

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“EVALUACIÓN DE SUPERCAPACITORES BASADOS EN FIBRAS DE
CARBONO MODIFICADAS CON POLIANILINA Y OXIDO DE
MANGANESO”**

**PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN QUÍMICA**

ELABORADO POR:

GABRIEL ANTONIO CERRÓN CALLE

ASESORA:

Dra. ANGÉLICA MARÍA BAENA MONCADA

LIMA-PERÚ

2022

Agradecimientos

Agradezco la ayuda que me brindaron a lo largo de toda mi carrera, directa o indirectamente, amigos, familiares y compañeros. Deseo expresar mi agradecimiento a todos los profesores que transmitieron su conocimiento con los mejores deseos de superación para sus alumnos y la rigurosidad que nos permiten ser críticos con el trabajo que uno realiza.

Especialmente con mis profesores Gonzalo Beretta, Juan Carlos Morales, Hugo Alarcón, Gino Picasso y Adolfo La Rosa. A los profesores Gabriel Planes y Rusbel Coneo de la Universidad Nacional de Río Cuarto que me compartieron su conocimiento en una estancia financiada parcialmente por el Instituto de Investigación. A mis co-asesores Juan Carlos Calderón Gómez y Sergi García Segura por el apoyo y recomendaciones a lo largo del trabajo. A mi asesora Angélica Baena por liderar el proyecto de investigación.

También agradezco el constante apoyo de mis compañeros y amigos que forman parte del apoyo moral que requiere realizar este tipo de logro. Finalmente, a mis padres porque este logro es reflejo de su esfuerzo que hicieron desde mi preparación, estudio y culminación de la carrera.

Este proyecto de investigación ha sido financiado por el Proyecto Fondecyt-Banco Mundial [Contrato Número 026-FONDECYT-BM-INC.INV-2019].

*Una investigación para existir
debe ser publicada*

Resumen

En las últimas décadas se han realizado avances significativos para la generación de sistemas energéticos renovables, sustentables, accesibles y estables. El desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía se divide en dos dispositivos: baterías y capacitores. Las baterías son dispositivos que almacenan elevada cantidad de energía, pero presentan baja potencia. Por otro lado, los capacitores son sistemas de elevada potencia, pero de baja energía almacenada respecto a las baterías. Recientemente, el desarrollo de supercapacitores (capacitores con elevada cantidad de energía) ha incrementado la aplicación de los capacitores en sistemas eléctricos. Sin embargo, los capacitores tienen limitaciones debido a los mecanismos de almacenamiento que presentan: capacitancia por doble capa eléctrica y pseudocapacitancia. Materiales carbonosos como fibra de carbón (FC) se caracterizan por mecanismos de doble capa eléctrica. Mientras que, polímeros conductores (i.e., polianilina) y óxidos metálicos (i.e., MnO_2) presentan pseudocapacitancia.

Supercapacitores preparados con materiales de bajo costo y con elevadas capacitancias son importantes para competir con sistemas ya establecidos en la industria. Esto se puede lograr empleando diferentes materiales que presenten una sinergia entre sus mecanismos de almacenamiento de energía. En este trabajo se presenta la preparación electroquímica por voltamperometría cíclica de polianilina (PANI) y óxido de manganeso (MnO_2) sobre fibra de carbón (FC). La cantidad apropiada de material sobre la FC se evaluó variando la cantidad de ciclos y velocidad de barrido durante la electrosíntesis. La caracterización estructural y morfológica se realizó mediante difracción de rayos-X, espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X. Estas caracterizaciones confirman la presencia de PANI y MnO_2 sobre la FC sin el uso de fijadores o aglutinantes.

La evaluación electroquímica de los electrodos se realizó empleando voltamperometría cíclica y curvas de carga-descarga galvanostática en un sistema de tres electrodos. La capacitancia específica evaluada por voltamperometría cíclica en $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a 5 mV s^{-1} de FC-PANI- MnO_2 es 1.7 veces la capacitancia específica de la FC con 276 F g^{-1} . El efecto sinérgico de la PANI y el MnO_2 se comprueba con los sistemas FC-PANI (244 F g^{-1}) y FC- MnO_2 (228 F g^{-1}) evaluados a las mismas condiciones. La evaluación por carga-descarga galvanostática en $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a 1 A g^{-1} de FC-PANI- MnO_2 es 1.5 veces la capacitancia específica de la FC con 380 F g^{-1} .

Abstract

In the last decades, significant efforts have been made to generate renewable, ecofriendly, affordable, and stable energy systems. The development of energy storage systems is mainly divided in two types: batteries and capacitors. Batteries are devices with high specific energy, but low power. Meanwhile, capacitors are systems with high power, but low or medium specific energy. Recently, the development of capacitor with high energy storage, supercapacitors, had increased the use of them in electrical systems. However, supercapacitors present a limited capacitance due to their electrical storage mechanisms: electrical double layer capacitance (EDLC) and pseudocapacitance. Carbonaceous materials such as carbon fiber (CF) presents EDLC mechanism. Meantime, conductive polymers (i.e., polyaniline) and metal oxides (i.e., MnO_2) present pseudocapacitance mechanisms.

The need of obtain supercapacitors with high capacitance based on low-cost materials for industrial applications is still untended. The synergistically union of capacitance mechanisms may surpass the limitation of each one by itself. In this study, carbon fiber was modified with polyaniline (PANI) and manganese oxide (MnO_2) using cyclic voltammetry. The adequate material concentration was tested during their electro-synthesis varying cycles number and scan rate. Structural and morphological properties were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, Infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy. These techniques confirmed PANI and MnO_2 presence in CF surface without the use of binders.

Electrochemical evaluation was carried out in a typical three-electrode system using cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge. CF-PANI- MnO_2 specific capacitance evaluated by cyclic voltammetry was 1.7 times CF capacitance with 276 F g^{-1} in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 5 mV s^{-1} . The synergic effect was proved in comparison with CF-PANI (244 F g^{-1}) and CF- MnO_2 (228 F g^{-1}) under the same conditions. Specific capacitance calculated by galvanostatic charge-discharge was 380 F g^{-1} for CF-PANI- MnO_2 , representing 1.5 times CF specific capacitance. Meanwhile, CF-PANI and CF- MnO_2 were 336 F g^{-1} and 338 F g^{-1} , respectively.

Prólogo

Los dispositivos de almacenamiento de energía se encuentran en constante desarrollo para mejorar los sistemas electrónicos. Los supercapacitores son materiales que cumplen una función muy importante en un sistema eléctrico. El objetivo principal en esta área es encontrar materiales con elevada capacidad de almacenamiento y estable con los procesos de carga-descarga.

Este trabajo evalúa los cambios en la capacitancia específica de una fibra de carbón al modificarla con polianilina y óxido de manganeso. El empleo de la electrodeposición para la preparación de estos materiales presenta el beneficio de no usar fijadores. La secuencia lógica y la evaluación presentada en este trabajo puede servir a aquellos investigadores que desean evaluar nuevos materiales en nuevos sustratos.

Este trabajo se divide en cuatro capítulos, en los que se presenta el estado del arte actual del tema, marco teórico, metodología y resultados con discusiones. Finalmente se presentan las conclusiones y perspectiva del trabajo realizado.

Índice de Contenido

1	CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1	DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	3
1.2	JUSTIFICACIÓN	4
1.3	OBJETIVOS DEL ESTUDIO	5
1.3.1	<i>Objetivo General</i>	5
1.3.2	<i>Objetivos Específicos</i>	5
1.4	ANTECEDENTES INVESTIGATIVOS.....	7
2	CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	22
2.1	BATERÍAS Y SUPERCAPACITORES.....	22
2.1.1	<i>Baterías</i>	23
2.1.2	<i>Supercapacitores</i>	24
2.2	CARBONES, POLÍMEROS Y ÓXIDOS METÁLICOS.....	25
2.2.1	<i>Carbones</i>	26
2.2.2	<i>Polímeros</i>	26
2.2.3	<i>Óxidos metálicos</i>	26
3	CAPÍTULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	28
3.1	REACTIVOS QUÍMICOS	28
3.2	ESTUDIO PRELIMINAR DE MATERIALES	28
3.3	ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE LA ANILINA.....	29
3.4	ELECTRODEPOSICIÓN DE ÓXIDO DE MANGANESO (IV).....	29
3.5	EVALUACIÓN DE LA CAPACITANCIA	30
3.6	VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	30
3.7	CARGA Y DESCARGA GALVANOSTÁTICA.....	30
3.8	INSTRUMENTOS DE CARACTERIZACIÓN.....	32
4	CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	33
4.1	ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE POLIANILINA.....	33
4.1.1	<i>Electropolimerización de anilina en carbón vítreo</i>	35
4.2	ELECTRODEPOSICIÓN DE ÓXIDO DE MANGANESO	39
4.2.1	<i>Electrodeposición de MnO₂ sobre carbón vítreo</i>	41
4.3	EVALUACIÓN PRELIMINAR DE MATERIALES	43

4.3.1	<i>Evaluación de los materiales en H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹</i>	44
4.3.2	<i>Evaluación en KOH 1,0 mol L⁻¹</i>	50
4.4	EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE ELECTRODEPOSICIÓN DE LA PANI Y MnO_2 SOBRE FIBRAS DE CARBÓN	53
4.4.1	<i>Fibra de carbón (FC)</i>	54
4.4.2	<i>Polianilina (PANI)</i>	56
4.4.3	<i>Óxido de manganeso (MnO_2)</i>	62
4.5	SISTEMA FC/PANI/ MnO_2	67
4.5.1	<i>Caracterización estructural</i>	67
4.5.2	<i>Caracterización morfológica</i>	72
4.5.3	<i>Evaluación electroquímica en sistema de tres electrodos</i>	78
CONCLUSIONES		87
RECOMENDACIONES		89
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		90
ANEXOS		101

Índice de figuras

Figure 1. Esquema representativo de la intermitencia de la energía solar y la demanda diurna y nocturna.....	3
Figura 1A. Diagrama de Ragone de diferentes dispositivos de almacenamiento de energía	8
Figura 2. Clasificación de los supercapacitores según los mecanismos de almacenamiento.	10
Figura 3. Diagrama de un supercapacitor de mecanismo de doble capa eléctrica en estado cargado.	12
Figura 4. Voltamperometría cíclica para un sistema Pb/PbCl ₂ empleado en las baterías plomo-ácido.	24
Figura 5. Mecanismos de almacenamiento de carga en un supercapacitor: (a) EDL en la superficie de carbón, (b) EDL en una superficie de carbón porosa, (c) pseudocapacitancia de transferencia de carga y (d) Intercalación de cargas positivas en los defectos estructurales de un material.	25
Figura 6. Materiales empleados para el ensamblaje del sistema supercapacitor.....	31
Figura 7. Mecanismo propuesto para la electropolimerización de la anilina.	34
Figura 8. Voltamperometría cíclica de la electropolimerización de la PANI en medio de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 50 mV s ⁻¹	36
Figura 9. Pares de oxidación-reducción obtenidos en la electropolimerización de la PANI	37
Figura 10. Fotografía del polímero en fase esmeraldina obtenido sobre electrodo de carbón vítreo después de 30 ciclos de voltamperometría cíclica.....	37
Figura 11. Electropolimerización de la PANI por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido: 10, 25 y 50 mV s ⁻¹ en carbón vítreo en medio de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	39
Figura 12. Diagrama de Pourbaix para el comportamiento de las especies de manganeso a diferentes pH y potenciales aplicados.	41
Figura 13. Voltamperometría cíclica de la electrodeposición de MnO ₂ sobre el carbón vítreo a 50 mV s ⁻¹ en 0.10 mol L ⁻¹ de Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O.....	42
Figura 14. Fotografía del electrodo de carbón vítreo después de la electrodeposición de MnO ₂ realizado por voltamperometría cíclica.....	43

Figura 15. Comportamiento electroquímico del carbón vítreo a diferentes ventanas de potencial de -0,6 a 0,5 V, 0,85 V y 1,3 V realizado en medio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1}	45
Figura 16. Comportamiento electroquímico de la PANI a diferentes ventanas de potencial: -0,6 a 0,5 V, -0,6 a 0,85 V y -0,6 a 1,3 V realizado en medio H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1}	46
Figura 17. Comportamiento electroquímico del MnO_2 a diferentes ventanas de potencial: -0,6 a 0,5 V, -0,6 a 0,85 V y -0,6 a 1,3 V realizado en medio H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1}	47
Figura 18. Comportamiento electroquímico de los materiales CV, PANI y MnO_2 en medio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} empleando una ventana de trabajo de -0,6 a 0,5 V.	49
Figura 19. Comportamiento electroquímico de los materiales CV, PANI y MnO_2 en medio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} empleando una ventana de trabajo de -0,6 a 0,85 V.....	49
Figura 20. Comportamiento electroquímico de los materiales CV, PANI y MnO_2 en medio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} empleando una ventana de trabajo de -0,6 a 1,3 V.	50
Figura 21. Comportamiento electroquímico de la PANI en medio KOH 1,0 mol L^{-1} empleando diferentes ventanas de trabajo.	51
Figura 22. Comportamiento electroquímico del sistema PANI/ MnO_2 a diferentes ventanas de potencial realizados en (a) medio básico KOH 1,0 mol L^{-1} , (b) medio ácido H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} y (c) medio neutro Na_2SO_4 1,0 mol L^{-1}	52
Figura 23. Voltamperometría cíclica de la fibra de carbón a diferentes velocidades de barrido: 100, 50, 25, 10 y 5 mV s^{-1}	55
Figura 24. Capacitancia específica a diferentes velocidades de barrido para la fibra de carbono.	55
Figura 25. Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades del sistema FC/PANI electropolimerizado durante 10 ciclos a velocidades de barrido: (a) 10 mV s^{-1} , (b) 25 mV s^{-1} y (c) 50 mV s^{-1}	57
Figura 26. Valores de capacitancia específica a diferentes velocidades de barrido para el sistema FC/PANI electropolimerizado a diferentes velocidades (●) 10 mV s^{-1} , (▲) 25 mV s^{-1} y (▼) 50 mV s^{-1}	58
Figura 27. Voltamperometría cíclica a 5 mV s^{-1} en 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 de los sistemas FC/PANI electropolimerizado a diferentes velocidades de barrido: 10 mV s^{-1} , 25 mV s^{-1} y 50 mV s^{-1} durante 10 ciclos.	59

Figura 28. Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido de los sistemas FC/PANI electropolimerizado a 25 mV s^{-1} en $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ durante (a) 20 ciclos, (b) 30 ciclos y (c) 40 ciclos.....	61
Figura 29. Valores de capacitancia específica a diferentes velocidades de barrido para el sistema FC/PANI electropolimerizado durante diferente cantidad de ciclos: 20, 30 y 40 ciclos	62
Figura 30. Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido de los sistemas FC/MnO ₂ en $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ electropolimerizado a diferentes velocidades de barrido: 25 mV s^{-1} y 50 mV s^{-1} durante 20 ciclos.....	63
Figura 31. Voltamperometría cíclica a 5 mV s^{-1} en $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ de los sistemas FC/MnO ₂ electropolimerizado a diferentes velocidades de barrido: 25 mV s^{-1} y 50 mV s^{-1} durante 20 ciclos.....	64
Figura 32. Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido de los sistemas FC/PANI electropolimerizado a 25 mV s^{-1} en $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ durante (a) 10 ciclos, (b) 20 ciclos y (c) 30 ciclos.....	65
Figura 33. Capacitancia específica a diferentes velocidades de barrido en $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ de los sistemas FC/MnO ₂ electrodepositados a diferente cantidad de ciclos 10, 20 y 30.....	66
Figura 34. Difracción de Rayos X de los sistemas elaborados FC, FC/PANI, FC/MnO ₂ y FC/PANI/MnO ₂	68
Figura 35. Espectroscopía Raman de los sistemas (a) FC, (b) FC/MnO ₂ , (c) FC/PANI y (d) FC/PANI/MnO ₂	70
Figure 36. Espectroscopía Infrarroja de los sistemas (a) FC, (b) FC/MnO ₂ , (c) FC/PANI y (d) FC/PANI/MnO ₂	71
Figure 37. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X del electrodo FC /MnO ₂	72
Figure 38. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las fibras de carbón con una escala de $50 \mu\text{m}$. Figura insertada a una escala de $10 \mu\text{m}$	73
Figure 39. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las fibras de carbón modificadas con MnO ₂ (FC/MnO ₂) con una escala de $50 \mu\text{m}$. Figura insertada a una escala de $10 \mu\text{m}$	74

Figure 40. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las fibras de carbón modificadas con PANI (FC/PANI) con una escala de 50 μm . Figura insertada a una escala de 10 μm	75
Figure 41. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las fibras de carbón modificadas con PANI y MnO_2 (FC/PANI/ MnO_2) con una escala de 50 μm . Figura insertada a una escala de 10 μm	76
Figure 42. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las fibras de carbón modificadas con PANI y MnO_2 (FC/PANI/ MnO_2) con una escala de 20 μm	77
Figure 43. Mapeo elemental del sistema ternario CF/PANI/ MnO_2 realizado por EDS acoplado a SEM.	77
Figure 44. Voltamperometría cíclica de los sistemas (a) FC, (b) FC/PANI, (c) FC/ MnO_2 y (d) FC/PANI/ MnO_2 a diferentes velocidades de barrido en H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	80
Figure 45. Capacitancia específica determinada por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido para cada sistema preparado.	80
Figure 46. Voltamperometría cíclica de los diferentes sistemas preparados a 5 mV s^{-1} en H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	82
Figure 47. Curva de carga y descarga para los sistemas en 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 : (a) FC, (b) FC/PANI, (c) FC/ MnO_2 y (d) FC/PANI/ MnO_2 a diferentes densidades de corriente 10, 5, 2 y 1 A g^{-1}	84
Figure 48. Comparación de las curvas de carga y descarga para diferentes sistemas a la densidad de corriente de (a) 2 A g^{-1} y (b) 1 A g^{-1} en 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4	85

Índice de Tablas

Tabla 1. Materiales carbonosos y sus principales parámetros en la aplicación de supercapacitores.....	15
Tabla 2. Polímeros conductores aplicados en supercapacitores	18
Tabla 3. Óxidos metálicos aplicados en supercapacitores	21
Tabla 4. Reactivos y materiales empleados para los diferentes procedimientos.....	28
Tabla 5. Resumen de la evaluación de los parámetros velocidad de barrido y número de ciclos de electropolimerización para la preparación de los sistemas FC, FC/PANI, y FC/MnO ₂ . Los valores de capacitancia han sido determinados a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹	66
Tabla 6. Capacitancia específica de los diferentes sistemas a diferentes velocidades de barrido	81
Tabla 7. Capacitancia específica de los diferentes sistemas a densidades de corriente de 2 A g ⁻¹ y 1 A g ⁻¹	86

Abreviaturas

SCs	Supercapacitores
LIBs (siglas en inglés).....	Baterías Ion-Litio
NPs	Nanopartículas
FC.....	Fibra de carbón
GC (siglas en inglés).....	Carbón vítreo
CV (siglas en inglés).....	Voltamperometría cíclica
PANI	Polianilina
DRX (siglas en inglés)	Difracción de Rayos X
CDG	Carga-Descarga Galvanostática
XPS (siglas en inglés)	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X
FTIR (siglas en inglés).....	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia, la energía ha sido uno de los pilares para el desarrollo humano y el avance tecnológico. Uno de los hitos más importantes en la producción de la energía es la I Revolución Industrial, que significó el auge de la energía obtenida por máquinas de vapor y la producción a gran escala. Sin embargo, esta revolución ha tenido consecuencias negativas para el medio ambiente, las cuales se ven reflejadas en la actualidad.

Las fuentes de energía se pueden clasificar como renovables y no renovables, dependiendo de la capacidad de regeneración de la fuente. Las fuentes no renovables son las más empleadas, a nivel mundial, debido a su bajo costo y facilidad de implementación. Los hidrocarburos, recursos no renovables, son la principal fuente para la generación de más del 80% de electricidad a nivel mundial y se espera que durante el siglo XXI se mantenga a más del 50% (World Energy Outlook, 2019). Por otro lado, las fuentes de energía renovables como eólica, geotérmica, hidráulica, biomasa y solar, son difíciles de implementar y mantenerlas en buen estado (Sinsel et al., 2020). Estas fuentes son prometedoras para su uso a gran escala; sin embargo, presentan la dificultad de ser intermitentes, es decir, dependen de la ubicación geográfica, condiciones climáticas, horarios, etc. (Lian et al., 2019) (ver Figura A). Ante esta problemática, surge la necesidad de tener dispositivos capaces de almacenar la energía obtenida para su posterior uso.

Estos dispositivos deben tener la capacidad de almacenar energía y entregarla cuando sea requerida. Entre los sistemas más empleados para el almacenamiento y entrega de energía se encuentran las baterías de ion litio, baterías ácido-plomo, capacitores, supercapacitores, entre otros (Lai et al., 2022; Pandolfo & Hollenkamp, 2006). La energía eléctrica puede ser almacenada por dos vías diferentes, la primera es el almacenamiento indirecto de la energía, es decir, acumularla en una sustancia química para después liberarla a través de un proceso faradaico (oxidación y reducción). La segunda es el almacenamiento electrostático de la energía, la cual consiste en la distribución de cargas positivas en la superficie de un electrodo de carga negativa y las cargas negativas en los electrodos de carga positiva. Las baterías se pueden clasificar como sistemas de almacenamiento indirecto y los capacitores como sistemas de almacenamiento electrostático.

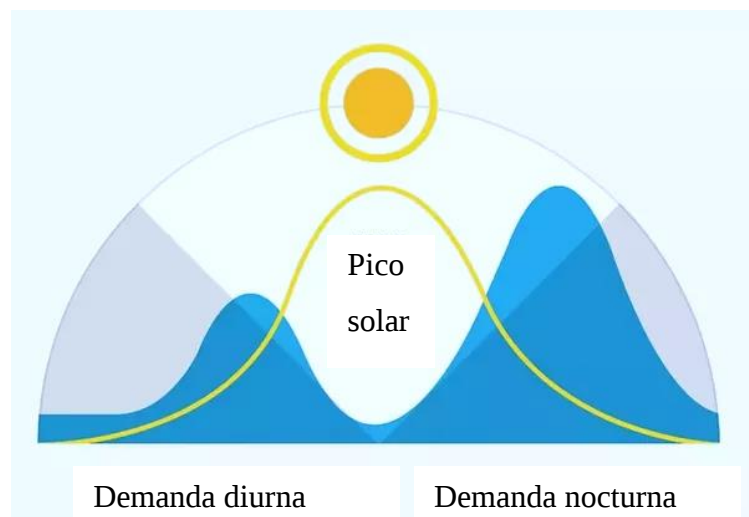
Los capacitores son dispositivos capaces de almacenar energía durante un proceso de cargado y después liberarla mediante un proceso de descarga. La capacidad de almacenamiento de un capacitor se mide en faradios (F) y generalmente se pueden encontrar capacitancias de micro (10^{-6}), nano (10^{-9}) y pico (10^{-12}) faradios. En las últimas décadas, los supercapacitores han surgido como capacitores de elevada capacitancia, alcanzando valores que se pueden medir incluso en faradios (Kong et al., 2019; J. Ren et al., 2018; X. Wang et al., 2016; J. Zhang et al., 2019). Los supercapacitores se han desarrollado a partir de materiales carbonosos que presentan elevada área superficial y alta estabilidad química. Una manera de incrementar la capacitancia de estos dispositivos es empleando sistemas híbridos compuestos de óxidos metálicos y/o polímeros conductores (Low et al., 2019; Snook et al., 2011). Entre los óxidos más empleados se encuentran el RuO_2 , MnO_2 , NiO , IrO_2 , Fe_3O_4 y

Co_3O_4 , y entre los polímeros conductores se encuentran la polianilina, el polipirrol, el politiofeno y el poliacetileno (Afif et al., 2019; Saha et al., 2018; Sinsel et al., 2020; Yang et al., 2019).

En este estudio se realizó la preparación electroquímica y evaluación de un sistema híbrido basado en fibras de carbón modificadas con óxido de manganeso y polianilina para ser empleados como electrodos en supercapacitores en un sistema simétrico.

Figura A.

Esquema representativo de la intermitencia de la energía solar y la demanda diurna y nocturna.



1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

En las últimas décadas se ha buscado arduamente la forma de reemplazar los hidrocarburos como fuente de energía por fuentes renovables como la energía eólica, geotérmica, solar, entre otras (Sinsel et al., 2020). Sin embargo, la mayor desventaja es la intermitencia de estas fuentes energéticas, por lo cual el estudio de dispositivos de almacenamiento energético va en aumento. Estos dispositivos tienen características que dependen de la función que requieren cumplir. Así, la investigación en baterías

busca dispositivos que almacenen gran cantidad de energía y puedan liberarla controladamente a lo largo del tiempo de manera constante. Por otro lado, las aplicaciones que requieren elevadas cantidades de energía en poco tiempo (elevada potencia) deben emplear sistemas de capacitores o supercapacitores (Meng et al., 2017).

El progreso en la tecnología de los supercapacitores continua en incremento para usos reales como los autos eléctricos con sistemas híbridos supercapacitor-batería. Actualmente, el objetivo es encontrar materiales con elevada capacidad de almacenamiento y estabilidad (Low et al., 2019; Muralee Gopi et al., 2020; Muzaffar et al., 2019; J. Wang et al., 2020). Los materiales empleados en supercapacitores tienen diferentes mecanismos de almacenamiento energético, como son la capacitancia por doble capa eléctrica y la pseudocapacitancia. Con la finalidad de obtener un material con mayor capacidad de almacenamiento, surge una pregunta: ¿es posible emplear un compuesto ternario compuesto de carbón, un polímero conductor y un óxido metálico como electrodo en supercapacitores, obteniendo altos valores de capacitancia respecto a los materiales prístinos?

1.2 JUSTIFICACIÓN

Los supercapacitores se presentan como los dispositivos de almacenamiento de energía más prometedores en los últimos años debido a su energía específica mayor que los capacitores y una potencia específica mayor que las baterías. A partir de esto se busca materiales que presenten mayor almacenamiento energético y estabilidad al ciclado de carga-descarga. Las telas de carbón presentan la ventaja de no necesitar aglomerantes o estabilizantes al colector de corriente; sin embargo, su capacitancia

depende de propiedades físicas como la doble capa. Agregar compuestos químicos a la superficie de la tela produce diferentes fenómenos químicos que aumentan la capacitancia del material. La tesis considera un sistema ternario de síntesis fácil con mayor capacitancia específica debido a la posible sinergia entre los materiales a las condiciones adecuadas.

1.3 OBJETIVOS DEL ESTUDIO

1.3.1 Objetivo General

- ✓ Sintetizar electrodos compuestos de fibra de carbón modificado con polianilina (PANI) y óxido de manganeso (MnO_2) por vía electroquímica y evaluar su capacitancia y sus propiedades electroquímicas en una celda de tres electrodos y en un sistema de supercapacitor simétrico.

1.3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Preparar electrodos de fibra de carbón con óxido de manganeso (MnO_2), fibra de carbón con polianilina (PANI) y fibra de carbón modificada con PANI y MnO_2 mediante la técnica de deposición electroquímica.
- ✓ Caracterizar los electrodos preparados estructural, morfológica y electroquímicamente mediante técnicas como difracción de rayos X, espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido, energía dispersiva de rayos X, voltamperometría cíclica y carga-descarga galvanostática.

- ✓ Evaluar la capacitancia de los electrodos preparados en un sistema simétrico empleando diferentes técnicas como voltamperometría cíclica y carga-descarga galvanostática.

1.4 ANTECEDENTES INVESTIGATIVOS

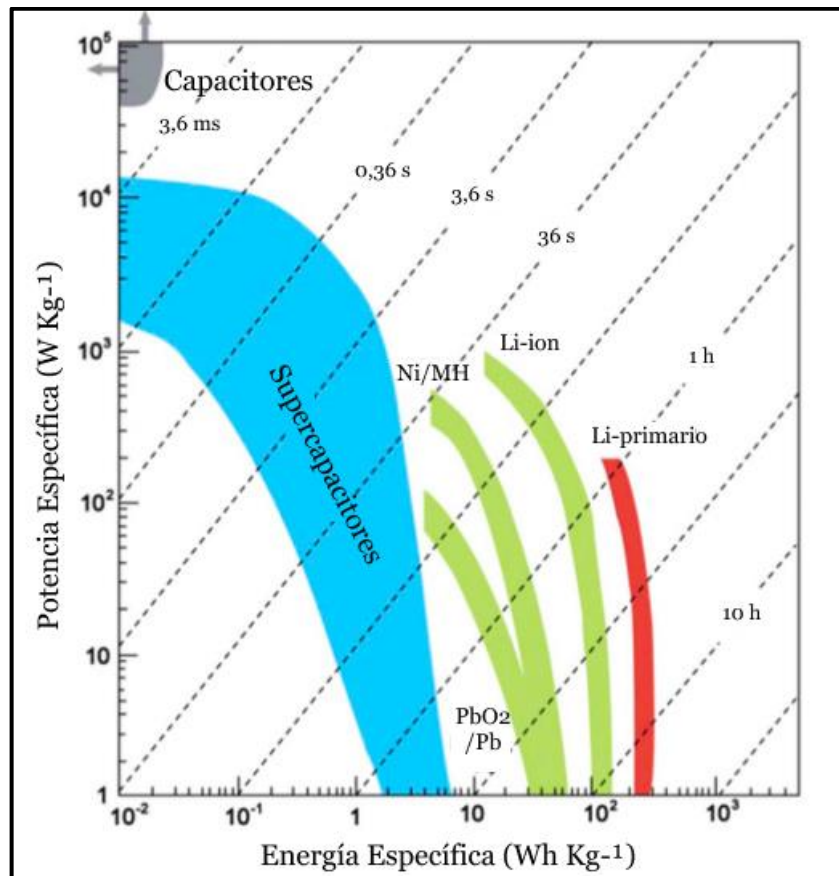
En las últimas décadas las energías renovables han aumentado el aporte energético al sistema global. Sin embargo, estas mantienen el reto de ser almacenadas y distribuidas de manera práctica. El almacenamiento de la energía se encuentra centrado en el uso de baterías de diferentes tipos y en las mejoras de las configuraciones vigentes. Por otro lado, en las últimas décadas los supercapacitores se han presentado como una alternativa prometedora para cubrir la deficiencia de potencia presentada por las baterías.

En la actualidad se tienen diferentes dispositivos para el almacenamiento de la energía, por ejemplo, las baterías ion-litio (LIBs) llaman la atención por su alta densidad energética. Sin embargo, las LIBs tienen la desventaja de una baja densidad de potencia y lenta entrega de energía. Por esta razón, otros sistemas de almacenamiento de energía deben ser desarrollados con características de carga-descarga rápida y estabilidad frente al ciclado para cumplir funciones que implican una demanda de alta potencia en un sistema eléctrico (J. Wang et al., 2020). En la Figura 1, se muestra el diagrama de Ragone, el cual relaciona la densidad de potencia con la densidad de energía para los sistemas más importantes de almacenamiento de energía (Meng et al., 2017). A partir del diagrama de Ragone, se puede entender que los supercapacitores o capacitores electroquímicos cubren la brecha energética entre capacitores (sistemas con elevada potencia específica) y las baterías (sistemas con elevada energía específica), ofreciendo una variedad de propiedades energéticas que se pueden modificar dependiendo de la aplicación del sistema.

A diferencia de las baterías, los supercapacitores (SCs) pueden funcionar satisfactoriamente con elevadas cantidades de potencia mejorando la eficiencia de las tecnologías de almacenamiento de energía. Debido a su elevada capacidad de potencia y larga vida de ciclado, han atraído significativamente la atención de los investigadores para el desarrollo de supercapacitores con aplicaciones en baterías híbridas, piezoeléctricos, entre otras aplicaciones (Afif et al., 2019).

Figura 1.

Diagrama de Ragone de diferentes dispositivos de almacenamiento de energía.



Fuente: (Meng et al., 2017)

El sistema de almacenamiento de los SCs está basado en la distribución de cargas del electrolito o de la generación de reacciones redox reversibles sobre la superficie del electrodo. Estos dispositivos se clasifican en tres principales categorías

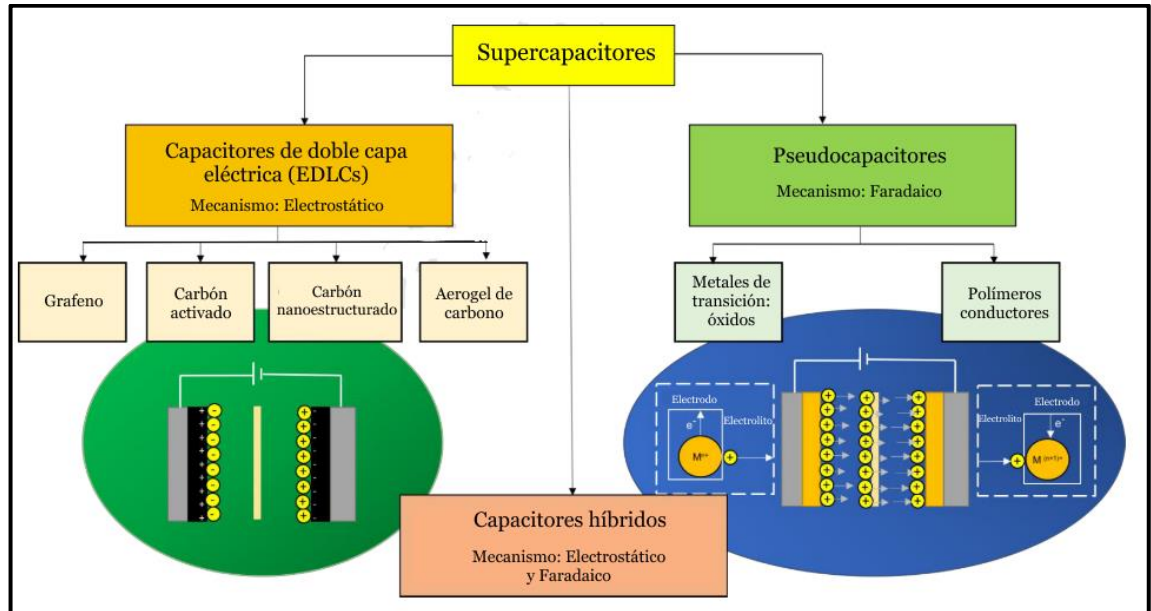
dependiendo del mecanismo de almacenamiento: (1) Capacitores de doble capa eléctrica (EDLC), (2) pseudocapacitores y (3) la combinación de ambas, que recibe el nombre de supercapacitores híbridos (Muzaffar et al., 2019).

Los principales aspectos para el desarrollo de supercapacitores de alta eficiencia son la conductividad eléctrica y el área superficial del material del electrodo (Mohd Abdah et al., 2020). Sin embargo, los SCs mantienen una baja densidad energética comparada con las baterías; para superar esta desventaja es necesario: (i) fabricar supercapacitores con una elevada capacitancia específica y (ii) incrementar la ventana de potencial según la elección del electrolito (Muralee Gopi et al., 2020). En los últimos años las investigaciones se han centrado en el diseño de sistemas más complejos, combinando los mecanismos de almacenamiento para alcanzar valores elevados de capacitancia específica, buena estabilidad al ciclado, electrolitos más amigables con el medio ambiente, ventanas de potencial más amplias, entre otros parámetros (Muzaffar et al., 2019; Saha et al., 2018).

Entre los materiales más avanzados para SCs se encuentran el grafeno (X. Shi et al., 2018), las fibras de carbón (J. Li et al., 2016), entre otras. Los sistemas de polímeros conductores como polianilina (Jose et al., 2019) y polipirrol (Afzal et al., 2017) también han sido desarrollados; además, algunos óxidos metálicos presentan comportamiento pseudocapacitivo, como es el caso del NiO (Kate et al., 2018), MnO₂ (D. Li et al., 2020), Co₃O₄ (G. Wei et al., 2021) y V₂O₅ (Patil et al., 2021). En la Figura 2 se puede distinguir los diferentes tipos de supercapacitores dependiendo del mecanismo de almacenamiento de carga.

Figura 2.

Clasificación de los supercapacitores según los mecanismos de almacenamiento.



Fuente: (Mohd Abdah et al., 2020).

Actualmente, los materiales de carbono en sus diversas formas son ampliamente usados como electrodos en SCs, debido a la elevada área superficial que poseen, contribuyendo a la capacitancia de la doble capa eléctrica EDLC con bajas resistividades eléctricas (Liu et al., 2020). Generalmente, los electrodos de carbono se obtienen de diferentes fuentes, sintéticas (Apicella et al., 2019), naturales (Lado et al., 2016), a partir de carbonización térmica de polímeros (Zornitta et al., 2017), madera (Apicella et al., 2019) y cáscaras de frutas (Q. Wei et al., 2019). Los tratamientos más empleados para la obtención de elevadas áreas superficiales y accesibilidad de poros son flujos de gases inertes como nitrógeno, o reactivos como hidrógeno o dióxido de carbono durante la carbonización de la fuente de carbono (Peng et al., 2008).

El principal mecanismo de almacenamiento de energía en los materiales de carbono es la acumulación electrostática reversible de iones en la superficie del carbón

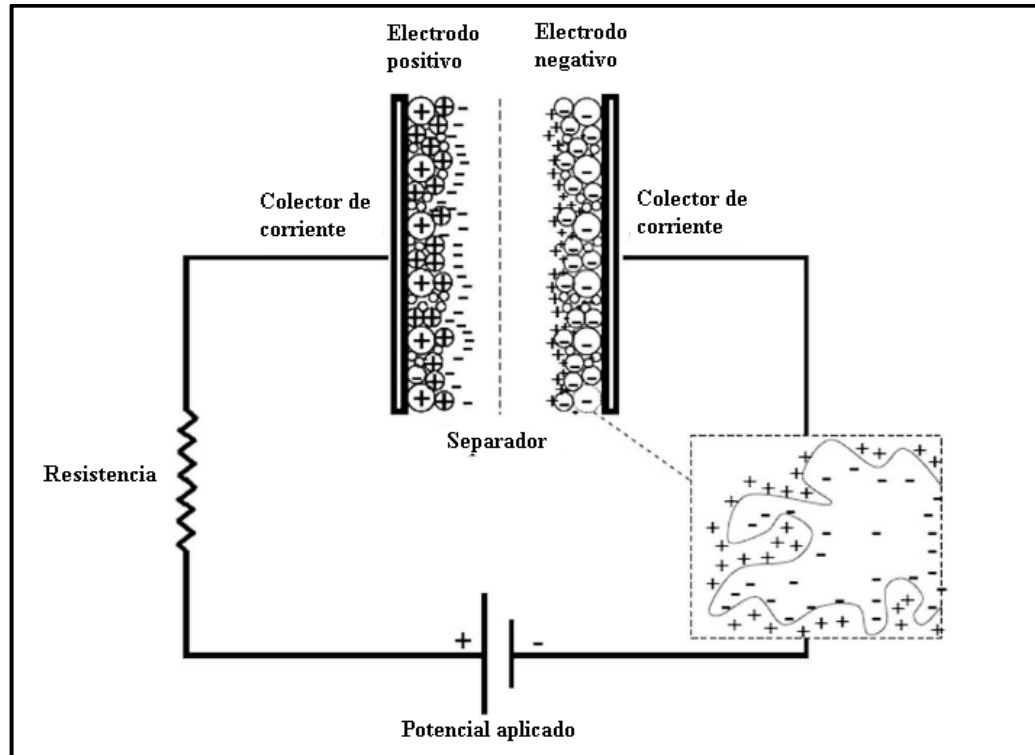
activado, tal y como se muestra en la Figura 3. La relación entre la porosidad del material y el tamaño de los iones del electrolito tiene un rol importante en la capacitancia del material. A pesar de que los materiales carbonosos presentan elevadas áreas superficiales ($1000 - 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), tienen capacitancias específicas bajas debido a la baja mesoporosidad, lo cual implica una baja accesibilidad del electrolito (Xin Li & Wei, 2013).

Entre los SCs de carbono más estudiados se encuentran los aerogeles de carbón (Sun et al., 2019), grafeno (Tjandra et al., 2019), óxido de grafeno (Korkmaz & Kariper, 2020), nanotubos de carbono (Zheng et al., 2020), carbón obtenido de biomasa (M. Yu et al., 2017) y telas de carbón (Xia et al., 2020).

En el caso de los aerogeles de carbono, recientemente se ha realizado un estudio para optimizar su estructura, con la finalidad de disminuir la resistencia entre el electrodo y el electrolito, incrementando la capacitancia específica. Se han logrado incrementos de 72 F g^{-1} en estructuras ya estudiadas, cambiando la forma y tamaño de los poros, a densidades de corriente de 1 A g^{-1} , pasando de 202 F g^{-1} a 274 F g^{-1} y una eficiencia de retención del 97,7 % después de 4000 ciclos de carga y descarga (Sun et al., 2019). También se ha estudiado la inserción de átomos distintos al carbono en la estructura de los aerogeles de carbón para aumentar su capacitancia específica. Los aerogeles de carbón modificados con átomos de nitrógeno presentan un valor de área superficial de $1410 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ con una capacitancia de 386 F g^{-1} a una intensidad de corriente de 1 A g^{-1} en un sistema de tres electrodos (D. Wang et al., 2019).

Figura 3.

Diagrama de un supercapacitor de mecanismo de doble capa eléctrica en estado cargado.



Fuente: (Frackowiak et al., 2013)

Asimismo, los aerogeles basados en grafeno modificado con óxido de manganeso (IV) y decorado con quantum dots (puntos cuánticos) de carbón presentan una capacitancia de 721 F g^{-1} a una densidad de corriente de 1 A g^{-1} y una retención de la capacitancia del 92 % después de 10 000 ciclos de carga y descarga a 10 A g^{-1} (Lv et al., 2018).

Los electrodos de grafeno y óxidos de grafeno presentan capacitancias bajas en SCs, debido a que toda el área superficial no puede ser utilizada completamente y esto implica que la difusión de los iones del electrolito se vea obstaculizada (D. Y. Wu et al., 2020). A pesar de las grandes expectativas que han generado estos materiales, en términos de su uso para SCs, estos pueden tener un rol importante también en sistemas

híbridos, dado que el GO presenta grupos funcionales que contienen oxígeno, por lo que son fáciles de acoplar a sistemas de óxidos metálicos como MnO_2 , Ni(OH)_2 , NiO , entre otros (Tian et al., 2019). De esta manera se mejora la conductividad eléctrica y se aumenta la vida de los SCs después de varios ciclos de carga-descarga (Mtz-Enriquez et al., 2020).

Recientemente, se ha reportado el uso de nanotubos de carbono (CNTs) en la fabricación de nanocompuestos tipo core-shell de $\text{NiSe}_2@\text{CNT}$ con elevada capacitancia específica de 980 F g^{-1} a la densidad de corriente de 1 A g^{-1} y una eficiencia de retención de la capacitancia al ciclado de 82 % después de 9000 ciclos a 5 A g^{-1} (Zheng et al., 2020). Adicionalmente, los CNTs decorados con nanopartículas de magnetita se han utilizado en el diseño de SCs híbridos, alcanzando valores de capacitancia específica de 143 F g^{-1} a 1 A g^{-1} evaluado en $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, con una retención de la capacitancia del 81 % después de 3000 ciclos (Krajewski et al., 2019). Los compósitos de CNTs/Co(OH)_2 nanoestructurados presentan una capacitancia específica de 1154 F g^{-1} a 20 mV s^{-1} en $\text{KOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$ como electrolito, con una retención de la capacitancia del 82 % después de 1000 ciclos (W.-S. Li et al., 2020).

Los carbones derivados de la biomasa han sido considerados como alternativas prometedoras para el desarrollo de los SCs, debido a su bajo costo, morfología natural, composición química y propiedades mecánicas (Y. Wang et al., 2019). Adicionalmente, estos materiales se pueden trabajar como supercapacitores flexibles, lo cual conlleva a dos ventajas: (i) la obtención de materiales activos depositados sobre sustratos conductores o aislantes para proporcionar el material conductor y de elevada área superficial y (ii) electrodos que no requieren pegamentos y/o sustratos adicionales

(Herou et al., 2018). Por ejemplo, carbón obtenido de la carbonización de totora y activación con dióxido de carbono presentan una área superficial de $441 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y una capacitancia específica de 126 F g^{-1} a $0,5 \text{ A g}^{-1}$ en $\text{KOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$ (M. Yu et al., 2017). Recientemente, se ha empleado medula de coco para obtener carbón activado por tratamiento con NaOH , este material presenta un área superficial de $2056 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un valor de 192 F g^{-1} a una densidad de corriente de 1 A g^{-1} (Sesuk et al., 2019). También se ha empleado la cáscara de naranja utilizando carbonato de cobre como agente activador. El material obtenido a partir de esta biomasa presenta un área superficial de $912 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un valor de capacitancia específica de 375 F g^{-1} a una densidad de corriente de 1 A g^{-1} (Wan et al., 2020).

También, se han modificado telas de carbón con polianilina (PANI) y NiO , por vía electroquímica y por síntesis hidrotermal, respectivamente. La capacitancia específica incrementó de 95 F g^{-1} a 192 F g^{-1} después de la modificación con PANI a una densidad de corriente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$ en $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Razali & Majid, 2018). Asimismo, la modificación de electrodos de tela de carbón con nanohilos de MnO_2 obtenidos por el método hidrotermal genera un material con una capacitancia de 927 F g^{-1} a una densidad de corriente de 40 A g^{-1} y una eficiencia en la retención de la capacitancia del 99 % después de 10 000 ciclos (Xu et al., 2018). Tela de carbón modificada con PANI y óxido de grafeno reducido (rGO) presenta una capacitancia de 580 F g^{-1} a una intensidad de corriente de 10 A g^{-1} (Chien et al., 2018). Los materiales carbonosos son los materiales más empleados en la modificación e incremento de la capacitancia específica en los electrodos para supercapacitores. La Tabla 1 presenta los materiales presentados en este apartado de materiales carbonosos como supercapacitores.

Tabla 1

Materiales carbonosos con sus principales parámetros en la aplicación de supercapacitores

Material	Cs (F g⁻¹)	Densidad de corriente (A g⁻¹)	Electrolito	Ciclos	Retención de la Cs	Referencia
Aerogel de carbón	274	1,0	KOH 6,0 mol L ⁻¹	4000	97,7 %	(Sun et al., 2019)
Aerogel de carbón	386	1,0	H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	10000	93 %	(D. Wang et al., 2019)
Aerogel de grafeno/MnO₂	721	1,0	Na ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	10000	92 %	(Lv et al., 2018)
NiSe₂@CNT	980	1,0	KOH 6,0 mol L ⁻¹	9000	82 %	(Zheng et al., 2020)
CNT/Fe₃O₄	143	1,0	KCl 1,0 mol L ⁻¹	3000	81 %	(Krajewski et al., 2019)
CNT/Co(OH)₂	1154	-	KOH 3,0 mol L ⁻¹	1000	82 %	(W.-S. Li et al., 2020)
Carbón de totora	126	0,5	KOH 6,0 mol L ⁻¹	-	-	(M. Yu et al., 2017)
Carbón de coco	192	1,0	H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	5000	95 %	(Sesuk et al., 2019)
Carbón de cáscara de naranja	375	1,0	KOH 6,0 mol L ⁻¹	50000	92 %	(Wan et al., 2020)
Tela de carbón/PANI/NiO	192	0,5	H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	4500	94 %	(Razali & Majid, 2018)
Tela de carbón/MnO₂	975	40	Na ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	10000	99 %	(Xu et al., 2018)
Tela de carbón/PANI/rGO	580	10	H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	1000	85 %	(Chien et al., 2018)

Generalmente los supercapacitores basados en carbono tienen elevada potencia debido a la rápida adsorción y desorción de los iones, aunque presentan una energía específica baja (Xin Li & Wei, 2013). Los polímeros conductores pueden mejorar los dispositivos debido a la reacción redox que pueden realizar en la superficie del material, generando una carga que es parte de la capacitancia del sistema (J. Ren et al., 2018). Los polímeros son atractivos para esta aplicación por poseer elevadas densidades de carga y bajo costo (comparado con los óxidos metálicos). Por tanto, es posible desarrollar supercapacitores con bajas resistencias en serie equivalentes (ESR), alta potencia y alta energía (Snook et al., 2011).

En trabajos en los cuales se ha depositado solo polímeros, se han obtenido partículas esféricas de PANI por vía química en líquidos iónicos, generando una capacitancia específica de 625 F g^{-1} a una densidad de corriente de 0.1 A g^{-1} en KOH 6 mol L^{-1} y una capacidad de retención después de 2000 ciclos de un 90 % (Xueliang Li et al., 2014). Los compósitos de grafeno/PANI logran alcanzar valores de capacitancia específica de 838 F g^{-1} a 1 A g^{-1} y un porcentaje de retención del 93 % luego de 5000 ciclos a 10 A g^{-1} (H. Yu et al., 2017). Otros estudios han reportado la síntesis y aplicación de nanojaulas jerárquicas de Co_3O_4 /PANI con una capacitancia específica de 1301 F g^{-1} a 1 A g^{-1} y una capacidad de retención del 90 % después de 2000 ciclos de carga-descarga (X. Ren et al., 2018).

Por otro lado, se ha reportado la mejora en la eficiencia de materiales flexibles, modificando una membrana preparada de cáscara de huevo con una combinación de polipirrol con grafeno (PPy/grafeno). Los materiales sintetizados aumentaron de 53 mF cm^{-2} hasta 173 mF cm^{-2} , con una capacidad de retención de la capacitancia del 96 % después de 2000 ciclos de carga-descarga (Moreno Araújo Pinheiro Lima & de Oliveira, 2020). Además, se ha reportado la fabricación de electrodos flexibles basados en esponja

de grafeno modificada con PPy, generando una capacitancia de 258 mF cm^{-2} y exhibiendo buenas propiedades mecánicas de flexibilidad y estiramiento (J. Ren et al., 2018). Asimismo, se ha desarrollado un sistema ternario compuesto por PANI, PPy depositado en trazas de grafito sobre lijas. Este sistema mostró una capacitancia de 55 mF cm^{-2} a una densidad de corriente de 0.3 mA cm^{-2} y una retención de la capacitancia del 80% después de 3000 ciclos (Alcaraz-Espinoza & de Oliveira, 2018). En la Tabla 2 se presentan los materiales de polímeros empleados como SCs y electrodos que emplean polímeros como parte de un sistema híbrido.

Tabla 2

Polímeros conductores aplicados en supercapacitores

Material	Cs (F g⁻¹)	Densidad de corriente (A g⁻¹)	Electrolito	Ciclos	Retención de la Cs	Referencia
PANI	625	0,1	KOH 6,0 mol L ⁻¹	2000	90 %	(Xueliang Li et al., 2014)
Grafeno/PANI	838	1,0	H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	5000	93 %	(H. Yu et al., 2017)
Co₃O₄/PANI	1301	1,0	KOH 6,0 mol L ⁻¹	1000	90 %	(X. Ren et al., 2018)
PPy/grafeno	173 mF cm ⁻²	1,0 mA cm ⁻²	H ₃ PO ₄ 85 %	2000	96 %	(Moreno Araújo Pinheiro Lima & de Oliveira, 2020)
Grafeno/PPy	258 mF cm ⁻²	1,0 mA cm ⁻²	H ₃ PO ₄ 85 %	1000	94 %	(J. Ren et al., 2018)
PANI/PPy/C	55 mF cm ⁻²	0,3 mA cm ⁻²	-	3000	80 %	(Alcaraz-Espinoza & de Oliveira, 2018)

Los óxidos metálicos son usados para aumentar la capacitancia de soportes como carbono, ampliando de esta manera el rango de potenciales de trabajo (Harsojo et al., 2019). Se ha evaluado una distribución 3D de pentóxido de vanadio (V_2O_5), el cual alcanzó una capacitancia específica de 1098 F g^{-1} a una velocidad de 5 mV s^{-1} en K_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , en un sistema de tres electrodos y medida por voltamperometría cíclica. Además, presenta una capacidad de retención del 92% después de 10000 ciclos de carga-descarga a 15 A g^{-1} (Panigrahi et al., 2020). También se ha presentado una comparación de un compuesto $WO_3-V_2O_5$ en electrolitos KOH y H_2SO_4 . La capacitancia específica del sistema en KOH fue de 173 F g^{-1} y tiene una retención del 99 % después de 5000 ciclos, mientras que, en medio ácido presenta una capacitancia menor a 12 F g^{-1} (Periasamy et al., 2019).

Además, se han preparado *core-shells* de $Co_3O_4@CoS$ por intercambio aniónico de S^{2-} . En la evaluación como electrodos para supercapacitores se obtuvo una capacitancia específica de 1658 F g^{-1} a una densidad de corriente de 1 A g^{-1} y una capacidad de retención del 92% después de 10000 ciclos (Y. Lu et al., 2020). Otro estudio ha reportado la síntesis de una estructura tridimensional de Co_3O_4 sobre esponja de níquel. Este material alcanzó una capacitancia específica de 1060 F g^{-1} a una densidad de corriente de 1 A g^{-1} y una excelente retención de la capacitancia (99 %) después de 5000 ciclos a una densidad de corriente de 8 A g^{-1} (H. Chen et al., 2020). También, se ha presentado la preparación de compuestos mixtos de $NiCo_2O_4$ y Co_3O_4 con diferentes aplicaciones. Estos materiales presentaron una capacitancia específica de 1042 F g^{-1} a una densidad de corriente de 2 A g^{-1} y una alta retención de capacitancia después de 5000 ciclos (D. Chen et al., 2020).

La modificación de carbón con átomos de nitrógeno y MnO_2 presentó una capacitancia específica de 330 F g^{-1} a una densidad de corriente de 1 A g^{-1} (D. Li et al.,

2020). Electrodo de matriz carbonosa modificada con nanopartículas de MnO_2 han presentado un valor promedio de capacitancia específica de 258 F g^{-1} a una densidad de corriente de 1 A g^{-1} y una retención de la capacitancia del 93 % después de 10000 ciclos de carga-descarga (Kong et al., 2019). Asimismo, la síntesis de electrodo ternario compuesto por PANI/ MnO_2 /nano fibras de carbón presentaron una estabilidad del 91 % después de 1000 ciclos de carga-descarga y una capacitancia específica de 289 F g^{-1} (Dirican et al., 2020). La Tabla 3 resume diferentes óxidos metálicos empleados como supercondensadores en diferentes electrolitos y la retención de la capacitancia específica.

Tabla 3*Óxidos metálicos en aplicación de supercapacitores*

Material	Cs (F g⁻¹)	Densidad de corriente (A g⁻¹)	Electrolito (mol L⁻¹)	Ciclos	Retención de la Cs	Referencia
3D-V₂O₅	1098	5,0 mV s ⁻¹ *	K ₂ SO ₄ 1,0	10000	92 %	(Panigrahi et al., 2020)
WO₃-V₂O₅	173	1,0	KOH 6,0	5000	99 %	(Periasamy et al., 2019)
Co₃O₄@CoS	1658	1,0	KOH 6,0	10000	92 %	(Y. Lu et al., 2020)
Co₃O₄/Ni	1060	1,0	KOH 6,0	5000	99 %	(H. Chen et al., 2020)
Co₃O₄/NiCo₂O₄	1042	2,0	NaOH 1,0	5000	91 %	(D. Chen et al., 2020)
MnO₂/C	330	1,0	Na ₂ SO ₄ 1,0	1000	75 %	(D. Li et al., 2020)
MnO₂/C	258	1,0	Na ₂ SO ₄ 0,5	10000	93 %	(Kong et al., 2019)
PANI/MnO₂/FC	289	5	H ₂ SO ₄ 1,0	1000	91 %	(Dirican et al., 2020)

*Calculado mediante voltamperometría cíclica a 5 mV s⁻¹.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

El conocimiento necesario para desarrollar esta investigación se encuentra en el marco de entender a profundidad el mecanismo de almacenamiento de carga en un supercapacitor, y así poder realizar la interpretación de los resultados, identificar los diferentes electrodos para supercapacitores que se pueden elaborar y establecer correlaciones entre la preparación de estos materiales y sus propiedades morfológicas y electroquímicas.

2.1 BATERÍAS Y SUPERCAPACITORES

Los dispositivos de almacenamiento de energía producen energía a partir de reacciones químicas que involucran electrones. Por esta razón, es necesario tener un conocimiento básico en baterías y supercapacitores para entender su funcionamiento, semejanzas, diferencias y posibilidades de mejora en cada uno de ellos.

La energía eléctrica puede ser almacenada de dos formas: (i) indirectamente en baterías como energía química asociada a una reacción faradaica (oxidación y reducción) y (ii) directamente, es decir electrostáticamente, almacenando cargas de polos opuestos en electrodos de un capacitor sin la mediación de una reacción faradaica (Conway, 1999).

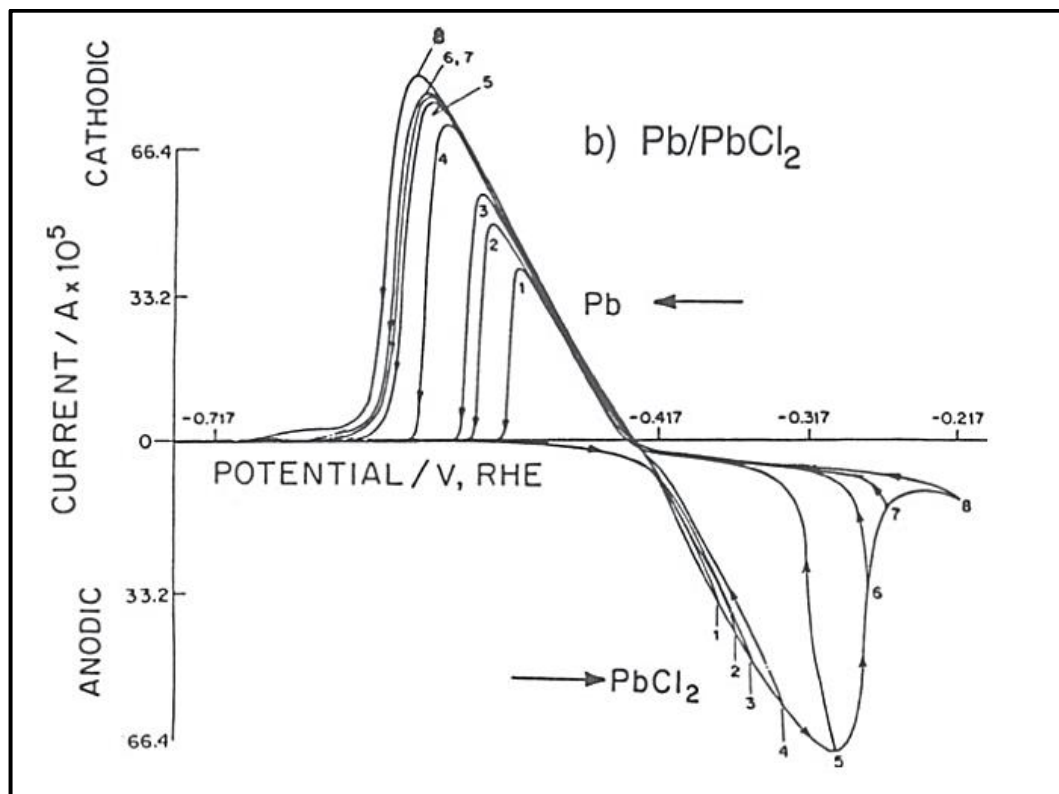
2.1.1 Baterías

Las baterías principalmente se clasifican en desechables y recargables, o primarias y secundarias, respectivamente. Las baterías primarias son ampliamente empleadas en relojes, controles remotos, juguetes, y otras aplicaciones, mientras que las baterías secundarias son empleadas en teléfonos celulares, computadoras portátiles, audífonos inalámbricos, tablets y radios. (Torabi & Ahmadi, 2020). A pesar de que la reacción general en una batería puede ser reversible termodinámicamente, la carga y descarga de una batería involucra cierto grado de irreversibilidad en las reacciones químicas que ocurren en los electrodos. Este grado de irreversibilidad limita los ciclos de vida de una batería después de muchos ciclos de carga y descarga.

La Figura 4 muestra una voltamperometría cíclica de una batería en la cual se puede evidenciar la separación de los picos de oxidación-reducción conforme avanza el número de ciclos de operación. Cuanto más separados se encuentren los potenciales de los picos, mayor es su irreversibilidad, lo cual limita su tiempo de vida.

Figura 4.

Voltamperometría cíclica para un sistema Pb/PbCl₂ empleado en las baterías plomo-ácido.



Fuente: (Conway BE. Electrochemical Capacitors. 1999)

2.1.2 Supercapacitores

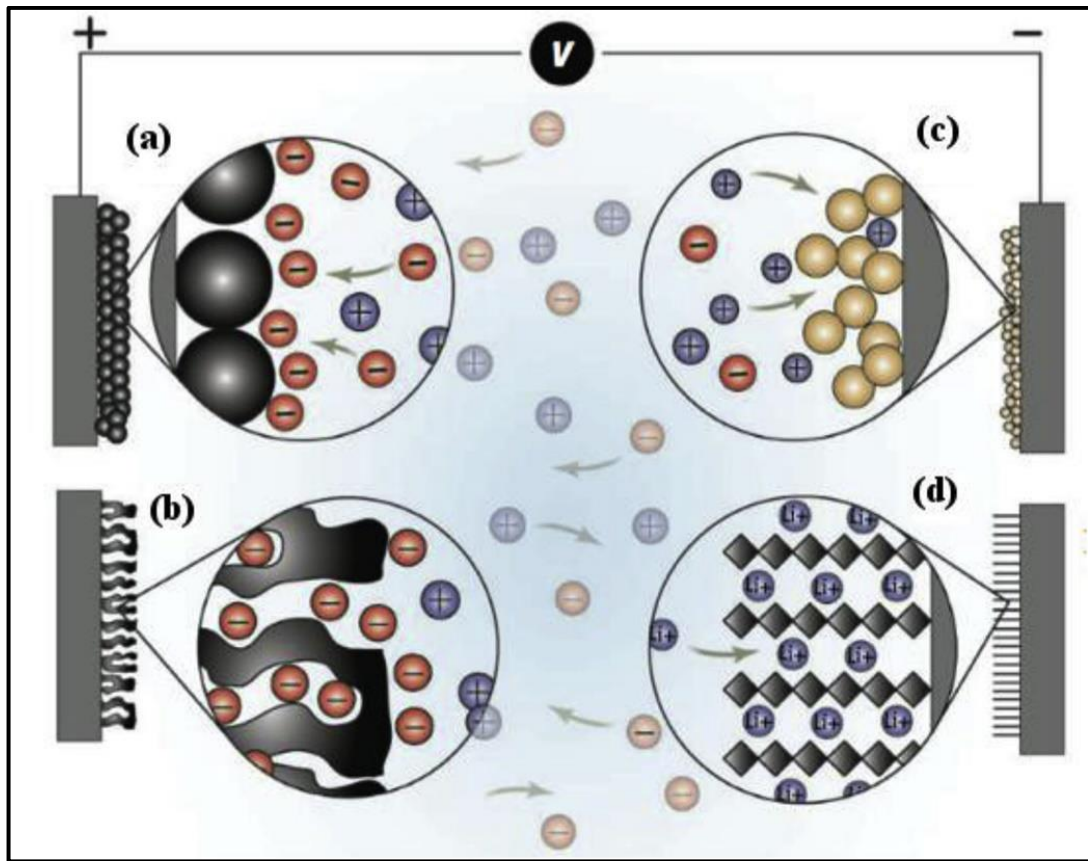
Un supercapacitor es un sistema de dos electrodos que se encuentran separados por un dieléctrico impregnado de electrolito para establecer cargas en la superficie de los electrodos.

El mecanismo de almacenamiento de carga en un supercapacitor puede realizarse de dos maneras: por la formación de una doble capa eléctrica (EDL por sus siglas en inglés: *electric double layer*) que almacena la carga de manera electrostática en la interface electrodo/electrolito, o por medio del mecanismo pseudocapacitivo, que almacena cargas de naturaleza faradaica proveniente de reacciones en la superficie o cerca de la superficie del electrodo. También, puede estar presente el mecanismo de

intercalación en el cual las cargas se distribuyen en los defectos estructurales de un material (Wong et al., 2018). La Figura 5 presenta los diferentes mecanismos de almacenamiento de carga que puede realizar en un supercapacitor.

Figura 5.

Mecanismos de almacenamiento de carga en un supercapacitor: (a) EDL en la superficie de carbón, (b) EDL en una superficie de carbón porosa, (c) pseudocapacitancia de transferencia de carga y (d) Intercalación de cargas positivas en los defectos estructurales de un material.



Fuente: (Z. Lu et al., 2021)

2.2 CARBONES, POLÍMEROS Y ÓXIDOS METÁLICOS

En el área de los supercapacitores se han evaluado gran variedad de materiales y se ha estudiado sus mecanismos de almacenamiento. Entre los materiales más estudiados se encuentran los carbones, polímeros y óxidos metálicos.

2.2.1 Carbones

El uso de carbón en supercapacitores se debe a su conductividad y su elevada área superficial. Sin embargo, los materiales carbonosos tienen diferentes morfologías y estructuras que dependen de la fuente de carbón, tratamiento previo y activación. En su aplicación como supercapacitores estos se ven limitados por la capacitancia teórica del material y generalmente presentan valores menores a 300 F g^{-1} (Frackowiak, 2007). Hasta el momento, se han evaluado diferentes alótropos de carbono y modificaciones estructurales con átomos de nitrógeno. Los carbones provenientes de diferentes tipos de biomasa también han atraído la atención porque se han encontrado diferentes estructuras carbonosas dependiendo de la composición orgánica de la biomasa y estas tienen una relación directa con su capacitancia específica.

2.2.2 Polímeros

Un electrodo requiere de una adecuada conductividad eléctrica para su operación en un supercapacitor, de tal manera que los polímeros evaluados en estos dispositivos son polímeros conductores. Los polímeros son cadenas largas de monómeros que en su gran mayoría son aislantes eléctricos; sin embargo, en configuración con electrones π deslocalizados conjugados pueden conducir la corriente eléctrica. El primer polímero descubierto con estas características es la polianilina, aunque hay otros polímeros como el polipirrol y el PEDOT:PSS (Baena-Moncada et al., 2021).

2.2.3 Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos han sido empleados en la preparación y diseño de supercapacitores debido a los diferentes estados de oxidación que poseen. Por ejemplo,

los óxidos de cobalto y vanadio presentan capacitancias interesantes para continuar su estudio. Además, el mecanismo de intercalación que depende de la fase cristalina del óxido también aporta pseudocapacitancia a un sistema capacitivo. El óxido de rutenio es uno de los primeros óxidos evaluados como supercapacitores y a partir de este material se buscaron materiales más accesibles que permitan obtener capacitancias similares a menor precio. Actualmente, la investigación en supercapacitores se enfoca en la combinación de diferentes materiales como polímeros y óxidos para la obtención de capacitancias más elevadas. Los mecanismos capacitivos pueden combinarse para conseguir una sinergia de los materiales para una aplicación determinada.

CAPITULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS QUÍMICOS

Los reactivos empleados para la electropolimerización de anilina, electrodeposición de óxido de manganeso (IV), el estudio preliminar de los materiales y evaluación del sistema de supercapacitores se presentan en la tabla 4.

Tabla 4

Reactivos y materiales empleados para los diferentes procedimientos

Reactivo	Marca	Grado de pureza
Anilina	Sigma-Aldrich	Para análisis (P.A.)
Ácido sulfúrico	Sigma-Aldrich	P.A.
Acetato de manganeso (IV)	Merck	P.A.
Hidróxido de potasio	Merck	P.A.
Fibra de vidrio	Whatman	P.A.
Tela de carbón activado	KoTHmex	-
Coletores de corriente	Merck	-
Sulfato de sodio	Merck	P.A.
Etanol	Sigma-Aldrich	P.A.
Agua ultrapura	Millipore	Tipo I

3.2 ESTUDIO PRELIMINAR DE MATERIALES

La electropolimerización de polianilina y la electrodeposición de MnO_2 se realizaron sobre carbón vítreo, antes de ser evaluados en las telas de carbón, con el fin de estudiar electroquímicamente los materiales en diferentes medios: H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , KOH 1.0 mol L^{-1} y Na_2SO_4 1.0 mol L^{-1} . Además, se realizó el estudio en diferentes rangos de potencial: -0.6 a 0.5 V, -0.6 a 0.85 V y -0.6 a 1.30 V para cada electrolito.

3.3 ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE LA ANILINA

Las modificaciones del carbón vítreo y las fibras de carbono se realizaron empleando el bi-potenciostato PARSTAT 3000A con módulo de impedancia electroquímica. Este procedimiento se ha realizado empleando la técnica de voltamperometría cíclica, utilizando un electrodo de Ag/AgCl (en KCl 3.5 mol L⁻¹) como electrodo de referencia, una barra de grafito como contra electrodo y como electrodo de trabajo la tela de carbón comercial. La solución inicial contenía 0.10 mol L⁻¹ de anilina en H₂SO₄ 0.50 mol L⁻¹ y se realizaron las medidas en una ventana de potencial entre -0.1 y 0.85 V, a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹. La solución fue burbujeada con N₂ durante 5 min y la cantidad de ciclos aplicados fue de 20, 40 y 60 ciclos. Los electrodos obtenidos fueron sometidos a un proceso de secado a 60 °C durante 3 h. Es importante resaltar que se registró la masa del electrodo antes y después de la electropolimerización.

3.4 ELECTRODEPOSICIÓN DE ÓXIDO DE MANGANESO (IV)

Este procedimiento se realizó por voltamperometría cíclica, utilizando el mismo sistema de electrodos descrito en la sección 3.3. La solución inicial contenía 0.10 mol L⁻¹ de Mn(CH₃COO)₂·4H₂O. Para estos experimentos, la ventana de potencial se ajustó a un intervalo de 0.2 a 1.4 V, empleando una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹. La cantidad de ciclos realizados fue de 20, 40 y 60 ciclos. Igual que en el caso de la formación de depósitos de PANI, se secó los electrodos preparados después de realizar la electrodeposición y se registró la masa del electrodo antes y después de realizar los experimentos.

3.5 EVALUACIÓN DE LA CAPACITANCIA

La capacitancia determinada por unidad de masa recibe el nombre de capacitancia específica (C_s) y tiene diferentes técnicas para ser determinada, como son:

(i) voltamperometría cíclica y (ii) carga-descarga galvanostática.

3.6 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La evaluación por voltamperometría cíclica se realizó en un sistema de tres electrodos empleando como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl (KCl 3.5 mol L⁻¹), una barra de grafito como contraelectrodo y el material a evaluar como electrodo de trabajo. El análisis consistió en evaluar el comportamiento del material en una determinada ventana de potencial (ΔE) a diferentes velocidades de trabajo (v), a partir de esto se determinó la capacitancia específica según la ecuación:

$$C_s = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I_E dE}{2 \times m \times \Delta E \times v} \quad (1)$$

Donde:

C_s = capacitancia específica (F g⁻¹)

$\int_{E_1}^{E_2} I_E dE$ = área bajo la curva equivalente a la carga almacenada (C)

m = masa del electrodo (g)

ΔE = ventana de potencial (V)

v = velocidad de barrido (V s⁻¹)

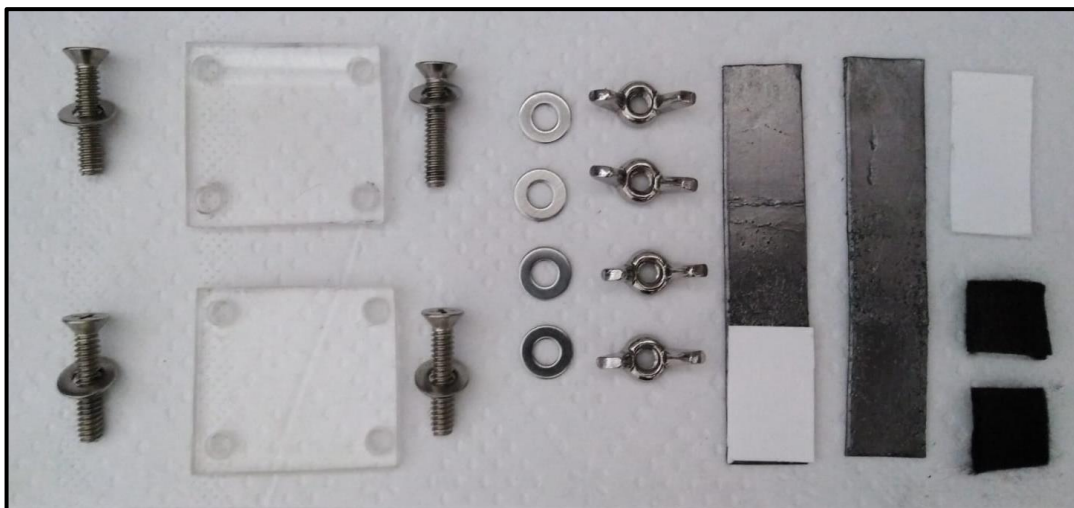
3.7 CARGA Y DESCARGA GALVANOSTÁTICA

En esta caracterización, se estudiaron los materiales preparados en un supercapacitor simétrico, es decir, ambos electrodos son del mismo material y poseen la misma masa. Este experimento se lleva a cabo por carga-descarga galvanostática.

Al utilizarse un régimen galvanostático, se aplica una corriente constante de 1, 2, 5 y 10 A g⁻¹ en un rango de potencial durante la carga y la descarga. La figura 6 muestra los materiales empleados para el ensamblaje del supercapacitor: placas deacrílico, sistema de presión de acero inoxidable, colectores de corriente (grafito), separadores de fibra de vidrio y electrodos de carbono.

Figura 6.

Materiales empleados para el ensamblaje del sistema supercapacitor



El análisis consistió en evaluar la capacitancia del sistema aplicando una densidad de corriente de 5 mA g⁻¹ respecto a la masa de uno de los electrodos y un rango de potenciales de 0 a 0.8 V vs Ag/AgCl. A partir de estos parámetros se calculó la capacitancia específica con la siguiente fórmula:

$$C_s = 2 \frac{i_{CD} \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (2)$$

Donde:

C_s = capacitancia específica (F g⁻¹)

I_{cd} = Intensidad de corriente (A)

Δt = tiempo de descarga (s)

ΔV = ventana de potencial de descarga (V)

m = masa de un electrodo de trabajo (g)

El valor obtenido del C_s en este sistema corresponde al del supercapacitor conformado por los dos electrodos.

3.8 INSTRUMENTOS DE CARACTERIZACIÓN

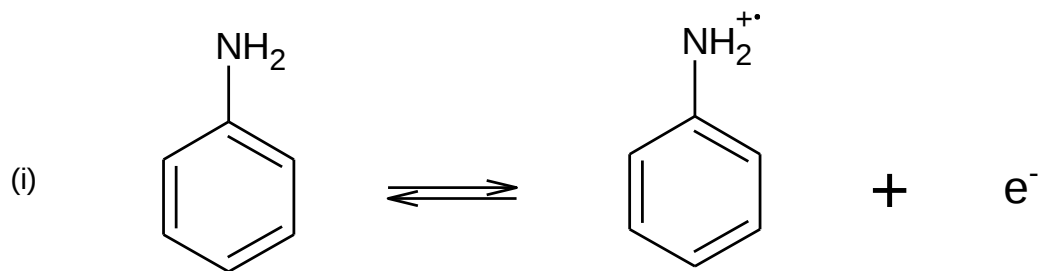
Los valores de masa obtenidos se registraron empleando la balanza analítica Cole-Parmer de precisión 0.0001. Las imágenes de los materiales preparados se realizaron por microscopía electrónica de barrido – emisión de campo (FE – SEM) empleando un equipo Hitachi SU8230 FE-SEM acoplado al espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) Bruker Xglash 5060F. El análisis cristalográfico se realizó por difracción de rayos X (XRD) empleando un equipo Bruker Advance D8 con óptica de alta velocidad Bragg – Brentano $\theta/2\theta$ por aplicación de radiación Cu $K_{\alpha 1+2}$ ($\lambda_{(\alpha 1)} = 0,154060$ nm) a un potencial de 40 kV y 20 mA de corriente. El análisis estructural se realizó por espectroscopía Raman, empleando el equipo Jasco NRS-4500, con un láser de 532 nm y potencia 100 % y por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, utilizando un espectrómetro Shimadzu Prestige21.

CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

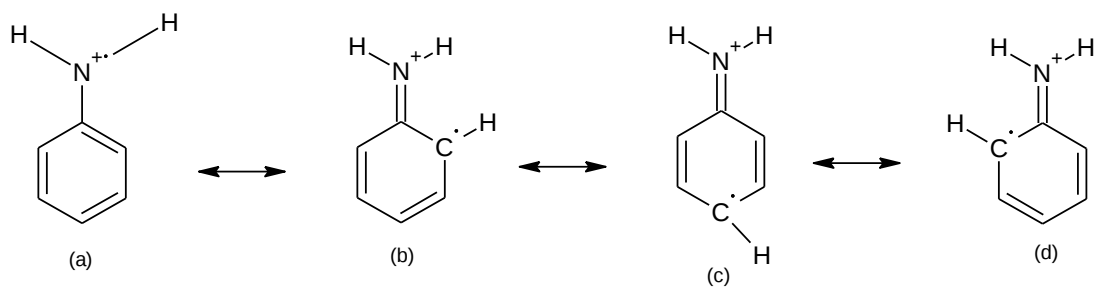
4.1 ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE POLIANILINA

La polianilina puede sintetizarse por diferentes métodos químicos y electroquímicos, entre los cuales están la cronopotenciometría y la voltamperometría cíclica (Mello & Mulato, 2018). La voltamperometría cíclica tiene la capacidad de formar capas que cubren homogéneamente la superficie del electrodo, mientras que la cronopotenciometría aplica una densidad de corriente constante que genera un crecimiento puntual en diferentes regiones del electrodo de trabajo (Majid, 2016). Además, considerando que nuestro electrodo de trabajo es una tela de carbón de elevada porosidad y área superficial, la voltamperometría cíclica permite la renovación de la anilina en la superficie del electrodo, cubriendo con mayor eficiencia la superficie de este sustrato. Tomando en cuenta las características de estas técnicas, se ha escogido la voltamperometría cíclica como la técnica adecuada para la electropolimerización de la polianilina.

El barrido de potencial realizado en una voltamperometría cíclica activa al electrodo antes de producirse una reacción de oxidación o de reducción; además, dependiendo del rango del potencial, se pueden observar reacciones complementarias, facilitando la determinación de las diferentes fases que se han formado en el electrodo. La electropolimerización inicia con la oxidación de la anilina para formar un radical que será el iniciador de la reacción (Syed & Dinesan, 1991):

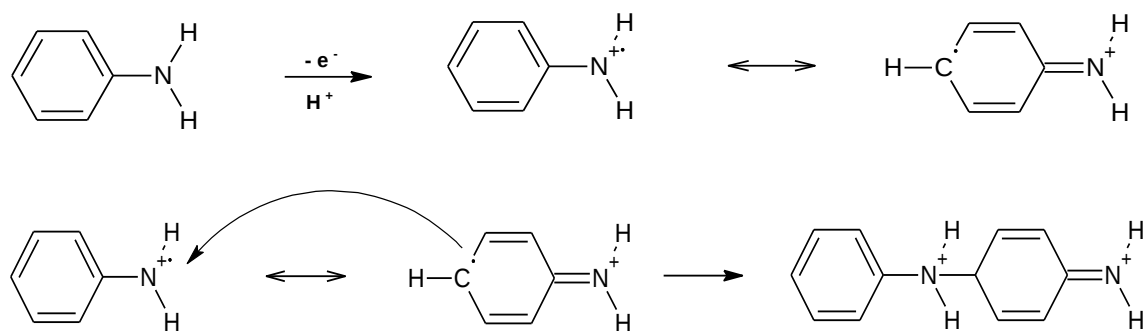


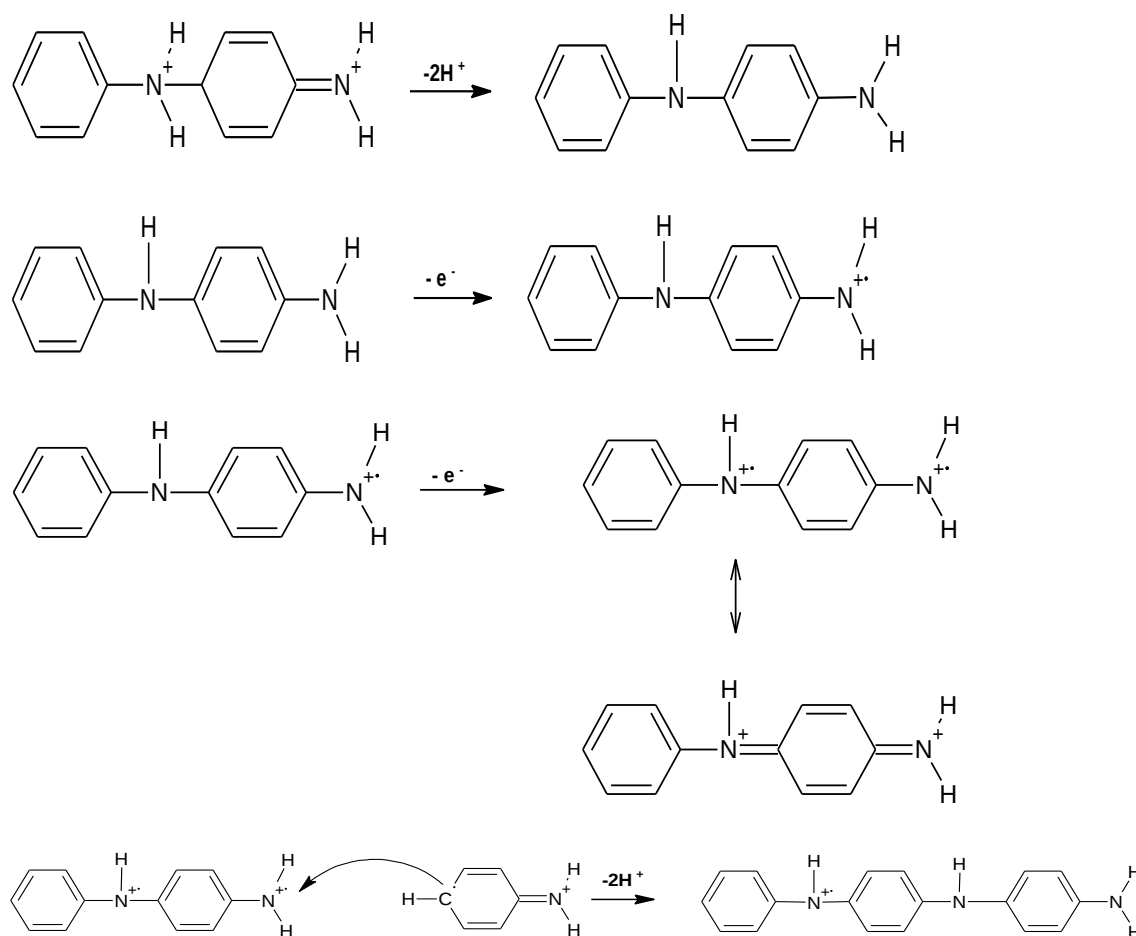
Este radical tiene diferentes formas resonantes, siendo la más estable la p-aminodifenilamina (c), que a su vez actúa como intermediario en la electropolimerización (Syed & Dinesan, 1991).



A partir de esa forma resonante se realiza la electropolimerización siguiendo el siguiente mecanismo, Figura 7 (El Jouad et al., 2018; Syed & Dinesan, 1991; Zotti et al., 1988):

Figura 7.
Mecanismo propuesto para la electropolimerización de la anilina.





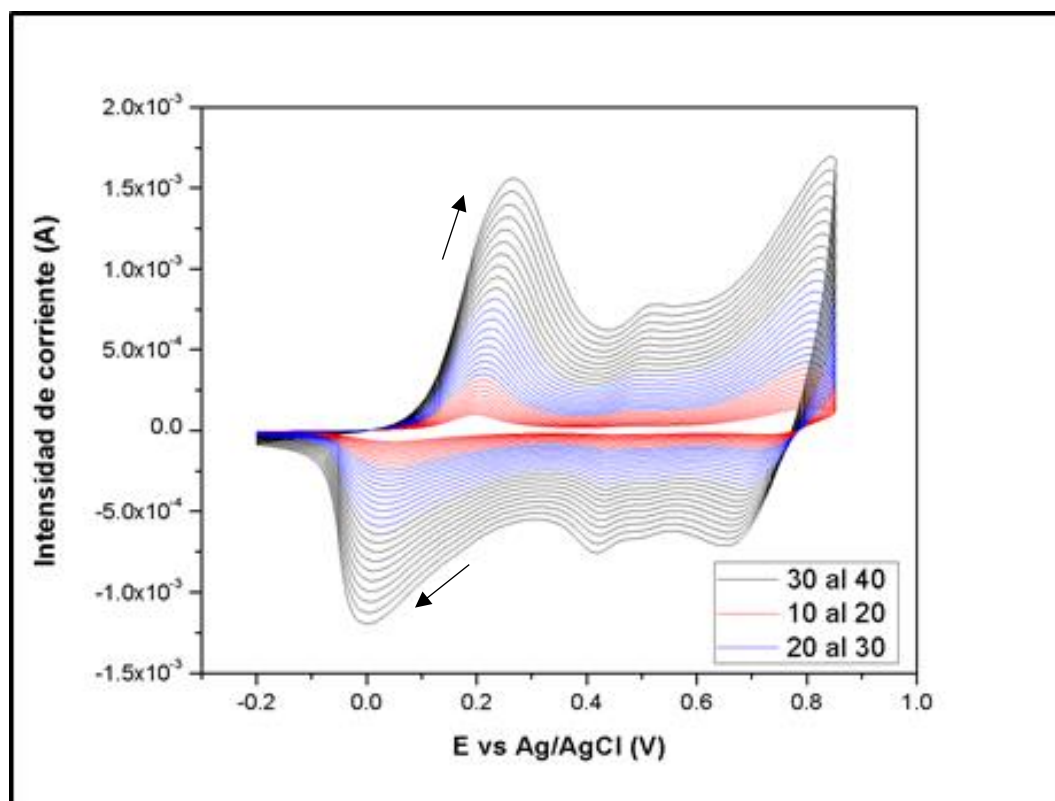
A partir del mecanismo se puede identificar que la oxidación de la anilina será la reacción que produce la especie p-aminodifenilamina, la cual es necesaria para llevar a cabo la electropolimerización. (Esta hecha en el mismo programa, pero el tamaño se reduce por las moléculas largas)

4.1.1 Electropolimerización de anilina en carbón vítreo

El estudio inicial de electropolimerización de polianilina se realizó sobre un electrodo de carbón vítreo. El electrodo de carbón vítreo no presenta corrientes capacitivas considerables que puedan interferir con las reacciones faradaicas en el electrodo. La Figura 8 presenta el perfil voltamperométrico de la electropolimerización a 50 mV s^{-1} , aplicando 40 ciclos a partir de -0.2 V vs Ag/AgCl .

Figura 8.

Voltamperometría cíclica de la electropolimerización de la PANI en medio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 50 mV s^{-1} .



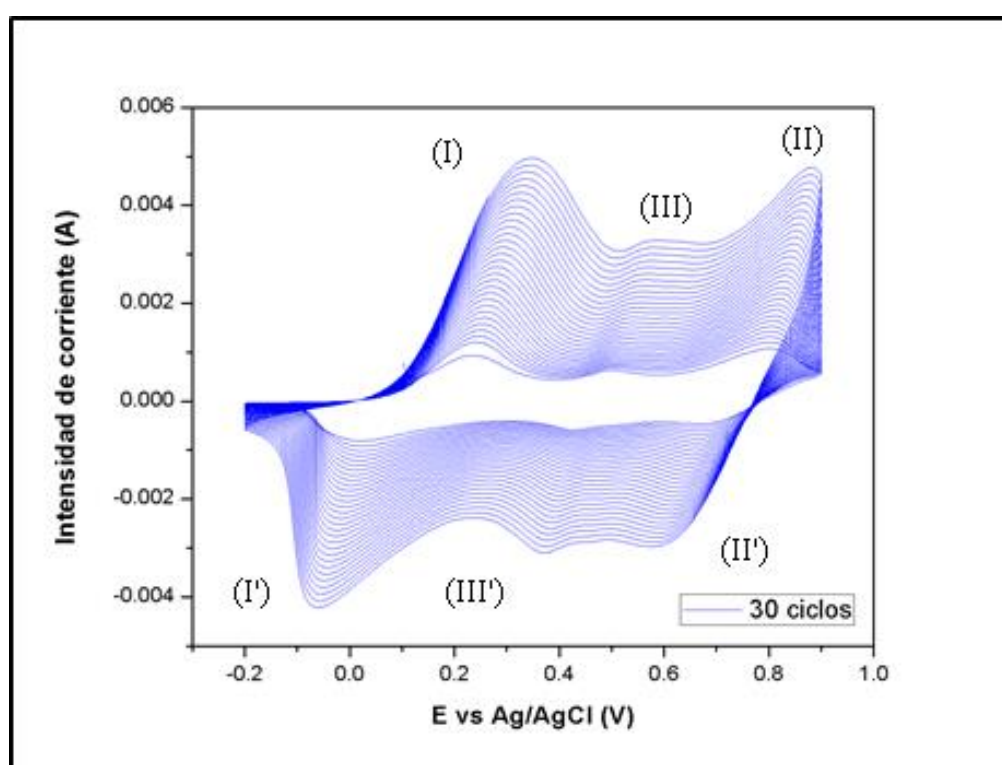
En la electropolimerización de la anilina la intensidad de corriente aumenta con los ciclos sucesivos realizados, debido al incremento en el área electroactiva y la conductividad a medida que se va formando la PANI. En los ciclos iniciales no se puede visualizar esta diferencia, pero para cantidad de ciclos mayores a 20 se puede visualizar un incremento de corriente.

Los picos de oxidación y reducción en la electropolimerización (ver Figura 9), corresponden a la formación de intermediarios y cambios de fase del polímero. El par (I – I') y (II – II') corresponden a cambios en la estructura del polímero y la oxidación de la anilina, respectivamente. Por otro lado, el par (III – III') corresponde a especies intermedias que no son empleadas en la formación de la polianilina (Song & Choi,

2013). El control del potencial de oxidación asegura la formación de la estructura, de manera que si se emplean potenciales más oxidantes es probable que el polímero se descomponga por ruptura de enlaces. La apariencia del polímero obtenido (Figura 10) corresponde a la fase esmeraldina de la PANI.

Figura 9.

Pares de oxidación-reducción obtenidos en la electropolimerización de la PANI



Un parámetro importante y necesario para considerar es la velocidad de barrido para la electropolimerización de la PANI, debido a que a diferentes velocidades se obtiene diferentes morfologías que influyen directamente en la difusión de los iones y por consiguiente en su capacidad de almacenamiento de carga (Zotti et al., 1988). A partir de esto es necesario realizar la electropolimerización de PANI a diferentes velocidades de barrido como 10, 25 y 50 mV s^{-1} .

La Figura 11 presenta las voltamperometrías obtenidas durante 20 ciclos de electropolimerización a diferentes velocidades de barrido, donde se puede ver que los picos se definen de maneras diferentes: para las velocidades de 50 y 25 mV s^{-1} no se encuentra una diferencia significativa en cuanto a la definición del pico, sin embargo, la definición de los picos a 10 mV s^{-1} es mayor.

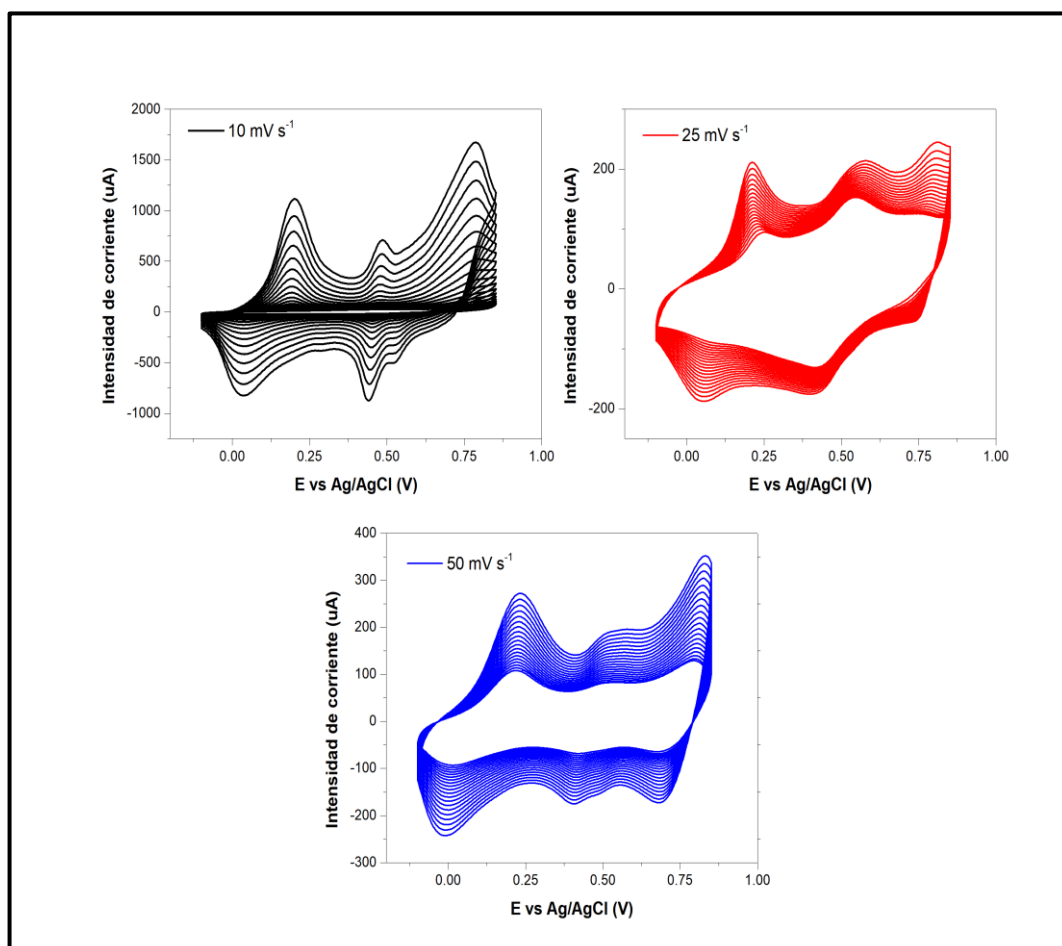
Figura 10.

Fotografía del polímero en fase esmeraldina obtenido sobre electrodo de carbón vítreo después de 30 ciclos de voltamperometría cíclica.



Figura 11.

Electropolimerización de la PANI por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido: 10, 25 y 50 mV s^{-1} en carbón vítreo en medio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

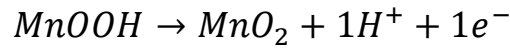
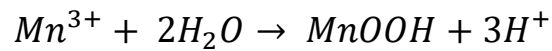


4.2 ELECTRODEPOSICIÓN DE ÓXIDO DE MANGANESO

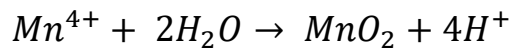
La síntesis de óxidos metálicos puede realizarse empleando diferentes métodos con el fin de obtener variadas morfologías, tamaños y cargas superficiales. Entre los métodos más conocidos se encuentran el proceso sol-gel, hidrotermal, coprecipitación, electrodeposición, etc. (Fu et al., 2021; W.-S. Li et al., 2020). Obtener el óxido de manera aislada, separada del sustrato, conlleva a tener un procedimiento de impregnación que tiene diferentes parámetros de control. Por esta razón, la electrodeposición *in situ* del óxido lleva una gran ventaja frente a los otros métodos

cuando se requiere modificar un sustrato con un óxido metálico. El mecanismo de electrodeposición del MnO_2 conlleva las siguientes reacciones (Dupont et al., 2020):

Vía hidrólisis:



Vía dismutación:

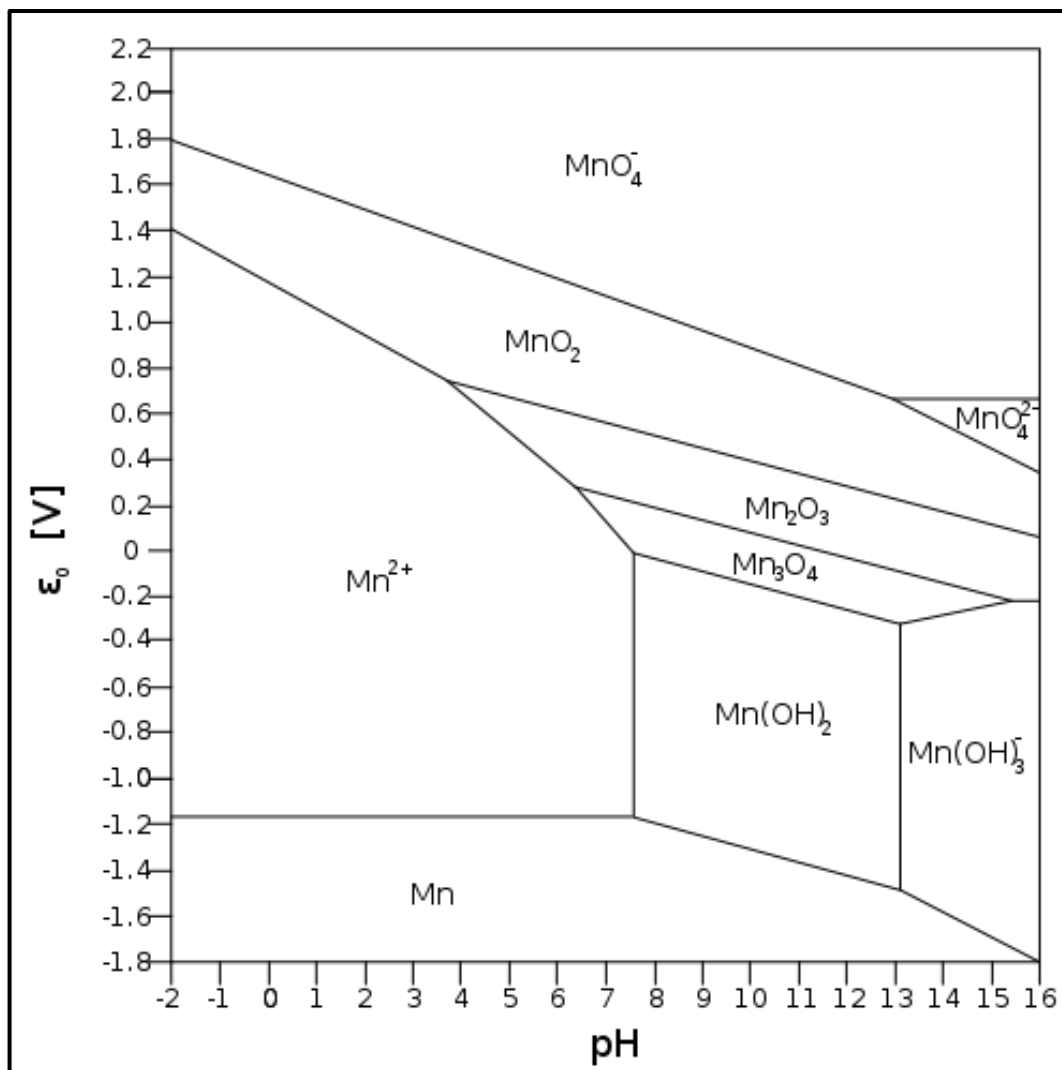


A partir de los mecanismos de obtención del MnO_2 se puede identificar que el ion necesario en ambos mecanismos es el Mn^{3+} y en el caso de no ser estable por el pH o por los iones presentes en la solución, sigue una vía por hidrólisis, mientras que, si se estabiliza con un grupo ligante como el acetato o citrato puede llegar a dismutar y formar el ion Mn^{4+} . Según el diagrama de Pourbaix (ver Figure 12), a pH neutro se puede tener las especies Mn^0 , Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} , dependiendo del potencial aplicado. Sin embargo, a potenciales positivos, se forma la especie Mn^{4+} que no es soluble en medio acuoso. De los mecanismos propuestos, es importante señalar que ambos pueden suceder en simultáneo y que el efecto de estos mecanismos en la forma y

tamaño de los depósitos formados dependerá de las condiciones iniciales en la electrodeposición (Clark & Ivey, 2015).

Figura 12.

Diagrama de Pourbaix para el comportamiento de las especies de manganeso a diferentes pH y potenciales aplicados.



Fuente: (Yi & Majid, 2018)

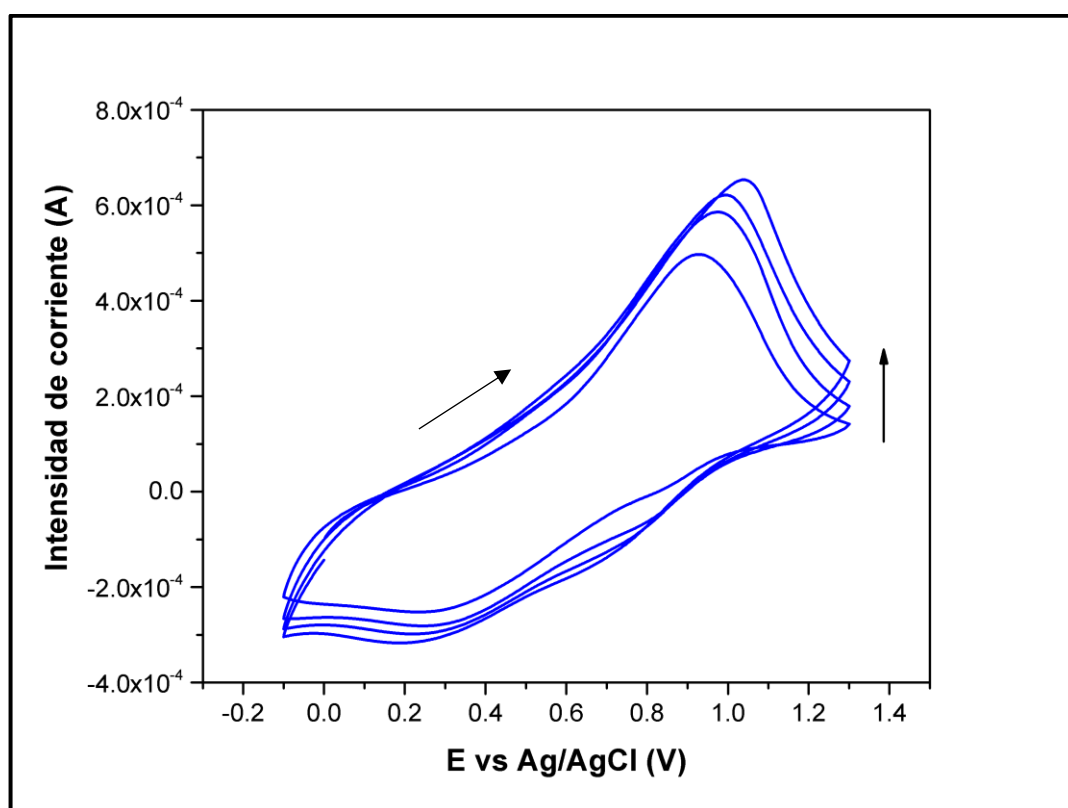
4.2.1 Electrodeposición de MnO₂ sobre carbón vítreo

De manera análoga al estudio de la electropolimerización de la anilina, se realiza un estudio de la electrodeposición del MnO₂ en carbón vítreo por ser un sistema plano más simple de evaluar.

La evaluación se realizó en una celda de tres electrodos empleando el mismo sistema de electrodos descrito en la sección 4.1.1. La Figura 13 presenta el perfil voltamperométrico de la electrosíntesis considerando una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} y 40 ciclos a partir de 0 V vs Ag/AgCl. La corriente disminuye conforme avanzan los ciclos porque la superficie ya contiene óxido de manganeso, la cual tiene una menor conductividad eléctrica que el carbón vítreo. La Figura 14 presenta la fotografía del electrodo de carbón vítreo luego de ser modificado con la electrodeposición de MnO_2 .

Figura 13.

Voltamperometría cíclica de la electrodeposición de MnO_2 sobre el carbón vítreo a 50 mV s^{-1} en 0.10 mol L^{-1} de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



La electrodeposición del óxido se realizó en un $\text{pH} = 6,5$, en un intervalo de -0,1 a 1,3 V, en la figura 13 se observa un pico de oxidación a 1,2 V. Este pico se asocia

a la oxidación de la especie Mn^{2+} a Mn^{3+} , seguido de una hidrólisis y obtención del óxido. Generalmente, para la electrodeposición de óxidos se emplean potenciales negativos y/o reductores; sin embargo, el mecanismo que sigue el MnO_2 depende de la estabilidad química de la especie oxidada. Este procedimiento se conoce como electrodeposición anódica por los potenciales oxidantes aplicados (W. Wei et al., 2011).

Figura 14.

Fotografía del electrodo de carbón vítreo después de la electrodeposición de MnO_2 realizado por voltamperometría cíclica.



4.3 EVALUACIÓN PRELIMINAR DE MATERIALES

Los supercapacitores tienen diferentes valores de capacitancia dependiendo del medio en el que se trabaja, el rango de potenciales aplicados y la naturaleza del electrodo empleado. La evaluación preliminar es una estrategia para encontrar y garantizar el electrolito adecuado y el rango de potenciales para la evaluación de los materiales. Los materiales como PANI y MnO_2 aportan corrientes de tipo pseudocapacitivas, las cuáles, al evaluarse en conjunto con la tela de carbón comercial,

muestran el comportamiento real del material, debido a la elevada corriente capacitiva de la tela de carbón. Por tal razón, la evaluación preliminar se realiza en un sistema más simple, es decir, se emplea un electrodo de carbón vítreo como soporte. Para este sistema simplificado ya se ha comprobado la electrodeposición del PANI y el MnO_2 . La evaluación consiste en la elección del electrolito soporte: KOH 1 mol L^{-1} , H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} y Na_2SO_4 1 mol L^{-1} y las ventanas de potencial: -0.6 a 0.5 V , -0.6 a 0.85 V y -0.6 a 1.3 V , respectivamente. Los electrolitos fueron seleccionados considerando el medio básico, neutro y ácido, ya que los materiales tendrán diferentes comportamientos dependiendo del medio en el que se encuentren (J. Shi et al., 2021).

4.3.1 Evaluación de los materiales en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1}

El medio ácido tiene ciertas ventajas como elevada conductividad y movilidad del ion hidronio que permite valores de capacitancia mayores que en otros medios como Na_2SO_4 1 mol L^{-1} y KOH 1 mol L^{-1} (Sajjad et al., 2021). Sin embargo, al ser un ácido fuerte produce degradación del sistema del supercapacitor, por lo que en este trabajo se empleará una concentración de 0.5 mol L^{-1} .

La Figura 15 presenta la voltamperometría cíclica del carbón vítreo en diferentes rangos de potencial a partir de -0.6 V vs Ag/AgCl . La finalidad es identificar los potenciales en los cuales no hay evolución de oxígeno o de hidrógeno. A partir de ese estudio se pueden identificar corrientes de $10 \mu\text{A}$ entre -0.6 y 1.3 V vs Ag/AgCl . Se puede identificar una ligera activación del material a potenciales de 0.5 V vs Ag/AgCl y 0.1 V vs Ag/AgCl , debido al medio ácido y a los barridos de potencial a los cuales fue sometido el carbono.

Considerando estos rangos de potencial, se realizaron los estudios para la PANI y el MnO_2 en medio ácido, esto permite conocer el comportamiento electroquímico de las sustancias depositadas.

La Figura 16 presenta el comportamiento electroquímico de la PANI en los diferentes rangos de potencial establecidos. La PANI incrementa en al menos 20 veces la corriente que presenta en este medio el carbón vítreo prístino. Además, el pH ácido favorece la formación de la fase esmeraldina (0.2-0.65 V vs Ag/AgCl) de la PANI, la cual se considera como la fase conductora (Song & Choi, 2013). En los potenciales 0.15 V y 0.75 V vs Ag/AgCl se observan picos definidos que indican una reacción redox. Esta reacción redox podría proporcionar electrones en la superficie del material mediante un mecanismo pseudocapacitivo. En el rango de -0.6 a 1.3 V se puede observar que la presencia de PANI desplaza el potencial de formación de oxígeno a potenciales más anódicos que 1.3 V, lo cual difiere con el carbón vítreo y permite tener una mayor ventana de trabajo sin influencia de la evolución de oxígeno.

Figura 15.

Comportamiento electroquímico del carbón vítreo a diferentes ventanas de potencial de -0,6 a 0,5 V, 0,85 V y 1,3 V realizado en medio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

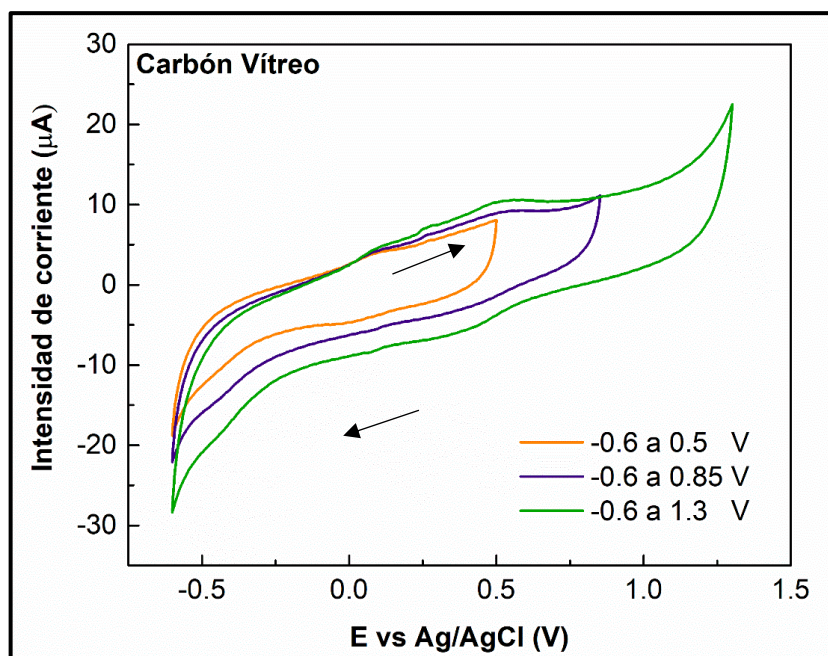
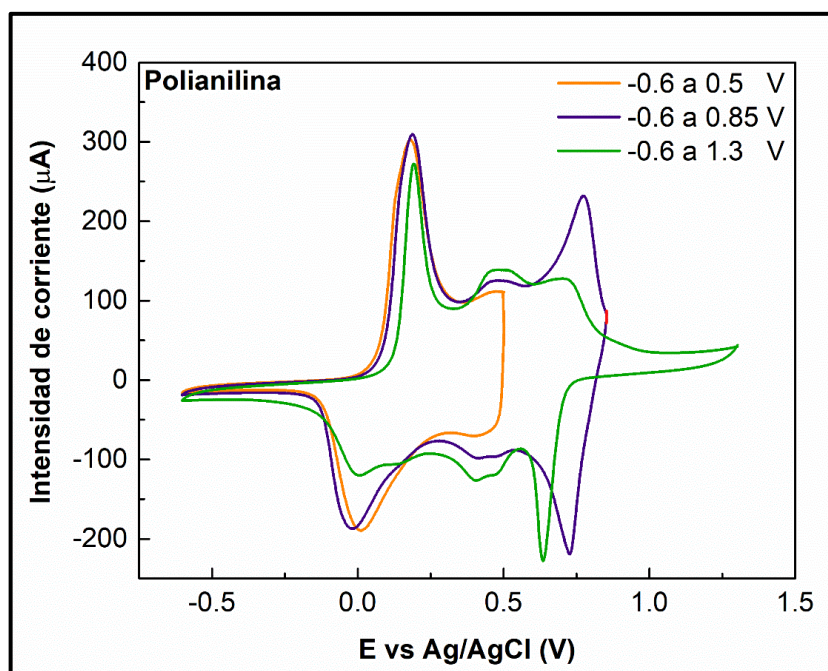


Figura 16.

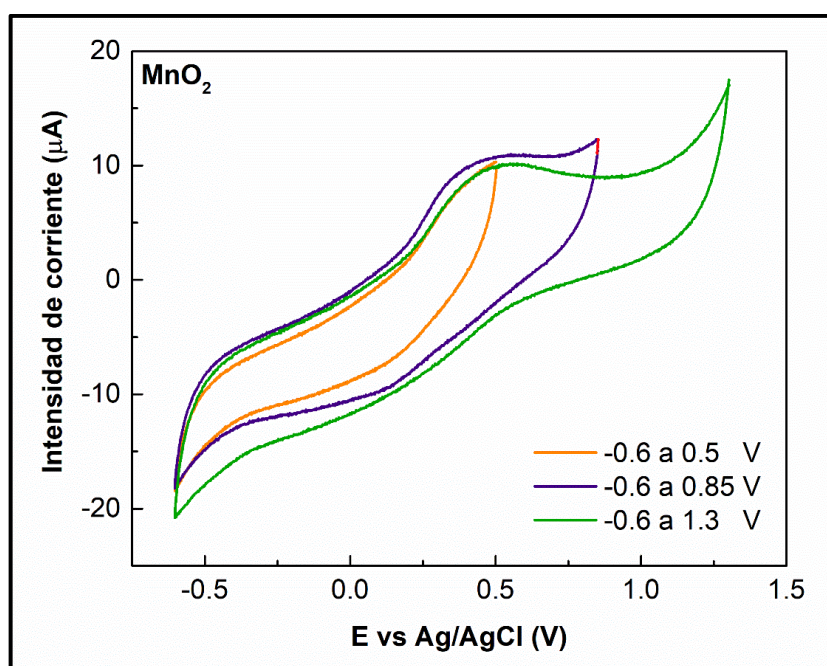
Comportamiento electroquímico de la PANI a diferentes ventanas de potencial: -0,6 a 0,5 V, -0,6 a 0,85 V y -0,6 a 1,3 V realizado en medio H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .



La Figura 17 presenta el comportamiento electroquímico del MnO_2 en las diferentes ventanas de potencial. El MnO_2 produce corrientes similares al carbón vítreo, sin embargo, su forma es diferente. La inclinación del voltamograma indica una mayor resistencia eléctrica de la superficie por la presencia del MnO_2 . Además, hay dos picos definidos para el MnO_2 : un pico de oxidación aproximadamente a 0.5 V y un pico de reducción cercano a 0.1 V, correspondientes a la oxidación del Mn^{2+} a Mn^{3+} y la reducción de la misma especie, respectivamente (Huang et al., 2017).

Figura 17.

Comportamiento electroquímico del MnO_2 a diferentes ventanas de potencial: -0.6 a 0.5 V, -0.6 a 0.85 V y -0.6 a 1.3 V realizado en medio H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .



De la comparación de los materiales en los diferentes rangos de potencial se obtienen la Figuras 18, 19 y 20 para los rangos de -0.6 a 0.5 V, -0.6 y 0.85 V y -0.6 a 1.3 V, respectivamente. El rango de -0.6 a 0.5 permite observar el primer pico de PANI correspondiente al cambio de fase, para el MnO_2 no se puede visualizar el pico, solo un crecimiento de la corriente. Para el rango de -0.6 a 0.85 V se puede visualizar los

picos característicos de las PANI y los picos del MnO_2 , para ambos materiales no se observa la evolución de oxígeno en esa ventana de trabajo. En el rango de -0.6 a 1.3 V se visualiza el comportamiento completo de los materiales, se visualizan los picos de la PANI, los picos de MnO_2 y la evolución de oxígeno para este último.

Figura 18.

Comportamiento electroquímico de los materiales CV, PANI y MnO_2 en medio de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} empleando una ventana de trabajo de -0.6 a 0.5 V .

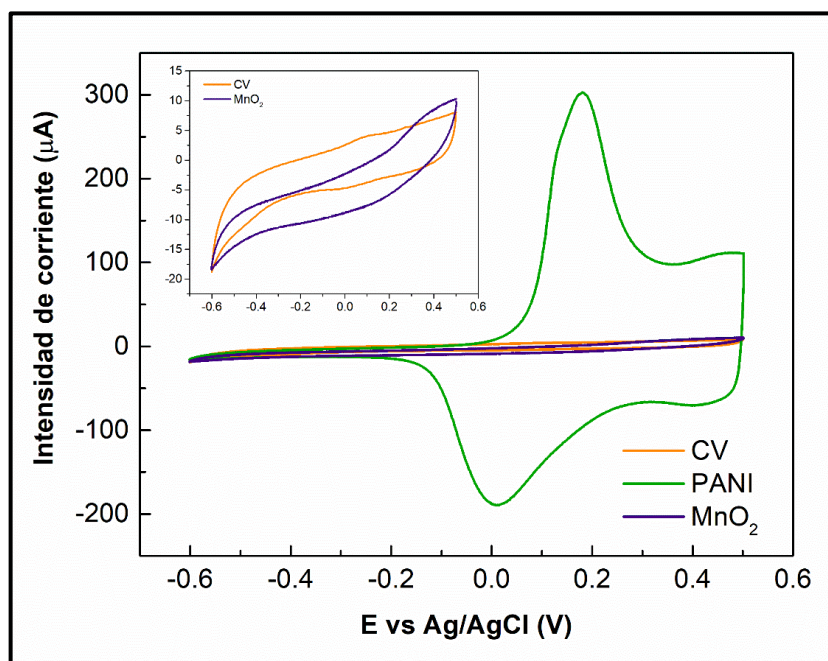


Figura 19.

Comportamiento electroquímico de los materiales CV, PANI y MnO_2 en medio de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} empleando una ventana de trabajo de -0.6 a 0.85 V .

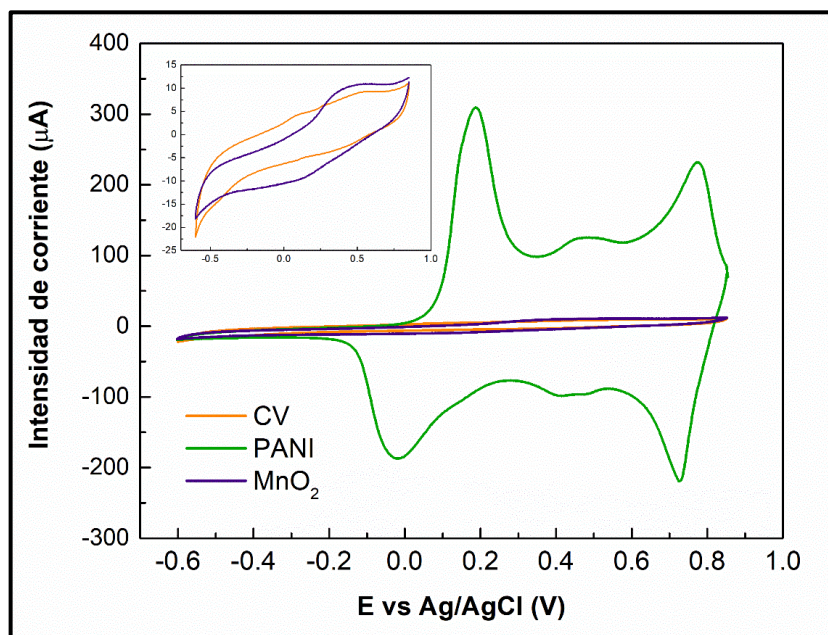
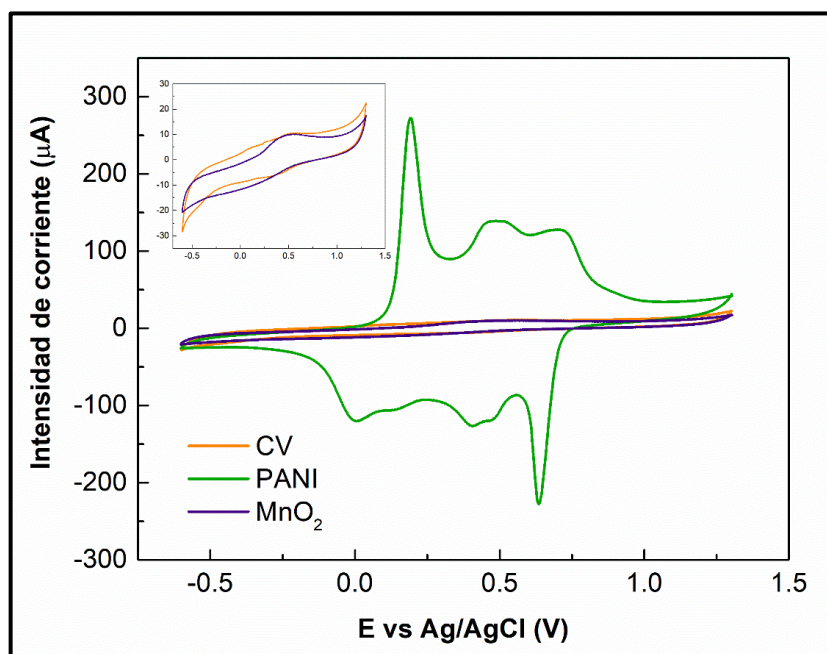


Figura 20.

Comportamiento electroquímico de los materiales CV, PANI y MnO_2 en medio de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} empleando una ventana de trabajo de -0.6 a 1.3 V .



4.3.2 Evaluación en $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$

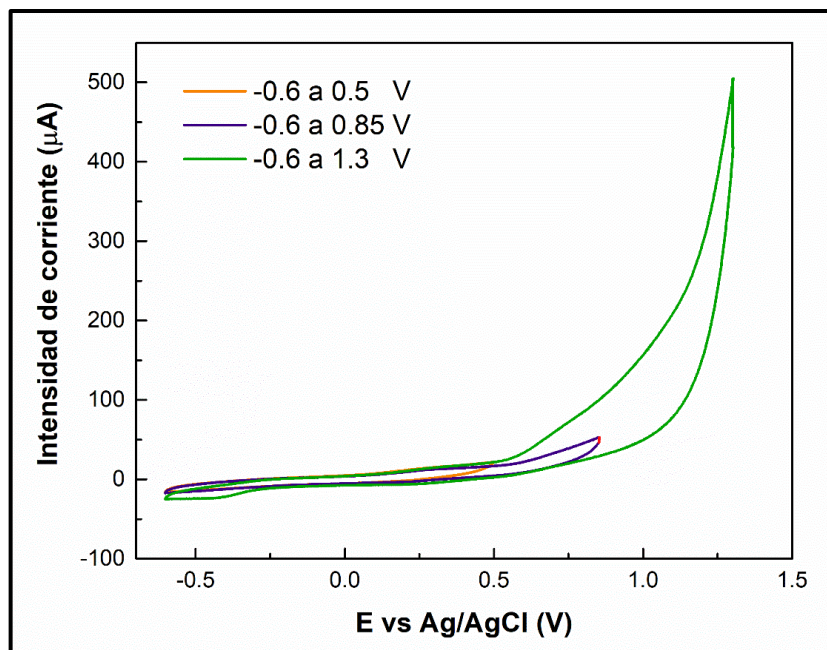
En la Figura 21 se puede ver el comportamiento electroquímico de la PANI en $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a diferentes ventanas de potencial. La diferencia entre el comportamiento electroquímico de la PANI en medio ácido (Figura 19) y en medio básico demuestra que se pierden los procesos redox de cambio de fase, los cuales serían responsables de la pseudocapacitancia. La fase esmeraldina de la polianilina solo es estable en pH ácido lo cual se evidencia en la voltamperometría cíclica en medio básico (Song & Choi, 2013). Por lo tanto, se puede concluir que la PANI se comporta mejor en medio ácido.

En el caso del MnO_2 , se evaluó en medio ácido mostrando que prevalece en el medio y genera un aporte pseudocapacitivo al sistema. La Figura 22 presenta la evaluación del sistema PANI/ MnO_2 sintetizado de igual manera que los materiales por

separado. El sistema se evaluó en medio básico, Fig. 22a, en medio ácido, Fig. 22b, y en medio neutro de Na_2SO_4 , Fig. 22c.

Figura 21.

Comportamiento electroquímico de la PANI en medio KOH 1.0 mol L^{-1} empleando diferentes ventanas de trabajo.

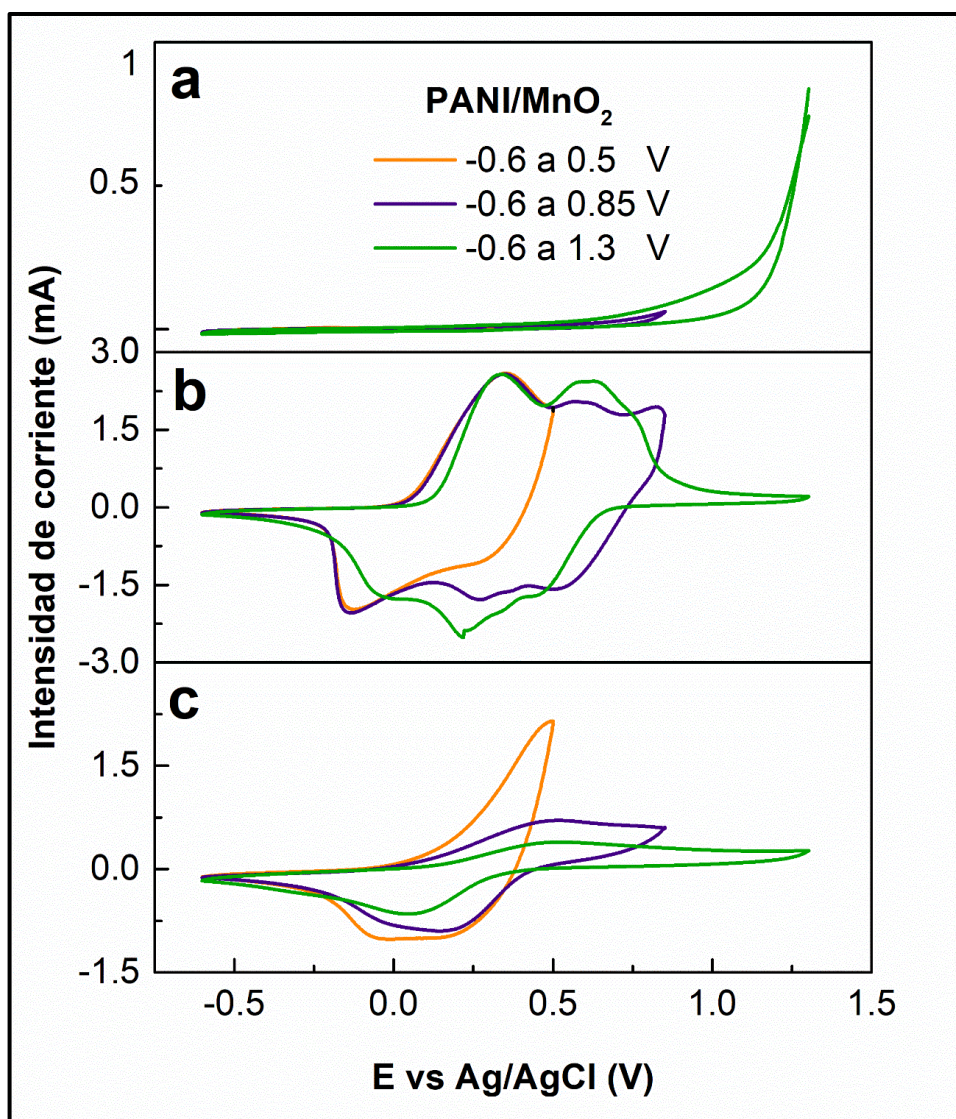


La evaluación en diferentes medios del sistema PANI/ MnO_2 brinda información cualitativa sobre su comportamiento electroquímico. De acuerdo con lo observado en la evaluación por separado de la PANI, se ha encontrado que el polímero no cumple un rol importante en medio básico perdiendo todas sus características electroquímicas. Mientras que, en medio ácido se encuentra un comportamiento interesante para el sistema binario. Es importante notar la diferencia con el comportamiento de la PANI (Figura 18), en el sistema binario se observa mayor cantidad de picos y una zona amplia de capacitancia. En medio neutro se evidencia corrientes capacitivas del sistema, pero no se evidencian los cambios de fase de la PANI, ni una sinergia entre los materiales como se observó en medio ácido (Fig. 22c). Por lo tanto, a partir del estudio individual y del sistema PANI/ MnO_2 se concluye que

el medio de trabajo para aprovechar las propiedades del sistema debe ser el medio ácido. Las evaluaciones de los materiales sintetizados en la fibra de carbón se realizarán en medio ácido por el estudio previo de los materiales por separado y en conjunto.

Figura 22.

Comportamiento electroquímico del sistema PANI/MnO₂ a diferentes ventanas de potencial realizados en (a) medio básico KOH 1.0 mol L⁻¹, (b) medio ácido H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ y (c) medio neutro Na₂SO₄ 1.0 mol L⁻¹.



4.4 EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE ELECTRODEPOSICIÓN DE LA PANI Y MnO_2 SOBRE FIBRAS DE CARBÓN

La preparación de los electrodos empleando la fibra de carbón como sustrato se realizó de manera similar a la preparación en carbón vítreo. Se identificaron parametros importantes durante esta preparación, como la velocidad de barrido y la cantidad de ciclos de síntesis.

Respecto a la velocidad de barrido, al cambiar de un electrodo de carbón vítreo a una fibra de carbón se pasa de un electrodo con menos irregularidades en su superficie a otro que presenta un área superficial elevada y diferentes cavidades sobre las cuales se lleva a cabo la electrodeposición de los materiales. Por otro lado, para este tipo de electrodos, la velocidad de barrido controla la renovación del electrolito en la superficie del electrodo, de manera que si se emplean velocidades altas, la renovación del electrolito será menor que si se emplean velocidades bajas. Además, se reconoce que la velocidad de barrido tienen una importancia en la forma y cristalinidad de la electrodeposición (Majid, 2016). A partir de esto se consideraron 3 velocidades de barrido, teniendo en cuenta que es un sistema de elevada área superficial. Estas velocidades de barrido son: 50 mV s^{-1} , 25 mV s^{-1} y 10 mV s^{-1} .

Respecto a la cantidad de ciclos, la capacitancia esta relacionada con la cantidad de material activo presente en el electrodo. Por lo tanto la cantidad de ciclos va a limitar o aumentar la capacitancia. No obstante, debe considerarse que existe una cantidad óptima para obtener un cambio significativo en valores de capacitancia. Mientras que, una cantidad excesiva de material limita la transferencia de masa en el

electrodo. Para la evaluación de este parámetro, se consideraron 20, 30 y 40 ciclos durante la preparación de los materiales.

La evaluación de estos parámetros se realizó de manera individual para seleccionar las mejores condiciones de preparación para cada material, las cuales después pueden aplicarse para la fabricación de FC/PANI/MnO₂. La fibra de carbón también ha sido evaluada bajo las mismas condiciones de caracterización electroquímica, con el fin de apreciar el efecto de los depósitos formados en la capacitancia final.

4.4.1 Fibra de carbón (FC)

El rango de potenciales empleado para la evaluación fue de -0.6 a 0.85 V, con el fin de apreciar los picos de oxidación-reducción de cada material. Además, al momento de armar un supercapacitor cada electrodo adoptará un potencial respecto al otro y es necesario conocer y entender el comportamiento del material en potenciales positivos y negativos.

El área geométrica empleada para la fibra de carbón fue 1 cm², mientras que el electrolito soporte fue H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹. La Figura 23 muestra las voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido, y en la Figura 24 se reportan las capacitancias calculadas a partir de estos experimentos. La velocidad de barrido influye directamente en la capacitancia por el tiempo que se establece un potencial determinado al electrodo para que las cargas puedan distribuirse en su superficie. A velocidades mayores se tendrá menor tiempo de potencial, por lo tanto, menor capacitancia. Mientras que, a velocidades menores las cargas tienen un mayor tiempo para poder ordenarse en la superficie al cual se le aplica un potencial determinado.

Figura 23.

Voltamperometría cíclica de la fibra de carbón a diferentes velocidades de barrido: 100, 50, 25, 10 y 5 mV s⁻¹, en H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹

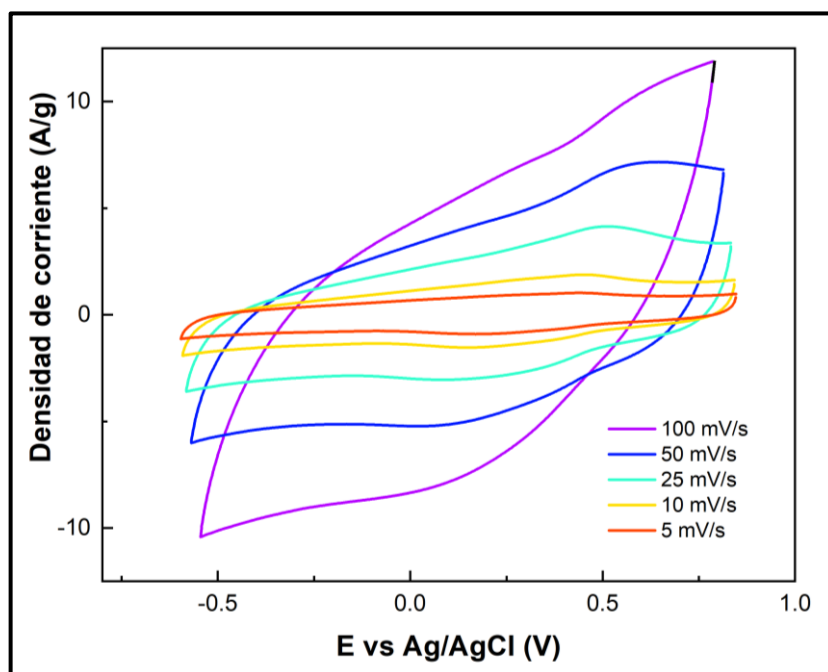
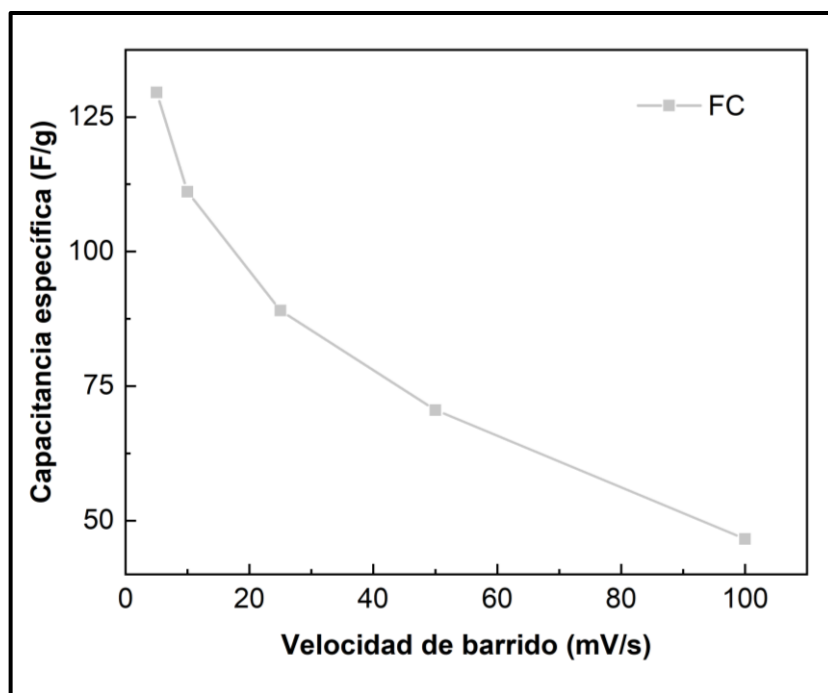


Figura 24.

Capacitancia específica a diferentes velocidades de barrido para la fibra de carbono.



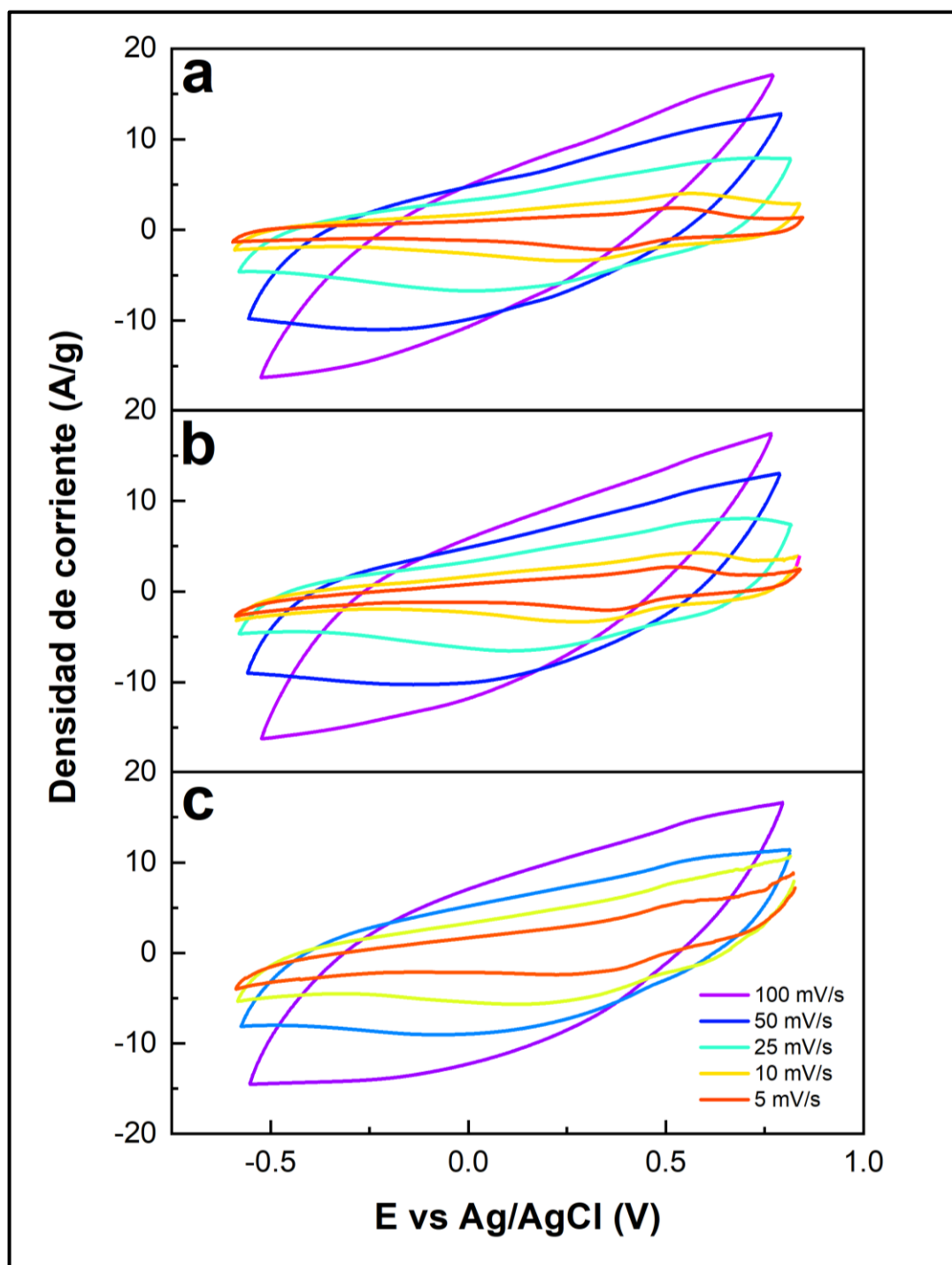
Para la FC se tiene una capacitancia de 129 F g^{-1} a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , mientras que a 100 mV s^{-1} se obtiene una capacitancia de 46 F g^{-1} .

4.4.2 Polianilina (PANI)

El efecto de la velocidad de barrido en la electropolimerización de la anilina se evaluó aplicando 10 ciclos durante la formación del polímero. La Figura 25 muestra la evaluación del comportamiento electroquímico de la FC/PANI a diferentes velocidades de barrido en medio ácido. La Figura 25a representa la evaluación de FC/PANI electropolimerizado a 10 mV s^{-1} durante 10 ciclos. La Fig. 25b presenta la evaluación de FC/PANI electropolimerizado a 25 mV s^{-1} . Finalmente, la Fig. 25c es la evaluación del material sintetizado a una velocidad de 50 mV s^{-1} . Se puede observar que para las velocidades de electropolimerización de 10 mV s^{-1} y 25 mV s^{-1} la voltamperometría de la FC/PANI a 5 mV s^{-1} tiene una forma definida y con baja resistencia. Mientras que, la velocidad de electropolimerización de 50 mV s^{-1} la voltamperometría se deforma y aumenta en resistencia.

Figura 25.

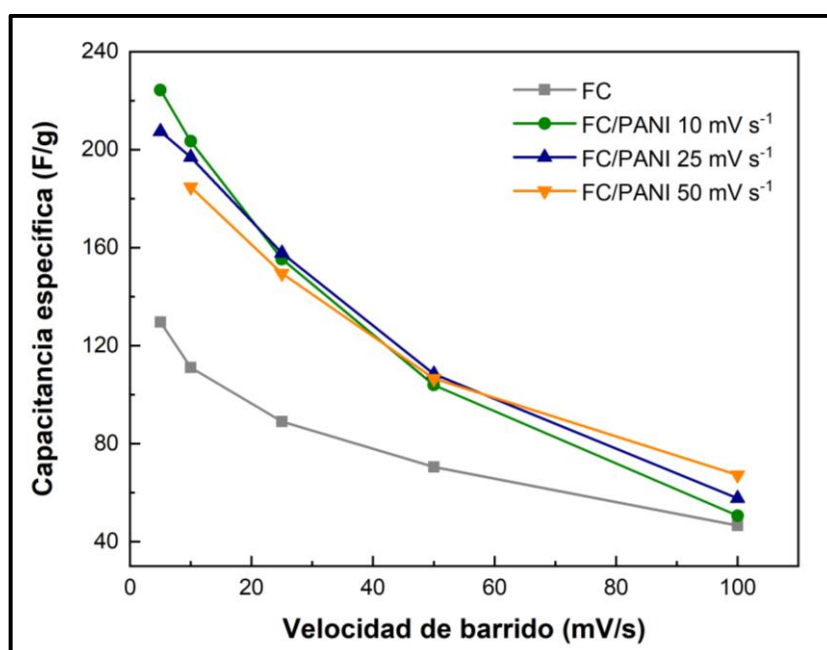
Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades del sistema FC/PANI electropolimerizado durante 10 ciclos a velocidades de barrido: (a) 10 mV s^{-1} , (b) 25 mV s^{-1} y (c) 50 mV s^{-1} .



Los valores de capacitancia calculados por voltamperometría cíclica se presentan en la Figura 26, los cuales duplican los valores obtenidos para la FC, evidenciando el aporte a la capacitancia por la PANI en medio ácido. Respecto a las velocidades de electropolimerización, la velocidad de 10 mV s^{-1} es la que genera el depósito que desarrolla los mayores valores de capacitancia, cuando está se determina a velocidades bajas, mientras que la velocidad de electropolimerización de 50 mV s^{-1} presenta menores valores de capacitancia a bajas velocidades.

Figura 26.

Valores de capacitancia específica a diferentes velocidades de barrido para el sistema FC/PANI electropolimerizado a diferentes velocidades ($\bullet$) 10 mV s^{-1} , ($\blacktriangle$) 25 mV s^{-1} y ($\blacktriangledown$) 50 mV s^{-1} .

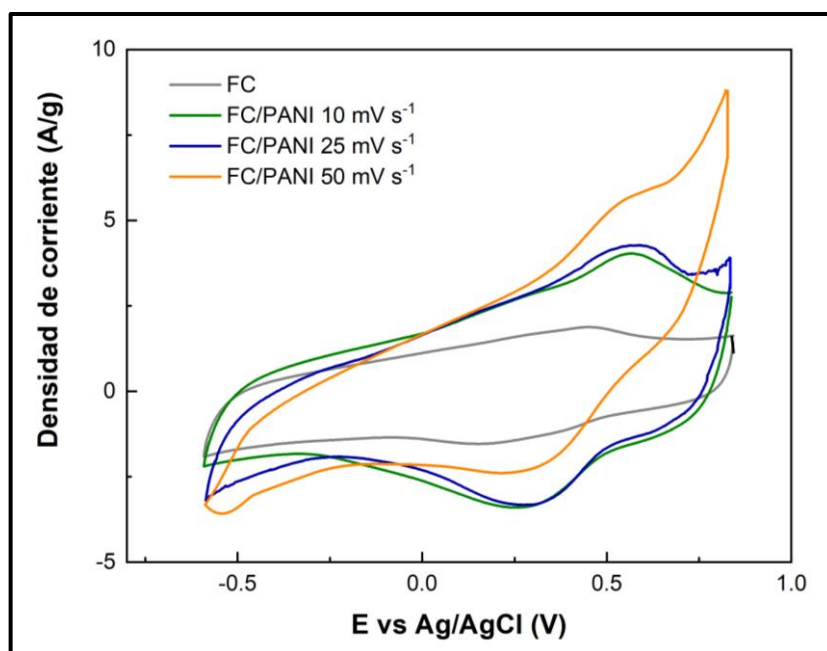


Para definir la velocidad de barrido de electropolimerización se consideró las voltamperometrías de los sistemas a 5 mV s^{-1} , Figura 27. A partir de la comparación de las voltamperometrías se descartó la velocidad de 50 mV s^{-1} para la electropolimerización debido a que pierde el perfil electroquímico del sistema hacia un sistema más resistivo. Entre las velocidades más lentas no se evidencia una

diferencia significativa, por lo cual se determinó que la velocidad de 25 mV s^{-1} sería la adecuada para la electropolimerización. Para la velocidad de 10 mV s^{-1} el sistema FC/PANI no tiene una capacitancia específica mucho mayor como para considerarla conveniente, considerando que el tiempo de síntesis se extiende a más del doble.

Figura 27.

Voltamperometría cíclica a 5 mV s^{-1} en $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ de los sistemas FC/PANI electropolimerizado a diferentes velocidades de barrido: 10 mV s^{-1} , 25 mV s^{-1} y 50 mV s^{-1} durante 10 ciclos.



Una vez definida la velocidad de barrido para la electropolimerización, se procedió a evaluar la cantidad de ciclos a emplear en la formación de estos depósitos, basándose en la capacitancia específica desarrollada por cada uno de ellos. El número de ciclos evaluados fue 20, 30 y 40 ciclos a una velocidad constante de 25 mV s^{-1} . La Figura 28 presenta la evaluación electroquímica del sistema FC/PANI electropolimerizado durante (a) 20 ciclos, (b) 30 ciclos y (c) 40 ciclos, el cual presenta altas corrientes capacitivas y dos picos principales (0.25 V y 0.6 V vs Ag/AgCl) que se identifican en la velocidad de 5 mV s^{-1} . Además, se determinó la capacitancia

específica para cada velocidad, tal y como se muestra en la Figura 29. A partir de la evaluación de la capacitancia se puede identificar claramente que el sistema FC/PANI sintetizado por la aplicación de 30 ciclos de potencial, genera la mayor capacitancia respecto a 20 y 40 ciclos de electropolimerización a todas las velocidades de barrido. Cuando se aplican 40 ciclos de electro-síntesis, se reduce la capacitancia a pesar de tener una mayor cantidad de PANI debido a la limitación de la difusión del electrolito por parte de la PANI sobre la FC (Cerrón-Calle et al., 2019; G. Wei et al., 2021). Por lo tanto, las condiciones óptimas para obtener materiales FC/PANI es la electropolimerización aplicando 30 ciclos de potencial a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} .

Figura 28.

Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido de los sistemas FC/PANI electropolimerizado a 25 mV s^{-1} en $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ durante (a) 20 ciclos, (b) 30 ciclos y (c) 40 ciclos.

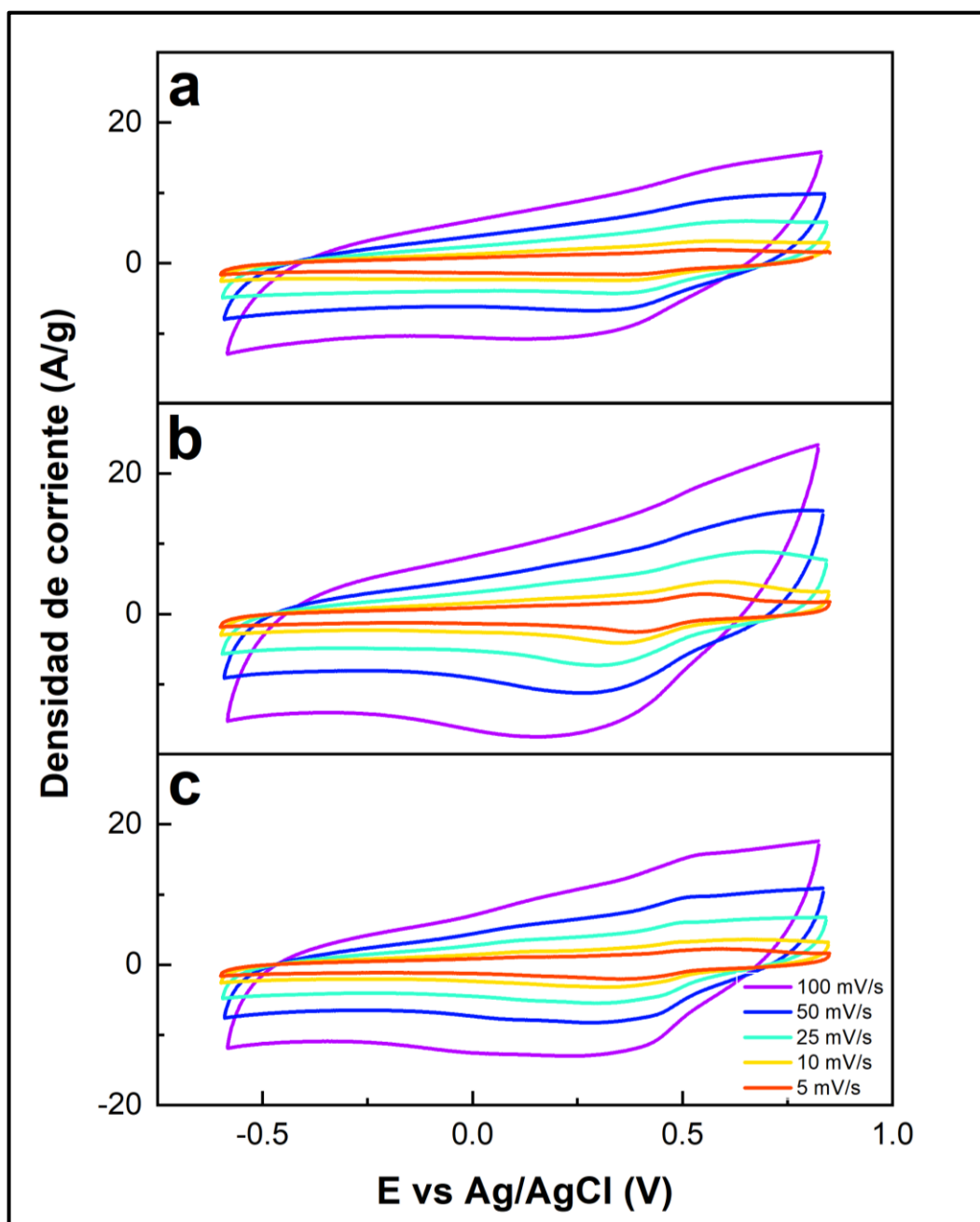
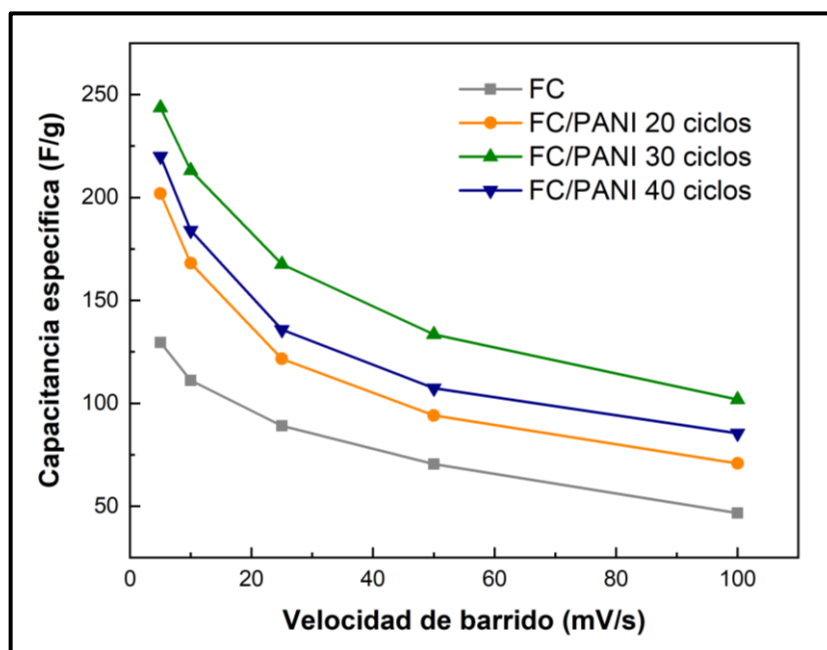


Figura 29.

Valores de capacitancia específica a diferentes velocidades de barrido para el sistema FC/PANI electropolimerizado durante diferente cantidad de ciclos: 20, 30 y 40 ciclos



4.4.3 Óxido de manganeso (MnO_2)

De la misma manera que se determinaron los parámetros ideales de electropolimerización de la PANI, se han estudiado estos parámetros para la electrodeposición de óxido de manganeso sobre FC. La Figura 30 demuestra que los comportamientos electroquímicos son similares para ambas velocidades manteniendo constante el número de ciclos en 20. Esto se identifica con claridad en la Figura 31, en donde se presentan las voltamperometrías cíclicas de ambos sistemas a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} para la caracterización del material electrodepositado. Al no evidenciar una diferencia significativa electroquímica se considera establecer como velocidad de barrido para la electrodeposición de MnO_2 la velocidad de 25 mV s^{-1} .

La evaluación de la cantidad de ciclos de electrodeposición se realizó a 25 mV s^{-1} , empleando 10, 20 y 30 ciclos, Figura 32. La capacitancia específica de los sistemas FC/ MnO_2 evaluados a diferentes velocidades de barrido se presenta en la Figura 33.

Este sistema FC/MnO₂ presenta un comportamiento estable en medio ácido, considerando que cada evaluación tiene una duración de más de dos horas y la presencia del óxido no se ve afectada según su respuesta electroquímica.

Figura 30.

Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido de los sistemas FC/MnO₂ en 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ electropolimerizado a diferentes velocidades de barrido: 25 mV s⁻¹ y 50 mV s⁻¹ durante 20 ciclos.

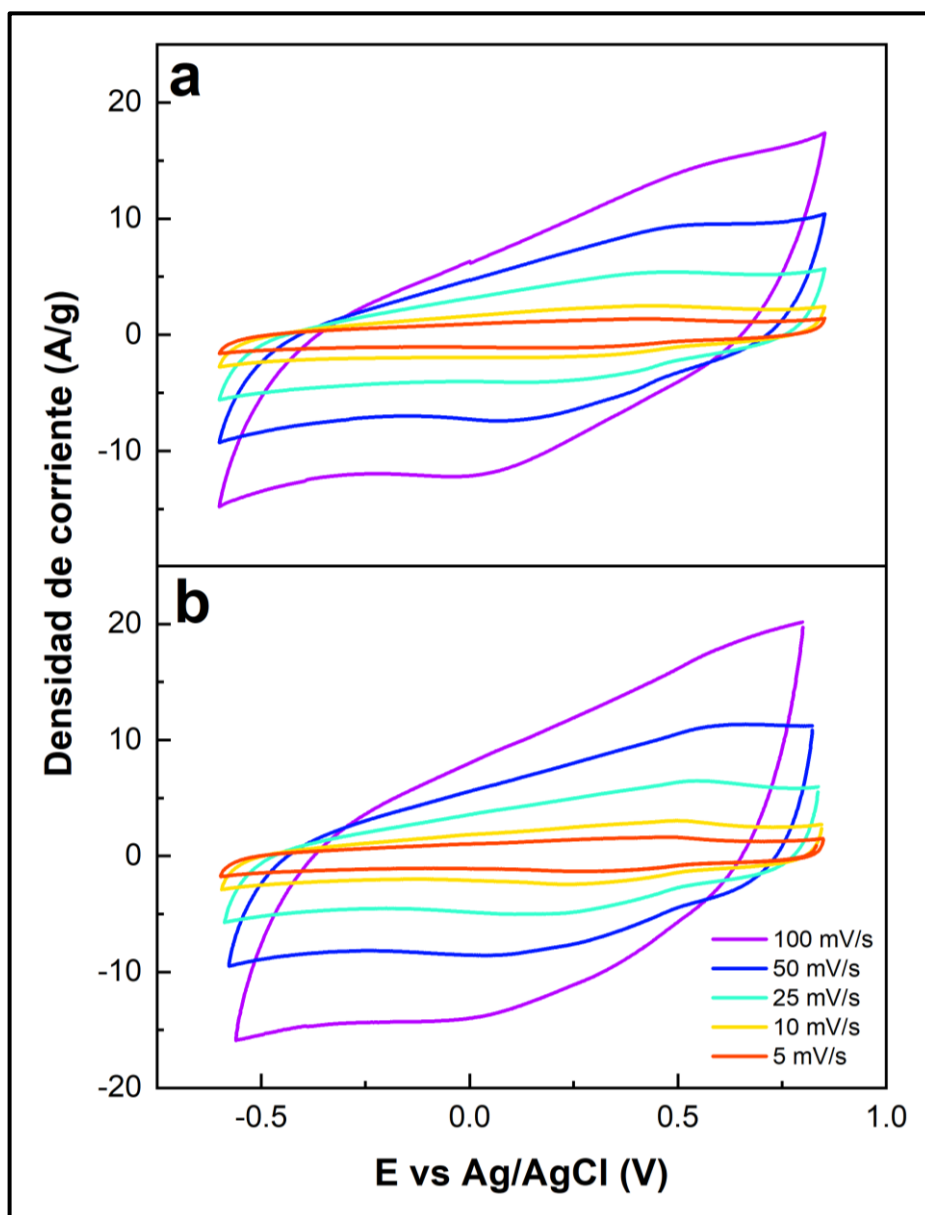
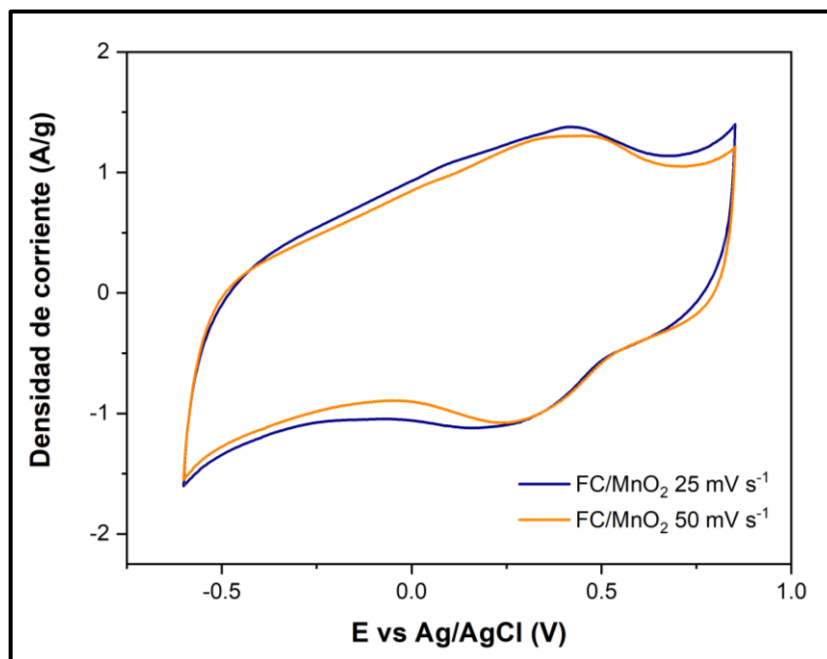


Figura 31.

Voltamperometría cíclica a 5 mV s^{-1} en $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ de los sistemas FC/MnO₂ electropolimerizado a diferentes velocidades de barrido: 25 mV s^{-1} y 50 mV s^{-1} durante 20 ciclos.



Finalmente, las condiciones óptimas para los sistemas FC/PANI y FC/MnO₂ se presentan en la Tabla 5. Estas condiciones se emplearán para la elaboración del sistema ternario FC/PANI/MnO₂ como resultado de un estudio de los sistemas individuales. Para la síntesis a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} , el sistema FC/PANI presenta una capacitancia específica de 243 F g^{-1} (30 ciclos de síntesis). El sistema FC/MnO₂ presenta una capacitancia específica de 230 F g^{-1} (20 ciclos de síntesis). Por lo tanto, el sistema ternario FC/PANI/MnO₂ se realizó empleando 30 ciclos para la PANI y 20 ciclos para MnO₂.

Figura 32.

Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido de los sistemas FC/MnO₂ electropolimerizado a 25 mV s⁻¹ en 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ durante (a) 10 ciclos, (b) 20 ciclos y (c) 30 ciclos.

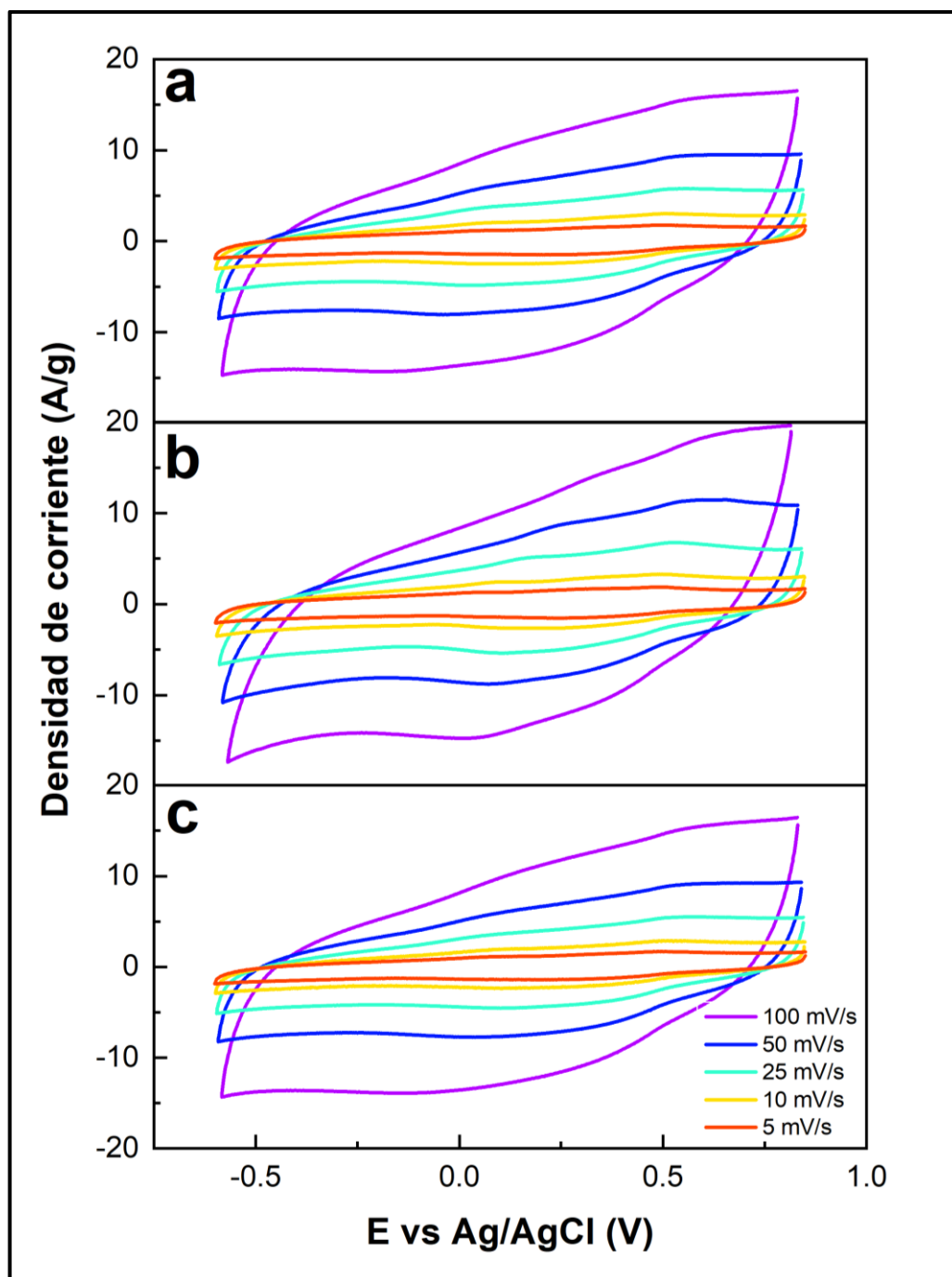


Figura 33.

Capacitancia específica a diferentes velocidades de barrido en $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ de los sistemas FC/MnO₂ electrodepositados a diferente cantidad de ciclos 10, 20 y 30.

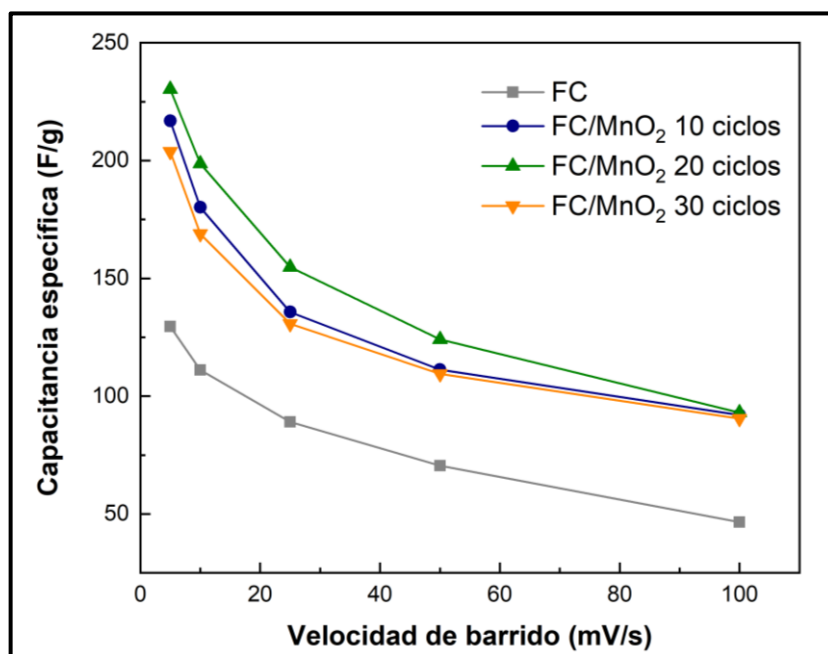


Tabla 5

Resumen de la evaluación de los parámetros velocidad de barrido y número de ciclos de electropolimerización para la preparación de los sistemas FC, FC/PANI, y FC/MnO₂. Los valores de capacitancia han sido determinados a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1}

Material	# Ciclos	Velocidad (mV s^{-1})	Cs (F g^{-1})
FC	-	-	129
FC/PANI	10	10	224
		25	207
		50	180
	20		201
	30	25	243
FC/MnO ₂	40		220
	20	10	161
		25	215
		50	183
	10		216
	20	25	230
	30		203

4.5 SISTEMA FC/PANI/MnO₂

El sistema ternario FC/PANI/MnO₂ se preparó considerando las condiciones óptimas para cada sistema por separado. Sobre la FC se realizó la electropolimerización de la anilina durante 30 ciclos a 25 mV s⁻¹. La electrodeposición anódica del óxido de manganeso se realizó sobre el sistema FC/PANI para obtener el sistema ternario empleando 20 ciclos a 25 mV s⁻¹. Los sistemas FC, FC/PANI, FC/MnO₂ y FC/PANI/MnO₂ se caracterizaron estructural, morfológica y electroquímicamente.

4.5.1 Caracterización estructural

Los sistemas individuales y el sistema ternario se caracterizaron estructuralmente mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía Raman.

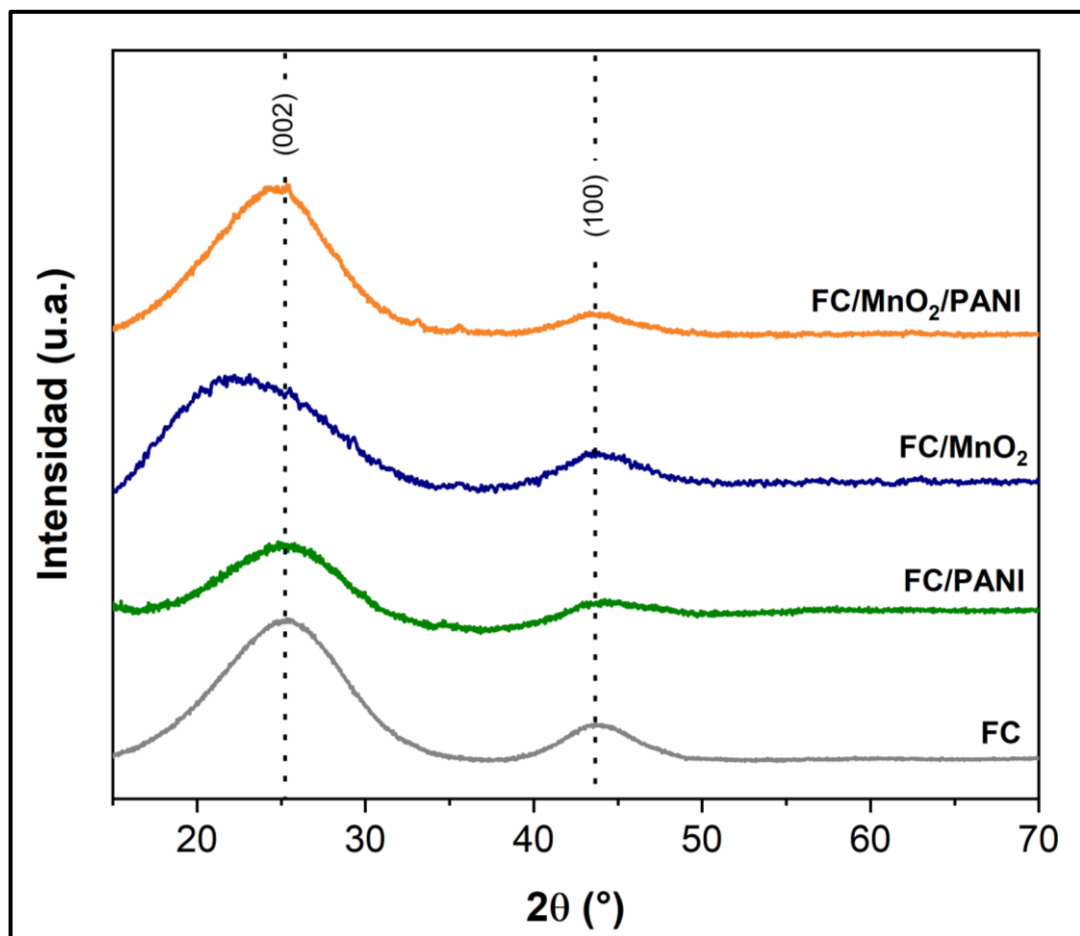
Caracterización estructural por difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X se muestran en la Figura 34, en los cuales se puede apreciar los picos característicos de los planos (002) y (100) de los materiales carbonosos, localizados a 25 ° y 43 °, respectivamente. Considerando que la modificación de la fibra es menor al 5% (masa final – masa inicial) en masa total del electrodo y una estructura tridimensional de la fibra de carbón es complicado obtener los picos de los materiales. Sin embargo, el efecto de los materiales se traduce en la forma de los picos asociados al carbono. En el patrón de difracción no se evidencian picos característicos a la PANI debido a la gran cantidad de material carbonoso. Sin embargo, la información que proporciona el patrón es de una alteración a la difracción debido a un material superpuesto sobre el material inicial. Para el MnO₂ se identificó

un cambio en la base de los picos, siendo estos más anchos que el blanco, indicando una disminución de la cristalinidad de la FC. Para el sistema ternario no se logró identificar picos característicos de los componentes del sistema. Esta dificultad de caracterización de materiales tridimensionales es común debido a modificaciones con cantidades menores al 5% y porque la muestra no es homogénea en todas sus dimensiones (Cerrón-Calle et al., 2019; W. Wu et al., 2021).

Figura 34.

Difracción de Rayos X de los sistemas elaborados FC, FC/PANI, FC/MnO₂ y FC/PANI/MnO₂.

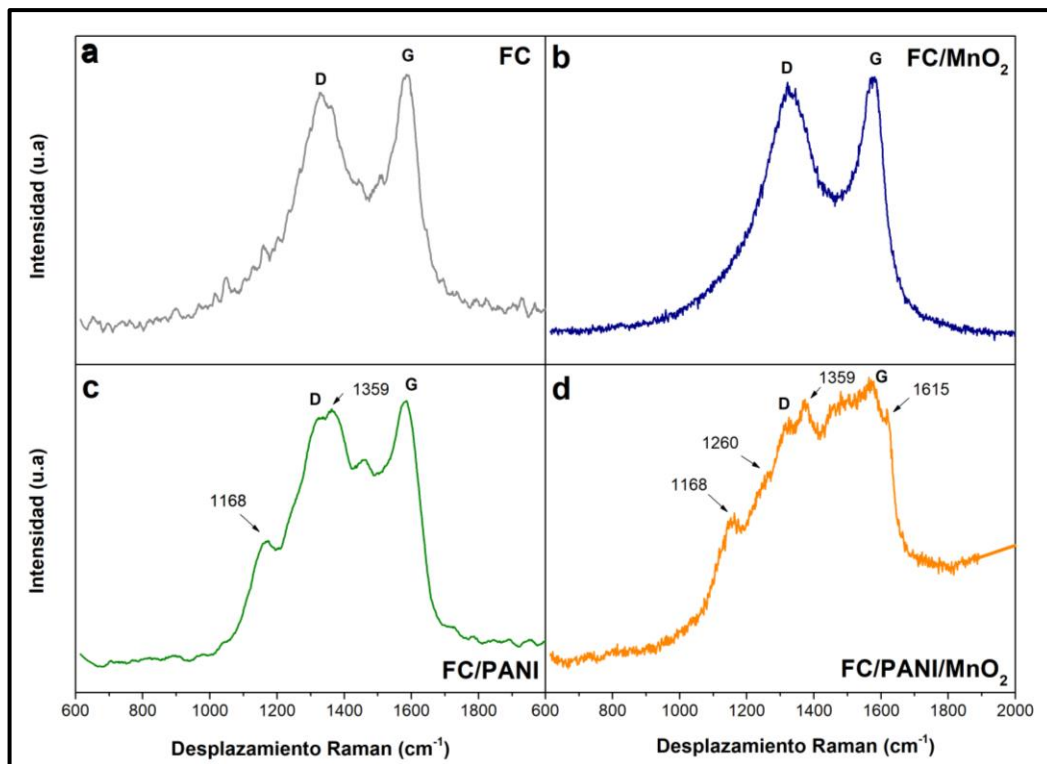


Caracterización estructural por espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman se empleó para caracterizar los electrodos FC, FC/PANI, FC/MnO₂ y FC/PANI/MnO₂ en un rango de 600 a 2000 cm⁻¹. La Figura 35a muestra la caracterización de FC, en la cual se pueden apreciar los picos correspondientes a la banda D y la banda G que describen la hibridación sp³ y sp² del carbono, localizados a 1324 y 1585 cm⁻¹, respectivamente. La banda D corresponde a las vibraciones fuera del plano ocasionadas por los defectos estructurales en el carbón, mientras que la banda G corresponde a las vibraciones en el plano (Ferrari & Basko, 2013). Cuando la FC es modificada con MnO₂, no se observa una variación significativa en estos picos, tal y como se puede ver en la Figura 35b, no afecta a la respuesta de la FC, los óxidos tienen vibraciones a desplazamientos Raman menores a 1000 cm⁻¹. Sin embargo, los picos del óxido no se visualizan posiblemente debido a la baja cantidad de material sobre la superficie de la FC. El espectro Raman del sistema FC/PANI (ver Figura 35c), presenta dos picos adicionales a la banda D y G de la FC a 1168 y 1359 cm⁻¹. Las vibraciones asociadas a estos desplazamientos Raman corresponden a la vibración C-H de los anillos semiquinonas y a la vibración de la estructura C-N⁺ conocida como banda de protonación, respectivamente (M. Zhang et al., 2021). Para FC/PANI/MnO₂ se observan picos adicionales que se asocian a la PANI, siendo las vibraciones de estiramiento del enlace C-N de los anillos quinona y benzoicos a 1260 cm⁻¹. Además, la señal a 1615 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones del enlace C-C de los anillos presentes en la estructura (Shao et al., 2012). Las bandas D y G se superponen a otras vibraciones correspondientes a la PANI. Por lo tanto, la espectroscopía Raman permitió la identificación de la PANI en los sistemas FC/PANI y FC/PANI/MnO₂.

Figura 35.

Espectroscopía Raman de los sistemas (a) FC, (b) FC/MnO₂, (c) FC/PANI y (d) FC/PANI/MnO₂.



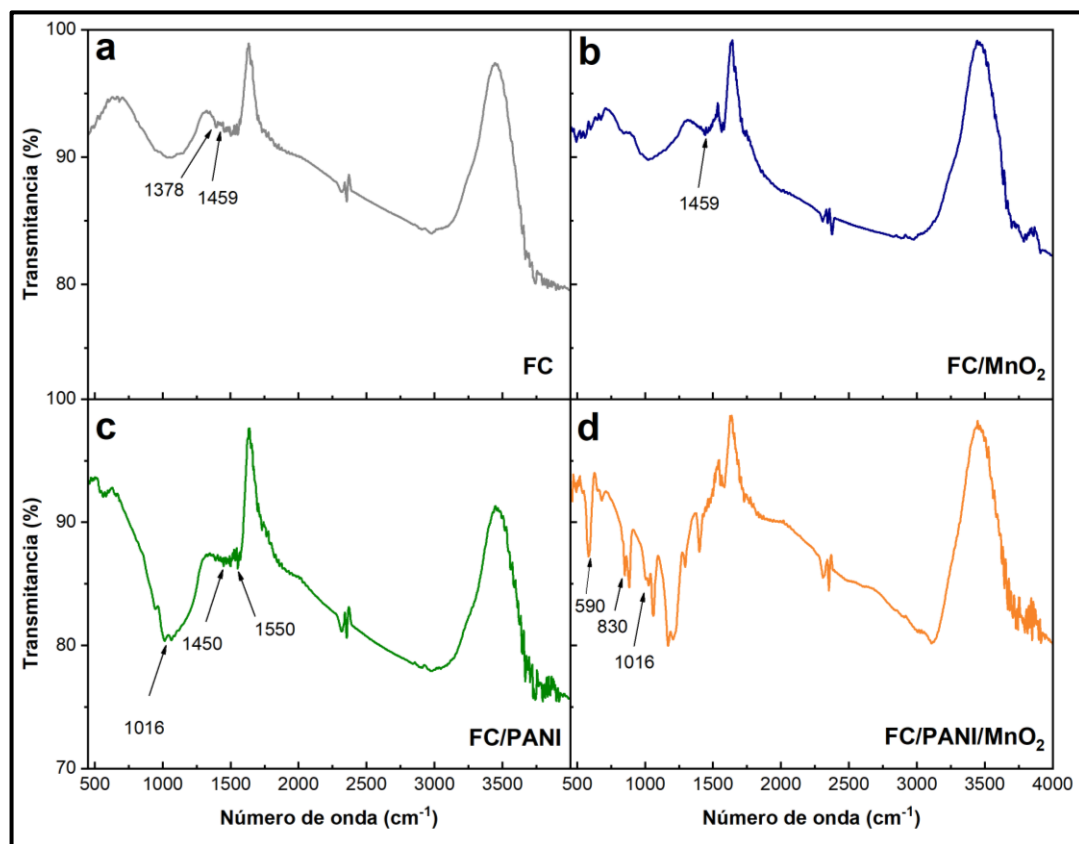
Caracterización estructural por espectroscopia infrarroja

Para complementar los resultados obtenidos con la espectroscopía Raman y obtener más información de la estructura orgánica de los electrodos preparados, se caracterizaron las muestras por medio de espectroscopía infrarroja. La Figura 36a presenta el espectro IR de la FC, en donde se pueden asociar vibraciones del enlace C-H y los grupos CH₃ en los números de onda de 1378 y 1459 cm⁻¹, respectivamente. Para FC/MnO₂ (ver Figura 36b), no se evidencian alteraciones significativas al espectro de la FC, considerando que las vibraciones metal-oxígeno (M-O) se encuentran en valores de longitud de onda menores a 1000 cm⁻¹. En el caso de FC/PANI, (ver Figura 36c), se pueden apreciar los picos característicos para la PANI, localizados a ~1550 cm⁻¹ y ~1450 cm⁻¹, los cuales corresponden a las vibraciones de

tensión del anillo quinoico y del anillo benzoico, respectivamente (Misnon & Jose, 2017). Además, se puede ver un pico hacia $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$, el cual se atribuye a la deslocalización de los electrones π , inducida por la vibración de tensión en el enlace C-N-C. a $\sim 1016\text{ cm}^{-1}$ se observa una banda correspondiente C-H bending en el plano y una banda $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la vibración C-H bending fuera del plano. Finalmente, para el sistema ternario FC/PANI/MnO₂ (ver Figura 36d) se tiene un espectro con picos más definidos, incluyendo un pico a 590 cm^{-1} que puede atribuirse a la vibración del enlace Mn-O del óxido metálico.

Figure 36.

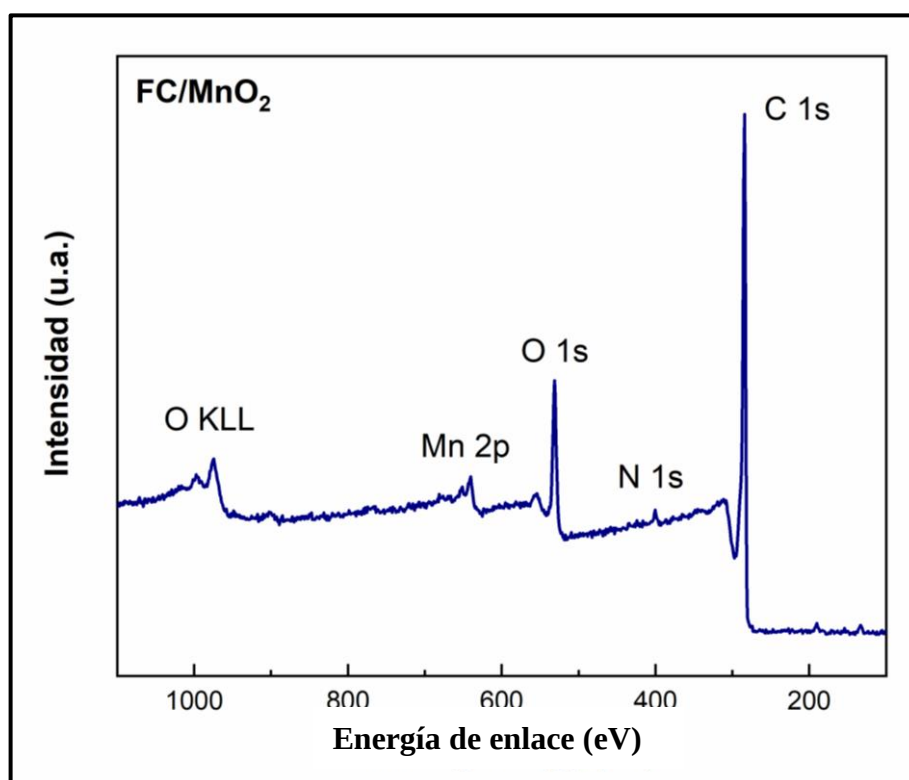
Espectroscopía Infrarroja de los sistemas (a) FC, (b) FC/MnO₂, (c) FC/PANI y (d) FC/PANI/MnO₂.



La dificultad de caracterizar electrodos con bajas cargas de material activo obliga al empleo de técnicas de caracterización que proporcionan mayor información. Por tal motivo, para asegurar y evidenciar la presencia del MnO_2 se caracterizaron los electrodos de FC/ MnO_2 por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El amplio espectro de este material aparece en la Figura 37. El barrido realizado para el sistema evidencia la presencia del manganeso y del oxígeno en energías que sugieren la formación de óxidos e hidróxidos de manganeso (Gao et al., 2017).

Figure 37.

Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X del electrodo FC / MnO_2 .



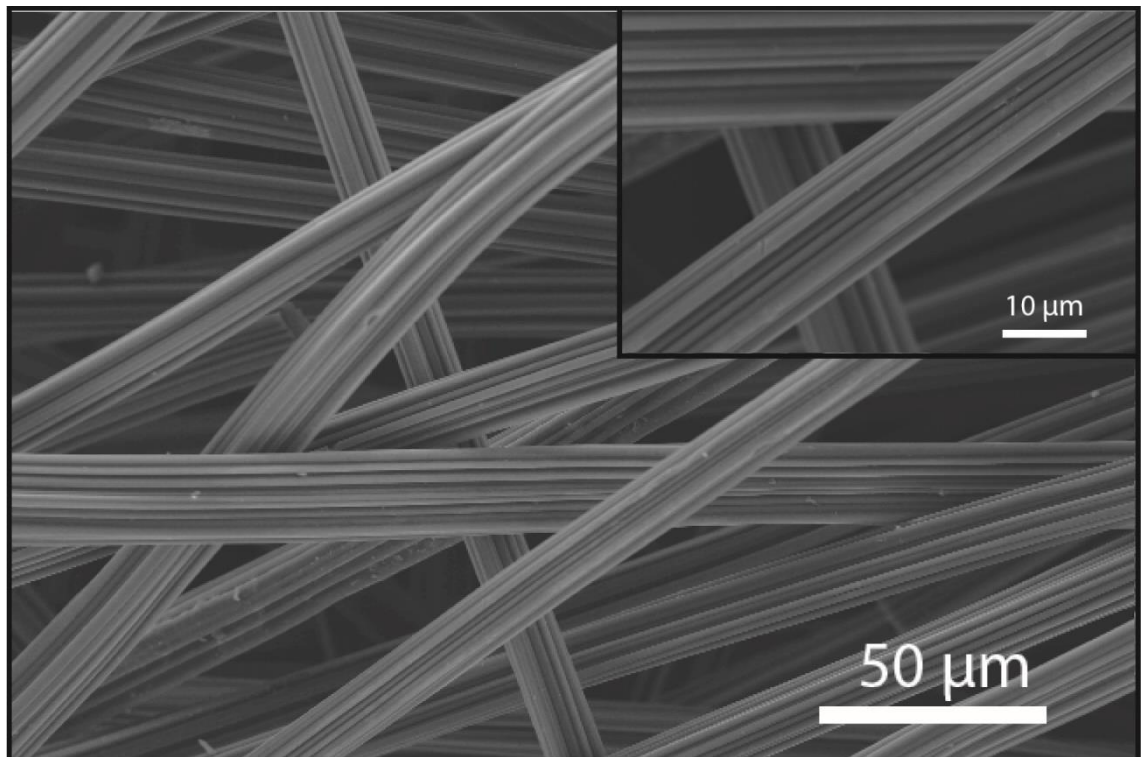
4.5.2 Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se realizó para conocer la distribución, forma y tamaño de la PANI y el MnO_2 . Para la caracterización morfológica se empleó la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la energía dispersiva de rayos X (EDS).

La Figura 38 presenta la morfología de la FC a diferentes escalas, 50 y 10 μm . Las fibras de carbón se encuentran agrupadas formando hilos que dan forma y consistencia al material. Las fibras alcanzan un espesor de 2 μm y su superficie es lisa. También se puede identificar algunas impurezas presentes en las muestras en secciones aisladas del material.

Figure 38.

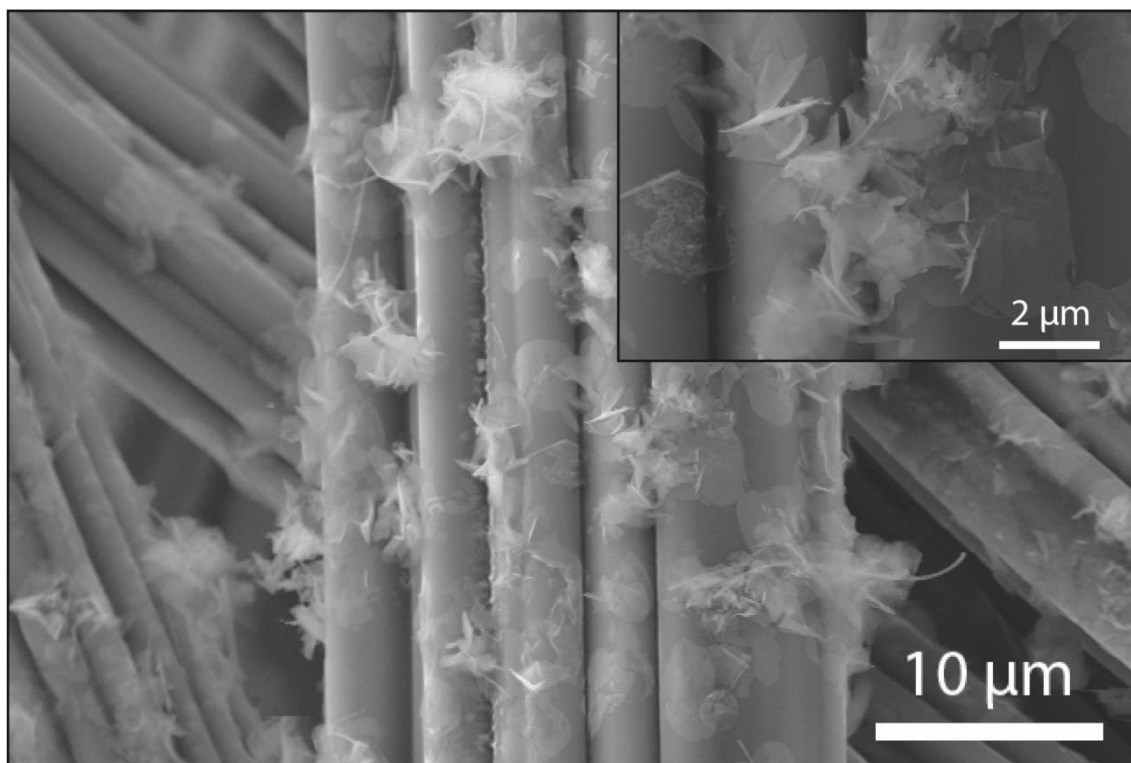
Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las fibras de carbón con una escala de 50 μm . Figura insertada a una escala de 10 μm .



La caracterización de FC/MnO₂ aparece en la Figura 39, en donde se pueden apreciar nanoflakes (nanocopos) de MnO₂ distribuidas aleatoriamente. Estos nanoflakes no tienen una orientación preferente y algunos se encuentran apilados unos sobre otros. Esta morfología ya se ha reportado en la literatura (Gao et al., 2017; Gueon & Moon, 2017) para los óxidos de manganeso, en especial para el MnO₂.

Figure 39.

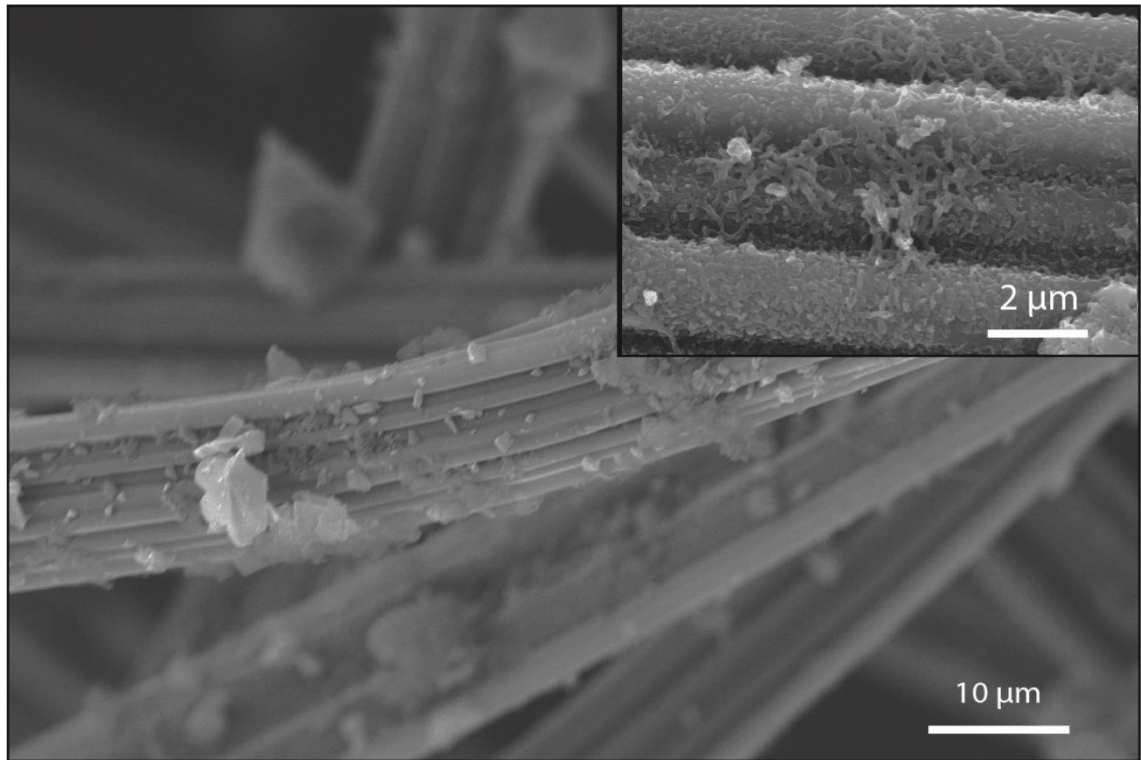
Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las fibras de carbón modificadas con MnO_2 (FC/ MnO_2) con una escala de $50\ \mu\text{m}$. Figura insertada a una escala de $10\ \mu\text{m}$.



Las imágenes SEM de FC/PANI se muestran en la Figura 40, en la cual se puede ver una modificación superficial diferente a la de MnO_2 . En este caso no se observa la formación de cristales, pero si arreglos de material largo sobre las fibras de carbono. En la escala de $2\ \mu\text{m}$ se puede ver como las fibras de carbón quedan recubiertas con el polímero aumentando el área superficial.

Figure 40.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las fibras de carbón modificadas con PANI (FC/PANI) con una escala de 50 μm . Figura insertada a una escala de 10 μm .

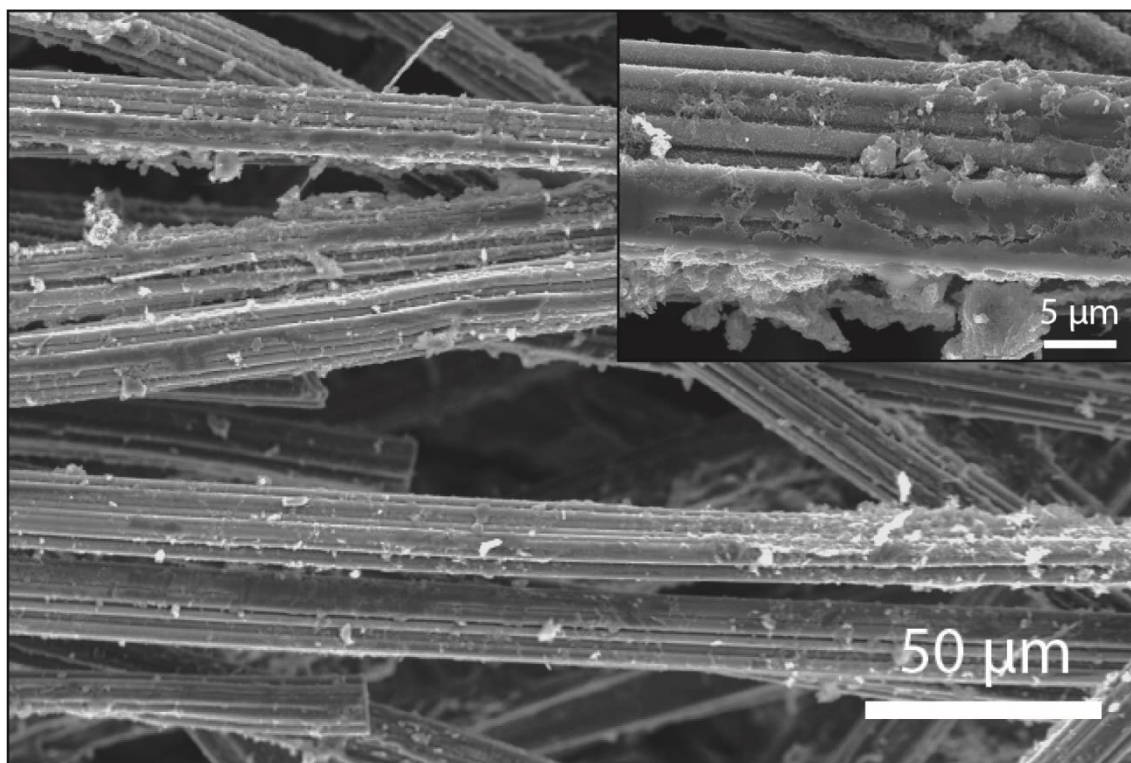


El FC/PANI/MnO₂ es el sistema más difícil de analizar. La morfología observada a una escala de 50 μm se encuentra alternada por las fibras de carbón, el polímero y el óxido. En la escala de 5 μm se pueden ver pequeños cristales incrustados en las fibras de carbón, ver Figura 41.

Para identificar los elementos presentes en los diferentes electrodos, se empleó la técnica EDS acoplada al SEM y los resultados pueden verse en la Figura 42 y 43. La imagen se presenta a una magnificación de 800X con una escala de 20 μm que permite visualizar un patrón en las señales de los elementos y diferenciarlos de la señal de ruido.

Figure 41.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las fibras de carbón modificadas con PANI y MnO_2 (FC/PANI/ MnO_2) con una escala de 50 μm . Figura insertada a una escala de 10 μm .



La Figura 43 muestra el mapeo elemental de la imagen SEM mostrada en la Figura 42. Se puede identificar como los elementos siguen el patrón de las fibras y se puede identificar cada material dentro de FC/PANI/ MnO_2 . Los mapeos de los elementos oxígeno y manganeso son similares, esto sugiere la presencia del MnO_2 . Mientras que el carbono en ocasiones se encuentra cubierto por el Mn y O que está presente en la mayor parte de la muestra. El patrón de nitrógeno también sigue la forma de las fibras de carbón evidenciando la coexistencia del sistema FC/PANI/ MnO_2 en la misma fibra de carbón. Este mapeo elemental sirve como complemento final de las caracterizaciones estructurales realizadas, evidenciando una síntesis exitosa del sistema ternario.

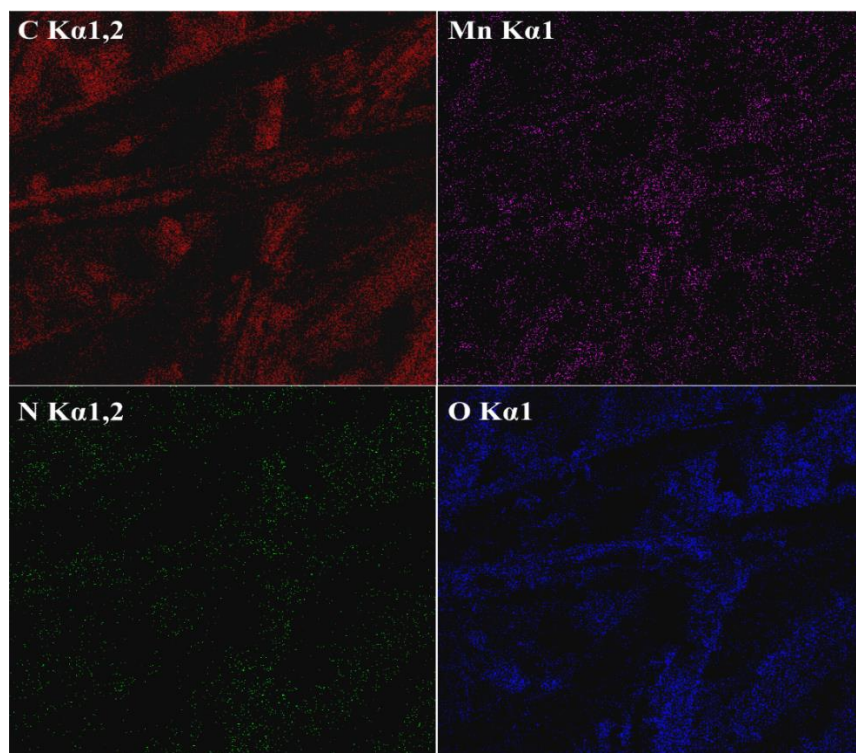
Figure 42.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las fibras de carbón modificadas con PANI y MnO_2 (FC/PANI/ MnO_2) con una escala de 20 μm .



Figure 43.

Mapeo elemental del sistema ternario CF/PANI/ MnO_2 realizado por EDS acoplado a SEM.



4.5.3 Evaluación electroquímica en sistema de tres electrodos

La caracterización estructural y morfológica demuestra la preparación efectiva de los materiales por separado sobre la fibra de carbón. Además, se evidencia la coexistencia de ambos materiales en el electrodo lo que permite el aporte electroquímico y la posible sinergia entre los materiales. La caracterización electroquímica de los electrodos preparados es de vital importancia para poder identificar el electrodo adecuado para ser empleado en un supercapacitor. La caracterización electroquímica se puede separar en dos sistemas: tres electrodos y dos electrodos. La diferencia entre estos es el empleo de un electrodo de referencia que permite controlar el potencial exacto al que es sometido el material.

La caracterización de los electrodos se lleva a cabo por voltamperometría cíclica y curvas de carga-descarga galvanostática empleando el electrodo de referencia en solución. La voltamperometría cíclica de los materiales se realiza a diferentes velocidades de barrido considerando que velocidades rápidas no permiten la formación completa de la doble capa eléctrica, mientras que velocidades más lentas permiten que la doble capa eléctrica se forme en el electrodo. Generalmente, las velocidades de barrido evaluadas para sistemas porosos son 100, 50, 25, 10 y 5 mV s⁻¹. Velocidades más lentas no son representativas o potencialmente aplicables debido a que no se tendría capacidad de simular esa velocidad de barrido en un sistema real, por lo tanto, velocidades más lentas sobreestiman la capacitancia del electrodo (Jha et al., 2020; Nunes et al., 2020). Dos aspectos importantes en la caracterización por voltamperometría cíclica son la forma del voltamperograma para identificar corrientes no-faradaicas y la determinación de la capacitancia que depende de la velocidad de barrido según la ecuación (1).

La voltamperometría se puede realizar en una ventana de potencial positiva y/o negativa. En esta caracterización, se empleará la ventana de potencial de 0 a 0.8 V vs Ag/AgCl, considerando que el electrodo se empleará como componente en un sistema de dos electrodos.

La Figura 44 presenta las voltamperometrías cíclicas para los diferentes electrodos sintetizados, considerando la densidad de corriente para cuantificar la capacitancia de estos. Para la FC se puede identificar el comportamiento capacitivo de la corriente sin evidencia de picos correspondientes a procesos redox, sugiriendo un comportamiento netamente capacitivo. En el electrodo de PANI no fue posible identificar los picos correspondientes a los cambios de fase del polímero. El voltamperograma a 5 mV s^{-1} presenta una mayor densidad de corriente que la FC, evidenciando que a una menor velocidad de barrido se describen mejor los picos redox de PANI. Para FC/MnO₂, se obtienen corrientes capacitivas más elevadas a altas velocidades de barrido.

El FC/PANI/MnO₂ muestra cambios de fase en la voltamperometría a una velocidad de barrido baja de 5 mV s^{-1} . El voltamperograma presenta los picos del cambio de fase. La Figura 45 muestra la dependencia de la capacitancia específica con la velocidad de barrido para cada material. Para el sistema ternario a velocidad altas se reporta menor capacitancia debido a que el acceso y distribución de la carga no es tan rápido (Majid, 2016). A la velocidad de 5 mV s^{-1} , FC/PANI/MnO₂ presenta mayor capacitancia específica que los depósitos estudiados anteriormente.

Figure 44.

Voltamperometría cíclica de los sistemas (a) FC, (b) FC/PANI, (c) FC/MnO₂ y (d) FC/PANI/MnO₂ a diferentes velocidades de barrido en H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

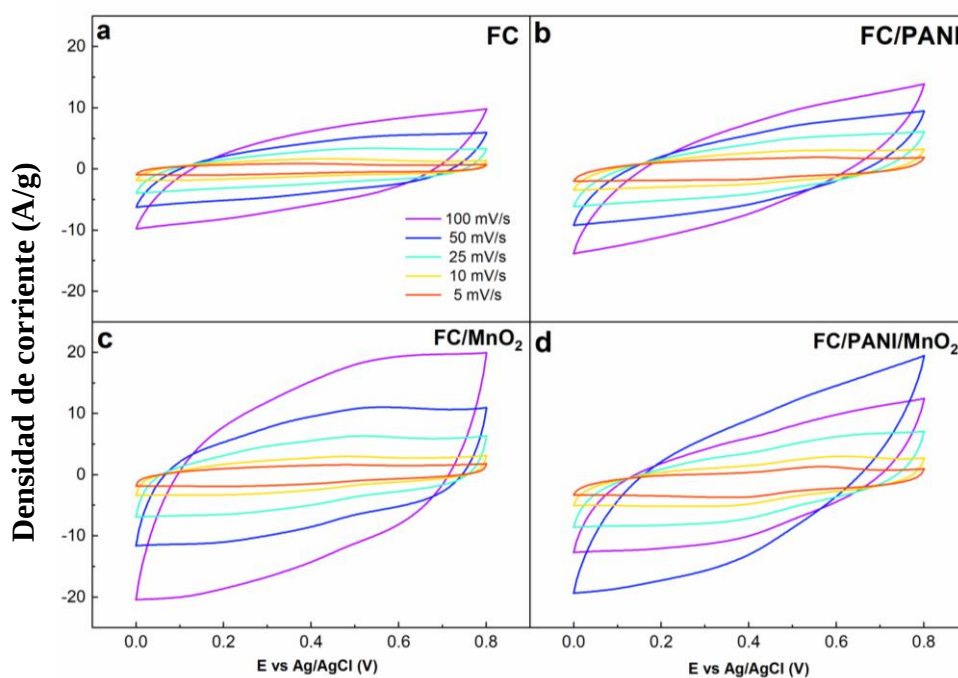
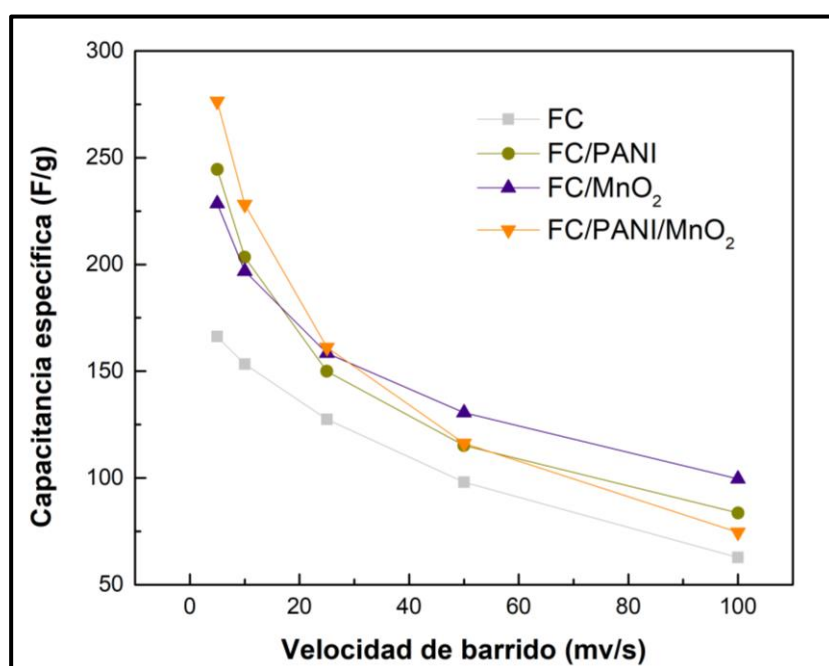


Figura 45.

Capacitancia específica determinada por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido para cada sistema preparado.



La Tabla 6 presenta los valores de capacitancia de los electrodos calculados por voltamperometría cíclica en una celda de tres electrodos empleando la ecuación (1). Estos valores no son lo valores de capacitancia en un dispositivo, sino la capacitancia que cada electrodo como componente puede alcanzar.

Tabla 6

Capacitancias específicas de los diferentes sistemas a diferentes velocidades de barrido

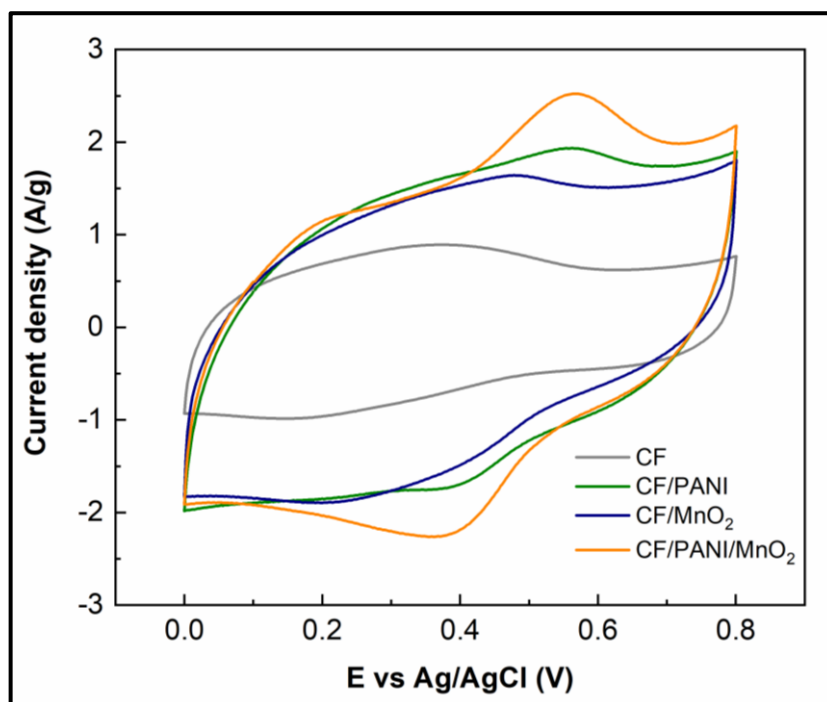
Electrodo/Velocidad de barrido	Capacitancia específica (F g ⁻¹)				
	100 mV s ⁻¹	50 mV s ⁻¹	25 mV s ⁻¹	10 mV s ⁻¹	5 mV s ⁻¹
CF	62 ± 10	98 ± 20	127 ± 20	153 ± 15	166 ± 10
CF/PANI	83 ± 10	115 ± 20	149 ± 18	203 ± 8	244 ± 8
CF/MnO₂	99 ± 17	130 ± 15	158 ± 12	196 ± 5	228 ± 10
CF/PANI/MnO₂	74 ± 16	116 ± 18	161 ± 14	228 ± 10	276 ± 25

Además de los valores de capacitancia, la voltamperometría cíclica permite una caracterización del sistema más fundamental que incluye las corrientes Faradaicas y las capacitivas. La figura 46 presenta las voltamperometrías cíclicas de los electrodos preparados a 5 mV s⁻¹. Considerando que a esta velocidad de barrido se obtiene el comportamiento real del sistema, es decir, a esta velocidad adquiere su comportamiento óptimo en términos de la distribución de cargas en el material (Majid, 2016; G. Wei et al., 2021), se pueden comparar las densidades de corriente y la información que la densidad de corriente brinda. La FC presenta un pequeño par de picos redox característico de la activación del material en medio ácido, sin embargo, no impacta significativamente en los valores de capacitancia reportados. Los demás electrodos evidencian una densidad de corriente mayor que indica una mayor capacitancia de cada sistema, el sistema FC/MnO₂ tiene una mayor densidad de

corriente hasta 0.5 V vs Ag/AgCl, mientras que la actividad de la PANI empieza a tener influencia en potenciales mayores a 0.5 V vs Ag/AgCl. El sistema ternario muestra una sinergia entre los componentes del sistema mostrando una mayor densidad de corriente que los sistemas binarios. Esto se debe a la coexistencia de ambos materiales sobre la fibra de carbón como se evidencio por FTIR, Raman y SEM. El estudio del mecanismo de almacenamiento de carga es un reto actual para entender sistemas complejos que implican estudios teoricos. Sin embargo, en esta tesis se evidencia el comportamiento de los materiales por separado. Se demuestra que la PANI aporta al sistema con capacitancia de doble capa electrica (inherente a cualquier superficie) y un cambio de fase que implica transferencia de electrones. Mientras que, el MnO₂ presenta un aporte de doble capa electrica, pares redox Mn (III)/Mn (IV) y podría asociarse un mecanismo de intercalacion en su estructura.

Figure 46.

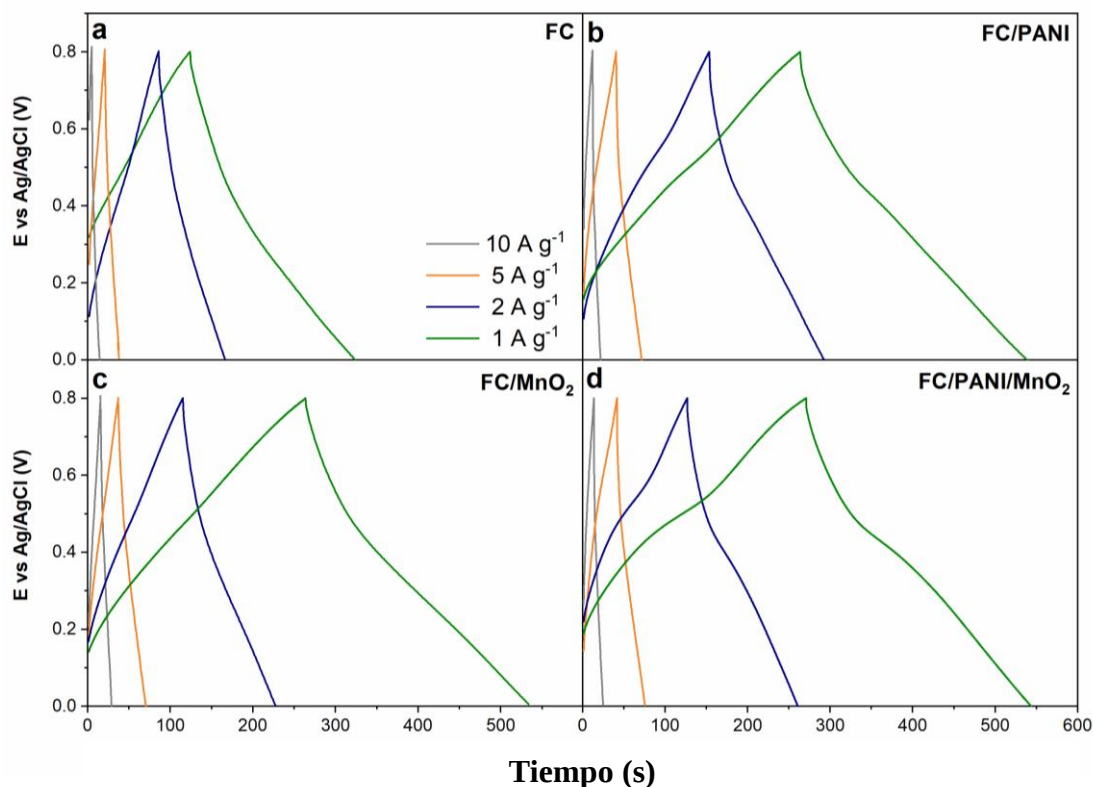
Voltamperometría cíclica de los electrodos CF, CF/PANI, CF/MnO₂ y CF/PANI/MnO₂ a 5 mV s⁻¹ en H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹.



La capacitancia específica que se asemeja al sistema de supercapacitores se determina empleando la carga y descarga galvanostática a una densidad de corriente establecida. Generalmente, la evaluación se realiza a 10, 5, 2 y 1 A g⁻¹ considerando la masa de los electrodos activos. La Figura 47 presenta los comportamientos de las curvas de carga-descarga de los diferentes sistemas. El cálculo de la capacitancia específica se realiza empleando la curva de descarga porque se considera que es la carga efectiva que puede entregar el sistema. Como sistema ideal se podría considerar que toda la carga almacenada en la carga se devuelve en la descarga, sin embargo, no existe un sistema ideal de esas características (Conway, 1999). La ventana de potencial se ha considerado hasta un valor máximo de potencial de 0.8 V porque hasta ese valor se tiene una curva lineal de carga y porque fue la ventana evaluada en los experimentos realizados por voltamperometría cíclica. La curva de carga y descarga para los sistemas FC/PANI y FC/MnO₂ emplea mayor tiempo que el sistema FC. Esto significa que almacena una mayor carga en su superficie y de igual manera libera una mayor carga. Las curvas de carga y descarga para el FC/PANI/MnO₂ presentan una forma diferente puesto que las curvas que se presentan a determinados rangos de potencial implican un sistema redox en la superficie.

Figure 47.

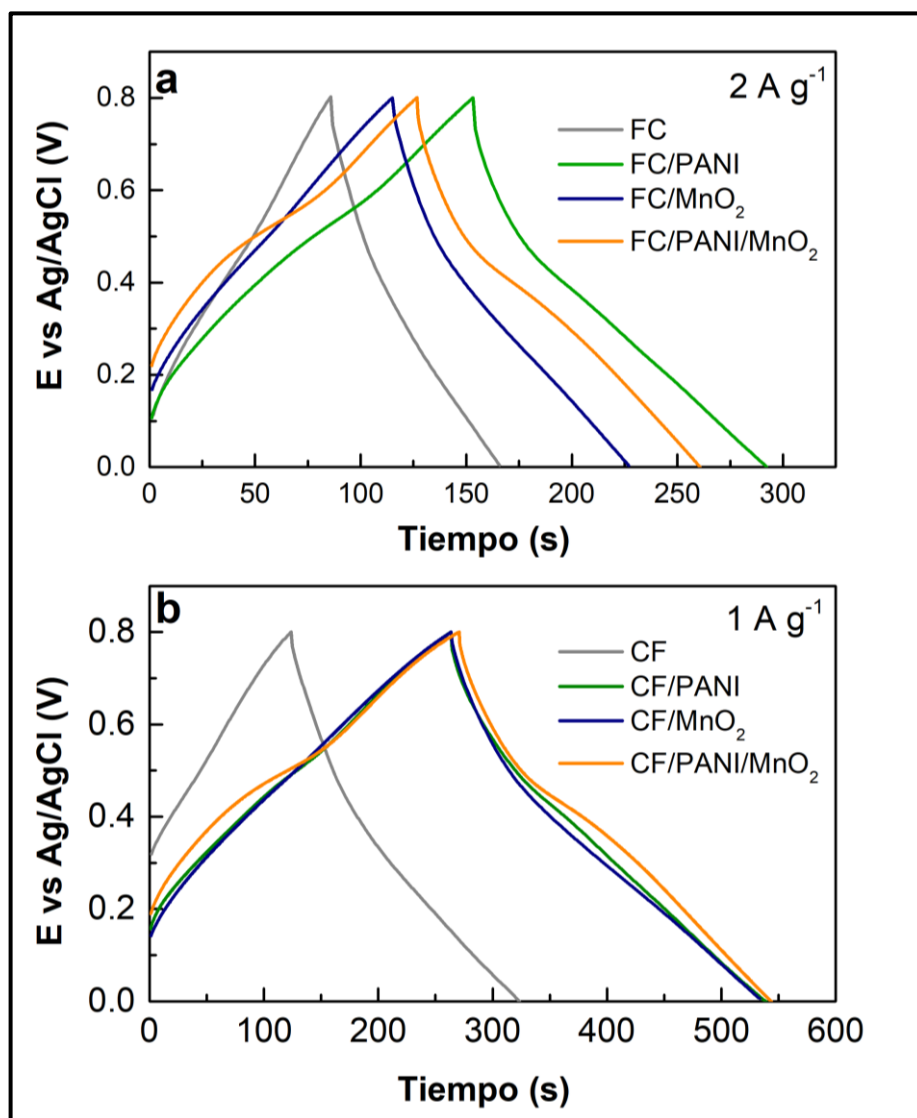
Curva de carga y descarga para los sistemas en $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$: (a) FC, (b) FC/PANI, (c) FC/MnO₂ y (d) FC/PANI/MnO₂ a diferentes densidades de corriente 10, 5, 2 y 1 A g⁻¹.



Mientras que en la capacitancia por voltamperometría cíclica la magnitud dependía de la velocidad de barrido, la carga y descarga depende de la densidad de corriente que se emplea. El empleo de densidades de corriente elevadas hace que el sistema se cargue y se descargue en pocos segundos. Por otro lado, densidades de corriente más bajas permiten que el sistema pueda distribuir y almacenar la mayor carga posible. En la Figura 48 se puede ver el comportamiento de los sistemas a dos densidades de corriente diferentes. La densidad de corriente de 2 A g^{-1} permite identificar como cada sistema toma diferentes tiempos para descargar toda la carga almacenada. En la densidad de corriente de 1 A g^{-1} los sistemas se comportan muy similar, esto se debe a que esta densidad de corriente permite el empleo de la totalidad del material electroactivo.

Figure 48.

Comparación de las curvas de carga y descarga para diferentes sistemas a la densidad de corriente de (a) 2 A g^{-1} y (b) 1 A g^{-1} en $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$



Los valores de capacitancia calculados empleando la ecuación (2) se presentan en la Tabla 6. Los valores de capacitancia específica no coinciden con los encontrados por voltamperometría cíclica, debido a que a una densidad de corriente fija, el sistema recibe la misma carga a lo largo del tiempo, mientras que, en la voltamperometría cíclica la carga va a depender del comportamiento del material a determinado potencial. Los valores de capacitancia muestran que FC/PANI/MnO₂ tiene una

capacitancia específica de 350 F g⁻¹ a la densidad de 1 A g⁻¹ y 340 a la densidad de 2 A g⁻¹ las cuales se pueden considerar estadísticamente iguales. Para los sistemas binarios si se encuentran diferencias significativas como el cambio para FC/MnO₂ que cambia de 338 a 282 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹ y 2 A g⁻¹, respectivamente.

Tabla 7.

Capacitancia específica para cada sistema a densidades de corriente de 2 A g⁻¹ y 1 A g⁻¹

Electrodo	Capacitancia específica (F g⁻¹)	
	1 A g⁻¹	2 A g⁻¹
FC	250 ± 5	198 ± 5
FC/PANI	336 ± 3	350 ± 10
FC/MnO₂	338 ± 5	282 ± 15
FC/PANI/MnO₂	350 ± 5	340 ± 10

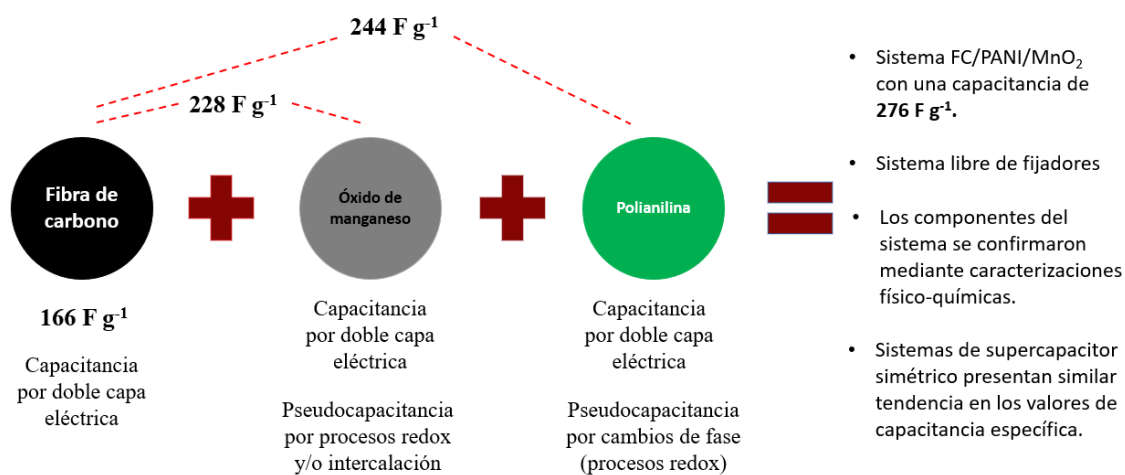
Una vez evaluados los electrodos individualmente se puede continuar con la elaboración de los sistemas supercapacitores con dos electrodos iguales o diferentes. Este estudio es para sistemas individuales empleando un sistema electroquímico de 3 electrodos. Las evaluaciones para un supercapacitor deben considerarse si el sistema es homogéneo o heterogéneo y realizar las caracterizaciones empleando las curvas de carga-descarga.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron los electrodos basados en fibra de carbón modificados con polianilina óxido de manganeso empleando la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica. Los electrodos preparados se caracterizaron estructuralmente mediante difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y espectroscopia Raman. Además, los electrodos se caracterizaron morfológicamente empleando la microscopia electrónica de barrido acoplado a espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. Los sistemas FC, FC-PANI, FC-MnO₂ y FC-PANI-MnO₂ se caracterizaron electroquímicamente empleando un sistema de tres electrodos obteniendo capacitancias de 166, 244, 228 y 276 F g⁻¹ a 5 mV s⁻¹, respectivamente. El efecto de la pseudocapacitancia del polímero conductor y del óxido metálico proporcionan mayor capacitancia al sistema. Los sistemas evaluados en por carga-descarga galvanostática en sistema de tres electrodos presentan una capacitancia específica de 250, 336, 338 y 350 F g⁻¹ para los sistemas de FC, FC-PANI, FC-MnO₂ y FC-PANI-MnO₂ evaluados en un sistema simétrico de capacitores con una densidad de corriente de 1 A g⁻¹. La sinergia de los materiales preparados se resume en la Figura 49.

Figure 49.

Esquema representativo en la sinergia de los materiales preparados y el resultado obtenido.



RECOMENDACIONES

Los sistemas de almacenamiento de energía se seguirán investigando y desarrollando con el objetivo de aumentar las capacidades de almacenamiento. Un sistema ideal se considera al sistema de bajo costo, escalable, ecoamigable y estable. La investigación en nuevos materiales de soporte como materiales carbonosos provenientes de biomasa se presentan como una opción factible. El desarrollo de óxidos metálicos con elevada pseudocapacitancia es de vital importancia para modificar y presentar un efecto sinérgico con los soportes. La perspectiva para este sistema sintetizado es la evaluación en configuraciones de dos electrodos y sistemas acoplados en serie. La capacitancia final de estos dispositivos podría proporcionar la potencia necesaria para sistemas eléctricos como cargadores, luces de emergencia, sistemas híbridos con baterías y sistemas recargables.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100852>
- Afzal, A., Abuilaiwi, F. A., Habib, A., Awais, M., Waje, S. B. & Atieh, M. A. (2017). Polypyrrole/carbon nanotube supercapacitors Technological advances and challenges. *Journal of Power Sources*, 352, 174–186.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.128>
- Alcaraz-Espinoza, J. J. & de Oliveira, H. P. (2018). Flexible supercapacitors based on a ternary composite of polyaniline/polypyrrole/graphite on gold coated sandpaper. *Electrochimica Acta*, 274, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.063>
- Apicella, B., Russo, C., Ciajolo, A., Cortese, L., Cerciello, F., Stanzione, F., Wuetscher, A., Muhler, M. & Senneca, O. (2019). High temperature pyrolysis of lignite and synthetic carbons. *Fuel*, 241(December 2018), 264–272.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.065>
- Baena-Moncada, A. M., Quispe-Garrido, V., Antonio Cerron-Calle, G., Bazan-Aguilar, A., Ruiz-Montoya, J. G. & López, E. O. (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>
- Cerrón-Calle, G. A., Aranda-Aguirre, A. J., Luyo, C., Garcia-Segura, S. & Alarcón, H. (2019). Photoelectrocatalytic decolorization of azo dyes with nano-composite oxide layers of ZnO nanorods decorated with Ag nanoparticles. *Chemosphere*, 219, 296–304.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.003>
- Chen, D., Pang, D., Zhang, S., Song, H., Zhu, W. & Zhu, J. (2020). Synergistic coupling of NiCo₂O₄ nanorods onto porous Co₃O₄ nanosheet surface for tri-functional glucose, hydrogen-peroxide sensors and supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 330, 135326.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135326>
- Chen, H., Xue, C., Hai, Z., Cui, D., Liu, M., Li, Y. & Zhang, W. (2020). Facile synthesis of

- 3D gem shape Co₃O₄ with mesoporous structure as electrode for high-performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 819, 152939.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152939>
- Chien, H. H., Liao, C. Y., Hao, Y. C., Hsu, C. C., Cheng, I. C., Yu, I. S. & Chen, J. Z. (2018). Improved performance of polyaniline/reduced-graphene-oxide supercapacitor using atmospheric-pressure-plasma-jet surface treatment of carbon cloth. *Electrochimica Acta*, 260, 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.060>
- Clark, M. & Ivey, D. G. (2015). Nucleation and growth of electrodeposited Mn oxide rods for supercapacitor electrodes. *Nanotechnology*, 26(38), 384001.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/38/384001>
- Conway, B. E. (1999). *Electrochemical Capacitors*.
- Dirican, M., Yanilmaz, M., Asiri, A. M. & Zhang, X. (2020). Jo of. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 113995. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113995>
- Dupont, M. F., Gibson, A. J., Elbourne, A., Forghani, M., Cross, A. D. & Donne, S. W. (2020). In Situ Investigation of the Electrodeposition Mechanism of Manganese Dioxide from a Citrate Electrolyte: The Effect of Intermediate Stabilization on Material Morphology. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(4), 040520.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7369>
- El Jouad, M., Bonnassieux, Y., Sayah, A., Habelhames, F., Bahloul, A., Tendelier, D. & Nessark, B. (2018). Electrochemical synthesis of polyaniline-exfoliated graphene composite films and their capacitance properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 818(April), 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.016>
- Ferrari, A. C. & Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235–246.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- Frackowiak, E. (2007). Carbon materials for supercapacitor application. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(15), 1774–1785. <https://doi.org/10.1039/b618139m>
- Frackowiak, E., Abbas, Q. & Béguin, F. (2013). Carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 22(2), 226–240. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60028-5](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60028-5)
- Fu, J., Yao, F., Xie, T., Zhong, Y., Tao, Z., Chen, S., Pi, Z., Hou, K., Wang, D., Li, X.,

- Yang, Q., Yao, F., Xie, T., Zhong, Y., Tao, Z., Chen, S., He, L., Pi, Z., Hou, K., ...
Yang, Q. (2021). *Journal Pre-proofs*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119329>
- Gao, H., Xiang, J. & Cao, Y. (2017). Controlled synthesis of MnO₂ nanosheets vertically covered FeCo₂O₄ nanoflakes as a binder-free electrode for a high-power and durable asymmetric supercapacitor. *Nanotechnology*, 28(23). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6f89>
- Gueon, D. & Moon, J. H. (2017). MnO₂ Nanoflake-Shelled Carbon Nanotube Particles for High-Performance Supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(3), 2445–2453. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02803>
- Harsojo, Doloksaribu, M., Prihandoko, B., Priyono, S., Subhan, A. & Lestariningsih, T. (2019). The effect of reduced graphene oxide on the activated carbon metal oxide supercapacitor. *Materials Today: Proceedings*, 13, 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.211>
- Herou, S., Schlee, P., Jorge, A. B. & Titirici, M. (2018). Biomass-derived electrodes for flexible supercapacitors. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 9, 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.10.005>
- Huang, W., Li, J. & Xu, Y. (2017). Nucleation/growth mechanisms and morphological evolution of porous MnO₂ coating deposited on graphite for supercapacitor. *Materials*, 10(10). <https://doi.org/10.3390/ma10101205>
- Jha, M. K., Ball, R., Seelaboyina, R. & Subramaniam, C. (2020). All Solid-State Coaxial Supercapacitor with Ultrahigh Scan Rate Operability of 250×10³ mV/s by Thermal Engineering of the Electrode-Electrolyte Interface. *ACS Applied Energy Materials*, 3(4), 3454–3464. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02528>
- Jose, J., Thomas, V., Vinod, V., Abraham, R. & Abraham, S. (2019). Nanocellulose based functional materials for supercapacitor applications. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 4(3), 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.06.003>
- Kate, R. S., Khalate, S. A. & Deokate, R. J. (2018). Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 734, 89–111. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.262>
- Kong, S., Jin, B., Quan, X., Zhang, G., Guo, X., Zhu, Q., Yang, F., Cheng, K., Wang, G. & Cao, D. (2019). MnO₂ nanosheets decorated porous active carbon derived from wheat

- bran for high-performance asymmetric supercapacitor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 850, 113412. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113412>
- Korkmaz, S. & Kariper, A. (2020). Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 27(September 2019). <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101038>
- Krajewski, M., Liao, P. Y., Michalska, M., Tokarczyk, M. & Lin, J. Y. (2019). Hybrid electrode composed of multiwall carbon nanotubes decorated with magnetite nanoparticles for aqueous supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 101020. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101020>
- Lado, J. J., Zornitta, R. L., Calvi, F. A., Tejedor-Tejedor, M. I., Anderson, M. A. & Ruotolo, L. A. M. (2016). Study of sugar cane bagasse fly ash as electrode material for capacitive deionization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120, 389–398. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.009>
- Lai, X., Chen, Q., Tang, X., Zhou, Y., Gao, F., Guo, Y., Bhagat, R. & Zheng, Y. (2022). Critical review of life cycle assessment of lithium-ion batteries for electric vehicles: A lifespan perspective. *ETransportation*, 12, 100169. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2022.100169>
- Li, D., Lin, J., Lu, Y., Huang, Y., He, X., Yu, C., Zhang, J. & Tang, C. (2020). MnO₂ nanosheets grown on N-doped agaric-derived three-dimensional porous carbon for asymmetric supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 815, 152344. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152344>
- Li, J., Huang, X., Cui, L., Chen, N. & Qu, L. (2016). Preparation and supercapacitor performance of assembled graphene fiber and foam. *Progress in Natural Science: Materials International*, 26(3), 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.05.006>
- Li, W.-S., Chang, M.-L. & Cheng, H.-C. (2020). Facile synthesis of CNTs/Co(OH)₂ hybrid nanostructures for high-performance electrochemical supercapacitor. *Chemical Physics Letters*, 739, 137003. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.137003>
- Li, Xin & Wei, B. (2013). Supercapacitors based on nanostructured carbon. *Nano Energy*, 2(2), 159–173. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.008>
- Li, Xueliang, Liu, Y., Guo, W., Chen, J., He, W. & Peng, F. (2014). Synthesis of spherical PANI particles via chemical polymerization in ionic liquid for high-performance

- supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 135, 550–557.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.051>
- Lian, J., Zhang, Y., Ma, C., Yang, Y. & Chaima, E. (2019). A review on recent sizing methodologies of hybrid renewable energy systems. *Energy Conversion and Management*, 199(September), 112027.
<https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2019.112027>
- Liu, J., Wang, Q. & Liu, P. (2020). Redox electroactive group-modified carbon cloth as flexible electrode for high performance solid-state supercapacitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 588, 124388.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124388>
- Low, W. H., Khiew, P. S., Lim, S. S., Siong, C. W. & Ezeigwe, E. R. (2019). Recent development of mixed transition metal oxide and graphene/mixed transition metal oxide based hybrid nanostructures for advanced supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 775, 1324–1356. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.102>
- Lu, Y., Yang, W., Li, W., Chen, M., Shuai, L., Qi, P., Zhang, D., Du, H., Tang, Y. & Qiu, M. (2020). Room-temperature sulfurization for obtaining Co₃O₄/CoS core-shell nanosheets as supercapacitor electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 818.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152877>
- Lu, Z., Zhong, X., Liu, X., Wang, J. & Diao, X. (2021). Energy storage electrochromic devices in the era of intelligent automation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(26), 14126–14145. <https://doi.org/10.1039/d1cp01398j>
- Lv, H., Yuan, Y., Xu, Q., Liu, H., Wang, Y. G. & Xia, Y. (2018). Carbon quantum dots anchoring MnO₂/graphene aerogel exhibits excellent performance as electrode materials for supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 398(April), 167–174.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.059>
- Majid, R. S. R. (2016). Effects of electrodeposition mode and deposition cycle on the electrochemical performance of MnO₂ -NiO composite electrodes for high-energy-density supercapacitors. *PLoS ONE*, 11(5), 1–16.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0154566>
- Mello, H. J. N. P. D. & Mulato, M. (2018). Effect of aniline monomer concentration on PANI electropolymerization process and its influence for applications in chemical

- sensors. *Synthetic Metals*, 239(March), 66–70.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.02.008>
- Meng, Q., Cai, K., Chen, Y. & Chen, L. (2017). Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy*, 36(February), 268–285.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.040>
- Misnon, I. I. & Jose, R. (2017). Synthesis and electrochemical evaluation of the PANI/ δ -MnO₂ electrode for high performing asymmetric supercapacitors. *New Journal of Chemistry*, 41(14), 6574–6584. <https://doi.org/10.1039/c7nj00679a>
- Mohd Abdah, M. A. A., Azman, N. H. N., Kulandaivalu, S. & Sulaiman, Y. (2020). Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors. *Materials and Design*, 186, 108199.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108199>
- Moreno Araújo Pinheiro Lima, R. & de Oliveira, H. P. (2020). Carbon dots reinforced polypyrrole/ graphene nanoplatelets on flexible eggshell membranes as electrodes of all-solid flexible supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 28(December 2019), 101284. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101284>
- Mtz-Enriquez, A. I., Oliva, A. I., Gomez-Solis, C., Martinez-Ligas, J., Velazquez-Manzanares, M. & Oliva, J. (2020). High energy density of flexible graphene supercapacitors with discharge times controlled by silica microparticles. *Synthetic Metals*, 261(October 2019), 116327. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116327>
- Muralee Gopi, C. V. V., Vinodh, R., Sambasivam, S., Obaidat, I. M. & Kim, H. J. (2020). Recent progress of advanced energy storage materials for flexible and wearable supercapacitor: From design and development to applications. *Journal of Energy Storage*, 27(September 2019), 101035. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101035>
- Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K. & Thirumalai, J. (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101(October 2018), 123–145.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>
- Nunes, W. G., Freitas, B. G. A., Beraldo, R. M., Filho, R. M., Da Silva, L. M. & Zanin, H. (2020). A rational experimental approach to identify correctly the working voltage window of aqueous-based supercapacitors. *Scientific Reports*, 10(1), 1–9.

<https://doi.org/10.1038/s41598-020-75851-7>

- Pandolfo, A. G. & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1), 11–27.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
- 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>
- Patil, M. D., Dhas, S. D., Mane, A. A. & Moholkar, A. V. (2021). Clinker-like V₂O₅ nanostructures anchored on 3D Ni-foam for supercapacitor application. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 133(June), 105978.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105978>
- Peng, C., Zhang, S., Jewell, D. & Chen, G. Z. (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Progress in Natural Science*, 18(7), 777–788.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.03.002>
- Periasamy, P., Krishnakumar, T., Sandhiya, M., Sathish, M., Chavali, M., Siril, P. F. & Devarajan, V. P. (2019). Preparation and comparison of hybridized WO₃–V₂O₅ nanocomposites electrochemical supercapacitor performance in KOH and H₂SO₄ electrolyte. *Materials Letters*, 236, 702–705.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.050>
- Razali, S. A. & Majid, S. R. (2018). Electrochemical performance of binder-free NiO-PANI on etched carbon cloth as active electrode material for supercapacitor. *Materials and Design*, 153, 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.074>
- Ren, J., Ren, R. P. & Lv, Y. K. (2018). Stretchable all-solid-state supercapacitors based on highly conductive polypyrrole-coated graphene foam. *Chemical Engineering Journal*, 349, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.075>
- Ren, X., Fan, H., Ma, J., Wang, C., Zhang, M. & Zhao, N. (2018). Hierarchical Co₃O₄/PANI hollow nanocages: Synthesis and application for electrode materials of supercapacitors. *Applied Surface Science*, 441, 194–203.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.013>
- Saha, S., Samanta, P., Murmu, N. C. & Kuila, T. (2018). A review on the heterostructure nanomaterials for supercapacitor application. *Journal of Energy Storage*, 17, 181–202.

<https://doi.org/10.1016/j.est.2018.03.006>

Sajjad, M., Khan, M. I., Cheng, F. & Lu, W. (2021). A review on selection criteria of aqueous electrolytes performance evaluation for advanced asymmetric supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 40(May), 102729.

<https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102729>

Sesuk, T., Tammawat, P., Jivaganont, P., Somton, K., Limthongkul, P. & Kobsiriphat, W. (2019). Activated carbon derived from coconut coir pith as high performance supercapacitor electrode material. *Journal of Energy Storage*, 25(June), 100910.

<https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100910>

Shao, W., Jamal, R., Xu, F., Ubul, A. & Abdiryim, T. (2012). The effect of a small amount of water on the structure and electrochemical properties of solid-state synthesized polyaniline. *Materials*, 5(10), 1811–1825. <https://doi.org/10.3390/ma5101811>

Shi, J., Jiang, B., Liu, Z., Li, C., Yan, F., Liu, X., Li, H., ChaoYang & Dong, D. (2021). Effects of specific surface area of electrode and different electrolyte on capacitance properties in nano porous-structure CrN thin film electrode for supercapacitor. *Ceramics International*, 47(13), 18540–18549.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.177>

Shi, X., Zheng, S., Wu, Z. S. & Bao, X. (2018). Recent advances of graphene-based materials for high-performance and new-concept supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 27(1), 25–42. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.09.034>

Sinsel, S. R., Riemke, R. L. & Hoffmann, V. H. (2020). Challenges and solution technologies for the integration of variable renewable energy sources—a review. *Renewable Energy*, 145, 2271–2285. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.147>

Snook, G. A., Kao, P. & Best, A. S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(1), 1–12.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>

Song, E. & Choi, J.-W. (2013). Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. *Nanomaterials*, 3(3), 498–523.

<https://doi.org/10.3390/nano3030498>

Sun, J., Li, W., Lei, E., Xu, Z., Ma, C., Wu, Z. & Liu, S. (2019). Ultralight carbon aerogel with tubular structures and N-containing sandwich-like wall from kapok fibers for

- supercapacitor electrode materials. *Journal of Power Sources*, 438(May), 227030.
- Syed, A. A. & Dinesan, M. K. (1991). Review: Polyaniline-A novel polymeric material. *Talanta*, 38(8), 815–837. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(91\)80261-W](https://doi.org/10.1016/0039-9140(91)80261-W)
- Tian, J., Shan, Q., Yin, X. & Wu, W. (2019). A facile preparation of graphene/reduced graphene oxide/Ni(OH)₂ two dimension nanocomposites for high performance supercapacitors. *Advanced Powder Technology*, 30(12), 3118–3126. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.09.019>
- Tjandra, R., Liu, W., Zhang, M. & Yu, A. (2019). All-carbon flexible supercapacitors based on electrophoretic deposition of graphene quantum dots on carbon cloth. *Journal of Power Sources*, 438(August), 227009. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227009>
- Torabi, F. & Ahmadi, P. (2020). Fundamentals of batteries. *Simulation of Battery Systems*, 55–81. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816212-5.00006-4>
- Wan, L., Chen, D., Liu, J., Zhang, Y., Chen, J., Du, C. & Xie, M. (2020). Facile preparation of porous carbons derived from orange peel via basic copper carbonate activation for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 823, 153747. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153747>
- Wang, D., Fan, W., Yuan, S. & Liu, T. (2019). Improving hierarchical porous structure of carbon aerogels for more efficient ion transport for supercapacitors with commercial level mass loading. *Electrochimica Acta*, 323, 134811. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134811>
- Wang, J., Zhang, X., Li, Z., Ma, Y. & Ma, L. (2020). Recent progress of biomass-derived carbon materials for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 451(January), 227794. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227794>
- Wang, X., Xu, M., Fu, Y., Wang, S., Yang, T. & Jiao, K. (2016). A Highly Conductive and Hierarchical PANI Micro/nanostructure and Its Supercapacitor Application. *Electrochimica Acta*, 222, 701–708. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.026>
- Wang, Y., Qu, Q., Gao, S., Tang, G., Liu, K., He, S. & Huang, C. (2019). Biomass derived carbon as binder-free electrode materials for supercapacitors. *Carbon*, 155, 706–726. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.018>
- Wei, G., Yan, L., Huang, H., Yan, F., Liang, X., Xu, S., Lan, Z., Zhou, W. & Guo, J. (2021).

- The hetero-structured nanoarray construction of Co₃O₄ nanowires anchored on nanoflakes as a high-performance electrode for supercapacitors. *Applied Surface Science*, 538(July 2020), 147932. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147932>
- Wei, Q., Chen, Z., Cheng, Y., Wang, X., Yang, X. & Wang, Z. (2019). Preparation and electrochemical performance of orange peel based-activated carbons activated by different activators. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 574(April), 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.065>
- Wei, W., Cui, X., Chen, W. & Ivey, D. G. (2011). Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 40(3), 1697–1721. <https://doi.org/10.1039/c0cs00127a>
- Wong, S. I., Sunarso, J., Wong, B. T., Lin, H., Yu, A. & Jia, B. (2018). Towards enhanced energy density of graphene-based supercapacitors: Current status, approaches, and future directions. *Journal of Power Sources*, 396(April), 182–206. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.004>
- Wu, D. Y., Zhou, W. H., He, L. Y., Tang, H. Y., Xu, X. H., Ouyang, Q. S. & Shao, J. J. (2020). Micro-corrugated graphene sheet enabled high-performance all-solid-state film supercapacitor. *Carbon*, 160, 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.019>
- Wu, W., Liu, J. & Johannes, N. (2021). Electrodeposition of Ir–Co thin films on copper foam as high-performance electrocatalysts for efficient water splitting in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1), 609–621. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.268>
- Xia, H. feng, Zhang, B., Wang, C. hui, Cao, L., Luo, B., Fan, X. ming, Zhang, J. feng & Ou, X. (2020). Surface engineered carbon-cloth with broadening voltage window for boosted energy density aqueous supercapacitors. *Carbon*, 162, 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.033>
- Xu, Z., Sun, S., Cui, W., Lv, J., Geng, Y., Li, H. & Deng, J. (2018). Interconnected network of ultrafine MnO₂ nanowires on carbon cloth with weed-like morphology for high-performance supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 268, 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.138>
- Yang, Z., Tian, J., Yin, Z., Cui, C., Qian, W. & Wei, F. (2019). Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A

- review. *Carbon*, 141, 467–480. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.010>
- Yi, C. P. & Majid, S. R. (2018). The Electrochemical Performance of Deposited Manganese Oxide-Based Film as Electrode Material for Electrochemical Capacitor Application. *Semiconductors - Growth and Characterization*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71957>
- Yu, H., Ge, X., Bulin, C., Xing, R., Li, R., Xin, G. & Zhang, B. (2017). Facile fabrication and energy storage analysis of graphene/PANI paper electrodes for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 253, 239–247. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.071>
- Yu, M., Han, Y., Li, J. & Wang, L. (2017). CO₂-activated porous carbon derived from cattail biomass for removal of malachite green dye and application as supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 317, 493–502. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.105>
- Zhang, J., Li, W., Ahmed Shifa, T., Sun, J., Jia, C., Zhao, Y. & Cui, Y. (2019). Hierarchical porous carbon foam supported on carbon cloth as high-performance anodes for aqueous supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 439(May), 227066. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227066>
- Zhang, M., Nautiyal, A., Du, H., Wei, Z., Zhang, X. & Wang, R. (2021). Electropolymerization of polyaniline as high-performance binder free electrodes for flexible supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 376, 138037. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138037>
- Zheng, Y., Tian, Y., Sarwar, S., Luo, J. & Zhang, X. (2020). Carbon nanotubes decorated NiSe₂ nanosheets for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 452(August 2019), 227793. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227793>
- Zornitta, R. L., García-Mateos, F. J., Lado, J. J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Hammer, P. & Ruotolo, L. A. M. (2017). High-performance activated carbon from polyaniline for capacitive deionization. *Carbon*, 123, 318–333. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.071>
- Zotti, G., Cattarin, S. & Comisso, N. (1988). Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline. The role of anions in the polymerization mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 239(1–2), 387–396. <https://doi.org/10.1016/0022-0728>

ANEXOS

<i>Anexo 1: Pasantía de investigación en la Universidad Nacional de Río Cuarto, Córdoba, Argentina.....</i>	<i>1</i>
<i>Anexo 2: Constancia de participación en el workshop de la red E3TECH.....</i>	<i>2</i>
<i>Anexo 3: Presentación de póster en el workshop de la red E3TECH</i>	<i>3</i>
<i>Anexo 4: Artículo de revisión publicado en Open chemistry</i>	<i>4</i>

Anexo 1



Universidad Nacional de Río Cuarto



Rio Cuarto, 20 junio de 2019

Ser. Universidad Nacional de Ingeniería

Lima- Perú

De mi mayor consideración:

Por la presente declaro que el señor Gabriel Antonio Cerrón Calle ha realizado una estancia en el Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, de la Universidad Nacional de Río Cuarto, desde el 1 al 18 de Junio del 2019, con el objetivo de evaluar electrodos de tela de carbón modificada con NiOx en un sistema de supercapacitor, en el marco de las acciones de colaboración vigentes.

Sin otro particular, lo saluda Atte.


GABRIELA PLANES
Doctor en Cs. Químicas

Anexo 2



Agencia Estatal de Investigación



GOBIERNO DE ESPAÑA
MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES

Red de Excelencia E3TECH (CTQ2017-90659-REDT)

Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades

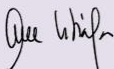
CERTIFICADO DE ASISTENCIA

Mediante el presente documento se certifica que

Gabriel Cerrón Calle
de Universidad Nacional de Ingeniería

ha asistido al evento “V Workshop de la Red E3TECH / I Workshop Iberoamericano a Distancia ‘Aplicaciones Medioambientales y Energéticas de la Tecnología Electroquímica’ (V E3TECH)” (28-31 Octubre, 2020) celebrado telemáticamente.

El Comité Organizador del V E3TECH,



Ane M. Urtiaga
Universidad de Cantabria



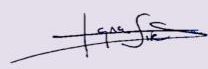
M. Ángeles Sanromán
Universidad de Vigo



Rebeca Marcilla
IMDEA Energía



Marta Pazos
Universidad de Vigo



Ignasi Sirés
Universidad de Barcelona

Anexo 3



Evaluación de supercapacitores basados en telas de carbón modificadas con polianilina (PANI) y óxido de manganeso (MnO_x)

Gabriel Cerrón-Calle¹, Angélica Baena Moncada^{1*}

¹Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú

gcerronc@uni.pe



Introducción

Los supercapacitores son sistemas que presentan elevada densidad de potencia, estabilidad a la carga-descarga y densidad energética variable [1]. Generalmente, se emplean materiales carbonosos, polímeros conductores y óxidos metálicos como electrodos [2]. Sin embargo, los sistemas que emplean materiales particulados requieren de fijadores que reducen el área electroactiva y generan resistencia en el sistema [3]. En este trabajo se prepararon electrodos libres de fijadores basados en tela de carbón (TC) modificadas con polianilina (PANI) y óxido de manganeso (MnO_x).

Procedimiento Experimental

i) Electropolimerización de Anilina

Anilina 0,1 mol L⁻¹

H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹

N₂, t = 5 min

• Sistema de tres electrodos

CE: Grafito

WE: Tela de carbón

RE: Ag/AgCl (3,5 mol L⁻¹)

• Voltamperometría cíclica

Velocidad de barrido: 25 mV s⁻¹

Número de ciclos: 20, 40 y 60

Potencial: -0,1 a 0,85 V

• Secado T = 70 °C t = 2 h

TC-PANI

ii) Electrodeposición de MnO_x

Mn(CH₃COO)₂·4H₂O

0,1 mol L⁻¹

• Sistema de tres electrodos

CE: Grafito

WE: Tela de carbón

RE: Ag/AgCl (3,5 mol L⁻¹)

• Voltamperometría cíclica

Velocidad de barrido: 10, 25 y 50 mV s⁻¹

Número de ciclos: 20, 40 y 60

Potencial: 0,1 a 1,3 V

• Secado T = 70 °C t = 2 h

TC-MnO_x

iii) Evaluación de la Capacitancia

Evaluación de electrodos (Sistema de 3 electrodos):

$$C_s = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I_c dE}{2 \times m \times \Delta E \times v}$$

C_s: capacitancia específica (F g⁻¹)

$\int_{E_1}^{E_2} I_c dE$: área bajo la curva (C)

m: masa del electrodo (g)

ΔE : ventana de potencial (V)

v: velocidad de barrido (V s⁻¹)

Evaluación de supercapacitor (Sistema de 2 electrodos):

$$C_s = \frac{2 \times I_{av} \times \Delta t}{m \times \Delta V}$$

I_{av}: densidad de corriente (A g⁻¹)

Δt : tiempo de descarga (s)

ΔV : ventana de potencial (V)

m: masa del electrodo (g)

Resultados y discusiones

Síntesis de Polianilina y MnO_x

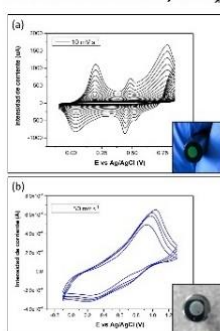


Figura 1. Voltamperometría cíclica: (a) Electropolimerización de anilina y (b) Electrodeposición de MnO_x. Fotografías del material obtenido en carbón vitreo.

Evaluación electroquímica preliminar (carbón vitreo)

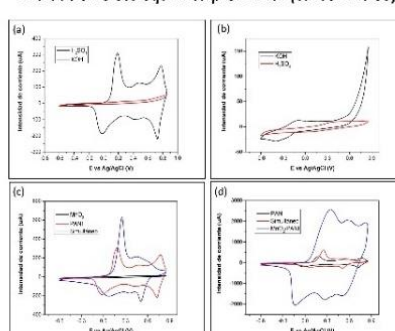


Figura 2. Evaluación electroquímica sobre carbón vitreo: (a) PANI y (b) MnO_x en H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ y KOH 1,0 mol L⁻¹ a una velocidad de 50 mV s⁻¹. Síntesis de los materiales en (c) simultáneo y (d) en el orden TC-MnO_x-PANI.

Capacitancia de los electrodos modificados

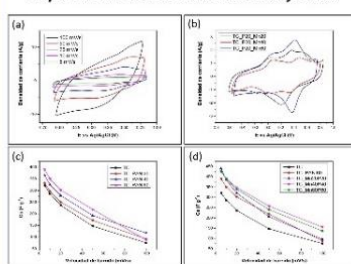


Figura 3. Evaluación electroquímica sobre carbón vitreo: (a) PANI y (b) MnO_x en H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ y KOH 1,0 mol L⁻¹ a una velocidad de 50 mV s⁻¹. Síntesis de los materiales en (c) simultáneo y (d) en el orden TC-MnO_x-PANI en H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Capacitancia supercapacitores simétricos

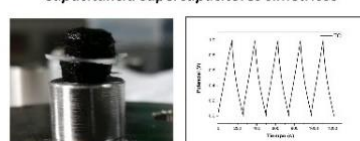


Figura 4. (a) Fotografía del sistema supercapacitor simétrico. (b) Curva de carga-descarga galvanostática en H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a una corriente de 0,05 A g⁻¹.

Tabla 1. Capacitancia de supercapacitores simétricos empleando los electrodos preparados y la técnica de carga-descarga galvanostática.

Sistema simétrico	Cs (F g ⁻¹)
TC	149
TC-Mn2O-P20	292
TC-Mn4O-P40	273
TC-Mn6O-P60	278

Conclusiones

La modificación de la tela de carbón con MnO_x y PANI aumentó la capacitancia específica de los materiales como electrodos y en un sistema de supercapacitor simétrico. La sinergia entre estos materiales se debe a la pseudocapacitancia del óxido y del polímero que suman a la capacitancia de doble capa eléctrica propia del material carbonoso.

Referencias Bibliográficas

- [1] Liu K, Yao Y, Lv T, Li H, Li N, Chen Z, et al. Textile-like electrodes of seamless graphene/nanotubes for wearable and stretchable supercapacitors. J Power Sources 2020;448:227355. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227355>.
- [2] Zheng Y, Tian Y, Sarwar S, Luo J, Zhang X. Carbon nanotubes decorated NiSe2 nanosheets for high-performance supercapacitors. J Power Sources 2020;452:227793. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227793>.
- [3] Wang Y, Qu Q, Gao S, Tang G, Liu K, He S, et al. Biomass derived carbon as binder-free electrode materials for supercapacitors. Carbon N Y 2019;156:706-26. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.018>.

Agradecimientos

Se agradece a FONDECYT, contrato 026-2019-FONDECYT-BM-INV.

Se agradece al Gobierno de España y a la organización del E3TECH.



CTQ2017-90659-REDT

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.

Keywords: transition metal oxides, specific capacitance, energy storage mechanisms, hybrid supercapacitors

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].

The drawback in the intermittent energy provided by renewable energy sources (e.g., solar, wind, hydroelectric, and geothermal) could be solved from the use of modern energy storage technologies. In this sense, supercapacitors (SCs) and batteries are capable of storing electrical energy from a renewable source and distributing it independently of the conventional electrical grid [6]. Thus, several studies and applications emphasize the development of electrochemical energy storage systems, highlighting the scope of lithium-ion batteries (LIBs), double-layer capacitors (EDLCs), pseudocapacitors, and hybrid capacitors, due to their high power (W kg^{-1}) or energy density (Wh kg^{-1}) (Figure 2) [7]. Comparing both variables in Ragone diagram, capacitors and ultracapacitors have a high-power density and a low-energy density in contrast to batteries [8]. Therefore, an ideal electrochemical energy storage device must have an extended high electrical charge density for long periods of use [9].

* Corresponding author: Angélica M. Baena-Moncada, Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Peru; Center for the Development of Advanced Materials and Nanotechnology, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Peru, e-mail: abaenam@uni.edu.pe
Vanessa Quispe-Garrido, Gabriel Antonio Cerron-Calle, Antony Bazan-Aguilar, José G. Ruiz-Montoya: Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Peru; Center for the Development of Advanced Materials and Nanotechnology, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Peru
Elvis O. López: Department of Experimental Low Energy Physics, Brazilian Center for Research in Physics (CBPF), Rua Dr. Xavier Sigaud 150, Rio de Janeiro, Brazil