obtención de materiales con propiedades pseudocapacitivas extrínsecas es de un gran interés ya que permite diseñar materiales con una larga vida útil, con altas eficiencias coulombicas (procesos redox altamente reversibles) y gran desempeño electroquímico.

Por tanto, se plantea la siguiente pregunta de investigación:

¿Cómo afecta la variación de la composición molar de Co y V en el óxido bimetálico sobre su mecanismo de almacenamiento de carga, sobre las contribuciones capacitivas y difusivas?

1.2 Estado del arte

Frente a la alta demanda energética que se requiere hoy en día, los SCs electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLC) cada vez son menos atractivos debido a su baja densidad de energía. Por otro lado, los pseudocapacitores son candidatos prometedores para el almacenamiento de energía debido a sus numerosas características como alta densidad de potencia comparado al de una batería, alta densidad de energía comparado a un capacitor EDLC, largo tiempo de vida útil y rápidos procesos de carga-descarga (Horn et al., 2019). Los pseudocapacitores poseen un mecanismo de pseudocapacitancia y este término se podría confundir con los materiales tipo batería, los cuales poseen una relación no lineal entre la ventana de potencial y el almacenamiento de carga (Brousse et al., 2015). La pseudocapacitancia muestra una dependencia cuasi lineal de la carga almacenada con la ventana de potencial, como se observa en MnO_2 y RuO_2 (Gogotsi & Penner, 2018). Mientras que, electrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ o Co_3O_4 en electrolito de KOH claramente no presentan una dependencia cuasi lineal en una ventana de potencial debido a procesos redox desenvueltos que no son altamente reversibles; este tipo de materiales no son intrínsecamente pseudocapacitivos (Costentin & Savéant, 2019; Gogotsi & Penner, 2018). Por otro lado, algunos óxidos como $\alpha\text{-MoO}_3$ y Nb_2O_5 han demostrado la presencia del mecanismo pseudocapacitivo por intercalación, en este mecanismo se intercalan los iones del electrolito en la estructura del material, donde adicionalmente ocurre procesos redox que no involucran transformaciones de fases en la estructura cristalina (Augustyn et al., 2013; T. Brezesinski et al., 2010a). Una forma de identificar el tipo de mecanismo que predomina en el material es a través del uso de la ley de potencia ($i = a v^b$), a partir de las voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido, para calcular la cantidad de carga almacenada en la superficie del electrodo. Donde se determina el valor de “b a través de un ajuste lineal, si $b = 0,5$

entonces posee un mecanismo determinado por procesos redox por difusión. Si $b = 1$, presenta procesos redox altamente reversibles (intercalación, electroadsorción y formación de doble capa eléctrica) (Augustyn et al., 2013). Sankar et al (Sankar et al., 2015), estudiaron el tipo de mecanismo de almacenamiento de energía de micropartículas de NiMn_2O_4 (Ni:Mn= 1:2) con estructura poliédrica, este material presentó un 91% de almacenamiento de carga por mecanismo de intercalación y 9% por mecanismo capacitivo medidos a 2 mVs^{-1} , correspondiente a una capacitancia específica de 202 F g^{-1} a una densidad de corriente de $0,5 \text{ m Acm}^{-2}$. Otro trabajo es de Ray et al (Ray et al., 2019), que sintetizaron varios óxidos de Ni-Mn con diferentes composiciones molares de Ni:Mn (1:1, 1:2, 1:3 y 1:4), donde se observa la influencia de la composición molar sobre su comportamiento pseudocapacitivo, obteniendo valores de b de 0,64; 0,72; 0,84 y 0,80 respectivamente, estos valores de $b > 0,5$ indican que presentan contribuciones capacitivas de 15,5; 23,8; 49,7 y 28,7% respectivamente, donde el valor máximo es atribuido a Ni:Mn en la composición molar de 1 a 3, respectivamente. Adicionalmente, el tipo de mecanismo de almacenamiento de energía es influenciado por la morfología, tamaño y composición del óxido. Basado en estas observaciones, diversos trabajos se han enfocado en estudiar el tipo de mecanismo que está determinado por contribuciones capacitivas y/ difusivas en diversos óxidos de metales de transición, tales como: vanadio y cobalto.

El vanadio, posee múltiples estados de oxidación con diferentes fases cristalinas como: VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 , etc., que generan diferentes estructuras con diferentes tamaños de canales que facilitan la difusión de los iones. Sin embargo, la baja conductividad, pobre estabilidad durante los procesos de ciclado y además de continuas transformaciones de fases, lo hacen poco atractivo. Para superar las limitaciones anteriormente mencionadas, se ha evaluado una posible sinergia con otros metales tales como: cobalto, zinc,

manganeso, entre otros. La inserción de otros metales en la estructura puede mejorar la conductividad, crear numerosos centros redox, generar una distorsión en la estructura, creando canales que ayudan a mejorar la difusión de los iones, procesos redox y de intercalación altamente reversibles (Qin et al., 2020; Y. Zhang et al., 2014). Por otro lado, se sabe que la composición molar, fase cristalina y la morfología de los óxidos bimetálicos tienen una influencia significativa sobre las propiedades electroquímicas como su tipo de mecanismo. Por ejemplo, las nanohojas de MnO_2 electrodepositadas sobre fibras de carbono, presentan 3 mecanismos de almacenamiento de carga para una velocidad de 10 mVs^{-1} en un electrolito $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , en donde el 36% de almacenamiento de carga corresponde a una contribución tipo EDLC, 48,5 % a una contribución pseudocapacitiva por procesos de intercalación-desintercalación, y 15,5 % a una contribución tipo redox en la superficie (Iamprasertkun et al., 2017). Otro ejemplo son las nanobarras jerárquicas de MnO_2 con fase de $\alpha\text{-MnO}_2$ sintetizadas por el método hidrotermal, presentan una capacitancia de $577,7 \text{ F g}^{-1}$ a una densidad de corriente de 1 A g^{-1} en $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 1 mol L}^{-1}$. Sus contribuciones capacitivas y pseudocapacitivas son correlacionadas con la velocidad de barrido, donde se observa que a 5 mVs^{-1} se presenta una contribución capacitiva de 34% y una contribución pseudocapacitiva de 66%, mientras que a una velocidad de 200 mVs^{-1} se obtiene una contribución capacitiva de 81% y una contribución pseudocapacitiva de 19% (Pandit et al., 2022).

Los óxidos de vanadio presentan contribuciones capacitivas tal como se observa en el trabajo de Panigrahi et al. (Panigrahi et al., 2020), en donde se sintetizan estructuras 3D de V_2O_5 en forma de red sobre fibras de carbono activado ($\text{V}_2\text{O}_5@\text{FCA}$) usando el método de hidrotermal, el material presenta una capacitancia de 1098 F g^{-1} a 5 mVs^{-1} , donde el 88,8 % corresponde a una contribución pseudocapacitiva y el 11,2 % a una contribución de doble capa. Por otro lado, los óxidos de cobalto en forma de banda,

crisantemo y en forma de pluma, denotados como Co_3O_4 -B, Co_3O_4 -C y Co_3O_4 -P presentan valores de b de 0,88; 0,56 y 0,93, respectivamente; con una alta capacitancia específica de $880,2 \text{ F g}^{-1}$ a 1 A g^{-1} para Co_3O_4 -C; y una mayor contribución difusiva correspondiente a Co_3O_4 -C (Guo et al., 2021).

En adición a eso, la composición molar de los metales en los óxidos bimetálicos afecta sus propiedades electroquímicas como su tipo de mecanismo, ya que se generan numerosos centros redox altamente reversibles, diferentes fases cristalinas y distorsión de la red. Por ejemplo, diferentes óxidos de Ni-Mn con morfología de coliflor con diferentes composiciones molares de Ni:Mn (1:1, 1:2, 1:3 y 1:4) sintetizados por el método de química húmeda mediada por etilenglicol, reportan valores de b de 0,64; 0,72; 0,84 y 0,80; respectivamente, estos valores de b indican que a mayor cantidad de Mn existe una mayor contribución capacitiva con 15,5; 23,8; 49,7 y 28,7% respectivamente, el valor máximo corresponde a Ni:Mn (1:3) que además presenta una área superficial de $127,09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Ray et al., 2019).

En otro trabajo, los óxidos bimetálicos 3D con forma de flores de ZnCo_2O_4 y $\text{Zn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_{4-x}$ sintetizados por el método hidrotérmal, presenta capacitancias de 613 y 760 F g^{-1} a una densidad de corriente de 1 A g^{-1} , donde la variación molar de Zn:Co (1:1) genera una cierta distorsión en la red presentando una distancia entre planos más larga que Zn:Co (1:2), acompañado de una deficiencia de oxígenos que genera mesoporos y volúmenes de poro de mayor tamaño, esto influye en el tipo de mecanismo electroquímico, dando valores de b de 0,7 y 0,77 que corresponde a mecanismos de almacenamiento de carga con contribución capacitiva y difusiva, la contribución capacitiva a 5 mVs^{-1} es de 42 y 48%, respectivamente (Sivakumar et al., 2021). En la Tabla 1 se presenta un resumen de diferentes trabajos y sus propiedades electroquímicas.

Tabla 1. Desempeño electroquímico y el tipo de mecanismo de almacenamiento de carga de algunos óxidos mono-bimetálicos reportados para supercapacitores.

Material	Relación molar entre Metal 1: metal 2	Capacitancia específica (F g ⁻¹)	Ventana de potencial V (E vs)	Electrolito mol L ⁻¹	% Retención de la tasa de capacitancia (A g ⁻¹)	% de retención de capacitancia al # de ciclos	Densidad de energía (Wh g ⁻¹)	Densidad de potencia (kW kg ⁻¹)	Tipo de mecanismo de almacenamiento de carga	Ref.
Nanohojas de MnO ₂	--	199,8 a 10 mVs ⁻¹	0,0 – 0,8V Vs SCE	Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	--	--	--	--	EDLC: 48% Intercalación: 48,5% Redox: 15,5 % a 10 mVs ⁻¹	(Iamprasertkun et al., 2017)
α-MnO ₂	--	577,7 a 1,0 Ag ⁻¹	0,0 – 0,8V vs Ag/AgCl	Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	37 a 1 - 10 Ag ⁻¹	98,1 10000 ciclos	58,1	0,4	EDLC:34% Pseudocapacitiva: 66% a 5mVs ⁻¹	(Pandit et al., 2022)
Co ₃ O ₄ -B	--	164 a 1,0 Ag ⁻¹	0,0 – 0,5V vs Hg/HgO	KOH 2 mol L ⁻¹	41 a 1 - 20 Ag ⁻¹	100 3000 ciclos	18,4	--	b = 0,87	(Guo et al., 2021)
Co ₃ O ₄ -C	--	880,2 a 1,0 Ag ⁻¹			70 a 1 - 20 Ag ⁻¹	100 3000 ciclos	35,3	0,79	b = 0,56	
Co ₃ O ₄ -P	--	393 a 1,0 Ag ⁻¹			73 a 1 - 20 Ag ⁻¹	100 3000 ciclos	18	--	b = 0,93	
V ₂ O ₅	--	1098 a 5 mVs ⁻¹	0,0 – 1,0 V vs Ag/AgCl	K ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	--	--	48,3	0,49	EDLC:11,2% Pseudocapacitiva: 88,8% a 5mVs ⁻¹	(Panigrahi et al., 2020)
Óxido Ni-Mn	Ni: Mn (1:3)	1215,5 a 2 mVs ⁻¹	-0,2 – 1,3 V vs Ag/AgCl	Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	--	87,2 5000 ciclos	132,3	1,6	--	(Ray et al., 2019)
Zn _{1,5} Co _{1,5} O _{4-x}	Zn: Co 1:1	763,3 a 1,0 Ag ⁻¹	0,0 – 0,5V vs Hg/HgO	KOH 6 mol L ⁻¹	55,3 a 1 - 30 Ag ⁻¹	--	40,5	50,1	48	(Sivakumar et al., 2021)
ZnCo ₂ O ₄	Zn: Co 1:2	613,14 a 1,0 Ag ⁻¹			52,4 a 1 - 30 Ag ⁻¹	--	--	--	42	

De acuerdo a los datos mostrados anteriormente, se destaca la influencia de la composición molar de los metales en el óxido sobre sus propiedades pseudocapacitivas, como el tipo de mecanismo electroquímico (contribución capacitiva/difusiva). Esta variación de la composición puede tener influencia sobre: i) distorsión de la red cristalina del óxido bimetálico, modificando las distancias entre planos, creando canales de difusión para los iones del electrolito, ii) el número de sitios electroactivos y iii) modificación del tamaño y volumen de poros. Teniendo en cuenta esto, se pueden sintetizar materiales que adopten comportamiento pseudocapacitivo de forma extrínseca para el desarrollo de electrodos en SCs.

1.4 Justificación

A nivel mundial, la mayor parte de la contaminación atmosférica es generada por la quema de combustibles fósiles (carbón, diésel, gasolina, petróleo y gas natural), utilizada para la producción de electricidad, el transporte e industria. Por ejemplo, en los Estados Unidos el uso actual de los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) representan en un total de 81 % (Sieminski, 2014). El alto consumo de estas fuentes no renovables, generan consecuencias en el medio ambiente como la contaminación del aire debido a las grandes emanaciones de CO₂. La contaminación del aire en los hogares es un factor de riesgo importante para aproximadamente 2,9 millones de personas en todo el mundo. La Agencia Internacional de Energía indicó que el crecimiento mundial del consumo de carbón disminuiría entre 2015 y 2021, esto se daría a medida que los países desarrollados abandonen poco a poco el carbón como fuente de energía y el consumo en China también disminuya. La Administración de Información de Energía de los Estados Unidos, predice que el carbón seguirá siendo la segunda fuente de energía más grande del mundo, después del petróleo y otros combustibles líquidos, hasta el año 2030; y desde 2030 hasta 2040, esta será la tercera fuente de energía más grande (Conti et al., 2016).

Con base en esta problemática, se busca maximizar el uso de la energía proveniente de las fuentes energéticas renovables como la energía solar, eólica e hidroeléctrica. Sin embargo, debido a su característica intermitente es necesario el uso de dispositivos para almacenar este tipo de energía y poder aprovecharla en el momento en que se requiera. Actualmente, se tiene un gran interés en materiales como los SCs, por ser una alternativa a las baterías convencionales, por la rápida entrega de energía (alta densidad de potencia) y por la larga vida útil que, a diferencia de las baterías, estos materiales poseen una baja densidad de potencia y no poseen una larga vida útil. Sin embargo, la energía almacenada en los SCs aún es un desafío, debido a su baja densidad de energía. Por otro lado, los óxidos de metales de transición son de gran interés por su alta densidad de energía, y además por presentar un comportamiento pseudocapacitivo de carácter extrínseco que es atribuido a su estructura cristalina, morfología y tamaño. Los óxidos monometálicos de metales de transición de Co y V, presentan procesos redox que no son altamente reversibles, conllevando a transformaciones de fases cristalinas durante los procesos de carga-descarga que causan una disminución en su tiempo de vida útil. Por esta razón, se busca diseñar óxidos bimetálicos de Co-V que adopten extrínsecamente un comportamiento pseudocapacitivo, este comportamiento puede ser influenciado por el tamaño, cristalinidad, morfología y la variación de la composición molar de los metales. Pensando en esta problemática, en este trabajo se busca estudiar la influencia de la variación de la composición molar de los metales en los óxidos bimetálicos de Co-V sobre su tipo de mecanismo de almacenamiento de carga.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar los óxidos bimetálicos de Co y V, a partir de las diferentes composiciones molares de Co y V, evaluar las propiedades electroquímicas y elucidar los mecanismos de almacenamiento de energía.

1.5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar los óxidos bimetálicos de Co y V (Co-V) con diferentes composiciones molares de Co y V, como: $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$.
- Caracterizar los óxidos de Co-V por diferentes técnicas fisicoquímicas como: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de superficie (SEM) y transmisión (TEM).
- Caracterizar y evaluar electroquímicamente los óxidos de Co-V por técnicas como: voltamperometría cíclica (VC) y curva de carga - descarga galvanostática (CCD).
- Usando la ley de potencia, estimar las contribuciones de las corrientes capacitivas y por difusión de los óxidos con diferentes composiciones molares de Co y V.
- Calcular la cantidad de carga almacenada por pseudocapacitancia mediante el método de Dunn a diferentes velocidades de barrido de 0,5; 1; 2; 5 y 10 mVs^{-1} para los óxidos con diferentes composiciones molares de Co y V en electrolito de 1 mol L^{-1} de KOH.

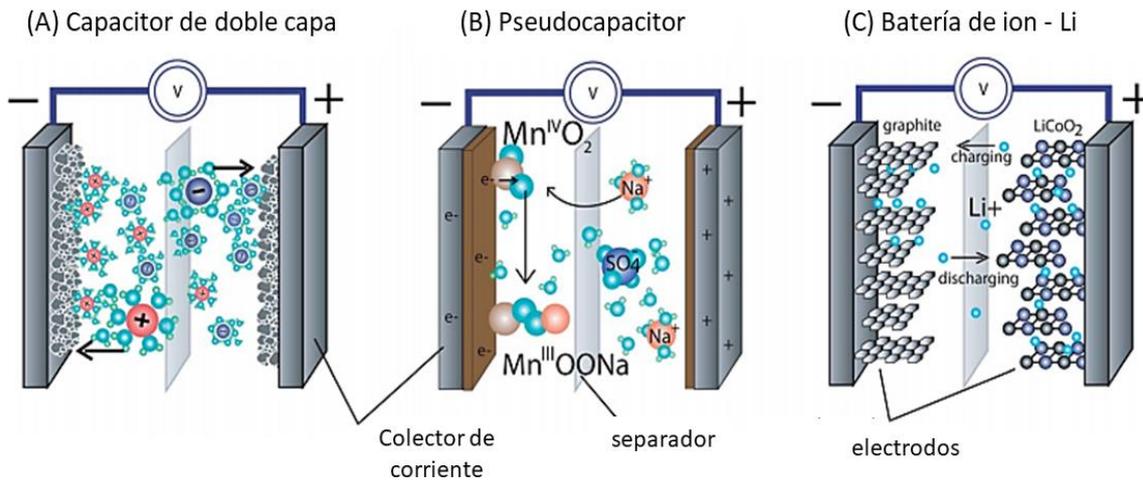
2. Fundamento teórico

Las tres principales tecnologías de almacenamiento de energía electroquímica usada en los sistemas portátiles van desde un dispositivo de alta densidad de potencia a uno de alta densidad de energía, los cuales son: capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLC), pseudocapacitores y baterías, respectivamente (Simon Patrice, Brousse Thierry, 2017). Los capacitores de doble capa eléctrica (EDLC) y los pseudocapacitores son llamados comúnmente capacitores electroquímicos o supercapacitores (SCs). Los SCs son dispositivos que entregan la energía almacenada en un tiempo muy corto (alta densidad de potencia), con una rápida capacidad de carga-descarga y una vida útil muy larga (> 100 000 ciclos) (Horn et al., 2019). El almacenamiento de energía de EDLC consiste en almacenar carga a través de la adsorción electrostática de los iones del electrolito en la superficie del material del electrodo (procesos no faradaicos) (Figura 1A).

Los pseudocapacitores son dispositivos que tienen una capacitancia de doble capa eléctrica y una contribución de proceso redox o intercalación de iones en la superficie, aumentando la densidad de energía mientras mantiene tiempos de carga y descarga rápidos comparables a una batería (Figura 1B). Por otro lado, las baterías almacenan carga mediante procesos redox que no son altamente reversibles, con transformaciones de fases cristalinas (Figura 1C). Aunque, en las baterías secundarias recargables ocurren procesos redox reversibles, por ejemplo: la intercalación de iones litio en la estructura del grafito (Jost et al., 2014)

Figura 1.

Esquemas de los diferentes dispositivos basados en sus mecanismos de almacenamiento de energía como: en a) materiales carbonosos EDLC, en b) pseudocapacitores de MnO_2 y en c) baterías de ion litio basado en $LiCoO_2$, todos estos dispositivos poseen un colector de corriente, una membrana de separación y electrolito (ejemplo: soluciones de Na_2SO_4 o $LiPF_6$).

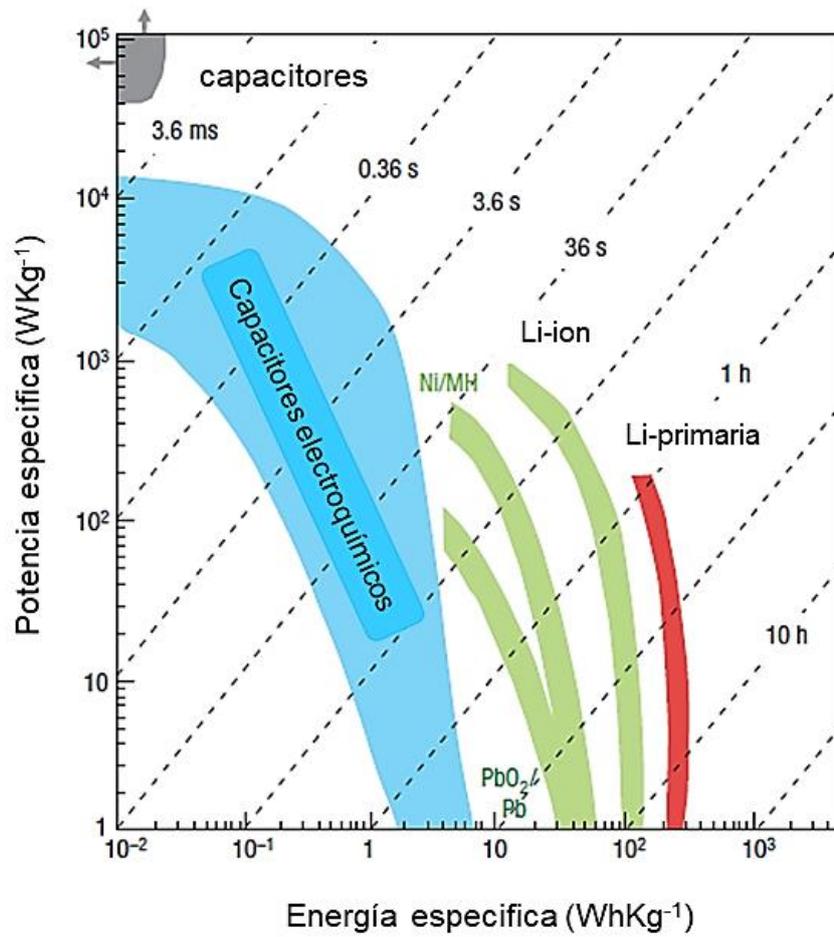


Fuente: (Jost et al., 2014)

Una forma de explicar gráficamente el tipo de almacenamiento de energía de los diferentes dispositivos es usando el diagrama de Ragone, donde se representan las densidades de energía y de potencia en los ejes horizontales y verticales respectivamente (en escala logarítmica para facilitar la comparación de diversos dispositivos) mostrando también líneas diagonales que corresponden al tiempo de descarga para cada tipo de dispositivo (Figura 2) (González et al., 2016). Estos dispositivos se categorizan por las densidades de energía vs densidades de potencia tales como los capacitores convencionales, los capacitores electroquímicos y baterías. Los supercapacitores a diferencia de los capacitores convencionales pueden almacenar de cientos a miles de veces más carga (decenas a cientos de $F\ g^{-1}$), debido a su alta área superficial alrededor de 1000 a $2000\ m^2\ g^{-1}$, disponibles para el almacenamiento de carga en EDLC. Sin embargo, estos poseen una densidad de energía más baja que las baterías limitando el tiempo de descarga óptimo a menos de un minuto (González et al., 2016).

Figura 2.

La grafica de Ragone representa la potencia específica vs energía específica, para varios dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica.



Fuente: (Simon & Gogotsi, 2010)

2.1 Capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLC)

El primer modelo que describe la estructura física de la doble capa fue propuesto por Helmholtz en el año de 1853, este modelo corresponde a un capacitor de placas paralelas (Bevilacqua, 1991). Sin embargo, después de 100 años, recién se patentó el uso de un capacitor de doble capa para el almacenamiento de carga eléctrica. Esta patente usaba como electrodos al carbono poroso en electrolito acuoso, tiempo después en el año 1966 por otra patente se reconoció que el dispositivo almacenaba carga en la doble capa de la interfaz del electrodo y la solución del electrolito (Ticianelli & Gonzalez, 1998). El modelo de doble capa de Helmholtz, describe la formación de capas formadas por cargas de signos opuestos que se encuentran alineados en la interfaz del electrodo y el electrolito,

estas cargas son separadas por una distancia atómica “ d ”. Para un capacitor que obedece este modelo, la capacidad eléctrica es como se muestra en la ecuación (1) (Ticianelli & Gonzalez, 1998)

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0A}{d} \quad (1)$$

Donde ε es la constante dieléctrica adimensional del medio y ε_0 es la constante dieléctrica en el vacío, d es la distancia de la doble capa y A es el área de superficie del electrodo.

Además de este modelo, surgieron otros modelos como el de Gouy – Chapman, intentando superar algunas limitaciones del modelo de Helmholtz (González et al., 2016). El modelo de Gouy – Chapman, fue denominado como modelo de capa difusa, este modelo considera que estos iones se encuentran formando parte de una capa volumétrica difusa, que es causado por las interacciones electrostáticas con los iones de su entorno externo provocando una atracción o repulsión con los iones del entorno (aumentando o disminuyendo la concentración de los iones), comparados con los iones que se encuentran en la interfaz del electrodo (Bagotsky, 2005). Otro modelo que también surgió, es el modelo de Stern que acopló los modelos de Helmholtz y el modelo de Gouy – Chapman para poder llegar a una conclusión más refinada acerca de la distribución de los iones en la interfaz del electrodo y el electrolito, esta distribución consta de dos regiones: la primera es una capa compacta que es conformada por los iones solvatados que son fuertemente adsorbidos por la superficie del electrodo, la segunda capa es la capa difusa que es formada por los iones (cationes y aniones) que se encuentran en la solución, como se muestra a continuación en la Figura 3. Estas dos capas podrían influenciar en el valor de la capacitancia de la doble capa (C_{dc}) de la interfaz del electrodo y el electrolito, que

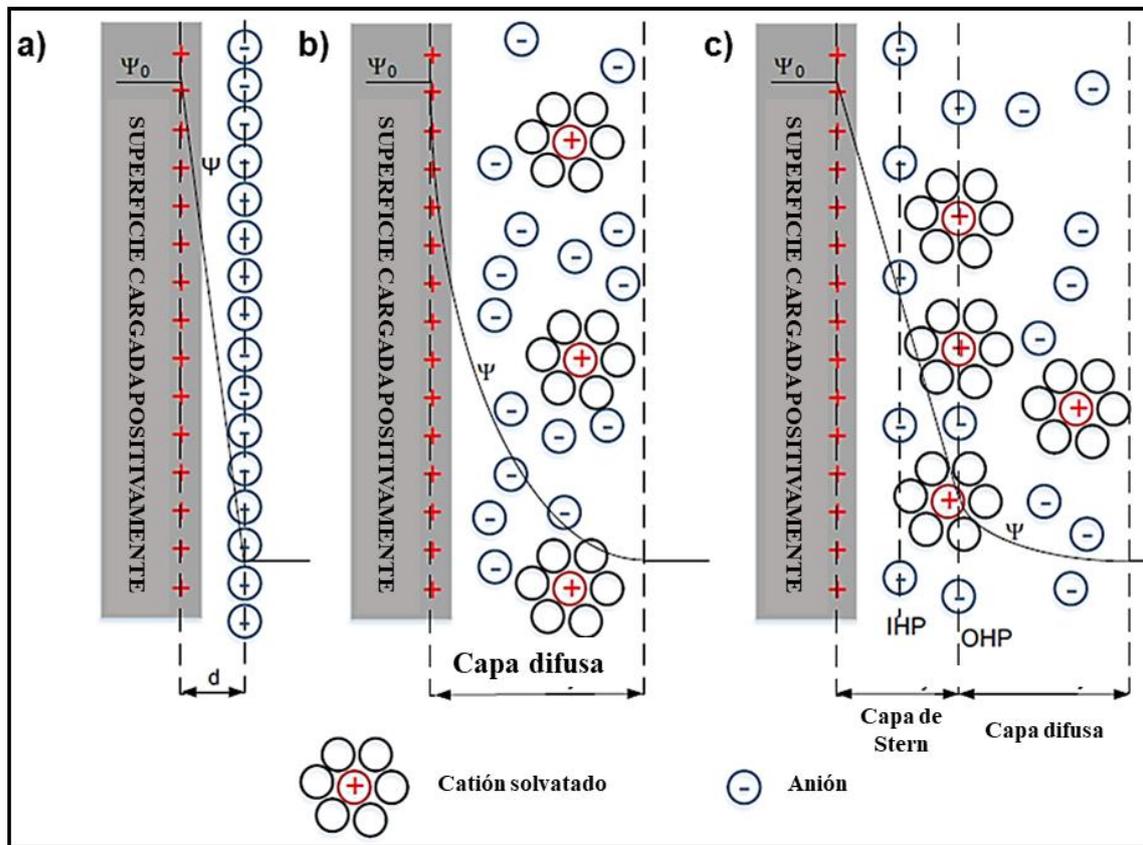
es conformada por las dos componentes, la capacitancia provocada por la capa compacta (C_c) y la capacitancia provocada por la capa difusa (C_d) (M. Lu, 2013).

$$\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_d} \quad (2)$$

Donde C_{dc} es la capacitancia de doble capa, C_c es la capacitancia de la capa compacta y C_d es la capacitancia de la capa difusa.

Figura 3.

Modelos de electrodos de doble capa, a) modelo de Helmholtz, b) modelo de Gouy-Chapman y c) modelo de Stern



Fuente: (González et al., 2016)

Uno de los factores que podría influenciar sobre la capacitancia es el área superficial del electrodo (porosidad para facilitar la difusión de los iones) (C. Liu et al., 2018). Un material que posee la formación de la doble capa es el carbono, este material ha sido

escogido como parte de los electrodos de un SCs. Los SCs son comúnmente conocidos como capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLC), estos materiales poseen algunas características importantes que son necesarias para el almacenamiento de energía los cuales son: i) conductividad eléctrica, ii) estabilidad electroquímica y iii) alta área superficial (Simon Patrice, Brousse Thierry, 2017). Además, esto se debe a la diversidad de formas del carbono que presentan un área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) controlada. El mecanismo de almacenamiento de carga es basado en la adsorción electrostática de los iones del electrolito de forma altamente reversible en la superficie del carbono, estos iones forman una doble capa eléctrica. Este mecanismo de formación de doble capa en este tipo de materiales (carbonosos) es muy complejo ya que es influenciado por la estructura porosa y por el tamaño de poro. Dentro de la clasificación de tamaños de poros se pueden mencionar: i) macroporos, ii) mesoporos y iii) microporos. Los macroporos y los mesoporos actúan como depósitos de electrolitos y mejoran la difusión de los iones sobre la estructura del carbono. Por otro lado, los microporos alteran la difusión de los iones evitando un rápido transporte, que consecuentemente afecta su capacitancia de forma significativa (Heimböckel et al., 2019). La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, *por sus siglas en inglés*), define los tamaños de poros con sus respectivos diámetros como macroporos que poseen un tamaño de $> 50 \text{ nm}$, los mesoporos poseen un tamaño de $2 - 50 \text{ nm}$ y los microporos poseen un tamaño $< 2 \text{ nm}$ (Da Silva et al., 2020).

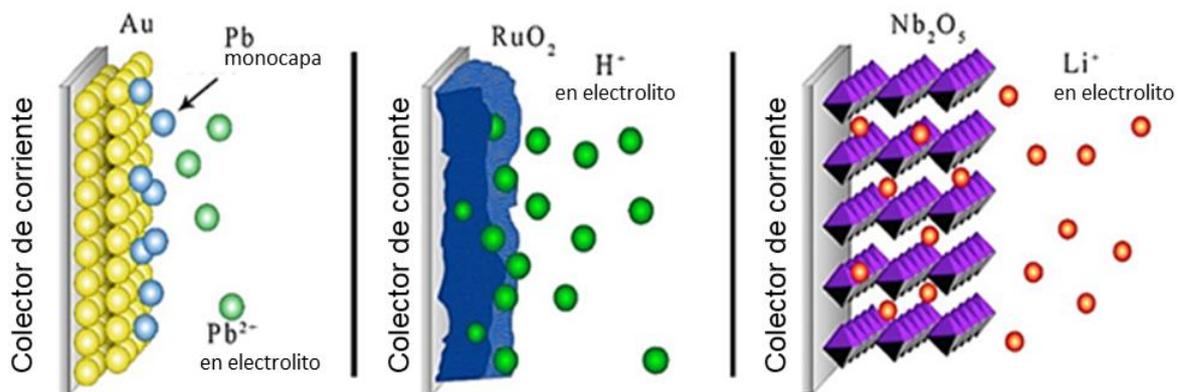
2.2 Pseudocapacitores

La alta demanda de energía, acompañado del suministro de energía a alta velocidad conllevó a la propuesta de los pseudocapacitores. El prefijo "pseudo" se utiliza para diferenciarlo de los capacitores de doble capa eléctrica EDLC. El mecanismo de almacenamiento de energía en un pseudocapacitor ocurre a través de una transferencia de

carga superficial o cercana a la superficie conduciendo a una reacción faradaica superficial del pseudocapacitor que es diferente de las baterías, con una cinética de reacción ultrarrápida similar a la EDLC. Los materiales que poseen este tipo de comportamiento son los polímeros conductores como polianilina (PANI), polipirrol (Ppy) y los óxidos de metales de transición como RuO_2 y MnO_2 (Y. Jiang & Liu, 2019). Por tanto, los pseudocapacitores son dispositivos que almacenan carga a partir de reacciones electroquímicas rápidas en la superficie o pseudo-intercalación en combinación con mecanismos electrostáticos. Esto evidencia un incremento en la densidad de energía mientras mantiene una rápida velocidad de carga y descarga (Jost et al., 2014). Asimismo, Conway et al. (Conway, 1993), identifica varios mecanismos faradaicos que poseen características electroquímicas capacitivas tales como: i) deposición a bajo potencial, ii) pseudocapacitancia de óxido-reducción y iii) pseudocapacitancia por intercalación, como se observa en la Figura 4.

Figura 4.

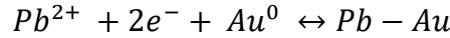
Diferentes tipos de mecanismos redox reversibles que dan lugar a pseudocapacitancia, en a) deposición a bajo potencial, en b) procesos redox y en c) procesos de intercalación.



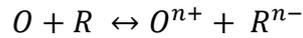
Fuente: (Afif et al., 2019)

- i) **Pseudocapacitancia por deposición a bajo potencial:** Este mecanismo es generado por la adsorción de los iones metálicos sobre la superficie del metal del electrodo

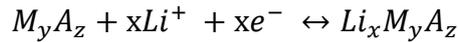
formando una monocapa, tal es el caso, de la deposición de Pb sobre la superficie de un electrodo de oro.



ii) **Pseudocapacitancia de óxido-reducción:** Este proceso es generado cuando los iones son electroquímicamente adsorbidos sobre la superficie del material del electrodo, desarrollando reacciones redox con transferencia de carga.



iii) **Pseudocapacitancia por intercalación:** Este proceso es generado por la intercalación de los iones en la estructura (huecos o capas) de un material redox activo, sumado a una transferencia de carga faradaica sin evidencia de cambio de fase cristalográfica.



Estos tres mecanismos ocurren debido a las diferentes propiedades que presentan cada material. Por otro lado, las respuestas electroquímicas como el potencial vs corriente (VC) y los procesos de carga - descarga (CCD) son generadas por la relación entre el potencial y la carga generada por procesos de adsorción/desorción en la superficie del electrodo/electrolito o dentro de la superficie interna del material provocado por la porosidad, como se muestra en la ecuación (3) (Augustyn et al., 2014).

$$E \approx E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{X}{1-X} \right) \quad (3)$$

Donde E es el potencial (V), R es la constante del gas ideal ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura (K), n es el número de electrones, F es la constante de Faraday ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$) y X es la fracción ocupada de especies electroactivas en la superficie del material. Además, como se muestra en la ecuación (4), la capacitancia está relacionada por estas regiones en la que E vs X es lineal (Augustyn et al., 2014).

$$C = \frac{nF}{m} \cdot \frac{X}{E} \quad (4)$$

Donde m es el peso molecular del material activo.

Las ecuaciones anteriormente mostradas describen la base termodinámica para la capacitancia, la característica de estos materiales para el almacenamiento de energía se encuentra en su comportamiento cinético. Esto se da por las reacciones que ocurren en la superficie o están limitadas por la superficie, por tanto, exhibe una capacidad de alta velocidad. A diferencia de los materiales que poseen este tipo de almacenamiento de energía, los óxidos de los metales de transición comúnmente poseen procesos redox en todo el volumen que no es limitado por la superficie sino por difusión, este comportamiento es denotado como comportamiento tipo batería. Donde el almacenamiento de energía genera altas densidades de energía. Sin embargo, la densidad de potencia se limita a la difusión en el volumen activo del cátodo y del ánodo (Braun et al., 2012).

2.3 Comportamiento pseudocapacitivo

Los óxidos de los metales de transición tales como Co_3O_4 , NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, entre otros, presentan procesos electroquímicos netamente faradaicos que no son altamente reversibles, que corresponde a un comportamiento típico de una batería (presenta procesos redox bien definidos con cambios de fases cristalográficas durante los procesos de carga-descarga). De acuerdo con las investigaciones de Dunn et al. (K. Brezesinski et al., 2010) ha encontrado que este tipo de comportamiento podría ser modificado a un comportamiento pseudocapacitivo extrínseco (que no es propio del material) a través de dos factores como: i) la disminución del tamaño del óxido/hidróxido (escala nanométrica), basándose en la reducción de la longitud de difusión de los iones y ii)

incrementando del área superficial, este último aumenta el área electroactiva entre los iones y los sitios activos; denominándolo como "pseudocapacitores extrínsecos", donde los materiales poseen características tipo batería (picos redox intensos y mesetas en los procesos de carga-descarga) en la fase de tamaño expandido. Mientras que, a escalas nanométricas adoptan un comportamiento pseudocapacitivo extrínseco. En adición a esto, la adopción de un comportamiento pseudocapacitivo extrínseco podría ser influenciado en gran medida por la conductividad eléctrica, cristalinidad, composición y morfología del material. Un ejemplo, son los óxidos bi-trimetálicos al contener dos o tres metales en la estructura presentan: múltiples centros redox, distorsión en la red cristalina e incrementan la conductividad eléctrica, mejorando sus propiedades de transferencia de carga. Sin embargo, es un tema poco investigado ya que hay pocos reportes de óxidos bi-trimetálicos describiendo la influencia de la composición molar de los metales sobre el tipo de mecanismo que posee.

2.3.1 Cuantificación de las propiedades capacitivas en un material

Las diferentes respuestas cinéticas de los análisis electroquímicos pueden proveer una información del mecanismo de almacenamiento de carga y proporciona una guía para el diseño de materiales de electrodos con diferentes comportamientos. Este tipo de análisis se enfoca en tres puntos principales que son importantes para distinguir el tipo de comportamiento de almacenamiento de carga que puede darse en la superficie (formación de doble capa eléctrica o rápidos procesos redox reversibles) o en todo el volumen, designando comportamientos pseudocapacitivos o de tipo batería respectivamente: i) análisis en la diferencia de los potenciales pico redox anódico (a) y pico redox catódico (c); ($\Delta E_{a,c}$), ii) determinar la relación entre la corriente i y la velocidad de barrido v y iii) cuantificar la contribución relativa (%) de los procesos capacitivos y por difusión (K. Brezesinski et al., 2010). Se podrá analizar el tipo de comportamiento haciendo uso de

estos tres métodos describiendo con más detalle. En los análisis de los CVs, la corriente total medida a una velocidad de barrido con cierto potencial se puede interpretar como la suma de la corriente relacionada al proceso de difusión lenta controlada (i_{dif}) y la corriente formada por la doble capa en la superficie del electrodo o de los procesos faradaicos altamente reversibles en la superficie del electrodo (i_{cap}), como sigue en la ecuación (5) y (6):

$$i(V) = i_{dif} + i_{cap} = av^b \quad \dots (5)$$

$$\log i(V) = \log a + b \log v \quad \dots (6)$$

Donde a y b son parámetros ajustables, el parámetro b se determina a partir de la pendiente de la gráfica lineal de $\log i(V)$ versus $\log v$. El valor de b nos brinda información cinética sobre las reacciones electroquímicas, a partir de dos condiciones bien definidas, para $b = 0,5$ y $b = 1$. El valor de $b = 1$, indica contribuciones de reacciones rápidas en la superficie, como los procesos redox altamente reversibles o el almacenamiento de carga por formación de la doble capa (EDLC). Por otro lado, si $b = 0,5$ indica la difusión lenta semi-infinita, debido a los procesos faradaicos controlados que ocurren en el volumen, tales como procesos de tipo batería. Por lo tanto, con el valor de b se puede identificar el tipo de material (pseudocapacitivo o batería) y los procesos controlados por superficie (doble capa eléctrica EDLC y pseudocapacitancia).

Por otro lado, el rango de valores b de 0,5 -1 indica un área que es de “transición” entre materiales pseudocapacitivos y materiales tipo batería, aunque no se ha podido definir un límite claro. Generalmente, cuanto menor es el valor b , mayor es la contribución de los procesos de intercalación controlados por difusión, mientras que la contribución capacitiva aumenta al aumentar el valor b (J. Wang et al., 2007). Para ilustrar esto, Wang et al. (J. Wang et al., 2007) determinaron el valor b de 0,55 al potencial de

pico catódico de 1,70 V para las películas de TiO₂ con un estructura cristalina de anatasa, esto indica que para este potencial la corriente provenía de la reacción por intercalación de Li⁺. Mientras, lejos del potencial máximo, *b* aumentó de 0,8 a 1, lo que indica que la corriente proviene principalmente de una contribución capacitiva.

2.3.2 Diferenciación del mecanismo capacitivo y el controlado por difusión

La estimación de las contribuciones de corrientes pseudocapacitivas y por difusión han sido analizadas por un modelo semi-empírico conocido como el análisis de las constantes de k_1 y k_2 , estas constantes son analizadas a través de los VCs a bajas velocidades de barrido para caracterizar la contribución de las corrientes pseudocapacitivas y difusivas en un total de corriente, medido en un electrodo pseudocapacitivo (T. Brezesinski et al., 2010b; T. Liu et al., 1998). Recientemente esta metodología ha sido validada teóricamente, teniendo como referencia resultados obtenidos de las simulaciones multidimensionales basadas en un modelo fisicoquímico, derivados de los principios para electrodos pseudocapacitivos que consistió en un arreglo de nanobarras conductoras de NTC, recubiertas con una capa pseudocapacitiva de MnO₂. Donde se relacionaron la densidad de corriente total con la velocidad de barrido. Con esta simulación se determinó las contribuciones respectivas de la formación de EDLC y los procesos redox de almacenamiento de carga total para diferentes electrodos (dimensiones) y velocidades de barrido (Mei et al., 2017). Los análisis de las constantes de k_1 y k_2 son dados en un potencial Ψ_s , donde: i) densidad de corriente capacitiva $j_C(\Psi_s)$, es debido a la formación de la doble capa eléctrica o a los rápidos procesos redox superficiales y ii) la densidad de corriente por difusión $j_D(\Psi_s)$ es debido a los procesos semi-infinitos controlados por difusión, tal es el caso de los procesos redox envolviendo procesos lentos de intercalación/des-intercalación. Este modelo asume que el total de la densidad de corriente $j_T(\Psi_s)$ es la suma de i) la corriente capacitiva $j_C(\Psi_s)$ linealmente

proporcional a la velocidad de barrido v y ii) la densidad de corriente por difusión $j_D(\Psi_s)$ es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido v , así como se muestra en la siguiente ecuación (7) (T. Liu et al., 1998):

$$j_T(\Psi_s) = j_C(\Psi_s) + j_D(\Psi_s) = k_1(\Psi_s)v + k_2(\Psi_s)v^{1/2} \quad \dots (7)$$

Donde, $k_1(\Psi_s)$ y $k_2(\Psi_s)$ son funciones semi-empíricas que solo dependen del potencial del electrodo Ψ_s , estos pueden ser calculados de acuerdo a la ecuación (8) (T. Liu et al., 1998).

$$\frac{j_T(\Psi_s)}{v^{1/2}} = k_1(\Psi_s)v^{1/2} + k_2(\Psi_s) \quad \dots (8)$$

Donde, $k_1(\Psi_s)$ y $k_2(\Psi_s)$ corresponden a la pendiente y al intercepto de la gráfica de $j_T(\Psi_s)$ versus $v^{1/2}$ en un potencial dado Ψ_s , respectivamente. En la ecuación (8), la corriente capacitiva que designa $j_C(\Psi_s)$ puede ser un tanto engañoso, debido a que no solo se limita a la formación de EDLC, sino que también es influenciada por las rápidas reacciones redox con o sin intercalación/des-intercalación superficial (T. Brezesinski et al., 2010b). Por tanto, este análisis no se distingue explícitamente la contribución de las reacciones redox y de EDLC.

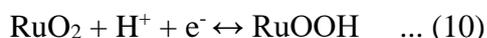
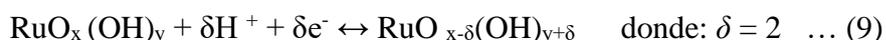
2.4 SCs basados en óxidos de metales de transición

Actualmente, se busca diseñar materiales que posean propiedades que ayuden a almacenar grandes cantidades de energía. Pensando en ello, los óxidos metálicos de transición han demostrado una eficiencia mejorada de almacenamiento de energía en comparación a los materiales carbonosos que se han usado tradicionalmente. Estos óxidos metálicos de transición presentan diferentes estados de oxidación, cristalinidad, estructura y composición, debido a eso se han desarrollado materiales como: óxido de rutenio RuO_2 , óxido de manganeso MnO_2 , óxido de vanadio $\text{VO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, óxido de cobalto Co_3O_4 , entre

otros, los cuales son extensamente estudiados por su gran capacidad de almacenamiento de energía, alta capacitancia y por su alta densidad de energía (Veerakumar et al., 2020).

2.4.1 Óxido de rutenio (RuO₂)

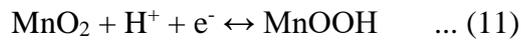
El óxido de rutenio RuO₂ es uno de materiales más explorados debido a su alta conductividad de protones, reacciones redox altamente reversibles, alta estabilidad térmica, alta capacidad específica (teóricamente de 1358 F g⁻¹) y larga vida útil. Sin embargo, presenta un elevado costo lo que limita su aplicación (González et al., 2016) (Jing Zhang et al., 2018). El óxido de rutenio RuO₂ fue descubierto como pseudocapacitor ya que en contacto con electrolitos ácidos involucraba procesos redox altamente reversibles basados en reversibles y rápidas transferencias de electrones acompañado de una electro-adsorción de protones en la superficie del electrodo cambiando los estados de oxidación del Ru de (II) a (IV) (González et al., 2016). Su desempeño electroquímico es influenciado por sus fases cristalinas, este óxido presenta dos fases las cuales son: la fase rutilo del óxido de rutenio anhidro RuO₂ y la fase hidratada RuO₂ · xH₂O (Augustyn et al., 2014). El almacenamiento de protones por su forma hidratada se puede expresar de acuerdo a la reacción (9) y (10).



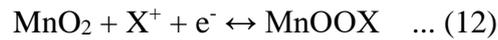
2.4.2 Óxidos de manganeso MnO₂

El MnO₂ ha recibido una gran atención después de RuO₂ para pseudocapacitores debido a su alta capacidad teórica específica alrededor de 1370 F g⁻¹, es de bajo costo, abundante y ambientalmente amigable (Tyagi & Gupta, 2015). El mecanismo de almacenamiento de carga del MnO₂ es basado en: i) procesos de intercalación de protones H⁺ o iones alcalinos metálicos electrolíticos (X⁺ = Li⁺, K⁺, Na⁺, entre otros.) en el

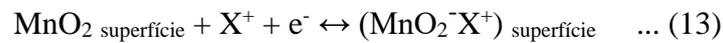
volumen de su estructura tras una reducción y ii) seguido de una desintercalación seguido de una oxidación, como se muestra a continuación con las ecuaciones (11), (12) y (13).



ó



El segundo mecanismo se basa en la adsorción de cationes de electrolitos metálicos en la superficie del electrodo de MnO_2 .



En ambos mecanismos, el estado de oxidación cambia de Mn^{3+} a Mn^{+4} / Mn^{+4} a Mn^{+3} , este proceso de óxido reducción solo se da sobre una capa delgada de la superficie del MnO_2 , lo cual es electroquímicamente activa (Devaraj & Munichandraiah, 2008). Sin embargo, el MnO_2 a pesar de mostrar altas capacitancias específicas y ser un buen candidato en la utilización como electrodo, su baja conductividad eléctrica alrededor de (10^{-5} a 10^{-6} S cm^{-1}) y su baja estabilidad estructural, generan una disminución del transporte de electrones y al mismo tiempo reduce la ciclabilidad. (Hu et al., 2018).

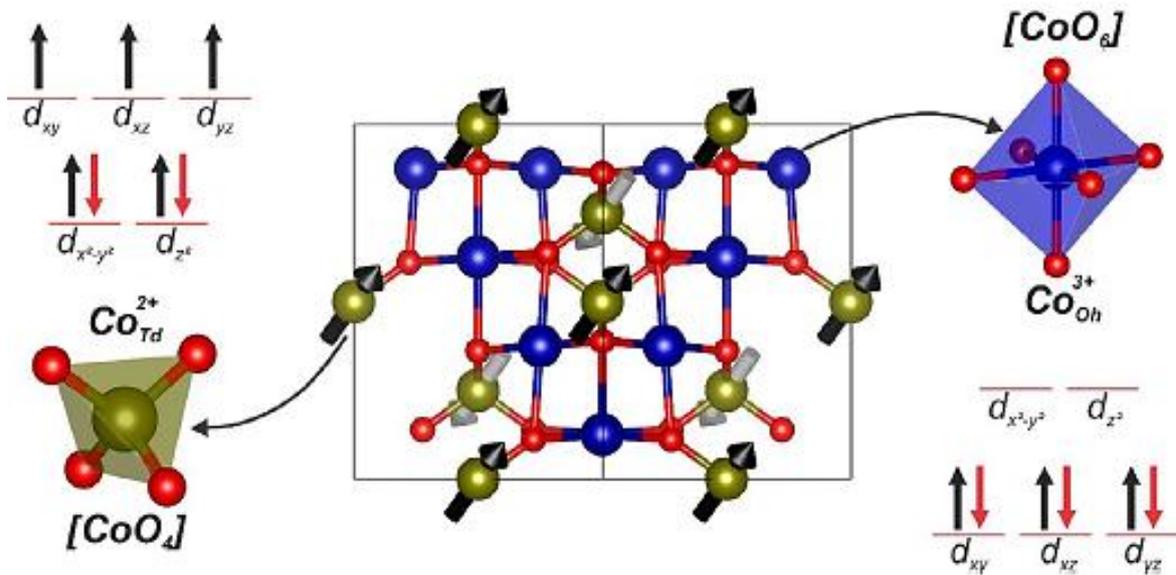
2.4.3 Óxidos de cobalto Co_3O_4

La cobaltita Co_3O_4 es otro de los óxidos de los metales de transición con más atractivo debido a que posee una gran capacitancia específica teórica alrededor de 3560 F g^{-1} , no es tóxico, amigable al medio ambiente, de bajo costo, simple de sintetizar y muestra un alto desempeño electroquímico (Jing Zhang et al., 2018). La cobaltita posee en su estructura dos tipos de cobalto un cobalto en una posición tetraédrica (Co^{+2}) y el otro cobalto en una posición octaédrica (Co^{+3}) generando dos tipos de centros redox, como se muestra en la siguiente Figura 5. Además de eso, estos centros geométricos

poseen cierto magnetismo debido a los electrones desapareados presentes y esto está correlacionado.

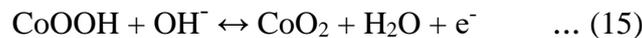
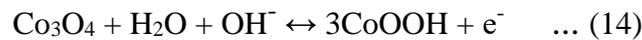
Figura 5.

Estructura cúbica del Co_3O_4 , mostrando los iones de cobalto Co^{2+} y Co^{3+} formando coordinaciones tetraédricas y octaédricas con los iones de oxígeno, respectivamente.



Fuente: (Ribeiro et al., 2018)

Las reacciones envueltas en los electrodos de Co_3O_4 se da en electrolitos alcalinos como el KOH , como se muestra en la ecuación química (14) y (15) (K. K. Lee et al., 2014).



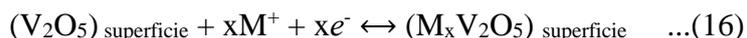
El entendimiento del mecanismo de oxidación de los diferentes compuestos de cobalto está dado en dos razones como: i) estos óxidos de cobalto envuelven transformaciones de fases intermediarias como el hidróxido de cobalto, carbonatos de cobalto y oxi-hidróxidos de cobalto y ii) este mecanismo de oxidación es crucial para

conocer la estabilidad del ciclo electroquímico y su estabilidad térmica del electrodo (K. Lee et al., 2014).

2.4.4 Óxidos de vanadio V₂O₅

El óxido de vanadio posee varios estados de oxidación desde +2 a +5, entre ellos se encuentra el VO₂, V₂O₃ y el V₂O₅ (T. Wang et al., 2018). Dependiendo de sus condiciones físicas y químicas como temperatura, presión y medio (solución acida o básica) es posible reducir el V₂O₅ para VO₂ (estado de oxidación +5 a +4) (Beke, 2011; Ningyi et al., 2002). Entre los óxidos de vanadio mencionados, el V₂O₅, ha sido usado como parte de electrodos de baterías de ion Li⁺, Na⁺ y Mg²⁺ (Gao et al., 2016; Taniki & Honma, 2017), también se ha propuesto su empleo para el desarrollo de SCs por ser de bajo costo, abundante y poseer una alta capacitancia específica teórica de 2120 F g⁻¹ (Qin et al., 2020). Su fase ortorrómbica hace de este un material prometedor para aplicaciones en almacenamiento de energía, debido a su alta capacitancia de almacenamiento iónico. Además, debido a su propiedad semiconductor, el V₂O₅ posee una conductividad tipo-n, y es el más estable entre todos los óxidos de vanadio, alcanzando un punto de fusión de 685 °C (Beke, 2011).

La naturaleza pseudocapacitiva del V₂O₅ se debe a los procesos de intercalación que ocurren dentro de su estructura, ocasionando una cierta distorsión en su morfología y química de superficie, así como se muestra en la siguiente reacción (16) (Daubert et al., 2015):

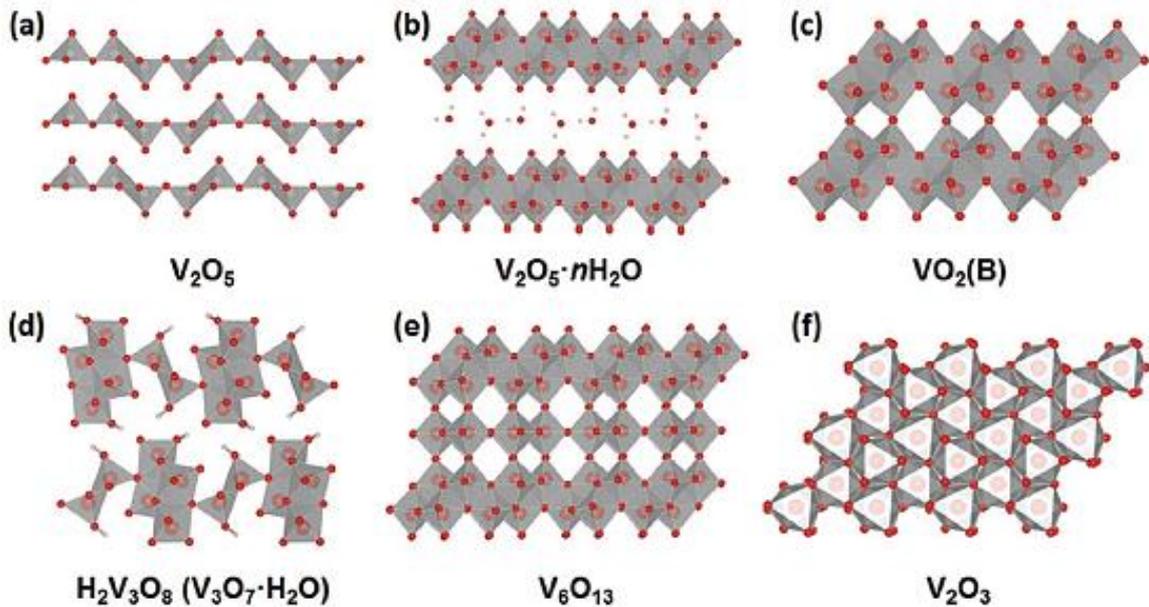


Esta característica pseudocapacitiva es atribuida principalmente a su estructura en forma de capas 2D y a sus estructuras 3D, donde poseen canales interconectados, los cuales facilitan una rápida difusión de iones electrolíticos. Además, la fase ortorrómbica

de V_2O_5 (+5) posee algunas variantes como la bicapa de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, $V_3O_7 \cdot H_2O$, V_6O_{13} y V_2O_3 como se muestra en la Figura 6 (Xu et al., 2020).

Figura 6.

Estructura cristalina de los óxidos típicos de vanadio en a) ortorrómbico V_2O_5 , b) $V_2O_5 \cdot nH_2O$, c) $VO_2(B)$, d) $H_2V_3O_8$ ($V_3O_7 \cdot H_2O$), e) V_6O_{13} y f) V_2O_3 .



Fuente: (Xu et al., 2020)

La fácil distorsión de los poliedros V – O y los diferentes estados de oxidación del vanadio, conllevan a una gran capacidad de adaptación de la estructura V – O para combinarse con otros cationes. Por lo tanto, generan diversos derivados con una variedad de estructuras A – V – O (a representa iones metálicos o NH_4^{+1}) los cuales son llamados como vanadatos. Con la incorporación de diferentes iones metálicos, los compuestos de vanadatos muestran una diversidad de estructuras cristalinas con diferentes propiedades electroquímicas (Xu et al., 2020).

2.4.5 Vanadatos de cobalto -CoVOx

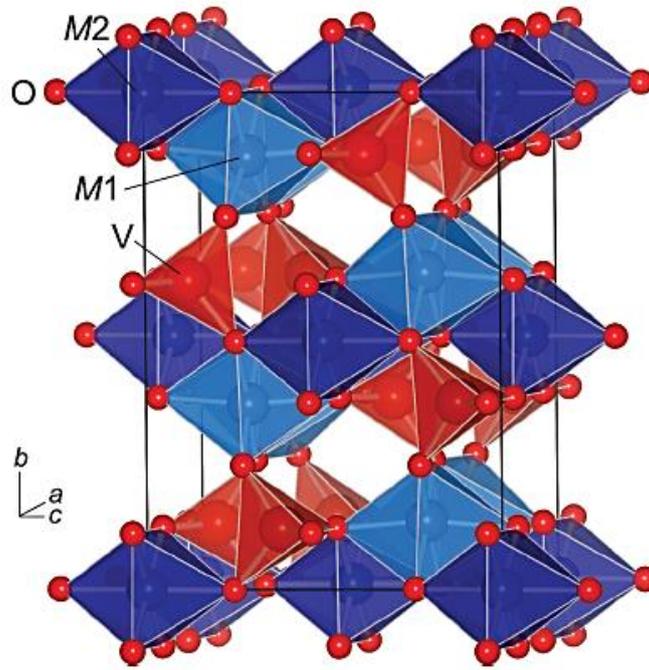
Los vanadatos de cobalto son compuestos bimetálicos que están recibiendo una considerable atención debido a su estructura en forma de capas, excelente cinética de

reacción y por el efecto sinérgico entre el Co y V, debido a eso, este material se ha convertido en materiales de electrodos para supercapacitores (Yao et al., 2021). Los desempeños electroquímicos han sido influenciados por las morfologías, estructuras y tamaños de los vanadatos, tales como: nano-rosas 3D de $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($204,1 \text{ C g}^{-1}$ a $0,5 \text{ A g}^{-1}$) (Jingchao Zhang et al., 2017), nanopartículas de $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($159,7 \text{ C g}^{-1}$ a 1 mAcm^{-2}) (Teng et al., 2019), microbloques de CoV_2O_6 ($114,1 \text{ C g}^{-1}$ a 1 mAcm^{-2}) (Teng et al., 2019), microflores de $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ ($140,4 \text{ C g}^{-1}$ a 1 Ag^{-1}) (Sun et al., 2019), nanohojas de $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($177,5 \text{ C g}^{-1}$ a 1 Ag^{-1}) (S. Liu et al., 2020). Además, el desempeño electroquímico de los vanadatos de cobalto es afectado por los estados de oxidación del V (conductividad), cristalinidad y estructura del cristal. El mecanismo de almacenamiento de carga de los vanadatos de cobalto posee carácter pseudocapacitivo, este almacenamiento surge de los cambios de los estados de oxidación de +2/+3, en la superficie o cerca de la superficie de la nanoestructura del vanadato de cobalto (Qin et al., 2020).

Los vanadatos de cobalto que han sido estudiados son: $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, CoV_2O_6 , $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$, Co_2VO_4 , CoV_3O_8 y $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de los cuales el $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ presenta una estructura cristalina ortorrómbica, donde cada átomo de Co se coordina con seis átomos de oxígeno formando un octaedro CoO_6 , con bordes comunes compartidos dando como resultado las capas de Co-O. Por otro lado, el tetraedro de VO_4 que comparte átomos de O apicales con octaedros de CoO_6 ofrece separación entre las capas de Co-O, de las cuales se puede observar una sinergia entre las capas Co-O y las capas de V-O. Además, la estructura presenta dos tipos de CoO_6 con Co (+2) y Co (+3) (Balakrishnan et al., 2004), (Laverock et al., 2013), así como se muestra en la Figura 7.

Figura 7.

Estructura cristalina de $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, con un arreglo de coordinación octaédrico MO_6 y coordinación tetraédrica de VO_4 , donde M_1 y M_2 : Co_1 y Co_2 , en la estructura Co_1 se encuentra cruzando el plano rectangular del octaedro de color celeste y Co_2 se encuentra cruzando el plano rectangular del octaedro de color azul, formando una columna.



Fuente: (Laverock et al., 2013).

Otro vanadato de cobalto es el CoV_2O_6 , este posee una estructura monoclinica, formando octaedros de CoO_6 con bordes compartidos que construyen cadenas lineales. Por otro lado, las pirámides cuadradas de VO_5 desarrollan cadenas en zigzag a través de la conexión con los bordes de los octaedros CoO_6 . Como resultado, se observa una característica unidimensional (1D). Además, puede observarse que, el cobalto se ubica entre las láminas de oxígeno, con un espacio bastante abierto entre las láminas de VO_6 con una estructura en capas, que puede favorecer la inserción / extracción de los iones, en esta estructura el Co (2+) y el V (+5) (He et al., 2009a). También, el $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ posee una estructura monoclinica, una celda unitaria contiene tres VO_4 de tetraedros y seis octaedros de CoO_6 . Cada tetraedro de VO_4 se encuentra conectado a cuatro octaedros de CoO_6 por

el átomo de O. Similar con el $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, existen 2 tipos de CoO_6 , en la proporción de 1: 1 para Co (+2) y Co (+3) (He et al., 2009b). Observándose una diferencia estructural de acuerdo a las relaciones de Co y V, generando diversas estructuras cristalinas, con canales de difusión de iones. Por otro lado, algunos estudios han reportado la influencia en las relaciones de los metales dentro de la estructura, por ejemplo: los óxidos en forma de $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$, que presentan diferentes estequiometrias en relación de A y B pueden influenciar en su desempeño electroquímico en relación a su almacenamiento de energía. Donde A posee un menor estado de oxidación que B, tal es el caso del Co (2+) en relación al V (5+). Se ha observado que los procesos redox entre A y el electrolito aporta directamente a la capacitancia, mientras que el elemento B casi no contribuye directamente a la capacitancia (M.-C. Liu et al., 2014). Por tanto, se espera que los óxidos con una relación mayor de A/B posea una mayor capacitancia que los óxidos que poseen otras relaciones como AB_2O_4 , AB_2O_6 (0,5:1) y ABO_x (1:1). Consecuentemente, estos óxidos son extensamente estudiados y aplicados como materiales para almacenamiento de energía, especialmente CoV_2O_6 y $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, que han demostrado ser candidatos prometedores para electrodos en SCs, debido a su buena conductividad eléctrica, estabilidad estructural, desempeño electroquímico, numerosos sitios electro- activos, buena capacidad específica, alta densidad de energía y densidad de potencia (Yang et al., 2014; Y. Zhang et al., 2014).

3. Parte experimental

Todos los reactivos y solventes que fueron empleados en este trabajo fueron adquiridos comercialmente. Los equipos empleados para las caracterizaciones hacen parte del laboratorio del Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada y de las colaboraciones del proyecto con el laboratorio de Superficies y Nanoestructuras (LabSurf) en el Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

3.1 Reactivos

Los reactivos químicos utilizados para la síntesis son de grado reactivo analítico PA, como se muestra en la siguiente Tabla 2. Además, todas las soluciones fueron preparadas con agua ultrapura Mili-Q (Millipore).

Tabla 2. *Reactivos que se emplearon en las síntesis de los óxidos bimetálicos.*

<i>Compuesto</i>	<i>Pureza %</i>	<i>Proveedor</i>
<i>Co (NO₃)₂ 6H₂O</i>	> 99	Merck
<i>NH₄VO₃</i>	> 99	Merck
<i>NaOH</i>	>99	Merck
<i>KOH</i>	>85	Merck
<i>Glicerol</i>	>98	Panreac Química S.A.
<i>EtOH</i>	99.9	Scharlau

3.2 Síntesis de los óxidos bimetálicos de Co-V

Los óxidos de Co-V se prepararon usando varias metodologías de síntesis los cuales fueron: i) con y sin adición de PVP y ii) con y sin adición de glicerol denotados como Co_{0,60}V_{0,40} – PVP, Co_{0,60}V_{0,40}, Co_{0,60}V_{0,40} – G y Co_{0,60}V_{0,40} respectivamente, manteniendo una relación de Co y V de 3 a 2. La elección del uso de agentes estabilizantes como PVP y glicerol, fue con la intención de obtener partículas pequeñas, con gran monodispersidad para generar una gran área superficial y electroactiva. Posteriormente, se optó por la síntesis con adición del glicerol y se prepararon síntesis con diferentes

composiciones molares de Co y V, el glicerol fue usado como agente estabilizante y dispersante, los cuales reportaron buenos resultados que serán mostrados posteriormente en el siguiente capítulo.

3.2.1 Síntesis de los óxidos bimetálicos de Co-V y Co-V-PVP

Se preparó dos síntesis: i) sin y ii) con adición de PVP, nombrados como $\text{Co}_{0,60}\text{V}_{0,40}$ y $\text{Co}_{0,60}\text{V}_{0,40}$ -PVP, respectivamente, manteniendo una relación molar de Co y V de 3 a 2. La síntesis del óxido $\text{Co}_{0,60}\text{V}_{0,40}$ -PVP se preparó usando un balón de reflujo, a partir de la síntesis modificada de Li. Et al (2017) en donde se disolvió 55 mg de PVP en 15 mL de H_2O y 62,937 mg de NH_4VO_3 en 5 mL de H_2O a 80 °C. Por otro lado, 234,974 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvió en los 15 mL de la solución (PVP/ H_2O). En seguida, se adicionó la solución de NH_4VO_3 y se llevó a temperatura de ebullición por 3 horas de reacción. Después de la reacción, se obtuvo un precipitado de color anaranjado y se lavó con H_2O y EtOH para remover los iones y el PVP en exceso. Por último, se secó el óxido formado y se llevó a una mufla a 250°C por 12 h. Para la síntesis del óxido de $\text{Co}_{0,60}\text{V}_{0,40}$ sin la adición de PVP, se repite el mismo procedimiento omitiendo el paso de la adición de PVP (Y. Li et al., 2017).

3.2.2 Síntesis de los óxidos bimetálicos de Co-V-Glicerol

La síntesis de los óxidos de Co-V con diferentes composiciones molares de Co y V, se prepararon mediante el método solvotermal a partir de la síntesis modificada de Y. Zhang Et al. (2014), en donde se disolvió 62,937 mg de NH_4VO_3 en 5 mL de H_2O a 80 °C. Por otro lado, 234,974 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvió en 5mL de glicerol /10 mL de etanol (EtOH), luego a esta solución se adicionó bajo agitación vigorosa NaOH, hasta un pH de 10. En seguida, se adicionó la solución de NH_4VO_3 y se llevó a un pH final entre 8-9, se dejó en agitación por 15 min, la suspensión precursora resultante se llevó a un

reactor de 25 mL de teflón-solvotermal, a 120 °C por 8 h. Después de la reacción, se obtuvo un precipitado y se lavó con H₂O y EtOH para remover los iones y por último se secó en la estufa a 100 °C, por 3 h. El mismo procedimiento se aplicó en las diferentes relaciones molares de Co/V = 0,5; 1,0; 1,5 y 2, como se muestra en la siguiente tabla 3:

Tabla 3. *Condiciones experimentales de las síntesis de los óxidos bimetalicos de Co-V.*

Material	Co (NO₃)₂.6H₂O (mg)	NH₄VO₃ (mg)	H₂O (mL)	PVP (mg)	Glicerol (mL)	EtOH (mL)	tiempo (h)
Co _{0,60} V _{0,40}	245,92	65,5	20	--	--	--	3
Co _{0,60} V _{0,40} - PVP	245,92	65,5	20	55	--	--	3
Co _{0,60} V _{0,40}	245,92	65,5	10	--	--	10	8
Co _{0,60} V _{0,40} - G	245,92	65,5	5	--	5	10	8
Co _{0,33} V _{0,67}	135,74	109,074	5	--	5	10	8
Co _{0,50} V _{0,50}	198,63	79,749	5	--	5	10	8
Co _{0,60} V _{0,40}	234,97	62,937	5	--	5	10	8
Co _{0,67} V _{0,33}	258,62	51,953	5	--	5	10	8

Co_{0,60}V_{0,40}–PVP: óxido bimetalico de Co-V con presencia de PVP, Co_{0,60}V_{0,40}–G: óxido bimetalico de Co-V con presencia de glicerol.

3.3 Caracterización fisicoquímica

3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Para la obtención de los patrones de Difracción de Rayos X de los óxidos se utilizó un equipo de PANalytical modelo Empyrean con aberturas de salida y de entrada automatizados y detector de área modelo PIXcel 3D. Las medidas fueron realizadas con la configuración geométrica de Bragg-Brentano en un rango de 20° a 70° , con pasos del detector de 0.026° y un tiempo de 200 segundos por paso.

3.3.2 Espectroscopía Raman

Las mediciones de espectroscopía Raman se realizaron en geometría de retrodispersión a temperatura ambiente desde un Espectrómetro Raman equipado con un espectrómetro Andor Shamrock con un detector de dispositivo acoplado de carga (CCD) iDus, a un láser de 488 nm ($\sim 2,54$ eV) y un sistema óptico para distinguir las longitudes de onda adsorbidas. Todas las mediciones se obtuvieron utilizando un tamaño de punto de láser de $1 \mu\text{m}$ a una potencia de $400 \mu\text{W}$. La resolución espectral se ajustó a partir de la FWHM de una oblea de silicio, siendo esta de 4 cm^{-1} .

3.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) – EDS

Para las mediciones morfológicas y de composición elemental se usó un microscopio de barrido superficie (SEM) de alta resolución a partir de un cañón de haz de electrones por emisión de campo (FEG-SEM), de la JEOL modelo JSM-7100F, equipado con un detector de EDS. Las medidas fueron realizadas a un voltaje de 15 kV con ampliificaciones de 100X, 1000X y 15000X. Las condiciones de medidas del EDS fueron ajustados para la magnificación máxima permitida de 800X. La espectroscopía fue

ajustada para medir los niveles de dispersión de energía del C $K\alpha_{1,2}$, N $K\alpha_{1,2}$, O $K\alpha_1$ y Mn $K\alpha_1$.

3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un equipo JEOL JEM-2100 a un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras se prepararon en rejillas de cobre - carbono de encaje de malla 300 (Ted Pella, Prod N°. 01890-F), dispersando el material en un volumen de 5 mL de EtOH.

3.4 Preparación de los electrodos de carbón vítreo modificados

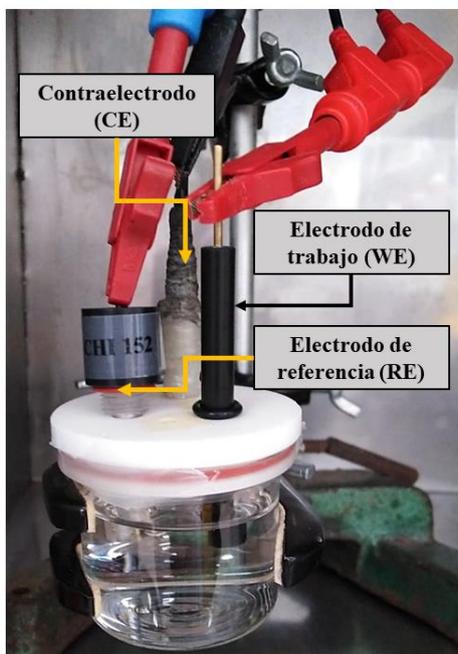
Para las pruebas electroquímicas, se preparó el electrodo de carbón vítreo a través de una limpieza que consistió en pulir el electrodo con alúmina (ϕ 0,05 y 0,3 μm), luego se realizó lavados en el ultrasonido con EtOH y por último se secó con la lámpara infrarroja. Luego, el electrodo de carbón vítreo se modificó a través del depósito de los óxidos de Co-V en forma de tintas. Las tintas fueron preparadas usando 2 mg del óxido de Co-V, 500 μL de agua ultrapura y 15 μL de Nafion al 5%, los cuales fueron dispersados por 30 min en un ultrasonido.

3.5 Caracterización electroquímica

Todas las caracterizaciones electroquímicas fueron realizadas usando el Potenciostato/ Galvanostato, Autolab PGSTAT302N. El sistema electroquímico que se usó fue un arreglo convencional de 3 electrodos y una entrada de gases inertes (**Figura 8**), en este sistema se usó: i) Hg/HgO como electrodo de referencia, ii) un alambre de platino como contraelectrodo y iii) electrodo de carbono vítreo de 3 mm de diámetro como electrodo de trabajo.

Figura 8.

Configuración de una celda electroquímica de tres electrodos: alambre de platino como contraelectrodo (CE), carbón vítreo como electrodo de trabajo (WE) y Hg/ HgO como electrodo con electrodo de referencia (ER).



Las voltamperometrías cíclicas fueron realizadas en una solución de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH, en una ventana de potencial de 0,00 a 0,58 V vs Hg/ HgO a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 25, 50, 75 y 100 mVs^{-1}). Las curvas galvanostáticas de carga- descarga fueron medidas usando un sistema de tres electrodos, usando como electrolito a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH, en una ventana de potencial de 0 - 0,57 V vs Hg/HgO a densidades de corriente de 0,5; 1; 2; 4 y 6 A g^{-1} . Donde las capacitancias específicas y las capacidades específicas fueron determinadas usando las siguientes ecuaciones (17) y (18):

$$C = \frac{I \times t_d}{(m \times \Delta V)} \quad \dots (17)$$

$$\Delta Q = C \times \Delta V \quad \dots (18)$$

Dónde: t_d es el tiempo de descarga, ΔV es la ventana de potencial y m es la masa en gramos.

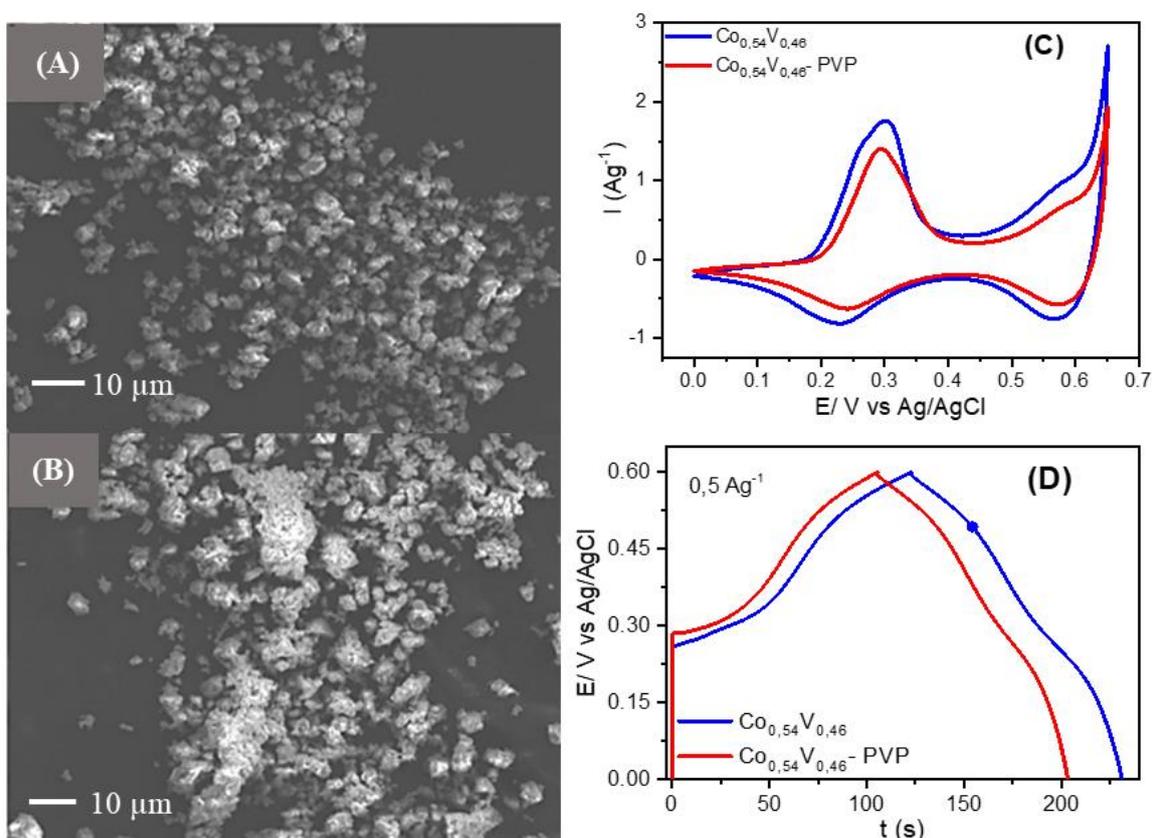
4. Análisis y Discusión de Resultados

4.1 Síntesis de los óxidos de Co-V

Las primeras síntesis de prueba de los óxidos de Co-V fueron preparadas tomando en consideración la relación de Co y V de 3 a 2 ($\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$). Por otro lado, el enfoque de este trabajo es el desarrollo de una síntesis de partículas pequeñas y estables estructuralmente en los procesos de carga-descarga, debido a eso se realizaron varias síntesis de prueba evaluando la influencia de la adición de polímero PVP-55 y la adición de glicerol en el medio. A continuación, en la Figura 9 se puede observar la morfología de las muestras sintetizadas y los resultados obtenidos electroquímicamente.

Figura 9.

Imágenes SEM de los óxidos de (A y B) $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ -PVP (C) VCs para los óxidos de $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ -PVP a una velocidad de barrido de 5mVs^{-1} y CCD de (F) $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ -PVP usando como electrolito $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de KOH.

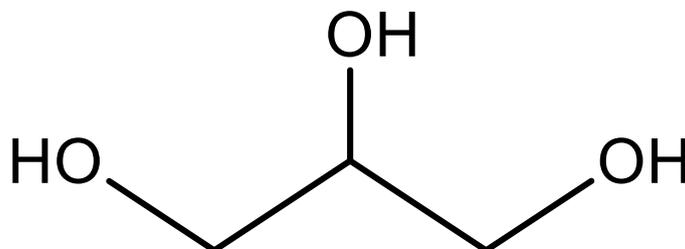


Los VCs obtenidos de los óxidos $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-PVP}$, son mostrados en la **Figura 9-C**, donde se observan dos cuplas redox que indican que hay dos procesos redox correspondientes al Co, presentando una corriente más pequeña para $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-PVP}$. Esto posiblemente podría ser causado por la presencia del polímero PVP adsorbida y/o coordinada en la superficie de la partícula, por causa de la fuerte interacción de los grupos polares del polímero de PVP con los iones de cobalto. Estos iones de cobalto son atraídos por el grupo polar de la PVP distribuyéndose en las cavidades de las cadenas poliméricas, dificultando la interacción de los iones OH^- con la superficie de las partículas de $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-PVP}$ (Koczur et al., 2015). Los resultados son contrastables con la técnica de carga - descarga que se muestra en la Figura 9-D, los cuales fueron realizados a una misma densidad de corriente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$, donde se observa que $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ presentó un mayor tiempo de descarga que $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-PVP}$, presentando una capacitancia de 90 y $81,3 \text{ F g}^{-1}$, respectivamente.

Continuando con la modificación de la síntesis, se usó el glicerol como agente estabilizante y dispersante, ya que, en su estructura contiene tres grupos hidroxilos que pueden interaccionar con los iones metálicos (Figura 10), debido a eso se prepararon dos síntesis con y sin la adición de glicerol.

Figura 10.

Estructura del glicerol (1,2,3-propanotriol)



Las dos síntesis con y sin adición de glicerol se denotaron como: $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-G}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, respectivamente; con una relación de Co y V de 3 a 2. Las imágenes del SEM de los óxidos de $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-G}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ (Figura 11 A y B) mostraron partículas aglomeradas de gran tamaño, donde no se observa una diferencia significativa entre los óxidos con y sin la presencia de glicerol.

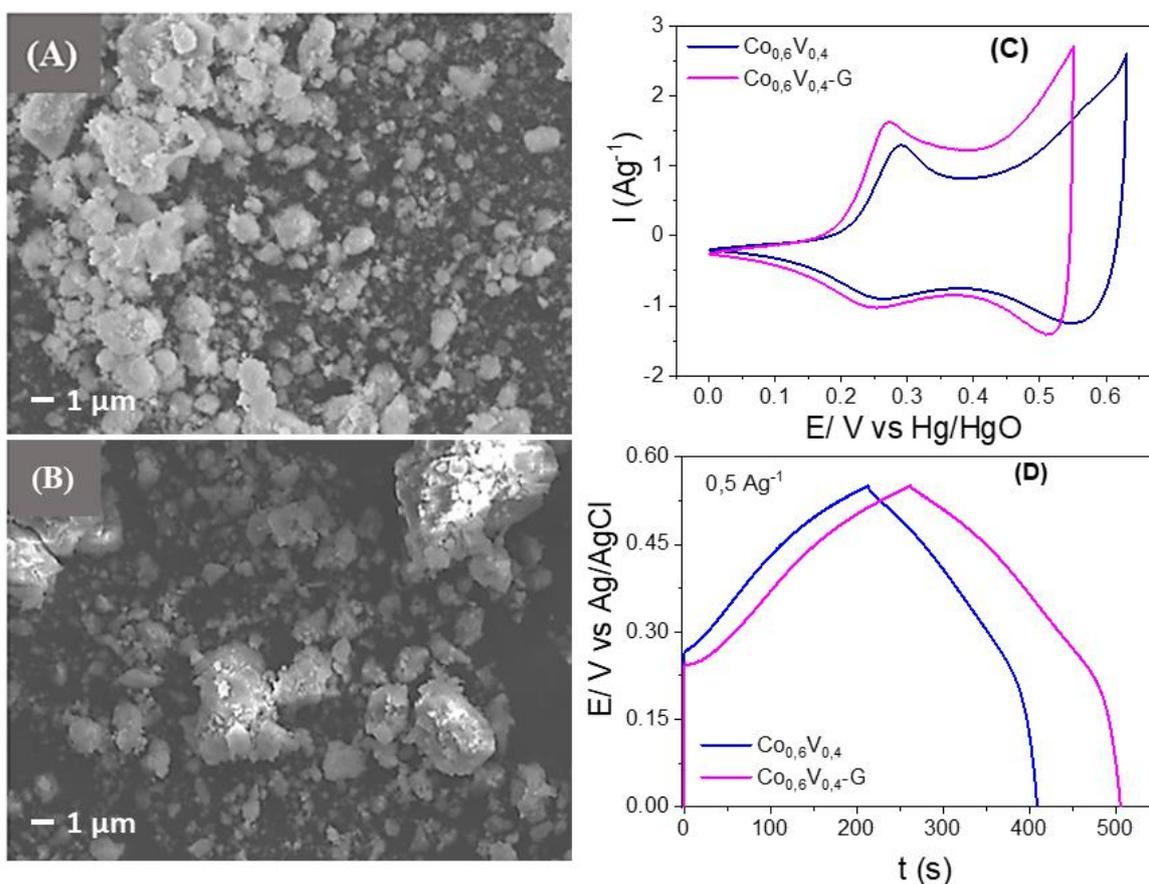
Por otro lado, los resultados electroquímicos obtenidos a partir de las técnicas de VC y CCD se observan en la Figura 11 C y 11D, respectivamente. Donde, las corrientes obtenidas de los óxidos $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-G}$ analizadas a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , fueron mayores que las corrientes obtenidas por los óxidos de $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-PVP}$ que se mostraron anteriormente en la Figura 9C. Las VCs mostraron dos cuplas redox de Co y V, con un perfil más capacitivo para $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-G}$.

Con la técnica de CCD analizada a una densidad de corriente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$ se obtuvo que $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-G}$ presentó un mayor tiempo de descarga que $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ de acuerdo a la Figura 11D, esto se presentó en valores de capacitancia de 178,2 y 221,3 F g^{-1} para los óxidos $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-G}$ respectivamente, evaluados en una ventana de potencial de 0-0,55 V, con una retención de capacitancia para $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-G}$ de 24,5 y 69% analizadas a diferentes densidades de corriente de 0,5 a 6 Ag^{-1} , respectivamente (Tabla 1 ANEXO). La diferencia de los valores obtenidos de la retención de capacitancia en ambos óxidos de $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-G}$ podrían ser influenciados por algunos factores como: el tamaño de partícula, morfología y la conductividad. Estos valores de retención de capacitancia muestran la capacidad de la retención de la carga analizados a diferentes densidades de corriente, presentando una rápida interacción de los iones de OH^{-1} con la superficie de la partícula. En adición, las eficiencias coulombicas de los óxidos también fueron estudiadas, donde el óxido $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-G}$ presentó un mayor valor que $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ (Tabla 2 ANEXO), indicando procesos de carga-descarga con una mayor

reversibilidad, esto podría ser influenciado por la presencia del glicerol, en el proceso de formación de pequeños núcleos aumentando el área electroactiva, ya que la eficiencia coulombica es influenciada por el área superficial, generando numerosos sitios electroactivos. La adición del glicerol en la síntesis de $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-G}$ demostró mejores resultados debido a que puede actuar como un agente estabilizante y dispersante en la etapa de crecimiento y formación de núcleos, (Cristino et al., 2020).

Figura 11.

Imágenes SEM de la síntesis de Co-V, en (A) y (B) óxidos de $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-G}$. (C) VCs de $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-G}$ a 5mV s^{-1} , en (D) CCD de $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{-G}$ a una densidad de corriente de $0,5\text{ A g}^{-1}$.

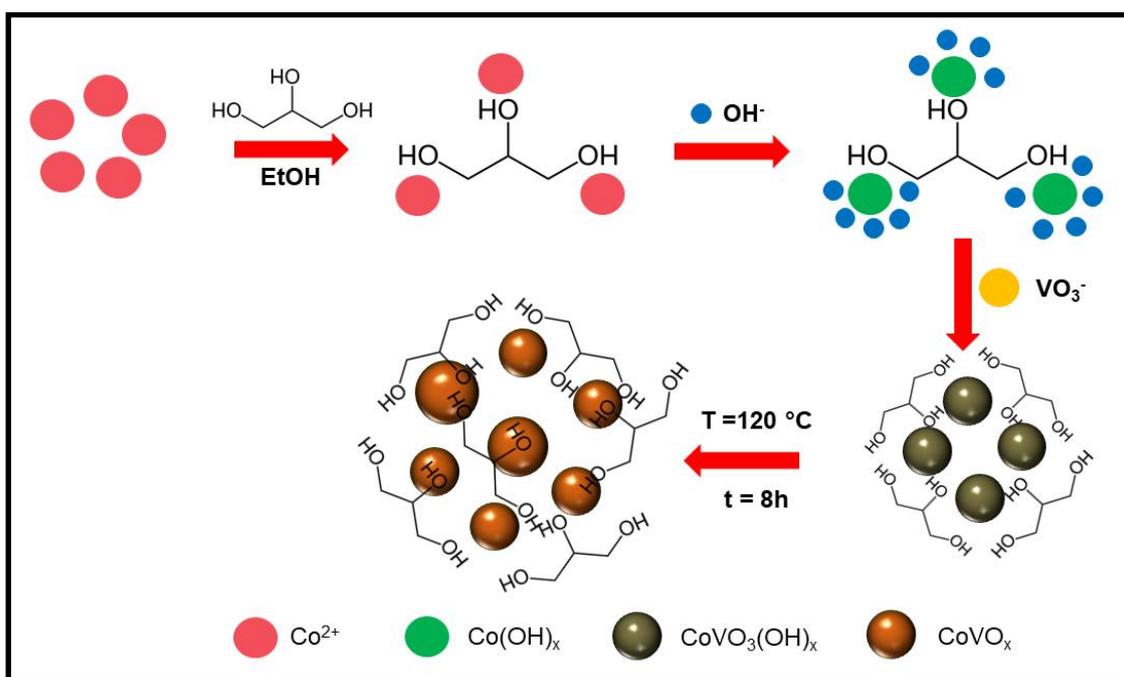


La interacción de los iones de Co y los iones de OH^- a concentraciones altas, generan hidróxidos que posteriormente forman numerosos núcleos de CoOx que fácilmente pueden agregarse formándose nanopartículas heterogéneas de gran tamaño. Por otro lado, la adición del glicerol durante la síntesis induce la interacción con los iones

de Co, formando complejos de Co - glicerol, debido a que el glicerol posee tres grupos hidroxilos en su estructura. Estos complejos reaccionan a su vez con los iones OH^- de la base adicionada (NaOH), formando inicialmente $\text{Co}(\text{OH})_x$ (coloración verdosa oscura) y CoOOH (coloración marrón oscura), estos hidróxidos formados podrían encontrarse alrededor de los grupos hidroxilos del glicerol (Z. Wang et al., 2018). Posteriormente, tras la adición de la sal de vanadato de amonio, el VO_3^- ocurre un intercambio aniónico con los iones de OH^- y/o gliceratos formados, generando la formación de compuestos inestables de $\text{CoVO}_3(\text{OH})_x$ que forman los óxidos de Co-V al ser expuesto a un proceso solvotermal (Y. Lu et al., 2018), como se esquematiza en la Figura 12.

Figura 12.

Representación esquemática del proceso de reacción y el rol del glicerol en la síntesis.



Fuente: (Z. Wang et al., 2018)

Por consiguiente, teniendo en consideración los resultados mostrados anteriormente, se sintetizaron óxidos de Co-V con diferentes composiciones molares de Co y V. De acuerdo a la literatura los óxidos bimetálicos de V y Co más comunes y estudiados con diferentes relaciones entre Co y V son: CoV_2O_6 y $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, de acuerdo

con estas estequiometrias del Co en relación al V, se sintetizarán las siguientes relaciones de Co/V: 0,5; 1; 1,5 y 2. Estos óxidos serán evaluados analizando su comportamiento electroquímico y la influencia sobre el tipo de mecanismo de almacenamiento de carga.

4.2 Caracterización de los óxidos de Co-V en distintas composiciones molares

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente se seleccionó la metodología de síntesis en presencia de glicerol, y tal como se mencionó anteriormente, se sintetizaron óxidos en las siguientes relaciones molares nominales Co/V: 0,5; 1; 1,5 y 2; denotadas aquí como: $\text{Co}_{0,33}\text{V}_{0,67}$, $\text{Co}_{0,5}\text{V}_{0,5}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,67}\text{V}_{0,33}$, respectivamente.

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS) mostró la composición de los elementos en los óxidos de Co-V, por mapeo de las muestras obtenidas de las regiones mostradas por SEM, estos resultados fueron conseguidos a través de la medición en regiones puntuales en las micrografías con magnificación de hasta 1 μm , como se muestra en la Figura 22. Las composiciones molares obtenidas a partir del análisis EDS se muestran en la Tabla 4 (Estos valores fueron obtenidos a partir del tratamiento a detenimiento de las diferentes zonas analizadas, como se muestra en la Tabla 3 y 4-Anexo). Se observa un incremento del Co en los óxidos mixtos, donde el óxido de $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ presenta una mayor cantidad de cobalto en relación a las otras composiciones molares de los óxidos de Co-V, y además los óxidos de $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ presentan relaciones molares de Co y V con leves variaciones respecto a los valores nominales.

Tabla 4. Composiciones molares de los elementos de los vanadatos de cobalto Co-V de $\text{Co}_{0,33}\text{V}_{0,67}$, $\text{Co}_{0,5}\text{V}_{0,5}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,67}\text{V}_{0,33}$.

Óxidos (Composición nominal)	Co	V	O	C	Óxidos (Composición experimental)	Composición molar Co/V
$\text{Co}_{0,33}\text{V}_{0,67}$	0,64	0,55	1,65	0,55	$\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$	$1,16 \pm 0,2$

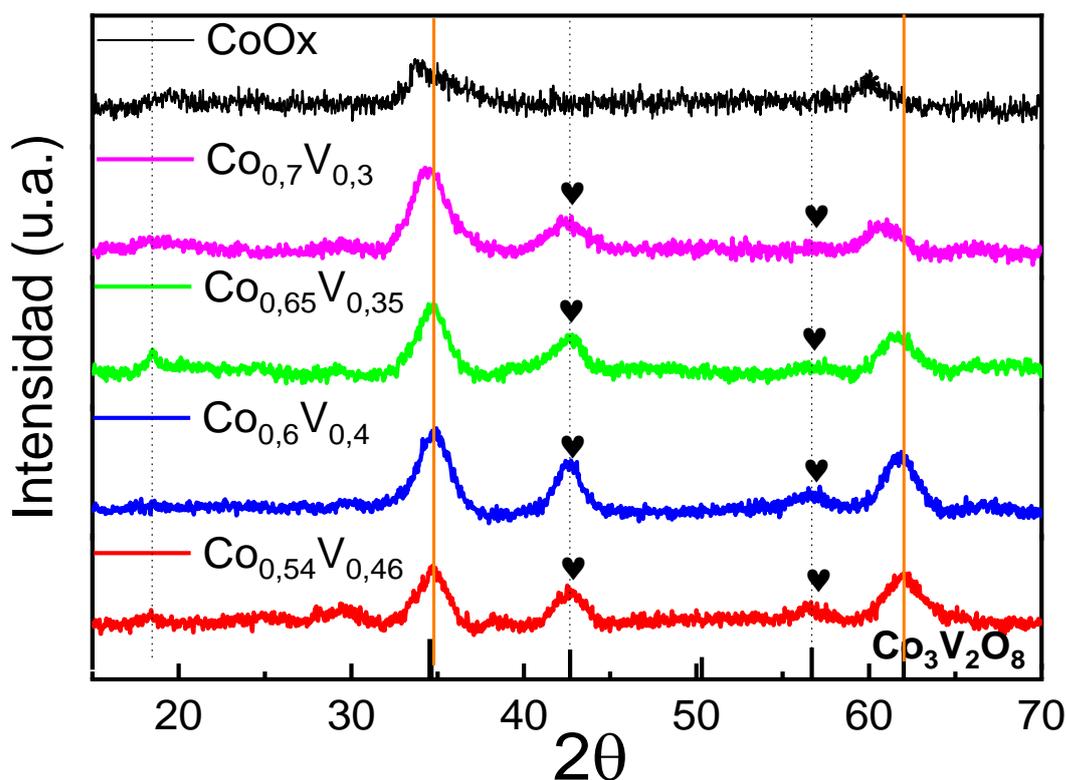
Co_{0,5}V_{0,5}	0,70	0,47	1,36	0,94	Co _{0,6} V _{0,4}	1,49 ± 0,6
Co_{0,6}V_{0,4}	0,77	0,41	1,41	0,92	Co _{0,65} V _{0,35}	1,87 ± 0,3
Co_{0,67}V_{0,33}	0,81	0,35	1,45	0,89	Co _{0,7} V _{0,3}	2,30 ± 0,2

La influencia de la relación molar de Co/V sobre la estructura cristalina de los óxidos de Co-V fueron investigados a partir de DRX. En la Figura 13 se muestran las fases cristalográficas obtenidas de los óxidos de Co-V, donde se observan los picos principales en el rango $2\theta = 34,8^\circ$; $42,7^\circ$ y $61,8^\circ$; que coinciden con los patrones estándar de $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (JCPDS No.16-0675) (Y. Zhang et al., 2014), que corresponden a los planos de difracción de (122), (042) y (004), respectivamente. Sin embargo, partiendo de los picos de difracción de CoO_x se observa un ligero desplazamiento para los óxidos de $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$ a valores de 2θ mayores al incrementar el contenido de V en la estructura cristalina. Esto podría ser debido a que varios átomos de Co son parcialmente reemplazados por átomos de V (cambiando su geometría y el número de coordinación). Además, los átomos de V poseen un radio atómico mayor que el átomo de Co, por lo que los óxidos se ven influenciados y el espaciado interplanar aumenta con la inserción de los átomos de V (Q. Li et al., 2016). En adición a eso, se observa la formación de los picos presentes en $29,6^\circ$; $38,5^\circ$; $42,7^\circ$ y $56,8^\circ$ que corresponden a los planos de difracción de la fase cristalina de VO_2 (An et al., 2013; Xie et al., 2012). Estos picos van decreciendo en intensidad a medida que la relación de Co/V va incrementándose. Por otro lado, a medida que la relación de Co/V se incrementa, se observa la formación de un pequeño plano cristalino adicional correspondiente a $\text{Co}(\text{OH})_2$, con un plano de difracción observado en $18,6^\circ$ correspondiente al óxido de $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ (Y.-C. Liu et al., 2014). Adicionalmente, los picos anchos de difracción de los óxidos revelan que son poco cristalinos y poseen una estructura amorfa con fases de $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ que fueron obtenidos a partir de la técnica de coprecipitación, esto podría ser resultado de una interacción de los

átomos de Co y los ligandos de NH_4^{+1} (formando una esfera de coordinación con seis ligandos de amoníaco), evitando el crecimiento de los núcleos de los óxidos y afectando su cristalinidad. Por tanto se observa la formación de algunas fases cristalinas de VO_2 (Bülbül et al., 2021).

Figura 13.

Patrones de DRX de CoO_x , $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$.

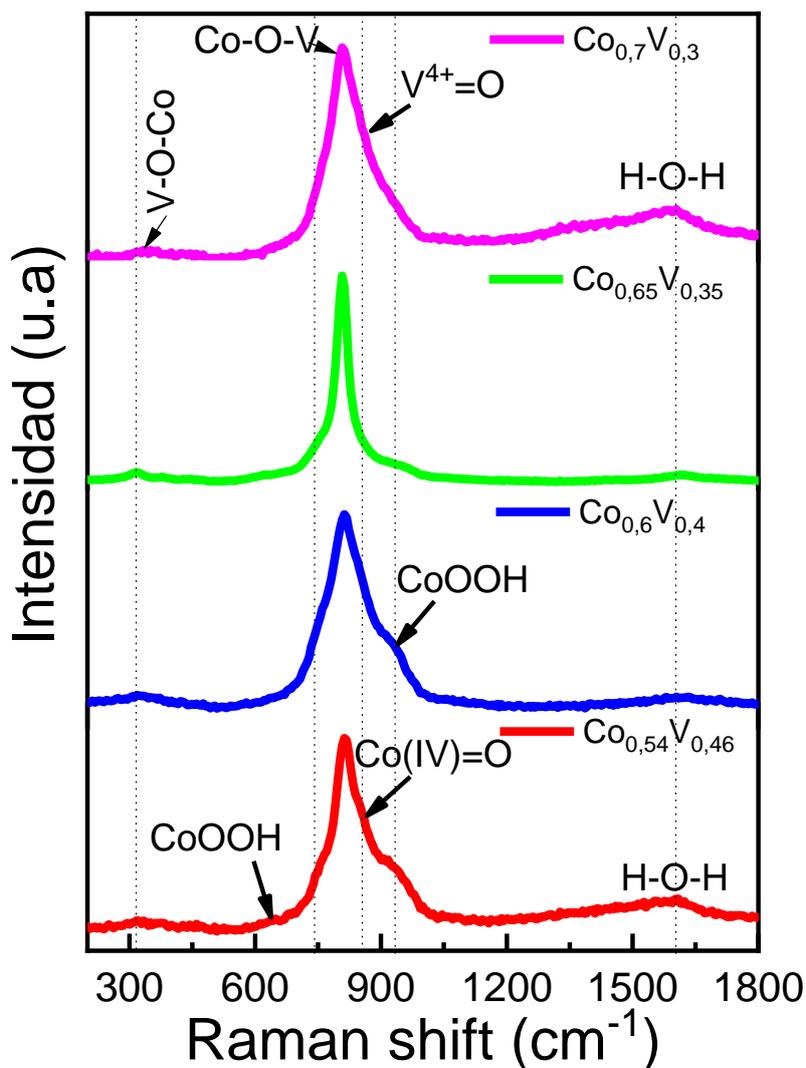


Para determinar los modos de enlace de los átomos que componen la estructura de los óxidos de Co-V se usó la espectroscopía Raman. La Figura 14 muestra los espectros Raman de los óxidos de Co-V con diferentes composiciones molares de Co y V: $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$; $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$; $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ donde se evidencian picos en 334, 810, 927 y 1600 cm^{-1} , siendo el de mayor intensidad el pico a 810 cm^{-1} debido a la fuerte interacción de los enlaces de Co-O-V. Los dos picos en 334 y 810 cm^{-1} son correlacionados al espectro Raman de $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Seo et al., 2013) que corresponden a la vibración asimétrica y simétrica de los enlaces de Co-O-V. También se puede apreciar un

pico en forma de hombro en 927 cm^{-1} , el cual es asignado al enlace de $\text{V}^{4+}=\text{O}$ (C. Jiang et al., 2021; S.-H. Lee et al., 2003). Los cationes de Co pueden estar enlazados con cada átomo de oxígeno en un tetraédrico VO_4 (V-O con simetría en A_g) para formar especies de Co-O-V-O (Hardcastle et al., 1991; C. Jiang et al., 2021). El pequeño hombro en 845 cm^{-1} es asignado a la formación de $\text{Co(IV)}=\text{O}$. Al incrementarse el contenido de Co, una parte de los átomos de cobalto interaccionan con el medio (ligando de NH_4^{+1}) impidiendo inicialmente la formación de óxidos generando una baja cristalinidad, por lo que se forman posteriormente especies de CoOOH y Co-OO-Co en 927 cm^{-1} , correspondiente a una variedad de estados de oxidación con respecto a las especies de Co; la formación final de estas especies se debe a la presencia de numerosos grupos OH^- adsorbidos en la superficie durante el tratamiento hidrotermal. De acuerdo con los resultados mostrados en el Raman, el pico en 927 cm^{-1} es más intenso para los óxidos de $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ que poseen una mayor cantidad de contenido de V, por la presencia de la fase cristalina de VO_2 que forman $\text{V}^{4+}=\text{O}$. Por otro lado, este mismo pico también es intenso para $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, debido a las especies de CoOOH y Co-OO-Co por el incremento de los átomos de Co. Mientras que, para $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ este pico se observa con poca intensidad y con un menor ensanchamiento, esto podría ser debido a que posee menor cantidad de átomos de V (VO_4), generando un menor espaciado interplanar, que a su vez influya sobre los sitios que puedan acomodar los iones, evitando la adsorción de los grupos de OH^- en la estructura que formen especies de CoOOH y Co-OO-Co en la superficie. Por tanto, también se puede relacionar con la baja intensidad en el pico presente en 1600 cm^{-1} que es atribuido a la dispersión de O-H que provienen de la molécula de H_2O (Stevanovic et al., 2014).

Figura 14.

Dispersión Raman de $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, usando un láser de 488 nm.

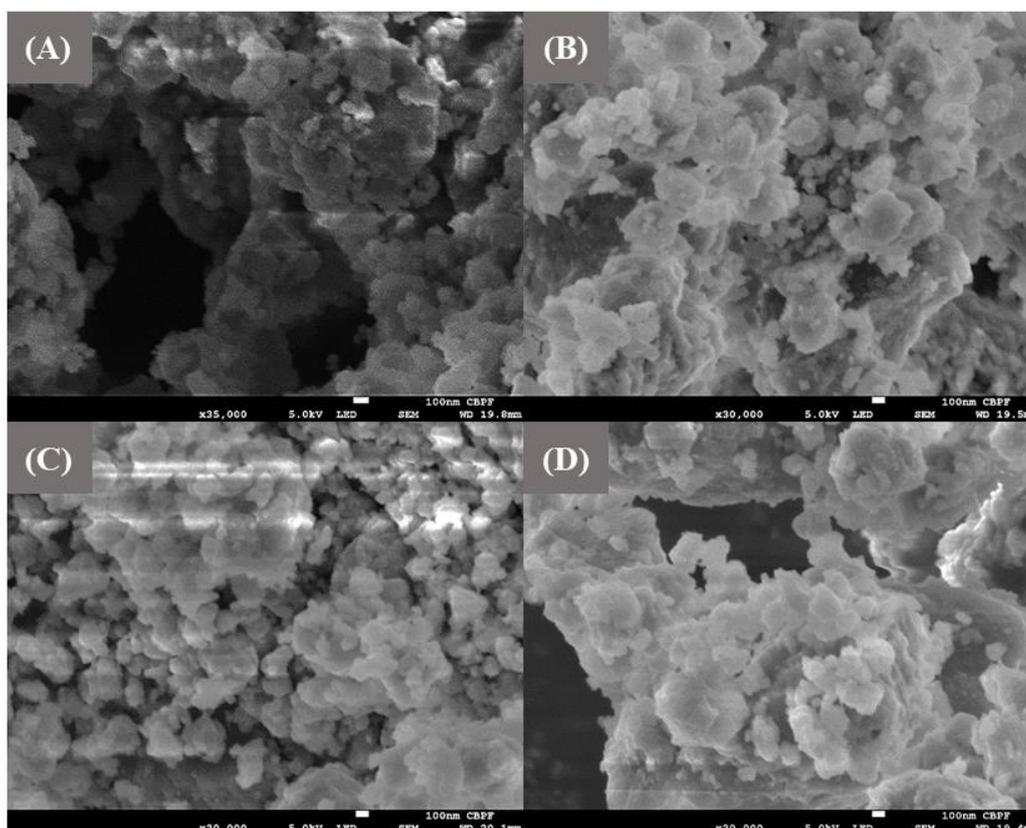


La morfología de los óxidos de Co-V con diferentes composiciones molares de Co y V, fueron investigados a través de las imágenes SEM obtenidas con una magnificación de 100 nm muestran que las morfologías observadas para $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ no son bien definidas, y corresponde a la aglomeración de partículas pequeñas generando bloques de partículas más densas de alrededor de 100 a 350 nm como se muestra en la **Figura 15 (A-D)**. Donde se observa más claramente que

la morfología de los óxidos de $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ mostraron una conglomeración de las nanopartículas sobre partículas más compactos. Estos resultados conducen a sugerir la siguiente hipótesis, que debido al tratamiento hidrotérmal usado durante el proceso de la síntesis condujo a la formación de pequeños cristales que son energéticamente menos estables en relación con los cristales de mayor tamaño y volumen, provocando un proceso de crecimiento y aglomeración (Park et al., 2013; Song et al., 2017). Esta metodología de síntesis puede favorecer a la formación de partículas cristalinas, que correspondieron a $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_7$ como se observó a través de los resultados de DRX y Raman (Figura 13 y 14, respectivamente). Este proceso de crecimiento es influenciado por el tiempo ya que de acuerdo con los resultados obtenidos por SEM se observa una cantidad de cristalitas distribuidos aleatoriamente en la superficie de los óxidos de Co-V formando óxidos más compactos y densos.

Figura 15.

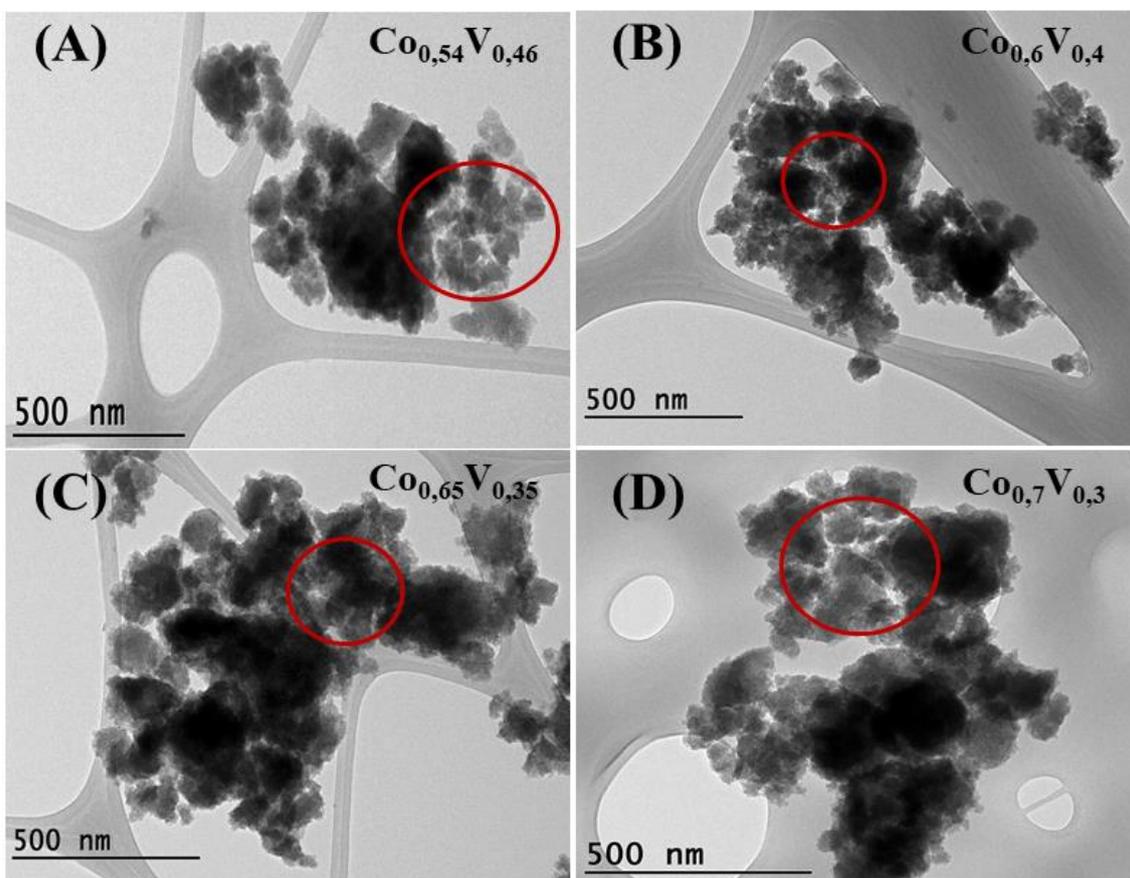
Imágenes SEM de (A) $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, (B) $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, (C) $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y (D) $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$



El análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los óxidos de $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ muestran que los óxidos de Co-V están conformados por pequeñas nanopartículas como se muestra en la Figura 16 (A-D). Estas estructuras en forma de bloques están constituidas por pequeñas partículas irregulares estrechamente conectadas superficialmente, formadas por sinterización con espacios intermedios como se observan en los círculos de color rojo. Adicionalmente, se observa que los óxidos de $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ presentan bloques conformados por nanopartículas con espacios intermedios más definidos que los otros dos óxidos de $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ que presentaron nanopartículas estrechamente conectadas entre sí, generando bloques más compactos.

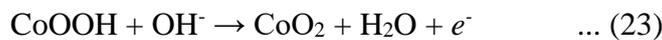
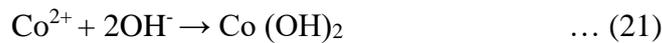
Figura 16.

Imágenes de la microscopía electrónica de transmisión de los óxidos (A) $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, (B) $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, (C) $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y (D) $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, donde los círculos de color rojo muestran los espacios intermedios entre las partículas.



4.3. Propiedades electroquímicas de los óxidos de Co-V

Las propiedades electroquímicas de los electrodos de los óxidos de Co-V fueron analizados por las técnicas electroquímicas de VC y CCD. En la Figura 17 se muestran los VCs, notándose que los perfiles voltamperométricos muestran reacciones redox altamente reversibles indicando características pseudocapacitivas (Y. Zhang et al., 2014). Todos los óxidos exhiben dos cuplas redox. Las regiones de (I - II) y (III - IV) corresponden a los procesos de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ y $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ respectivamente, estos picos redox pueden ser asociados a las reacciones reversibles entre $\text{Co}(\text{OH})_2$ y CoOOH como se muestra a continuación en las siguientes ecuaciones (20), (21), (22) y (23) (Low et al., 2019).

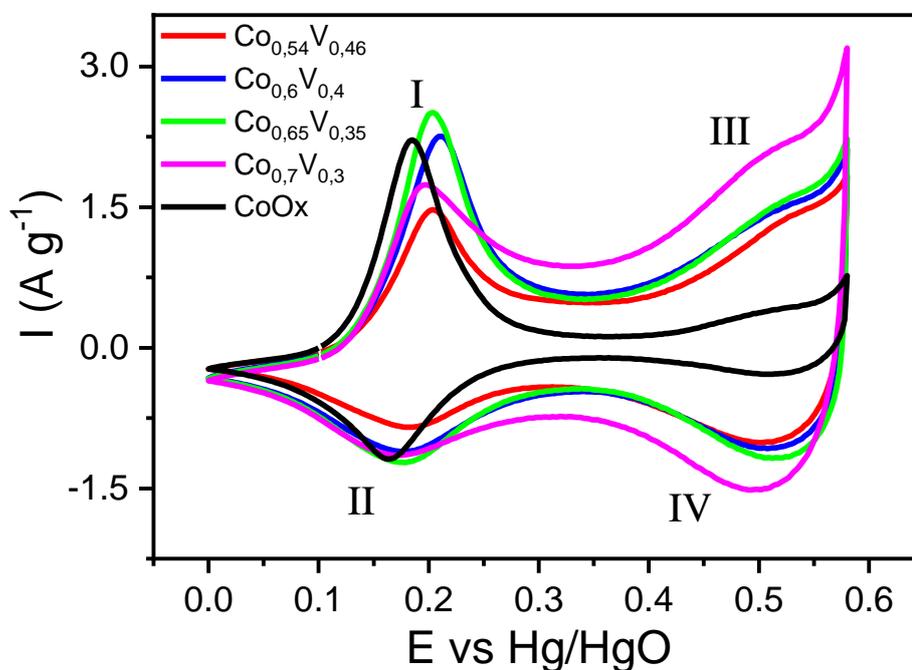


Los átomos de Co en la superficie de los óxidos de Co-V son parcialmente oxidados a CoOOH en la forma de $\text{CoOOH}/\text{óxido de Co-V}$ generando una superficie con sitios electroactivos. Posteriormente, esta superficie puede ser oxidada a $\text{CoO}_2/\text{Co-V}$ a altos potenciales. Los óxidos de Co-V se desplazan ligeramente a potenciales más altos con respecto al pico de oxidación de CoO_x , este ligero desplazamiento del pico de oxidación a un potencial más alto para los óxidos de Co-V en comparación con el óxido CoO_x , podría ser debido a una menor resistencia de polarización superficial, este fenómeno es causado por la inserción de átomos de V en la estructura, que generan espacios en la red con numerosos sitios electroactivos más expuestos superficialmente, contribuyendo en las tasas rápidas de transporte de iones y electrones (Park et al., 2013).

Sin embargo, la disminución de la corriente en la zona de potencial de 0,25V a 0,35V evidencia de la disminución de las especies redox, donde gran parte de la carga almacenada es debido a numerosos procesos electrostáticos (formación de doble capa eléctrica). Por otro lado, se aprecia un incremento de la corriente en la zona de potencial de 0,3 – 0,55V para el óxido $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, esto podría ser influenciado al efecto sinérgico de ambos metales de V y Co. La presencia de V en bajas cantidades, podría distorsionar la red aumentando los canales de difusión de iones y generando un incremento en la corriente capacitiva. Del mismo modo, las especies generadas de Co (véase resultados DRX y Raman, Figura 13 y 14, respectivamente) tales como CoOOH y Co-OO-Co generan especies conductoras de CoOOH en mayor proporción, observándose un incremento en la corriente faradaica en la zona III (Huang et al., 2019; M. Li et al., 2015). Adicionalmente, el aumento de la corriente puede estar influenciado por espacios intermedios (mayor área expuesta en contacto con los iones de OH^{-1}) entre partículas promoviendo una mayor difusión del electrolito y una mayor interacción entre los sitios activos y los iones de OH^{-} . Por otro lado, las estructuras obtenidas por DRX muestran poca cristalinidad con la presencia de otras fases como la de VO_2 , esa poca cristalinidad pueden generar un desorden estructural que facilita la difusión de iones (Yan et al., 2019). Además, la influencia de las moléculas de H_2O y los iones OH^{-} adsorbidas y/o coordinadas en la estructura (especies observadas por espectroscopia Raman) puede generar una gran superficie interna ayudando a mejorar la difusión de los iones incrementando la interacción entre la superficie del electrodo/ electrolito (Augustyn et al., 2014; Chang et al., 2009).

Figura 17.

VCs de los óxidos $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} , en 1 mol L^{-1} de KOH.

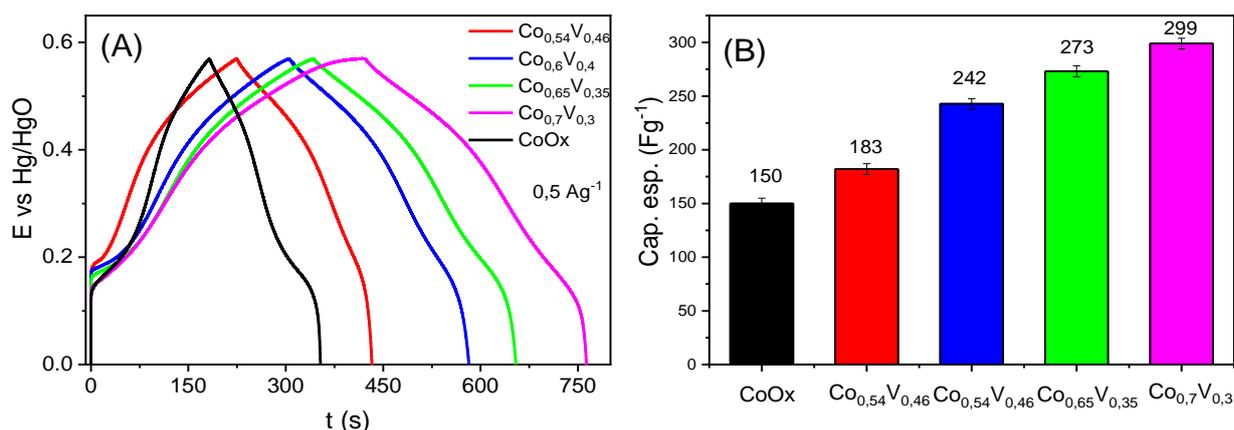


Las CCD fueron analizadas a diferentes densidades de corriente de 0,5; 1; 2; 4 y 6 A g^{-1} , usando como electrolito a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH, donde se observa que $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ presentó un incremento en el tiempo de descarga en relación con los otros óxidos de Co-V. Además, se observa que los diferentes óxidos de Co-V presentan la formación de una pequeña meseta entre los potenciales de $0,1 - 0,25 \text{ V}$ y $0,4 - 0,55 \text{ V}$ tanto en los procesos de carga - descarga, donde el tamaño de estas mesetas aumenta con el incremento de contenido de Co. La formación de una menor meseta indica una menor contribución de procesos netamente faradaicos, aumentando el comportamiento pseudocapacitivo. Donde, el origen de estas mesetas corresponde a las fases generadas en los procesos de carga - descarga, causado por las reacciones químicas poco reversibles en los materiales con comportamiento tipo batería. De la Figura 18, se observa que el óxido $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$ presentó una menor meseta en comparación a los otros óxidos como CoOx , $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$,

$\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, la formación de esta pequeña meseta podría ser debido al incremento del contenido de V, que distorsiona la red e incrementa el área electroactiva contribuyendo a procesos faradaicos superficiales y de doble capa eléctrica, generando un comportamiento más pseudocapacitivo. Por otro lado, se observa una pequeña disminución de la pendiente del tiempo de carga para $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ a partir del potencial de 0,55V, formando una ligera meseta. Esta ligera formación de meseta en las curvas de carga - descarga no es observada en los otros tres óxidos de $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$, esto podría ser causado por la presencia de una mayor cantidad de contenido de Co, como especies de CoOOH en la superficie que pueden sufrir una transformación de fase a $\text{CoO}_2/\text{Co-V}$, a potenciales por encima de 0,55V. Por otro lado, los otros óxidos de Co-V no presentan la formación de esta meseta y esto podría deberse al comportamiento pseudocapacitivo presente en los óxidos de Co-V.

Figura 18.

(A) Curvas de carga-descarga para los óxidos de CoO_x , $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, a una densidad de corriente de $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ usando $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH . (B) Diagrama de barras de las capacitancias específicas (Fg^{-1}) de CoO_x , $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ medidos a $0,5 \text{ Ag}^{-1}$.



El óxido $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ presenta una alta capacitancia de 299 F g^{-1} (utilizando la ecuación 17) a una densidad de corriente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$ en comparación a los otros óxidos de CoO_x , $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$, con capacitancias de 150, 183, 242 y 273 F

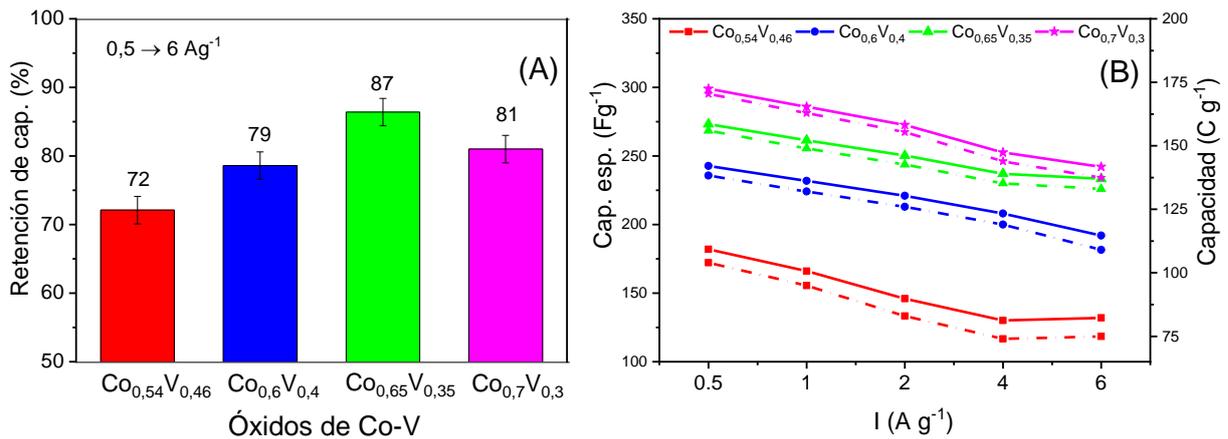
g^{-1} , respectivamente, (Figura 18B). Esta alta capacitancia para $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ es debido a la contribución de ambos metales Co y V, alterando la estructura y la morfología, a través de, la formación de especies estructurales y/o coordinadas (en la superficie) de H_2O , $\text{CoOOH}/\text{Co-O-O-Co}$ (observadas en la espectroscopia Raman, Figura 14) en mayor proporción. Por otro lado, la adición de una pequeña cantidad de V en la estructura puede influenciar sobre el aumento de la capacitancia como es observada en el óxido de $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ ya que, deforma la red cristalina, generando los sitios accesibles (espacios) para la difusión de los iones. Además, la baja cristalinidad de los óxidos de Co-V (véase resultados DRX), facilita la difusión de iones, adicionando la morfología observada en las imágenes obtenidas por SEM - TEM, que presenta espacios intermedios entre partículas, aumentando el área de superficie y electroactiva.

De acuerdo a la Tabla 5-Anexo y la Figura 19A, los óxidos de Co-V, con las diferentes relaciones de $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, muestran una retención de las capacitancias a diferentes densidades de corriente de 0,5 - 6 Ag^{-1} del 72, 79, 87 y 81% respectivamente. Los valores altos que presentan los óxidos $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ indican una rápida retención de carga a altas densidades de corriente que podría ser influenciado por el tipo de estructura que permite un transporte iónico excepcionalmente rápido (Augustyn et al., 2013). La estructura cristalina que poseen los óxidos $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ corresponde a $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ con una cierta distorsión estructural (véase resultados de DRX, Figura 13), donde la celda unitaria de $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ posee átomos de Co coordinado a seis átomos de O formando CoO_6 , donde estos oxígenos forman bordes que son compartidos con los átomos de vanadio de los tetraedros VO_4 formando enlaces de Co-O-V, creando sinergia de ambos metales para la generación de espacios y/o distorsión de la red. En este sentido, el óxido $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ presenta más espacios intermedios que interconectan las partículas (véase imágenes TEM), estos espacios

ayudan a amortiguar el cambio de volumen durante los procesos de carga - descarga, lo que es beneficioso para la vida útil y la retención de la capacitancia durante largos procesos de ciclado (Yan et al., 2019). Por otro lado, un mayor contenido de Co, en los óxidos de $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, genera la formación de las especies de Co-OO-Co (véase los resultados de la espectroscopía Raman, Figura 14) que al interactuar con los iones de OH^- generan especies de CoOOH altamente conductoras. Además, el valor más alto de retención de la tasa de capacidad correspondiente a $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ también podría ser atribuido a la presencia de fases de $\text{Co}(\text{OH})_2$ con alta conductividad eléctrica (véase en los resultados de DRX, Figura 13) (L. Liu et al., 2015). También, se observa el comportamiento de las capacitancias y capacidades vs las diferentes densidades de corriente de los óxidos sintetizados en la Tabla 5-Anexo y en la Figura 19 B.

Figura 19.

En (A) gráfico de diagrama de barras de la retención de las capacitancias específicas (Fg^{-1}) de los óxidos $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, a densidades de corriente de 0,5 a 6 A g^{-1} en (B) gráfico de capacitancias (líneas solidas) y capacidades (líneas punteadas) vs diferentes densidades de corriente de $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$.

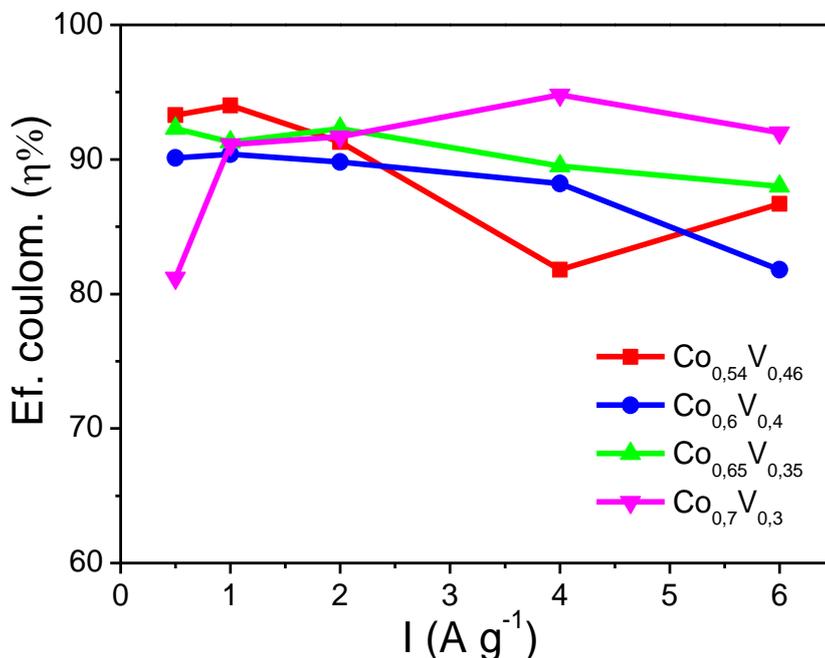


Además, los análisis de las eficiencias coulombicas de cada curva de carga-descarga para cada densidad de corriente de 0,5; 1; 2; 4 y 6 A g^{-1} , han mostrado valores que se observan en la Figura 20 (Tabla 6-Anexo). Los resultados muestran que para la

densidad de corriente de 6 A g^{-1} los óxidos de $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ presentan una eficiencia coulombica de 88 y 92%, respectivamente, lo que podría indicar que estos materiales poseen procesos de carga-descarga altamente reversibles a altas densidades de corriente. Mientras que a densidades de corriente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$ los óxidos de $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$ muestran mejores eficiencias coulombicas de 92,3 y 93,3%, respectivamente. Por otro lado, realizando una evaluación de las eficiencias coulombicas a todas las densidades de corriente, los óxidos de $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ y $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ presentan los valores más altos, como se observa en la Figura 20. El incremento de la eficiencia coulombica con el aumento en la densidad de corriente aplicada durante los procesos de carga - descarga en la muestra de $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ puede deberse a una activación superficial rápida en condiciones de alta densidad de corriente (Meher & Rao, 2012). Además, esta alta eficiencia coulombica que presenta el óxido $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, evaluado a densidades de corriente de 1 a 6 A g^{-1} , podría ser resultado de una baja resistencia interna debido a una disminución de las distancias de contacto con el electrolito y para el transporte de iones (canales de difusión más cortos), mejorando la interacción en la superficie, causado por la deformación estructural de la inserción de V (átomo de gran tamaño) y por la gran cantidad de átomos de Co en la estructura que generan especies electroactivas (véase resultados por Raman) que interactúan con los iones OH^- aumentando la conductividad. Por otro lado, las moléculas de H_2O estructurales y/o adsorbidas presentes en el material (véase resultados Raman) también influyen en los valores de la eficiencia coulombica, ya que facilita la movilización de los iones del electrolito disminuyendo la resistencia interna, aumentando la reversibilidad de los procesos de carga-descarga. Adicionalmente, la presencia de otras fases cristalinas como VO_2 (véase fase observada por DRX y Raman), puede influenciar sobre la eficiencia coulombica a través de los procesos redox involucrados y la formación de fases cristalinas y estructurales que ayudan a mejorar la difusión de los iones OH^- .

Figura 20.

Gráfico de las eficiencias coulombicas a diferentes densidades de corriente de $Co_{0,54}V_{0,46}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,3}$.



4.4 Análisis del comportamiento pseudocapacitivo de los óxidos estudiados

Como se comentó anteriormente, para conocer el tipo de mecanismo presente en cada óxido de Co-V, se debe de conocer el mecanismo de almacenamiento de carga total, esto podría ser debido a diferentes contribuciones tales como: i) una contribución faradaica controlada por difusión, ii) contribución faradaica por los procesos de transferencia de carga causada por los átomos de superficie y por los átomos ubicados en los planos de la red entre capas (procesos redox superficiales) y iii) contribución no faradaica de doble capa eléctrica (J. Wang et al., 2007; Augustyn et al., 2014). Estas contribuciones que se generan en la superficie del material originan un comportamiento pseudocapacitivo a los materiales. Para analizar el tipo de contribución en el mecanismo de almacenamiento de carga, se obtuvieron los VCs de los óxidos de Co-V a bajas

velocidades de barrido de acuerdo con el método de Dunn (Augustyn et al., 2014). Además, de acuerdo con la literatura este comportamiento en sistemas acuosos depende de la estructura del material, hidratación del material, tamaño de partícula, composición molar y propiedades del electrolito (Augustyn et al., 2014). Según los VCs, las corrientes analizadas en un potencial específico y las velocidades de barrido ($V s^{-1}$) se encuentran en la siguiente relación matemática (24):

$$i(V) = a v^b \quad \dots (24)$$

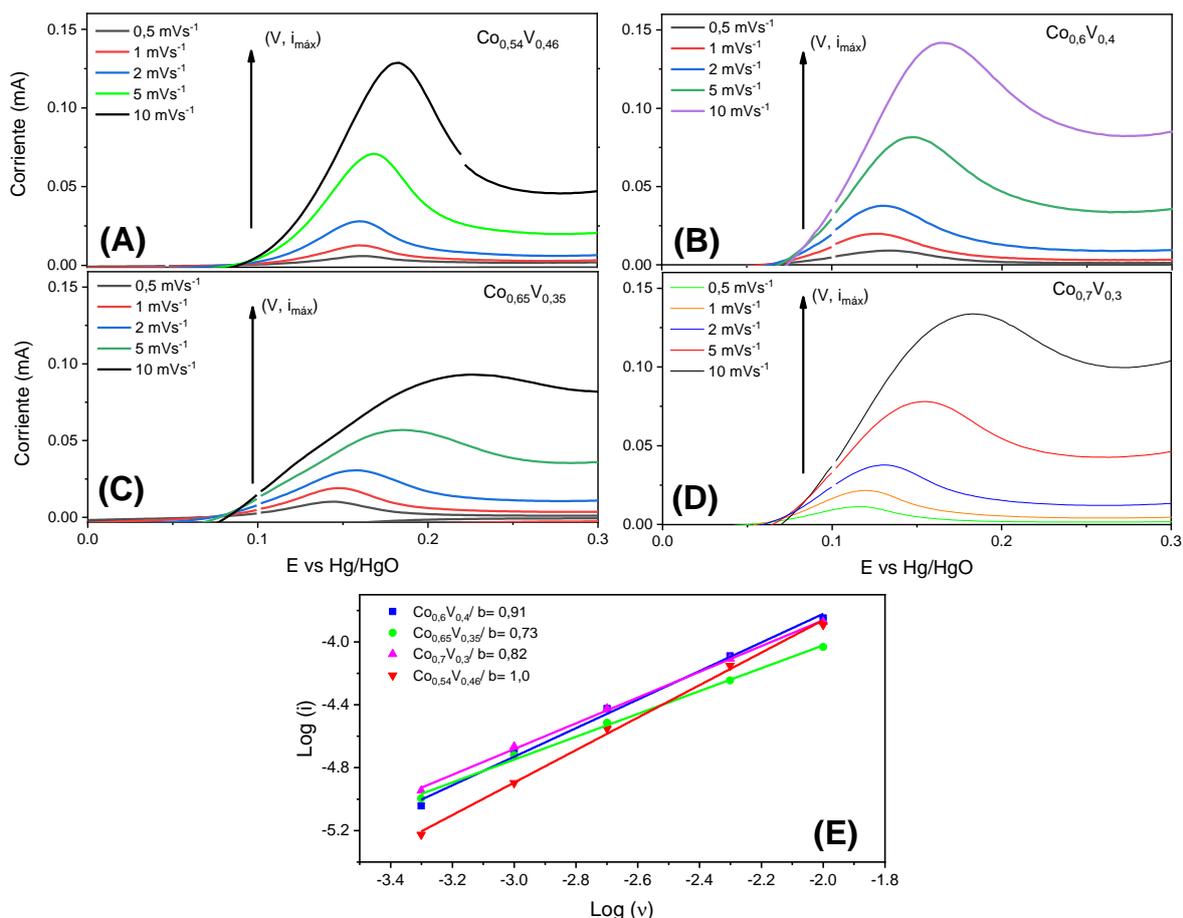
Donde a y b son variables ajustables, el valor b puede ser determinado mediante el desarrollo de la ecuación (24), variando entre 0,5 y 1. Para determinar el valor de b , se desarrolla la siguiente ecuación (25) a partir de (24), así como se muestra a continuación:

$$\log i_V = \log a + b \log v \quad \dots (25)$$

Para esto, se consideró el valor de la corriente en los picos máximos de oxidación de la zona (I) del VC, para los óxidos de $Co_{0,54}V_{0,46}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,3}$, debido a la presencia de los procesos redox generados, que pueden ser causado por las diferentes contribuciones redox netamente faradaica y/o superficial evaluados a diferentes velocidades de barrido de 0,5; 1; 2; 5 y 10 mVs^{-1} , tal como se muestra en la Figura 21 (se estudiaron la zona (I) del perfil voltamperométrico de $Co_{0,54}V_{0,46}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,33}$) y en la Tabla 7-Anexo. Además, de acuerdo a la ecuación 25, se realizó un ajuste lineal con las corrientes de la Tabla 8-Anexo a diferentes velocidades de barrido de 0,5; 1; 2; 5 y 10 mVs^{-1} , en los picos máximos de potencial de oxidación, así como se muestra en la Tabla 7 y 8-Anexo.

Figura 21.

En (A, B, C y D) modelo de análisis de las corrientes máximas ($V, i_{m\acute{a}x}$) a diferentes velocidades de barrido de 0,5; 1; 2; 5 y 10 mVs^{-1} en $1mol L^{-1}$ de KOH para $Co_{0,54}V_{0,46}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,33}$, en (E) comparación de las pendientes “b”, en los potenciales de oxidación máximo (zona I) y sus respectivas corrientes para las diferentes velocidades de barrido de 0,5; 1; 2; 5 y 10 mVs^{-1} en $Co_{0,54}V_{0,46}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,3}$.



Por tanto, se analizaron las VCs a bajas velocidades de barrido, para determinar si las corrientes producidas provienen de los procesos redox controlados por difusión o no. El análisis a bajas velocidades de barrido garantiza que los procesos redox de oxidación y reducción sean altamente reversibles ya que, se considera mínima la caída óhmica (iR). Mientras que, para altas velocidades de barrido, la caída óhmica (iR) no se puede despreciar debido a la alta corriente generando una limitación en la cinética

electroquímica que conlleva a voltamperogramas cíclicos distorsionados (procesos redox poco reversibles) (Shao et al., 2019). De la Figura 21 se observa que los picos de oxidación en la zona I de los óxidos de $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,33}$ tienen comportamiento pseudocapacitivos debido a la reversibilidad de los procesos redox. Mientras que, para el óxido de $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ se observa un comportamiento pseudocapacitivo menor, por la mayor distorsión que presentan los picos de oxidación en la zona I, indicando una menor reversibilidad de los procesos redox en los potenciales de 0,08 a 0,2 V. Adicionalmente, a estas bajas velocidades de barrido de 0,5; 1; 2; 5 y 10 mVs^{-1} se determinaron los valores de b de los diferentes óxidos de $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, obteniéndose valores de 1,0; 0,91; 0,73 y 0,82 respectivamente (Figura 21B). Los cuatro óxidos de Co-V, presentaron un valor alto de b , indicando que los procesos redox y/o formación de doble capa eléctrica generan una contribución de corriente pseudocapacitiva en mayor proporción que la corriente por difusión. Los valores de b obtenidos de los cuatro óxidos siguen el siguiente orden: $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46} > \text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4} > \text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3} > \text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ con un valor de b más alto para $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ de 1,0 y 0,91 respectivamente, seguido de $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ con 0,82; estos valores altos indican que estos óxidos presentan una mayor contribución pseudocapacitiva (procesos redox altamente superficiales y de doble capa eléctrica). Donde, los valores altos de b obtenidos de los óxidos de Co-V podrían ser influenciadas por la estructura cristalina (distorsión de la red), el tamaño de las partículas generando cortas longitudes de difusión para los iones de OH^{-1} y la conductividad. El tamaño y morfología de las partículas han mostrado un conglomerado de nanopartículas pequeñas sobre bloques más densos y de gran tamaño, estas nanopartículas aumentan el área superficial y electroactiva que facilita la interacción entre la superficie del electrodo y el electrolito. Los óxidos que poseen una mayor cantidad de vanadio, tales como $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$ y $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ han demostrado altos valores de b ,

estos resultados podrían ser influenciados por la distorsión de la red cristalina generada por la inserción de los átomos de V en lugar de los átomos de Co. Adicionalmente, las especies de VO₂, CoOOH, CoO-OCo y las moléculas de H₂O, formados en los óxidos de Co-V, observadas por DRX y Raman, contribuyen a mejorar la difusión de los iones y mejoran la conductividad del material, influenciando sobre la cinética de los procesos redox.

Por otro lado, el óxido de Co_{0,65}V_{0,35} presentó un valor de *b* de 0,73 lo cual indica que posee contribuciones capacitivas y contribuciones controladas por difusión. Donde, el óxido de Co_{0,65}V_{0,35} presentó partículas más compactas entre sí, así como se observó en las imágenes obtenidas por TEM, este tipo de estructura podría disminuir los caminos de difusión de los iones OH⁻¹. Adicionalmente, los resultados de Co_{0,65}V_{0,35} obtenidos del Raman han mostrado una menor intensidad de dispersión correspondiente a los picos de las especies de Co-O-O-Co y Co-OOH en comparación al óxido de Co_{0,7}V_{0,3}, estas especies podrían aportar conductividad durante la interacción con el electrolito, esto implicaría que los procesos redox podrían ser más lentos conllevando a procesos controlados por difusión.

4.4.1. Estimación de la contribución capacitiva y difusiva

Para el análisis de la contribución capacitiva y por difusión, se analizaron las VCs a diferentes velocidades de barrido de 0,5; 1; 2; 5 y 10 mVs⁻¹ y se determinaron estas contribuciones a partir de las ecuaciones (27), (28) y (29):

$$i(V) = i_{cap} + i_{dif} \dots (27)$$

$$i_V = k_c v + k_d v^{1/2} \dots (28)$$

$$\frac{i_V}{v^{1/2}} = k_c v^{1/2} + k_d \dots (29)$$

Donde, i_V es la corriente medida a un potencial fijo, v es la velocidad de barrido, k_c y k_d son las constantes capacitivas y difusivas. Las constantes k_c y k_d pueden ser obtenidos mediante la gráfica de $\frac{i_V}{v^{1/2}}$ vs $v^{1/2}$ en un potencial fijo.

En el análisis a bajas velocidades de barrido de 0,5; 1; 2; 5 y 10 mVs⁻¹ se observa un aumento de la corriente en dos zonas de potenciales, debido a los procesos redox involucrados. En la zona (I) correspondiente al rango de potencial de 0,08V - 0,25V se observa un menor incremento en la corriente con respecto a la zona (III) correspondiente al rango de potencial de potencial de 0,35V- 0,5V, esto podría ser debido a la presencia de una mayor contribución de la corriente generada por las especies de CoOOH y Co-OO-Co presentes en el material (véase resultados de espectroscopía Raman, Figura 14) (Figura 22A). Por otro lado, estos análisis evaluados a altas velocidades de barrido muestran un aumento de la contribución capacitiva (procesos redox altamente reversibles y formación de doble capa eléctrica) y una menor contribución de las corrientes por difusión, esto es debido a la dificultad cinética de interacción entre la superficie y el electrolito (difusión limitada). Las contribuciones de las corrientes capacitivas y difusivas se podrían cuantificar usando la ecuación 29, en forma de porcentajes de contribución de corrientes pseudocapacitivas y por difusión a través de la relación de $\frac{i_V}{v^{1/2}}$ y $v^{1/2}$. Se analizaron a los óxidos que presentaron mayores capacitancias específica (Fg⁻¹) los cuales fueron los óxidos de Co_{0,6}V_{0,4}, Co_{0,65}V_{0,35} y Co_{0,7}V_{0,3} donde se analizaron a una velocidad de barrido de 1 mVs⁻¹ obteniéndose porcentajes de contribución de corrientes pseudocapacitivas de 68; 63 y 66 % respectivamente (Figura 22 B-D y Figura 23), donde se observa un mayor porcentaje de contribución de corriente pseudocapacitiva para Co_{0,6}V_{0,4} > Co_{0,7}V_{0,3} > Co_{0,65}V_{0,35}, resultados congruentes con los valores de b obtenidos de los óxidos de Co-V. Donde las corrientes son conformadas por corrientes de los procesos redox altamente reversibles y formación de la doble capa, observándose que los

picos redox en el rango de potencial de 0,08 – 0,25V, las contribuciones de las corrientes pseudocapacitivas analizadas son pequeñas en comparación a la contribución de corriente por difusión. Sin embargo, esta metodología analiza los picos redox altamente reversibles que no sufren desfase de potencial, por lo que, si los procesos redox no ocurren en el mismo potencial, en otras palabras, el potencial se desplaza con el incremento de la velocidad de barrido, puede limitar el uso de este tipo de análisis.

Figura 22.

En (A, B y C) VCs de $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,3}$ a diferentes velocidades de barrido de 0,5; 1; 2; 5 y 10 mVs^{-1} , en (D), (E) y (F) contribución de la carga capacitiva almacenada en $Co_{0,6}V_{0,4}$, $Co_{0,65}V_{0,35}$ y $Co_{0,7}V_{0,3}$ a una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} .

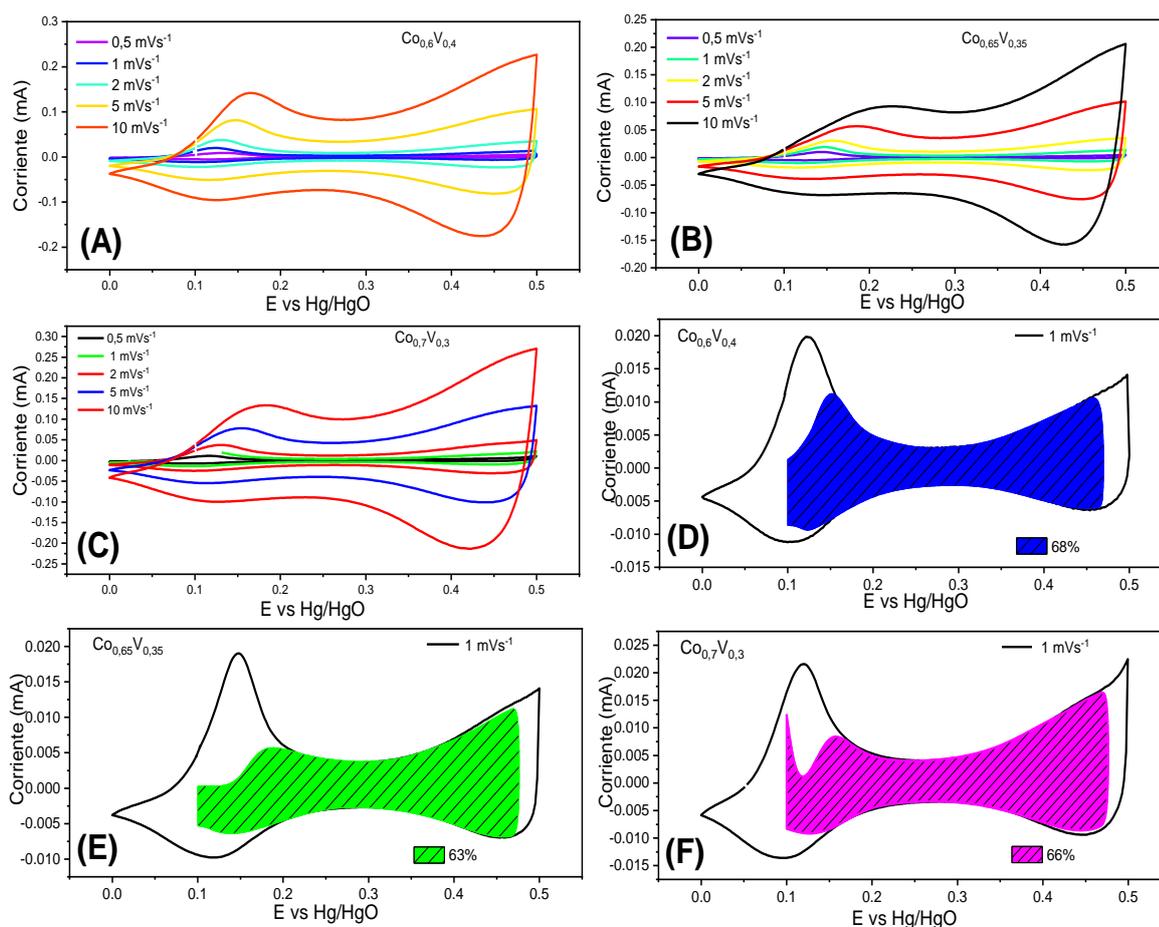
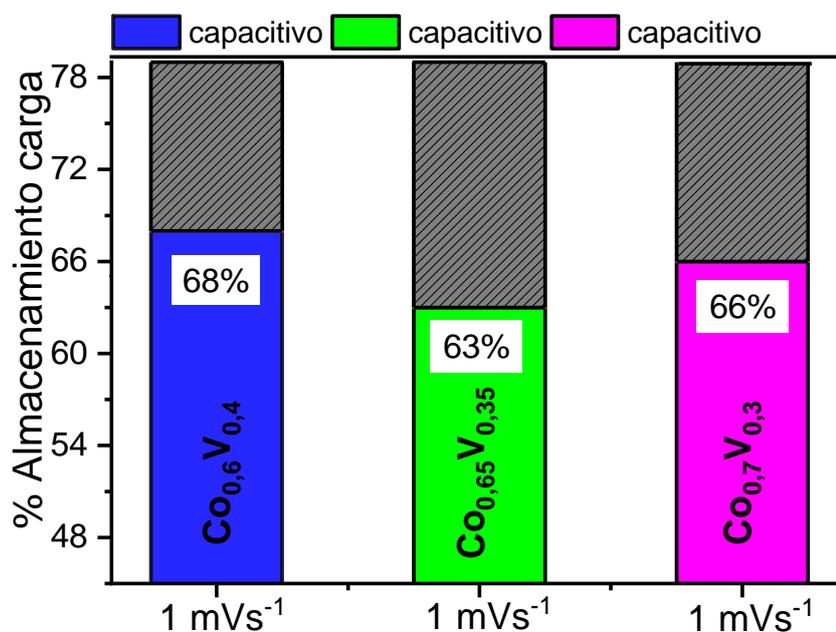


Figura 23.

Porcentajes de almacenamiento de carga por contribuciones de corrientes pseudocapacitivas y difusivas (procesos faradaicos) para los óxidos de $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, evaluados a 1 mVs^{-1}



5. Conclusiones

- El uso del PVP en la síntesis demostró tener una influencia sobre la interacción entre los iones y la superficie del electrodo, por el exceso de polímero adsorbido en la superficie del electrodo, disminuyendo la capacitancia de las síntesis preparadas sin y con la adición de PVP, obteniéndose valores de capacitancia de $81,3$ y 90 F g^{-1} a una densidad de corriente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$, respectivamente.
- El uso del glicerol en la síntesis demostró ser un buen agente estabilizante y dispersante, aumentando la capacitancia preparada de las síntesis preparadas sin y con la adición de glicerol, obteniéndose valores de capacitancia de $178,2$ y $221,3 \text{ F g}^{-1}$ a una densidad de corriente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$, con una buena retención de capacitancia de evaluada a densidades de corriente de $0,5$ a 6 Ag^{-1} .

- Se sintetizaron los óxidos de Co-V con diferentes composiciones molares de $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$, usando el método solvotermal en un medio de glicerol, obteniéndose nanopartículas pequeñas, con morfología no definida observadas por el SEM y TEM, que están agregadas sobre partículas de mayor tamaño de alrededor de 350 nm, formando conglomerados de partículas con espacios intermedios entre sí.
- Los óxidos de Co-V con diferentes composiciones mostraron una estructura cristalina principal que correspondió a $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, con fases de VO_2 y $\text{Co}(\text{OH})_2$.
- Los óxidos de $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ fueron caracterizados electroquímicamente por CCD, donde presentaron capacitancias específicas de 182, 242, 273 y **299** Fg^{-1} respectivamente, a una densidad de corriente de $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ medidos en 1 mol L^{-1} de KOH.
- La variación de la composición molar en menores cantidades de átomos de V, influyó significativamente sobre la estructura del cristal generando una distorsión de la red cristalina y aumentando los canales de difusión de los iones de OH^{-1} , generando una variación en el tipo de mecanismo de almacenamiento de carga para $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ presentando contribuciones de corrientes pseudocapacitivas con valores de 68, 63 y 66% evaluados a 1 mV s^{-1} en 1 mol L^{-1} de KOH.
- Por otro lado, la poca cristalinidad resultaría ser un factor favorable en debido al desorden inherente en la disposición estructural creando defectos que mejoraron la difusión de iones a través de la red.

6. Recomendaciones

Evaluar electroquímicamente los óxidos sintetizados que presentaron mayores capacitancias específicas como: $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ en un sistema de 2 electrodos. Además, determinar la densidad de energía y la densidad de potencia correspondiente. Seleccionar estos dispositivos en un arreglo de supercapacitores para encender un aparato electrónico pequeño.

7. Referencias

- [1]. Afif, A., Rahman, S. M., Tasfiah Azad, A., Zaini, J., Islan, M. A. & Azad, A. K. (2019). Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review. *Journal of Energy Storage*, 25(July), 100852.
- [2]. An, B. R., Lee, G.-D., Son, D. H., Lee, S. H. & Park, S. S. (2013). Thermo-chromic Property of Tungsten Doped VO₂ Prepared by Hydrothermal Method. *Applied Chemistry for Engineering*, 24(6), 611–615.
- [3]. Augustyn, V., Come, J., Lowe, M. A., Kim, J. W., Taberna, P.-L., Tolbert, S. H., Abruña, H. D., Simon, P. & Dunn, B. (2013). High-rate electrochemical energy storage through Li⁺ intercalation pseudocapacitance. *Nature Materials*, 12(6), 518–522.
- [4]. Augustyn, V., Simon, P. & Dunn, B. (2014). Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 7(5), 1597–1614.
- [5]. Bagotsky, V. S. (2005). *Fundamentals of electrochemistry* (Vol. 44). John Wiley & Sons.
- [6]. Balakrishnan, G., Petrenko, O. A., Lees, M. R. & Paul, D. M. (2004). Single crystals of the anisotropic Kagomé staircase compounds Ni₃V₂O₈ and Co₃V₂O₈. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(29), L347.
- [7]. Beke, S. (2011). A review of the growth of V₂O₅ films from 1885 to 2010. *Thin Solid Films*, 519(6), 1761–1771. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.11.001>
- [8]. Bevilacqua, F. (1991). *Conservation and Innovation: Helmholtz's Struggle with Energy Problems (1845-1894) and the Birth of Theoretical Physics*. Citeseer.
- [9]. Braun, P. V., Cho, J., Pikul, J. H., King, W. P. & Zhang, H. (2012). High power rechargeable batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16(4), 186–198.
- [10]. Brezesinski, K., Wang, J., Haetge, J., Reitz, C., Steinmueller, S. O., Tolbert, S. H., Smarsly, B. M., Dunn, B. & Brezesinski, T. (2010). Pseudocapacitive contributions to charge storage in highly ordered mesoporous group V transition metal oxides with iso-oriented layered nanocrystalline domains. *Journal of the American Chemical Society*, 132(20), 6982–6990.
- [11]. Brezesinski, T., Wang, J., Tolbert, S. H. & Dunn, B. (2010a). Ordered mesoporous α -MoO₃ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors. *Nature Materials*, 9(2), 146–151.

- [12]. Brezesinski, T., Wang, J., Tolbert, S. H. & Dunn, B. (2010b). Ordered mesoporous α -MoO₃ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors. *Nature Materials*, 9(2), 146–151.
- [13]. Brousse, T., Bélanger, 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>
- [14]. Bülbül, B., Beyaz, S., Akyol, M. & Ekicibil, A. (2021). Simple manufacturing and metal type-dependent properties of M₃(OH)₂V₂O₇•nH₂O (M; Co, Ni, Cu, Zn) nanostructures. *Nanochemistry Research*, 5(2), 154–167.
- [15]. Chang, J.-K., Huang, C.-H., Lee, M.-T., Tsai, W.-T., Deng, M.-J. & Sun, I.-W. (2009). Physicochemical factors that affect the pseudocapacitance and cyclic stability of Mn oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 54(12), 3278–3284.
- [16]. Conti, J., Holtberg, P., Diefenderfer, J., LaRose, A., Turnure, J. T. & Westfall, L. (2016). *International energy outlook 2016 with projections to 2040*. USDOE Energy Information Administration (EIA), Washington, DC (United States ...
- [17]. Conway, B. E. (1993). TWO-DIMENSIONAL AND QUASI-TWO-DIMENSIONAL ISOTHERMS FOR Li INTERCALATION AND UPD PROCESSES AT SURFACES. *Electrochimica Acta*, 38(9), 1249–1258.
- [18]. Costentin, C. & Savéant, J.-M. (2019). Energy storage: pseudocapacitance in prospect. *Chemical Science*, 10(22), 5656–5666.
- [19]. Cristino, A. F., Matias, I. A. S., Bastos, D. E. N., Galhano dos Santos, R., Ribeiro, A. P. C. & Martins, L. M. (2020). Glycerol Role in Nano Oxides Synthesis and Catalysis. *Catalysts*, 10(12), 1406.
- [20]. Da Silva, L. M., Cesar, R., Moreira, C. M. R., Santos, J. H. M., De Souza, L. G., Pires, B. M., Vicentini, R., Nunes, W. & Zanin, H. (2020). Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. *Energy Storage Materials*, 27, 555–590.
- [21]. Daubert, J. S., Lewis, N. P., Gotsch, H. N., Mundy, J. Z., Monroe, D. N., Dickey, E. C., Losego, M. D. & Parsons, G. N. (2015). Effect of meso- and micro-porosity in carbon electrodes on atomic layer deposition of pseudocapacitive V₂O₅ for high performance supercapacitors. *Chemistry of Materials*, 27(19), 6524–6534.
- [22]. Devaraj, S. & Munichandraiah, N. (2008). Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties. *J. Phys. Chem.*, 112, 4406–4417. <https://doi.org/10.1021/jp7108785>
- [23]. Gao, X.-T., Zhu, X.-D., Le, S.-R., Yan, D.-J., Qu, C.-Y., Feng, Y.-J., Sun, K.-N. & Liu, Y.-T. (2016). Boosting High-Rate Lithium Storage of V₂O₅ Nanowires by Self-Assembly on N-Doped Graphene Nanosheets. *ChemElectroChem*, 3(11), 1730–1736. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/celec.201600305>
- [24]. Gogotsi, Y. & Penner, R. M. (2018). Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? *ACS Nano*, 12(3), 2081–2083. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01914>
- [25]. González, A., Goikolea, E., Andoni, J. & Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors : Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189–1206.
- [26]. Guo, W., Lian, X., Tian, Y., Yang, T. & Wang, S. (2021). Facile fabrication 1D/2D/3D Co₃O₄ nanostructure in hydrothermal synthesis for enhanced supercapacitor performance. *Journal of Energy Storage*, 38, 102586.
- [27]. Hardcastle, F. D., Wachs, I. E., Eckert, H. & Jefferson, D. A. (1991). Vanadium (V) environments in bismuth vanadates: a structural investigation using Raman

- spectroscopy and solid state ^{51}V NMR. *Journal of Solid State Chemistry*, 90(2), 194–210.
- [28]. He, Z., Yamaura, J.-I., Ueda, Y. & Cheng, W. (2009a). CoV_2O_6 single crystals grown in a closed crucible: unusual magnetic behaviors with large anisotropy and $1/3$ magnetization plateau. *Journal of the American Chemical Society*, 131(22), 7554–7555.
- [29]. He, Z., Yamaura, J.-I., Ueda, Y. & Cheng, W. (2009b). Magnetic properties of $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ single crystals grown by flux method. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(9), 2526–2529.
- [30]. Heimböckel, R., Hoffmann, F. & Fröba, M. (2019). Insights into the influence of the pore size and surface area of activated carbons on the energy storage of electric double layer capacitors with a new potentially universally applicable capacitor model. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(6), 3122–3133.
- [31]. Horn, M., MacLeod, J., Liu, M., Webb, J. & Motta, N. (2019). Supercapacitors: A new source of power for electric cars? *Economic Analysis and Policy*, 61, 93–103.
- [32]. Hu, Y., Wu, Y. & Wang, J. (2018). Manganese-Oxide-Based Electrode Materials for Energy Storage Applications: How Close Are We to the Theoretical Capacitance? *Advanced Materials*, 1802569, 1–21. <https://doi.org/10.1002/adma.201802569>
- [33]. Huang, B., Wang, W., Pu, T., Li, J., Zhao, C., Xie, L. & Chen, L. (2019). Rational design and facile synthesis of two-dimensional hierarchical porous $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (M = Co, Ni and Co–Ni) thin sheets assembled by ultrathin nanosheets as positive electrode materials for high-performance hybrid supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 375, 121969.
- [34]. Iamprasertkun, P., Tanggarnjanavalukul, C., Krittayavathananon, A., Khuntilo, J., Chanlek, N., Kidkhunthod, P. & Sawangphruk, M. (2017). Insight into charge storage mechanisms of layered MnO_2 nanosheets for supercapacitor electrodes: in situ electrochemical X-ray absorption spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 249, 26–32.
- [35]. Javed, M. S., Ma, T., Jurasz, J. & Amin, M. Y. (2020). Solar and wind power generation systems with pumped hydro storage: Review and future perspectives. *Renewable Energy*, 148, 176–192.
- [36]. Jiang, C., Yang, J., Zhao, T., Xiong, L., Guo, Z.-X., Ren, Y., Qi, H., Wang, A. & Tang, J. (2021). $\text{Co}^{3+}\text{-O-V}^{4+}$ cluster in CoVO_x nanorods for efficient and stable electrochemical oxygen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 282, 119571.
- [37]. Jiang, Y. & Liu, J. (2019). Definitions of pseudocapacitive materials: a brief review. *Energy & Environmental Materials*, 2(1), 30–37.
- [38]. Jost, K., Dion, G. & Gogotsi, Y. (2014). Textile energy storage in perspective. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(28), 10776–10787.
- [39]. Koczur, K. M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L. & Skrabalak, S. E. (2015). Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Transactions*, 44(41), 17883–17905.
- [40]. Kouchachvili, L., Yaïci, W. & Entchev, E. (2018). Hybrid battery/supercapacitor energy storage system for the electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 374, 237–248.
- [41]. Laverock, J., Chen, B., Preston, A. R. H., Smith, K. E., Wilson, N. R., Balakrishnan, G., Glans, P.-A. & Guo, J.-H. (2013). Electronic structure of the kagome staircase compounds $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ and $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$. *Physical Review B*,

- 87(12), 125133.
- [42]. Lee, K. K., Chin, W. S. & Sow, C. H. (2014). Cobalt-based compounds and composites as electrode materials for high-performance electrochemical capacitors. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 2(November 2016), 17212–17248. <https://doi.org/10.1039/C4TA02074J>
- [43]. Lee, S.-H., Cheong, H. M., Seong, M. J., Liu, P., Tracy, C. E., Mascarenhas, A., Pitts, J. R. & Deb, S. K. (2003). Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films. *Solid State Ionics*, 165(1–4), 111–116.
- [44]. Lehtola, T. & Zahedi, A. (2019). Solar energy and wind power supply supported by storage technology: A review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 35, 25–31.
- [45]. Li, M., Ma, K. Y., Cheng, J. P., Lv, D. & Zhang, X. B. (2015). Nickel–cobalt hydroxide nanoflakes conformal coating on carbon nanotubes as a supercapacitive material with high-rate capability. *Journal of Power Sources*, 286, 438–444.
- [46]. Li, Q., Li, Y., Peng, H., Cui, X., Zhou, M., Feng, K. & Xiao, P. (2016). Layered $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$) nanostructures finely tuned by Co/Ni molar ratios for asymmetric supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Science*, 51(22), 9946–9957.
- [47]. Li, Y., Kong, L.-B., Liu, M.-C., Zhang, W.-B. & Kang, L. (2017). Facile synthesis of $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanoparticle arrays on Ni foam as binder-free electrode with improved lithium storage properties. *Ceramics International*, 43(1), 1166–1173.
- [48]. Liu, C., Yan, X., Hu, F., Gao, G., Wu, G. & Yang, X. (2018). Toward superior capacitive energy storage: recent advances in pore engineering for dense electrodes. *Advanced Materials*, 30(17), 1705713.
- [49]. Liu, L., Ma, K., Liu, F., Zhang, X. & Cheng, J. P. (2015). Effects of Co/Ni Ratio on the Supercapacitive Properties of α -Form Hydroxides. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015(14), 2448–2456.
- [50]. Liu, M.-C., Kong, L.-B., Kang, L., Li, X., Walsh, F. C., Xing, M., Lu, C., Ma, X.-J. & Luo, Y.-C. (2014). Synthesis and characterization of $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (M= Ni or Co) based nanostructures: a new family of high performance pseudocapacitive materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(14), 4919–4926.
- [51]. Liu, S., Sarwar, S., Zhang, H., Guo, Q., Luo, J. & Zhang, X. (2020). One-step microwave-controlled synthesis of $\text{CoV}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanosheet for super long cycle-life battery-type supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 364, 137320.
- [52]. Liu, T., Pell, W. G., Conway, B. E. & Roberson, S. L. (1998). Behavior of molybdenum nitrides as materials for electrochemical capacitors: comparison with ruthenium oxide. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(6), 1882.
- [53]. Liu, Y.-C., Koza, J. A. & Switzer, J. A. (2014). Conversion of electrodeposited $\text{Co}(\text{OH})_2$ to CoOOH and Co_3O_4 , and comparison of their catalytic activity for the oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 140, 359–365.
- [54]. Low, W. H., Siong, C. W., Chia, C. H., Lim, S. S. & Khiew, P. S. (2019). A facile synthesis of graphene/ $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanocomposites and their enhanced charge storage performance in electrochemical capacitors. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 4(4), 515–523.
- [55]. Lu, M. (2013). *Supercapacitors: materials, systems, and applications*. John Wiley & Sons.
- [56]. Lu, Y., Nai, J. & Lou, X. W. (2018). Formation of $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ yolk–double shell spheres with enhanced lithium storage properties. *Angewandte Chemie*, 130(11), 2949–2953.

- [57]. Meher, S. K. & Rao, G. R. (2012). Enhanced activity of microwave synthesized hierarchical MnO₂ for high performance supercapacitor applications. *Journal of Power Sources*, 215, 317–328.
- [58]. Mei, B.-A., Li, B., Lin, J. & Pilon, L. (2017). Multidimensional cyclic voltammetry simulations of pseudocapacitive electrodes with a conducting nanorod scaffold. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(13), A3237.
- [59]. Ningyi, Y., Jinhua, L. & Chenglu, L. (2002). Valence reduction process from sol-gel V₂O₅ to VO₂ thin films. *Applied Surface Science*, 191(1), 176–180. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00180-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00180-0)
- [60]. Pandit, B., Goda, E. S., Elella, M. H. A., ur Rehman, A., Hong, S. E., Rondiya, S. R., Barkataki, P., Shaikh, S. F., Al-Enizi, A. M. & El-Bahy, S. M. (2022). One-pot hydrothermal preparation of hierarchical manganese oxide nanorods for high-performance symmetric supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 65, 116–126.
- [61]. Panigrahi, K., Howli, P. & Chattopadhyay, K. K. (2020). 3D network of V₂O₅ for flexible symmetric supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 337, 135701. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135701>
- [62]. Park, H. W., Na, B.-K., Cho, B. W., Park, S.-M. & Roh, K. C. (2013). Influence of vanadium doping on the electrochemical performance of nickel oxide in supercapacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(40), 17626–17635.
- [63]. Qin, H., Liang, S., Chen, L., Li, Y., Luo, Z. & Chen, S. (2020). Recent advances in vanadium-based nanomaterials and their composites for supercapacitors. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(10), 4902–4933.
- [64]. Quispe-Garrido, V., Cerron-Calle, G. A., Bazan-Aguilar, A., Ruiz-Montoya, J. G., López, E. O. & Baena-Moncada, A. M. (2021). Advances in the design and application of transition metal oxide-based supercapacitors. *Open Chemistry*, 19(1), 709–725. <https://doi.org/10.1515/chem-2021-0059>
- [65]. Ray, A., Roy, A., Saha, S., Ghosh, M., Roy Chowdhury, S., Maiyalagan, T., Bhattacharya, S. K. & Das, S. (2019). Electrochemical energy storage properties of Ni-Mn-oxide electrodes for advance asymmetric supercapacitor application. *Langmuir*, 35(25), 8257–8267.
- [66]. Ribeiro, R. A. P., de Lazaro, S. R., Gracia, L., Longo, E. & Andrés, J. (2018). Theoretical approach for determining the relation between the morphology and surface magnetism of Co₃O₄. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 453, 262–267.
- [67]. Sankar, K. V., Surendran, S., Pandi, K., Allin, A. M., Nithya, V. D., Lee, Y. S. & Selvan, R. K. (2015). Studies on the electrochemical intercalation/de-intercalation mechanism of NiMn₂O₄ for high stable pseudocapacitor electrodes. *Rsc Advances*, 5(35), 27649–27656.
- [68]. Seo, Y.-S., Kim, S.-H., Ahn, J. S. & Jeong, I.-K. (2013). Determination of the local symmetry and the multiferroic-ferromagnetic crossover in Ni_{3-x}Co_xV₂O₈ by using Raman scattering spectroscopy. *Journal of the Korean Physical Society*, 62(1), 116–120.
- [69]. Shao, H., Lin, Z., Xu, K., Taberna, P.-L. & Simon, P. (2019). Electrochemical study of pseudocapacitive behavior of Ti₃C₂T_x MXene material in aqueous electrolytes. *Energy Storage Materials*, 18, 456–461.
- [70]. Sieminski, A. (2014). International energy outlook. *Energy Information Administration (EIA)*, 18, 1–24.
- [71]. Simon, P. & Gogotsi, Y. (2010). Materials for electrochemical capacitors. *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*,

- 320–329.
- [72]. Simon Patrice, Brousse Thierry, F. F. (2017). *Supercapacitors Based on Carbon or Pseudocapacitive Materials*.
- [73]. Sivakumar, P., Nakhanivej, P., Raj, C. J. & Park, H. S. (2021). 3D flower-like oxygen-deficient non-stoichiometry zinc cobaltite for high performance hybrid supercapacitors. *International Journal of Energy Research*, 45(7), 10832–10842.
- [74]. Song, Y., Liu, T., Yao, B., Li, M., Kou, T., Huang, Z.-H., Feng, D.-Y., Wang, F., Tong, Y. & Liu, X.-X. (2017). Ostwald ripening improves rate capability of high mass loading manganese oxide for supercapacitors. *ACS Energy Letters*, 2(8), 1752–1759.
- [75]. Stankiewicz, A. (2018). *RENEWABLES 2018 GLOBAL STATUS REPORT*. Paris.
- [76]. Stevanovic, S., Sterpenich, J., Dubessy, J., Serres, M., Caumon, M.-C., Robert, P. & Randi, A. (2014). Study of SO₂/water and NO/water/salt systems from 25 to 150 °C using fused silica capillaries, batch autoclave and Raman microspectrometry. *Energy Procedia*, 63, 3775–3781.
- [77]. Sun, H., Chen, X., Chai, H., Wang, Y., Jia, D., Cao, Y. & Liu, A. (2019). 3D porous hydrated cobalt pyrovanadate microflowers with excellent cycling stability as cathode materials for asymmetric supercapacitor. *Applied Surface Science*, 469, 118–124.
- [78]. Taniki, R. & Honma, I. (2017). Mg Secondary Batteries Using Nano-Crystalline V₂O₅. *ECS Transactions*, 75(22), 25.
- [79]. Teng, Y., Li, Y., Yu, D., Meng, Y., Wu, Y., Zhao, X. & Liu, X. (2019). The Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of CoV₂O₆ and Co₃V₂O₈ with Morphology Tuning by pH Adjustments for Supercapacitor Applications. *ChemistrySelect*, 4(3), 956–962.
- [80]. Ticianelli, E. A. & Gonzalez, E. R. (1998). *Eletroquímica: Princípios e Aplicações Vol. 17*. Edusp.
- [81]. Tyagi, A. & Gupta, R. (2015). Carbon Nanostructures from Biomass Waste for Supercapacitor Applications. *Nanomaterials*, June, 261–281. <https://doi.org/10.1201/b19168-11>
- [82]. US Department of Commerce, NOAA, G. M. L. (2021). *Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases*.
- [83]. Veerakumar, P., Sangili, A., Manavalan, S., Thanasekaran, P. & Lin, K.-C. (2020). Research Progress on Porous Carbon Supported Metal/Metal Oxide Nanomaterials for Supercapacitor Electrode Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(14), 6347–6374.
- [84]. Wang, J., Polleux, J., Lim, J. & Dunn, B. (2007). Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14925–14931.
- [85]. Wang, T., Chen, H. C., Yu, F. & Zhao, X. S. (2018). Boosting the cycling stability of transition metal compounds-based supercapacitors Teng. *Energy Storage Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.09.007>
- [86]. Wang, Z., Li, H., Tang, F., Ma, J. & Zhou, X. (2018). A facile approach for the preparation of nano-size zinc oxide in water/glycerol with extremely concentrated zinc sources. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 1–9.
- [87]. Xie, J., Wu, C., Hu, S., Dai, J., Zhang, N., Feng, J., Yang, J. & Xie, Y. (2012). Ambient rutile VO₂ (R) hollow hierarchitectures with rich grain boundaries from new-state nsutite-type VO₂, displaying enhanced hydrogen adsorption behavior. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(14), 4810–4816.
- [88]. Xu, X., Xiong, F., Meng, J., Wang, X., Niu, C., An, Q. & Mai, L. (2020).

- Vanadium-Based Nanomaterials: A Promising Family for Emerging Metal-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 30(10), 1904398.
- [89]. Yan, S., Abhilash, K. P., Tang, L., Yang, M., Ma, Y., Xia, Q., Guo, Q. & Xia, H. (2019). Research advances of amorphous metal oxides in electrochemical energy storage and conversion. *Small*, 15(4), 1804371.
- [90]. Yang, G., Cui, H., Yang, G. & Wang, C. (2014). Self-assembly of Co₃V₂O₈ multilayered nanosheets: controllable synthesis, excellent Li-storage properties, and investigation of electrochemical mechanism. *ACS Nano*, 8(5), 4474–4487.
- [91]. Yao, G., Zhang, N., Zhang, Y. & Zhou, T. (2021). Nanostructured transition metal vanadates as electrodes for pseudo-supercapacitors: a review. *Journal of Nanoparticle Research*, 23(2), 1–27.
- [92]. Zhang, J., Cui, Y. & Shan, P. G. (2018). *Metal oxide nanomaterials for pseudocapacitors*.
- [93]. Zhang, J., Yuan, B., Cui, S., Zhang, N., Wei, J., Wang, X., Zhang, D., Zhang, R. & Huo, Q. (2017). Facile synthesis of 3D porous Co₃V₂O₈ nanoroses and 2D NiCo₂V₂O₈ nanoplates for high performance supercapacitors and their electrocatalytic oxygen evolution reaction properties. *Dalton Transactions*, 46(10), 3295–3302.
- [94]. Zhang, Y., Liu, Y., Chen, J., Guo, Q., Wang, T. & Pang, H. (2014). Cobalt vanadium oxide thin nanoplates: primary electrochemical capacitor application. *Scientific Reports*, 4, 5687.

Anexos 1

Tabla 1.

Retención de la capacitancia específica de $Co_{0,6}V_{0,4}$ y $Co_{0,6}V_{0,4-G}$ a diferentes densidades de corriente de 0,5; 1; 2; 4 y 6 $A\ g^{-1}$.

I ($A\ g^{-1}$)	$Co_{0,6}V_{0,4}$ $t_{descarga}$	$Co_{0,6}V_{0,4}$ ($F\ g^{-1}$)	$Co_{0,6}V_{0,4-G}$ $t_{descarga}$	$Co_{0,6}V_{0,4-G}$ ($F\ g^{-1}$)
6	4	44	14	153
4	12	87	22	160
2	33	120	51	185
1	82	149	112	204
0,5	196	178	244	222
%R	--	24,5	--	69

%R: porcentaje de retención de la tasa de capacidad a densidades de corriente de 0,5 a 6 Ag^{-1} .

Analizando la reversibilidad de los procesos de carga-descarga de ambas síntesis $Co_{0,6}V_{0,4}$ y $Co_{0,6}V_{0,4-G}$ a diferentes densidades de corriente, se obtiene la eficiencia coulombica usando la siguiente relación (1):

$$\eta = \frac{t_c}{t_d} \quad \dots (1)$$

Donde η es la eficiencia coulombica, t_c y t_d son los tiempos de carga – descarga, respectivamente.

Tabla 2.

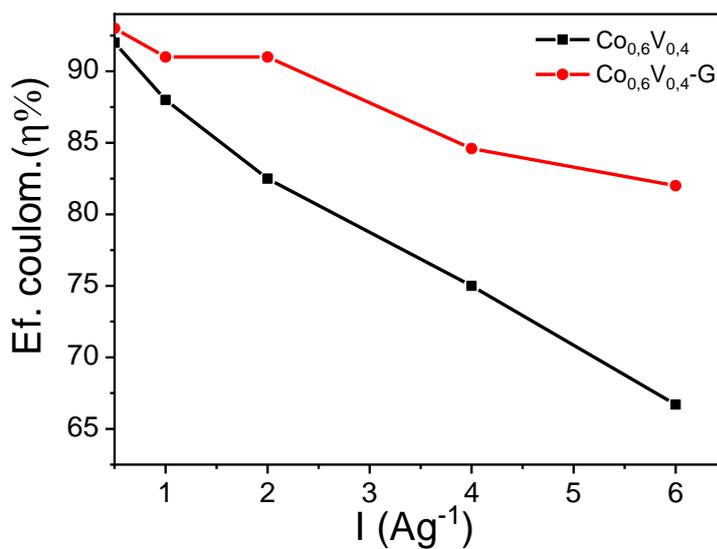
Eficiencias coulombicas de los procesos de carga-descarga a las densidades de corriente de 0,5; 1; 2; 4 y 6 Ag^{-1} de $Co_{0,6}V_{0,4}$ y $Co_{0,6}V_{0,4-G}$.

Material	Densidad de corriente ($A\ g^{-1}$)	$t\ carga$	$t\ descarga$	% η
$Co_{0,6}V_{0,4}$	6	6	4	66,7
	4	16	12	75
	2	40	33	82,5
	1	93	82	88
	0,5	213	196	92
$Co_{0,6}V_{0,4-G}$	6	17	14	82
	4	26	22	84,6
	2	56	51	91

	1	123	112	91
	0,5	262	244	93

Figura 1.

Eficiencia coulombica ($\eta\%$) de $Co_{0,6}V_{0,4}$ y $Co_{0,6}V_{0,4}-G$, obtenidos a partir de los procesos de carga-descarga a diferentes densidades de corriente de 0,5; 1; 2; 4 y 6 $A g^{-1}$



1.

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS) reveló el análisis elemental por mapeo de las muestras de $Co_{0,33}V_{0,67}$, $Co_{0,5}V_{0,5}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$ y $Co_{0,67}V_{0,33}$, obtenidas de las regiones mostradas por SEM, estos resultados fueron conseguidos a través de la medición en regiones puntuales en las micrografías con magnificación de hasta $1 \mu m$, como se muestra en la Figura 22.

Tabla 3.

Resultados obtenidos de EDS de las muestras $Co_{0,33}V_{0,67}$, $Co_{0,5}V_{0,5}$, $Co_{0,6}V_{0,4}$ y $Co_{0,67}V_{0,33}$ (valores porcentuales en peso de cada elemento).

$Co_{0,33}V_{0,67}$									
Elemento	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	<u>X8</u>	$X_p \pm \sigma$
Co	38,6	38,6	42,0	37,4	39,0	34,9	34,8	=	$37,9 \pm 2,51$
V	29,4	29,4	33,7	28,6	25,9	24,2	24,9	-	$28,01 \pm 3,29$
O	25,4	24,7	18,3	27,0	26,4	32,6	29,9	-	$26,32 \pm 4,48$
C	6,7	7,4	6,0	7	8,7	8,3	10,3	-	$7,77 \pm 1,45$

Co_{0,5}V_{0,5}									
Elemento	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	Xp ± σ
Co	42,4	55,3	40,1	42,0	48,2	44,5	35,6	22,0	41,26 ± 9,72
V	23,7	32,9	22,8	23,9	29,0	24,9	22,6	10,6	23,8 ± 6,41
O	24,2	7,0	29,1	25,5	15,9	22,1	31,5	19,4	21,83 ± 7,80
C	9,7	4,9	8,0	8,7	6,8	8,5	10,3	48,0	13,11 ± 14,20

Co_{0,6}V_{0,4}									
Elemento	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	Xp ± σ
Co	46,7	50,6	38,7	54,3	43,0	47,4	41,1	41,1	45,36 ± 5,34
V	23,8	24,8	15,5	26,9	20,6	19,3	16,7	20,1	20,96 ± 3,96
O	19,5	13,8	34,7	10,7	23,1	23,2	27,2	28,5	22,58 ± 7,85
C	9,9	10,7	11,2	8,0	13,2	10,2	15,1	10,4	11,08 ± 2,17

Co_{0,67}V_{0,33}									
Elemento	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	Xp ± σ
Co	45,6	41,2	48,5	48,6	43,3	47,0	65,0	44,8	48,00 ± 7,31
V	16,5	15,2	18,6	17,7	15,7	18,9	24,5	17,1	18,03 ± 2,92
O	26,4	30,2	23,0	23,5	27,5	24,1	5,5	26,0	23,27 ± 7,55
C	11,4	13,5	10,0	10,2	13,5	10,0	4,9	12,1	10,7 ± 2,75

Xn: posición

Tabla 4.

Composiciones molares de los elementos de los vanadatos de cobalto Co-V de Co_{0,33}V_{0,67}, Co_{0,5}V_{0,5}, Co_{0,6}V_{0,4} y Co_{0,67}V_{0,33}.

Óxidos	Co	V	O	C	Composición molar Co/V
Co_{0,33}V_{0,67}	0,64	0,55	1,65	0,55	1,16 ± 0,2
Co_{0,5}V_{0,5}	0,70	0,47	1,36	0,94	1,49 ± 0,6
Co_{0,6}V_{0,4}	0,77	0,41	1,41	0,92	1,87 ± 0,3
Co_{0,67}V_{0,33}	0,81	0,35	1,45	0,89	2,30 ± 0,2

Tabla 5.

Retención de la capacitancia evaluados de densidades de corriente de 0,5 a 6 Ag^{-1} de $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$

Material	Corriente (A g^{-1})	F g^{-1}	C g^{-1}	% retención de la tasa de capacidad (0,5 a 6 A g^{-1})
$\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$	6	132	75	72
	4	126	72	
	2	147	84	
	1	168	96	
	0,5	183	104	
$\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$	6	190	108	79
	4	211	120	
	2	218	124	
	1	232	132	
	0,5	242	138	
$\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$	6	238	136	87
	4	239	136	
	2	253	144	
	1	261	149	
	0,5	275	157	
$\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$	6	242	138	81
	4	260	148	
	2	270	154	
	1	287	163	
	0,5	300	171	

Tabla 6.

Eficiencia coulombica de los procesos de carga-descarga de los óxidos $\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$, $\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$, $\text{Co}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ y $\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ a diferentes densidades de corriente.

Material	Corriente (A g^{-1})	t carga	t descarga	% η
$\text{Co}_{0,54}\text{V}_{0,46}$	6	15	13	87
	4	22	18	82
	2	46	42	91
	1	102	96	94
	0,5	224	209	93
$\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,4}$	6	22	18	82
	4	34	30	88
	2	69	62	90
	1	146	132	90
	0,5	305	275	90

Co_{0,65}V_{0,35}	6	25	22,6	88
	4	38	34	90
	2	78	72	92
	1	162	148	91
	0,5	340	314	92
Co_{0,7}V_{0,3}	6	25	23	92
	4	39	37	95
	2	84	77	92
	1	180	164	91
	0,5	421	342	81

Tabla 7.

Corrientes correspondientes a los picos máximos de los potenciales de oxidación de los VCs (zona I y II, anódica y catódica) de Co_{0,54}V_{0,46}, Co_{0,6}V_{0,4}, Co_{0,65}V_{0,35} y Co_{0,7}V_{0,3} a las diferentes velocidades de barrido.

Zona anódica					
Óxido	i (μA) 0,5 mVs⁻¹	i (μA) 1 mVs⁻¹	i (μA) 2 mVs⁻¹	i (μA) 5 mVs⁻¹	i (μA) 10 mVs⁻¹
Co_{0,54}V_{0,46}	5,94	12,7	28,0	70,6	128
Co_{0,6}V_{0,4}	9,06	19,78	37,6	81,48	142
Co_{0,65}V_{0,35}	10,1	19	30,6	56,9	92,9
Co_{0,7}V_{0,3}	11,3	21,6	37,7	78,1	134
Zona catódica					
Óxido	i (μA) 0,5 mVs⁻¹	i (μA) 1 mVs⁻¹	i (μA) 2 mVs⁻¹	i (μA) 5 mVs⁻¹	i (μA) 10 mVs⁻¹
Co_{0,54}V_{0,46}	-3,6	-6,8	-13,5	-33,1	-65,1
Co_{0,6}V_{0,4}	-5,3	-11,1	-22,0	-51,1	-95,8
Co_{0,65}V_{0,35}	-5,0	-9,7	-18,2	-39,2	-67,9
Co_{0,7}V_{0,3}	-7,4	-13,6	-25,0	-54,7	-99,8

Tabla 8.

Ajuste lineal de las curvas a partir de la ecuación (2), para la determinación de b .

Zona anódica				
Log (v)	Log (i) C_{00,54}V_{0,46}	Log (i) C_{00,6}V_{0,4}	Log (i) C_{00,65}V_{0,35}	Log (i) C_{00,7}V_{0,3}
-3,301	-5,226	-5,043	-4,996	-4,947
-3	-4,896	-4,703	-4,721	-4,665
-2,699	-4,552	-4,425	-4,514	-4,424
-2,301	-4,151	-4,089	-4,245	-4,107
-2	-3,892	-3,898	-4,032	-3,873
Ajuste lineal	log (i) = -1,79 + 1,0 log (v) b = 1,0	log (i) = -2,0 + 0,90 log (v) b = 0,90	log (i) = -2,56 + 0,73 log (v) b = 0,73	log (i) = -2,22 + 0,82 log (v) b = 0,82
Zona catódica				
Log (v)	Log (i) C_{00,54}V_{0,46}	Log (i) C_{00,6}V_{0,4}	Log (i) C_{00,65}V_{0,35}	Log (i) C_{00,7}V_{0,3}
-3,301	-5,44	-5,27	-5,30	-5,13
-3	-5,17	-4,95	-5,01	-4,87
-2,699	-4,87	-4,66	-4,74	-4,60
-2,301	-4,48	-4,29	-4,41	-4,26
-2	-4,19	-4,02	-4,17	-4,00
Ajuste lineal	log (i) = -2,2 + 0,97 log (v) b = 0,97	log (i) = -2,1 + 0,96 log (v) b = 0,96	log (i) = -2,4 + 0,87 log (v) b = 0,87	log (i) = -2,3 + 0,87 log (v) b = 0,87

Tabla 9.

Determinación de la contribución capacitiva y difusiva de $C_{00,6}V_{0,4}$, $C_{00,65}V_{0,35}$ y $C_{00,7}V_{0,3}$ a diferentes velocidades de barrido de 0,5; 1; 2; 5 y 10 mVs^{-1} .

Material	$v^{1/2}$	$\frac{i_v}{v^{1/2}}$	$\frac{i_v}{v^{1/2}} = k_c v^{1/2} + k_d$	k_c (%)	k_d (%)
-----------------	-----------	-----------------------	---	-----------	-----------

	0,022	0,0004		95,6	4,4
	0,031	0,0006		97,5	2,5
Co _{0,6} V _{0,4}	0,044	0,0008	Y = 0,00021 + 0,0127X	97,9	2,1
	0,071	0,0011		98	2
	0,1	0,0014		98	2
	0,022	0,0004		86,5	13,5
	0,031	0,0006		94,1	5,9
Co _{0,65} V _{0,35}	0,044	0,0007	Y = 0,00038 + 0,0056X	94,1	5,9
	0,071	0,0008		93,6	6,4
	0,1	0,0009		93,1	6,9
	0,022	0,0005		95,9	4,1
	0,031	0,0007		96,8	3,2
Co _{0,7} V _{0,3}	0,044	0,0008	Y = 0,00033+ 0,0104X	97,2	2,8
	0,071	0,0011		97,1	2,9
	0,1	0,0013		96,5	3,5

Anexos 2:

A. Contribuciones científicas

- **Quispe-Garrido, V.**, Cerron-Calle, G. A., Bazán-Aguilar, A., Ruiz-Montoya, J. G., López, E. O., & Baena-Moncada, A. M. (2021). Advances in the design and application of transition metal oxide-based supercapacitors. *Open Chemistry*, 19(1), 709-725.



Review Article

Vanessa Quispe-Garrido, Gabriel Antonio Cerron-Calle, Antony Bazan-Aguilar, José G. Ruiz-Montoya, Elvis O. López, Angélica M. Baena-Moncada*

Advances in the design and application of transition metal oxide-based supercapacitors

<https://doi.org/10.1515/chem-2021-0059>
received March 22, 2021; accepted May 13, 2021

Abstract: In the last years, supercapacitors (SCs) have been proposed as a promising alternative to cover the power density deficiency presented in batteries. Electrical double-layer SCs, pseudocapacitors, and hybrid supercapacitors (HSCs) have shown very attractive features such as high-power density, long cycle life, and tunable specific capacitance. The advances of these energy storage devices made by transition metal oxides (TMOs) and their production in pseudocapacitors and HSCs depend on chemical composition, crystalline structure, morphology, theoretical capacitance, and oxidation states. In this way, this critical review considers several metal oxides (RuO_2 , MnO_2 , V_2O_5 , and Co_3O_4) and their different configurations with diverse carbon-based materials. Energy storage mechanisms and fundamental principles to understand the promising effect of metal oxides in SCs devices are thoroughly described. Special attention as regards to the energy storage mechanisms relative to the specific capacitance values is presented in the reviewed articles. This review envisages the TMO as a key component to obtain high specific capacitance SCs.

1 Introduction

Global warming and climate change are directly associated with the consumption of fossil fuels due to different anthropogenic activities [1]. Among the consequences of climate change, natural disasters that trigger global financial crises can be highlighted [2]. Nevertheless, as fossil fuels are finite resources, it is necessary to find new, clean, and efficient sources of energy. The annual report of the Energy Information Administration (EIA) shows that the consumption of fossil fuels will decrease slowly until the year 2050 (Figure 1). This report showed an increment of 21% in renewable energy consumption from 2010 to 2020. Based on this result, it is projected that between 2020 and 2050, there will be a 42% increase in renewable energy consumption [3]. However, the extensive use of these clean energy sources (e.g., solar and wind) is limited by the intermittency in the energy density because this value depends on environmental conditions [4]. Hence, various studies have been conducted on the development of sustainable energy conversion and storage systems [5].

- Ruiz-Montoya, J. G., Quispe-Garrido, V. L., Gómez, J. C., Moncada, A. M. B., & Gonçalves, J. M. (2021). Recent Progress and Prospects on Supercapacitor Materials based on Metal Oxide or Hydroxide/Biomass-Derived Carbon Composites. *Sustainable Energy & Fuels*.

**Sustainable
Energy & Fuels**

ROYAL SOCIETY
OF CHEMISTRY

REVIEW

[View Article Online](#)
[View Journal](#)

Check for updates

Cite this: DOI: 10.1039/d1se01170g

Recent progress in and prospects for supercapacitor materials based on metal oxide or hydroxide/biomass-derived carbon composites

José G. Ruiz-Montoya,^{ab} Lady V. Quispe-Garrido,^{ab} J. C. Calderón Gómez,^{ab} Angélica M. Baena-Moncada *^{ab} and Josué M. Gonçalves *^{ac}

In the pursuit of high power and energy density electrochemical energy storage technologies, hybrid supercapacitors (HSCs) have drawn increasing research attention due to the combination of the outstanding power density of supercapacitive materials with the high energy density of battery-type materials into a single device. At the same time, many efforts are underway to design effective electrode materials which exhibit good electrical conductivity and abundance, as well as having low cost with easily controllable intrinsic properties. Among various electrode materials, biomass-derived carbon has attracted considerable attention because of the abundance, low cost, environment friendliness and promising electrochemical properties. Furthermore, biomass carbon-based materials in combination with metal oxides/hydroxides with synergetic effects for supercapacitor applications have been a trend in recent years as high-performance electrode materials. Therefore, in this review we focus on the recent progress and current trends in biomass carbon-based composites containing mono-, bi- and trimetallic metal oxides and hydroxides for supercapacitor applications, highlighting the top 5 composites based on mono- and bimetallic oxides and hydroxides. Finally, the prospects and possible future directions are discussed.

Received 2nd August 2021
Accepted 10th September 2021
DOI: 10.1039/d1se01170g
rsc.li/sustainable-energy

1. Introduction

It is well known that CO_2 concentrations in the atmosphere have been increasing significantly during this century from 280 ppm in the pre-industrial era to ~414.8 ppm in June 2021. It means an increase of approximately 40% more than in the 80's, with an increment of 2 ppm per year in the last 10 years.¹ In

*Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rimac, Lima, Peru. E-mail: abaeam@uni.edu.pe

^aCenter for the Development of Advanced Materials and Nanotechnology, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rimac, Lima, Peru

^cInstituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, 05508-000 São Paulo-SP, Brazil. E-mail: josuemartins@usp.br

Published on 10 September 2021. Downloaded by Universitaetsbibliothek Paderborn on 10/5/2021 8:54:44 PM.

Capítulo de libro aceptado:

- Josué M. Gonçalves^{a*}, Paulo R. Martins^b, Matheus I. da Silva^a, José G. Ruiz-Montoya^c, **Lady V. Q. Garrido^c** and Lucio Angnes^a. (2022). Mofs-derived nanomaterial for supercapacitors applications. Springer.

B. Presentaciones en congresos

- **Lady V. Q. Garrido**, José G. Ruiz-Montoya, Josué M. Gonçalves, Moncada, A. M. B, Gabriel Planes. (diciembre de 2020). Síntesis y caracterización del óxido mixto de vanadio y cobalto (CoVO_x) para aplicación en supercapacitores. XXIV Congreso de la sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE)



C. Premio de FERIA DE EXPERIMENTOS Y CONCURSO DE PROYECTOS 2021-2

