



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Máster

Síntesis y caracterización de aerogeles de
grafeno para aplicaciones de almacenamiento
de energía

Synthesis and characterization of graphene
aerogels for energy storage applications

Autor

Vanesa Rodríguez Mata

Directores

José Enrique García Bordejé
Javier Hernández Ferrer

Ponente

José Ignacio Peña Torre

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2018

Declaración de autoría



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D^a. Vanesa Rodríguez Mata,

con nº de DNI 73021289 S en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo

de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la

Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Máster _____, (Título del Trabajo)

Síntesis y caracterización de aerogeles de grafeno para aplicaciones de
almacenamiento de energía

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada
debidamente.

Zaragoza, 20 de septiembre de 2018

Fdo: Vanesa Rodríguez Mata

Agradecimientos

Me gustaría agradecer, en primer lugar, a mis directores de TFM Enrique García y Javier Hernández, por la gran oportunidad que me han dado para realizar mi proyecto con ellos, por su continua orientación y motivación para aprender cada día y aprovechar al máximo mi estancia en el ICB, ganando competencias profesionales y aptitudes muy valiosas para mi futuro. Ambos se han preocupado por mí a nivel profesional y personal, y han estado disponibles vía correo electrónico o telefónico incluso fuera de sus horarios laborales.

En segundo lugar, a todo el equipo de ICB a todos los niveles (personal investigador, compañeros estudiantes y becarios, personal del servicio de análisis y de mantenimiento, personal de administración y de conserjería, limpiadoras), por su trato cercano, su disponibilidad para echar una mano, y por el buen ambiente de trabajo del que he disfrutado estos meses.

En tercer lugar, a José Ignacio Peña, que ha actuado como ponente en mi TFM, por su labor docente, su apoyo, el interés que ha demostrado y su disponibilidad.

Por último, pero no menos importante, también quiero mostrar mi agradecimiento a todas las personas que me han apoyado y animado a continuar en los momentos más duros, y también por ayudarme a desconectar, no sólo durante estos meses, sino a lo largo del Grado y el Máster. Este TFM no habría sido posible sin Pedro y Silvia, mi familia, mis compañeros de clase y mis amigos, muchísimas gracias a todos.

Síntesis y caracterización de aerogeles de grafeno para aplicaciones de almacenamiento de energía

Resumen

En este Trabajo Fin de Máster se han sintetizado, caracterizado y optimizado aerogeles de grafeno con el objetivo de su utilización en aplicaciones de almacenamiento de energía, como electrodos de supercondensadores. A partir del método de síntesis ya implementado en el ICB, se han variado experimentalmente los diferentes parámetros del proceso y la composición de los aerogeles, y se ha estudiado su influencia en las propiedades de interés como la capacitancia, la microestructura, la hidrofobicidad y la superficie específica, mediante distintos tipos de caracterización física y electroquímica.

Mediante el ensayo electroquímico en configuración de tres electrodos, se han alcanzado valores elevados de capacitancia, de alrededor de los 400 F/g para aerogeles de grafeno de composición original, de 45 minutos en autoclave y congelación con N₂ líquido; e incluso por encima de este valor para aerogeles de grafeno sintetizados con nanotubos de carbono con un tratamiento de oxidación en HNO₃.

Así, se han seleccionado los materiales más idóneos para esta aplicación, los cuales se han implementado como electrodos en supercondensadores “caseros”, sencillos y de bajo coste, para obtener una primera aproximación de su funcionamiento real en una configuración de dos electrodos en laboratorio, y poder así obtener y comparar sus características, como la densidad de energía y de potencia, con otros sistemas de almacenamiento de energía.

Una vez representados en el diagrama de Ragone, se han situado los dispositivos fabricados junto al rango habitual de los supercondensadores respecto a su densidad de potencia gravimétrica, entre 2 y 5 kW/kg, y con valores de densidad de energía gravimétrica superiores a estos, llegando hasta casi los 9 Wh/kg, por lo que suponen un punto de partida prometedor para futuros estudios.

Índice

INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN	7
CAPÍTULO 1: ESTADO DEL ARTE	9
CAPÍTULO 2: SÍNTESIS DE AEROGEL DE GRAFENO	17
2.1. Métodos de síntesis	17
2.2. Método hidrotérmico experimental	18
CAPÍTULO 3: ACTIVACIÓN DE AEROGEL	26
3.1. Reducción del GO con NaOH	26
3.2. Activación con KOH	27
3.3. Activación con CO ₂	30
CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE MATERIALES	31
4.1. Porosidad	31
4.2. Mojabilidad	34
4.3. Microestructura	36
CAPÍTULO 5: CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	37
5.1. Preparación de electrodos y electrolito	37
5.2. Voltametría cíclica	39
5.3. Carga y descarga galvanostática	43

CAPÍTULO 6: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y SELECCIÓN	46
6.1. Análisis previos	46
6.2. Aerogel de grafeno de composición original	47
6.3. Aerogel de grafeno con aditivos	51
6.4. Aerogel de grafeno activado	62
CAPÍTULO 7: PREPARACIÓN Y ENSAYO DE SUPERCONDENSADORES "CASEROS"	67
CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	72
BIBLIOGRAFÍA	75

INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN

En la actualidad, existe aún un elevado consumo de combustibles fósiles, fuentes de energía no renovables cuyas reservas se están agotando y que generan durante su combustión gases de efecto invernadero y partículas en suspensión que deterioran la calidad del aire. Este hecho está impulsando la investigación de fuentes alternativas de energía, así como el desarrollo de nuevos sistemas para su almacenamiento, con reducido coste económico y medioambiental.

Los sistemas de almacenamiento energético como baterías y supercondensadores tendrán enorme importancia para alcanzar un desarrollo sostenible. Aunque estas tecnologías ya están en uso, resulta vital maximizar su eficiencia para asegurar el éxito de las energías renovables sobre los combustibles fósiles, lo cual depende en gran medida de la estructura y las propiedades de los materiales utilizados en estas aplicaciones.

En especial, los nanomateriales presentan una gran ventaja en este campo, debido a la intrínseca relación entre sus propiedades y el tamaño de su estructura. Este es el caso de los aerogeles de grafeno, materiales con estructuras tridimensionales formadas por láminas de grafeno interconectadas, entre las cuales queda una distribución jerárquica de poros de escala desde micro hasta macroscópica, y que poseen unas propiedades mecánicas, químicas y eléctricas, que son de gran aplicación a sistemas de almacenamiento energético.

Por todo lo anterior, se ha propuesto la realización de este Trabajo Fin de Máster sobre la “Síntesis y caracterización de aerogeles de grafeno para aplicaciones de almacenamiento de energía” con la colaboración del Instituto de Carboquímica (ICB), para abordar la investigación en nanomateriales basados en el carbono, orientada como un tema vital para el futuro energético, no solo desde el punto de vista industrial, sino económico y social.

El ICB desarrolla su actividad científica en el área de Ciencias y Tecnologías Químicas del CSIC. El ICB se encuentra en la vanguardia europea en líneas de investigación de gran sensibilidad social (captura de CO₂ y cambio climático, contaminación atmosférica, valorización de residuos), nuevos retos tecnológicos (producción de hidrógeno y combustibles renovables) y en aplicaciones más modernas (nanociencia y nanotecnología, desarrollo de nuevos sensores, pilas de combustible y baterías).

El Instituto se compone de seis grupos de investigación, reconocidos por el Gobierno de Aragón, distribuidos en los dos Departamentos: Energía y Medio Ambiente, y Procesos Químicos y Nanotecnología. Cuenta además con servicios de apoyo a la investigación¹.

Todas las tareas realizadas en este proyecto se han llevado a cabo dentro del departamento de Procesos Químicos y Nanotecnología, en especial con el grupo de Materiales Estructurados para Aplicaciones Catalíticas, y el de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología, cediendo equipamiento, reactivos químicos y el Servicio de Análisis del centro donde se han realizado pruebas con relación a la caracterización de los materiales estudiados.

El principal objetivo de este Trabajo Fin de Máster es el desarrollo e identificación de nanomateriales basados en el aerogel de grafeno con unas propiedades optimizadas para su uso en supercondensadores, mediante su síntesis y caracterización en laboratorio. Asimismo, se van a elaborar unos supercondensadores “caseros” a escala de laboratorio, para el ensayo de los mejores materiales sintetizados en una configuración real de 2 electrodos, caracterizando el funcionamiento de estos y permitiendo su comparación con otros materiales ya utilizados en la actualidad.

La presente memoria está estructurada en siete capítulos centrales: el Capítulo 1 recoge una revisión del estado del arte en lo referente a supercondensadores y los materiales de los que están contruidos, así como los avances publicados en investigación para esta aplicación de nanomateriales de grafeno, introduciendo los conceptos básicos necesarios. En el Capítulo 2 se ha detallado el proceso de síntesis experimental de aerogeles de grafeno, llevado a cabo en los laboratorios del ICB, y el Capítulo 3 describe técnicas de activación de estos.

Posteriormente, los Capítulos 4 y 5 explican las diferentes técnicas de caracterización física y electroquímica de las muestras sintetizadas, cuyos resultados se mostrarán y analizarán en el Capítulo 6, en el que además se hará una selección de los materiales óptimos. Por último, en el Capítulo 7 se prepararán supercondensadores “caseros” con los materiales seleccionados para ensayar su funcionamiento en una configuración práctica.

CAPÍTULO 1: ESTADO DEL ARTE

Los sistemas de almacenamiento de energía desempeñan un papel importante en muchas aplicaciones industriales, tanto para almacenamiento estacionario como reguladores o distribuidores a la red. Las baterías, en especial las de ion-litio, son los más utilizados por su elevada densidad de energía y una durabilidad aceptable. Sin embargo, presentan limitaciones en densidad de potencia y pueden sufrir un envejecimiento rápido a elevadas corrientes, lo que exige diseños redundantes que elevan los costes. Según las condiciones de operación de la aplicación, pueden resultar más deseables otros dispositivos como los supercondensadores.

El término supercondensador o ultracondensador abarca varios sistemas de almacenamiento de energía, según su diseño, el principio de funcionamiento o su clase de electrodo. En general, se dividen en tres categorías: EDLCs (*Electric Double-Layer Capacitor*), pseudocondensadores y supercondensadores híbridos. En la Ilustración 1 aparece una clasificación de estos.

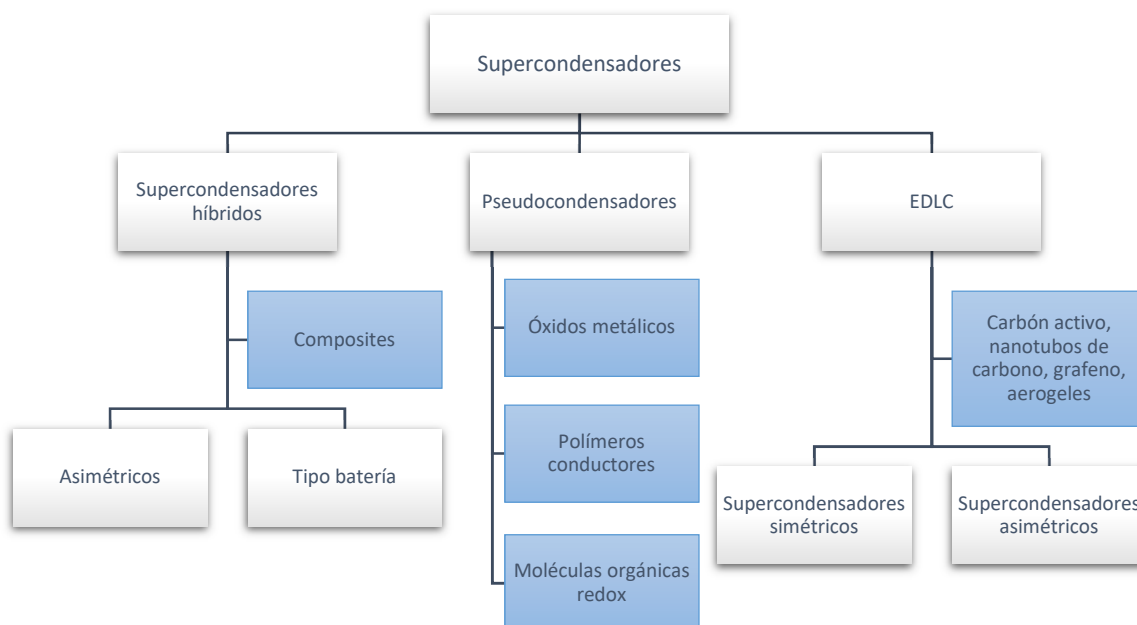


Ilustración 1. Clasificación de supercondensadores².

Los supercondensadores tienen una densidad de energía de entre 2 y 3 órdenes de magnitud mayor que un condensador convencional de alta capacidad, y hasta 100 veces mayor densidad de potencia que las baterías, aunque su densidad de energía es 10 veces menor que la de estas³.

En la Tabla 1 se ha realizado una comparativa entre las características generales de baterías y supercondensadores. Estos presentan tiempos de descarga reducidos, por lo que son especialmente útiles para aplicaciones que requieran pulsos de energía en períodos de tiempo cortos y una alta frecuencia de uso.

Características	Baterías	Supercondensadores
Tiempo nominal de carga	0.3-3 h	1-30 s
Tiempo nominal de descarga	1-5 h	1-30 s
Densidad de energía	> 100 Wh/kg	10 Wh/kg
Densidad de potencia	1000 W/kg	> 4000 W/kg
Ciclos de vida	< 10^3	> $5 \cdot 10^6$
Eficiencia	90 %	98 %

Tabla 1. Comparativa entre baterías y supercondensadores⁴.

La mayoría de los supercondensadores de pequeño tamaño se utilizan acoplados con baterías en aplicaciones de electrónica como móviles y ordenadores. Sin embargo sus dos campos de aplicación más importantes son la automoción (sistemas de arranque en frío y recuperación de la energía de frenada) y los sistemas de gestión de redes eléctricas, donde pueden inyectar potencia para la regulación y estabilización de tensión y frecuencia ante transitorios y fallos, evitando cortes de suministro, y funcionando como sistemas de alimentación ininterrumpida (ISAI) en combinación con baterías. Además, su uso es clave como integradores de energías renovables y vehículos eléctricos en las redes de distribución.

En la Tabla 2 aparecen algunos modelos de EDLCs comerciales actuales⁵. Estos se suelen comercializar en forma de módulos, conjuntos de celdas conectadas en serie o en paralelo para aumentar el potencial o la capacitancia respectivamente.

Marca fabricante	C (F)	ΔU (V)	Peso (kg)	E_{grav} (Wh/kg)	P_{grav} (kW/kg)
Nesscap	3640	2.7	0.65	4.2	2.1
Maxwell	3000	2.7	0.51	4.5	1.8
Batscap	2680	2.7	0.50	4.2	2.1
Nippon Chemicon	1100	2.5	0.28	2.8	0.7
Ioxus	3000	2.7	0.51	4.3	1.7

Tabla 2. EDLCs comerciales actuales.

Desde el punto de vista de los dispositivos, además de una elevada capacitancia específica, se deben tener en cuenta las condiciones de operación y la densidad del material de los electrodos. De esta forma, se buscan materiales con densidad de energía volumétrica y gravimétrica elevada, que puedan trabajar con electrolitos de elevado voltaje y alcancen un equilibrio entre porosidad y densidad⁶.

Un supercondensador EDLC, es un dispositivo de almacenamiento de energía cuyos electrodos están constituidos por materiales derivados del carbono (carbón activo, nanotubos de carbono, grafeno y aerogeles). Sus características principales son la elevada densidad de potencia, el ciclo de vida de alta duración y el funcionamiento a elevada velocidad. Adicionalmente, son altamente reciclables y muy eficientes, tienen baja resistencia interna y un rango de temperaturas de operación amplio⁷. Los EDLCs están formados por una doble interfase de almacenamiento de carga situada entre el material activo que actúa como el electrodo, y el electrolito⁸.

En la Ilustración 2 se puede observar el esquema de la sección transversal de un supercondensador, en el que aparecen sus distintas partes: los electrodos de carbono en contacto con el electrolito, el separador y los colectores de corriente. El separador es una membrana que permite únicamente la movilidad de iones, pero evita el contacto eléctrico.

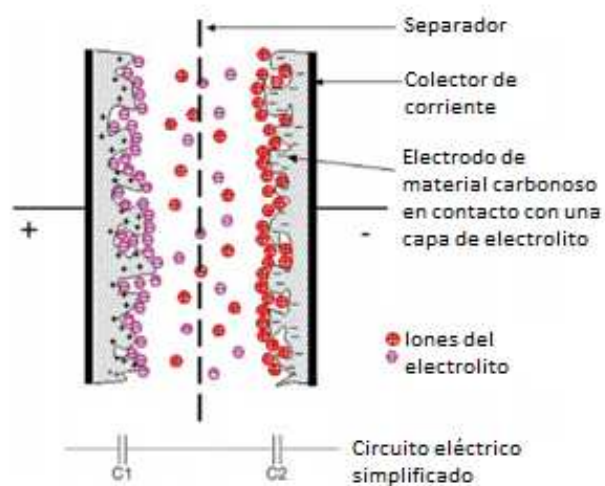


Ilustración 2. Esquema de un supercondensador EDLC cargado⁹.

Además se muestra una simplificación del circuito eléctrico mediante el cual se pueden representar estos dispositivos, como dos condensadores convencionales en serie, cada uno aproximadamente con una capacidad la mitad del supercondensador.

Al aplicar un campo eléctrico, los electrodos positivo y negativo con sus respectivas cargas almacenadas en la superficie comienzan la adsorción reversible de los iones contrarios del electrolito para compensar el campo eléctrico, y se crea una diferencia de potencial por el transporte iónico, que será uno de los mecanismos de almacenamiento de energía¹⁰. Este principio no conlleva cambios de composición ni reacciones químicas.

El segundo mecanismo consiste en la pseudocapacitancia generada por reacciones redox con los electrodos, reacciones Faradaicas rápidas y reversibles. Este mecanismo genera una densidad de energía mayor, pero puede limitar la vida útil de los dispositivos y su densidad de potencia en determinadas aplicaciones prácticas.

La capacitancia de un condensador convencional, modelada por Hemholtz, puede definirse según la Ecuación 1, siendo ϵ_0 es la constante dieléctrica interna, ϵ_r la constante dieléctrica en el vacío, A el área superficial del electrodo y d la distancia entre electrodos. En el caso de un electrodo, d es la distancia entre la superficie del electrodo y el centro del ion que contrarresta la carga. Su unidad de medida en el SI es el Faradio (F).

$$C = \frac{Q}{\Delta U} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{d} \cdot A$$

Ecuación 1. Definición de la capacitancia.

La diferencia de potencial ΔU en el supercondensador es un parámetro importante para determinar la energía y la potencia de este, según la Ecuación 2.

$$E = \frac{1}{2} C (\Delta U)^2$$

$$P = \frac{(\Delta U)^2}{4R}$$

Ecuación 2. Potencia y energía en un supercondensador⁹.

En la ecuación correspondiente a la potencia, R es la resistencia serie equivalente (ESR). A partir de estas definiciones, se extraen la densidad de energía (Wh/kg), y la densidad de potencia (W/kg), como la energía y la potencia por unidad de masa, y están relacionadas directamente en el Diagrama de Ragone¹¹, mostrado en la Ilustración 3, y que representa la capacidad de los diferentes sistemas de almacenamiento de energía.

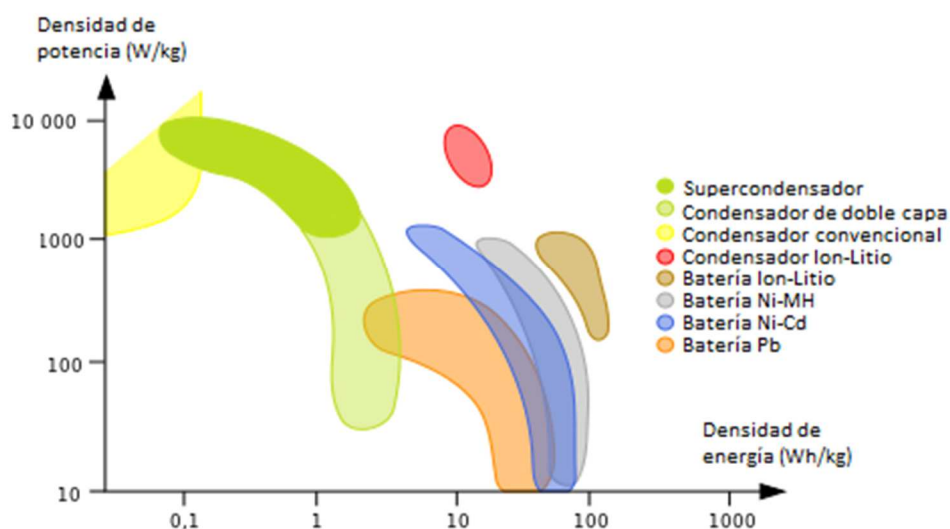


Ilustración 3. Diagrama de Ragone¹².

Los electrodos de los supercondensadores comerciales actuales están mayoritariamente basados en el carbón activo, con capacitancias específicas entre los 40 y 160 F/g en electrolito líquido y con velocidades de carga y descarga bajas del orden de 10 A/g¹³⁻¹⁴. En estos dispositivos, el buen funcionamiento depende de la distribución de poros del carbón activo, por lo que exigen una calidad muy elevada del material⁴.

Los materiales carbonosos son ideales como electrodos de supercondensadores al ser su capacitancia directamente proporcional a su área superficial y su porosidad⁵. De hecho, teóricamente la capacitancia alcanzará un máximo para electrodos cuyo tamaño de poro se aproxime al tamaño de los iones en el electrolito⁹. Sin embargo, la capacitancia de estos supercondensadores no depende únicamente de estos parámetros, sino que puede estar estrechamente relacionada con el efecto pseudocapacitivo que aportan ciertos átomos (como el oxígeno, nitrógeno e incluso metales) embebidos en la estructura de carbono.

Algunas de las formas alotrópicas del carbono más conocidas son el grafito, el diamante, los nanotubos de carbono y el grafeno¹⁵.

El grafito es un material constituido por numerosas láminas de grafeno agregadas, unidas entre ellas por fuerzas de Van der Waals e interacciones π - π de apilamiento. Se trata del material de partida para la producción de otras formas alotrópicas del carbono. El óxido de grafito fue producido en 1859 por Brodie, mientras estudiaba la estructura del grafito mediante su reactividad, utilizando una mezcla de KClO_4 y HNO_3 fumante. En 1957, Hummers y Offeman desarrollaron un método más eficaz para la oxidación de grafito, mediante la mezcla el grafito con KMnO_4 , NaNO_3 y H_2SO_4 concentrado¹⁶.

En 1907, Acheson descubrió el grafeno, pero no fue denominado así hasta 1962, cuando a partir de la exfoliación química del grafito se lograron obtener capas de grafito individuales¹⁷. Wallace publicó en 1947 la teoría de bandas del grafeno, en la cual concluyó que a $T = 0\text{K}$ no existen electrones libres, pero a mayor temperatura es posible promover electrones de la banda de valencia a la de conducción¹⁸. Novoselov y Geim entre otros, publicaron en 2004 las propiedades electrónicas del grafeno determinadas mediante experimentos fisicoquímicos, y demostraron un método para hacer capas de grafeno con cinta adhesiva y grafito, estudios por los cuales obtuvieron el Nobel de Física en 2010¹⁹.

Así pues, el grafeno son láminas planas de un átomo de carbono de grosor, con hibridación sp^2 de sus átomos de carbono, los cuales están unidos mediante enlaces covalentes creando una red hexagonal. Presenta grandes ventajas como la elevada conductividad eléctrica y su accesible área superficial, y la buena estabilidad química y mecánica, pero el coste y dificultad de su producción son sus mayores desventajas.

A diferencia del grafeno, el óxido de grafeno (GO) puede definirse como una lámina de grafeno funcionalizada con distintos grupos oxigenados. Para fabricar el óxido de grafeno a partir de grafito, mediante el método modificado de Hummer¹³, con adición de NaNO_3 y KMnO_4 , primero hay que oxidar el grafito y luego exfoliarlo²⁰. En la Ilustración 4 se muestra una representación esquemática de láminas de grafeno y de óxido de grafeno.

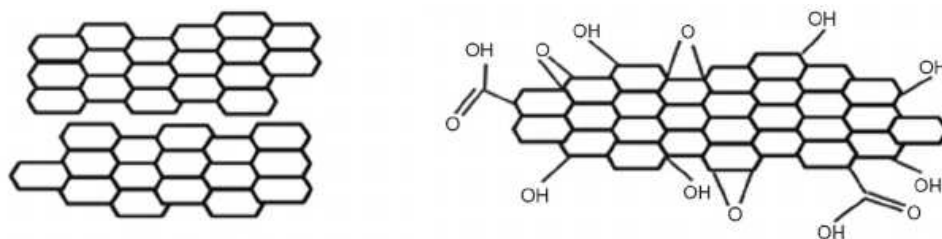


Ilustración 4. Láminas de grafeno (izquierda) y de óxido de grafeno (derecha)²¹.

La exfoliación del óxido de grafito se puede realizar electroquímicamente². Sin embargo, es más habitual la obtención de GO de alta calidad mecánicamente, en un baño de ultrasonidos principalmente en agua, ya que es higroscópico e hidrofílico. De esta forma, las moléculas de agua se introducen entre las capas del grafito, que se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals. Así, aumenta la distancia entre las capas y se separan con ultrasonidos, quedando capas de grafeno en dispersión. Mediante un tratamiento de centrifugación, es posible recoger el sólido, limpiarlo y secarlo obteniendo el óxido de grafeno^{2,7,22}.

A partir del óxido de grafeno, en el presente trabajo se ha sintetizado el aerogel de grafeno, tal como se describirá en detalle en el Capítulo 2. Un aerogel es un material tridimensional estructurado, en el cual la fase continua es sólida y la fase dispersa es gaseosa. Presenta por ello una densidad muy baja, por lo que su peso es muy reducido, y su porosidad supera el 99 %. El aerogel de grafeno, con una densidad aproximada de 5 mg/cm^3 , posee otras propiedades relevantes como su gran superficie específica, su flexibilidad y buena resistencia mecánica a compresión, la conductividad eléctrica, y la porosidad abierta facilitando el intercambio iónico.

Concretamente, la estructura de los aerogeles tridimensionales está controlada por el proceso de síntesis, creando una red interconectada de láminas de grafeno con poros de escala micro, meso y macrométrica¹⁴. Además, su química superficial también está controlada y permite una elevada selectividad en la absorción, que depende del volumen de poros.

En la Tabla 2 aparece un resumen de los estudios publicados sobre aerogeles de grafeno orientados a aplicaciones como supercondensadores, con una breve descripción del proceso de síntesis o tratamientos realizados y las propiedades electroquímicas más relevantes obtenidas a partir de estos.

Autor	Configuración de electrodos	Capacitancia	Descripción
Stoller <i>et al.</i> ²³	3	135 F/g	Grafeno reducido con hidrato de hidracina
Xu <i>et al.</i> ²⁴	3	160 F/g	Síntesis hidrotermal de hidrogel de grafeno
Luan <i>et al.</i> ²⁵	3	231 F/g	GA reticulado con EDA
Yu <i>et al.</i> ²⁶	3	204 F/g	Activación de GA con H_3PO_4
Ye <i>et al.</i> ²⁷	3	366 F a 2A/g	Depósito de GA sobre espuma de Ni
Lee <i>et al.</i> ²⁸	3	300 F/g	Activación de GA con K_2CO_3
Yun <i>et al.</i> ²⁹	3	278.5 F/g	Activación de GA con CO_2
Wu <i>et al.</i> ³⁰	3	226 F/g	GA- SiO_2 con macro y mesoporos y calcinado a 800°C
Shi <i>et al.</i> ³¹	2	222 F/g	Hidrogel reducido con hidracina
Hao <i>et al.</i> ³²	2	197 F/g	Carbonización de GA con dopaje de nitrógeno
Gao <i>et al.</i> ³³	2	178 F/g	GA laminado con nanotubos de carbono
Jeong <i>et al.</i> ³⁴	2	280 F/g	Tratamiento con plasma del grafeno

Autor	Configuración de electrodos	Características	Descripción
Zhu <i>et al.</i> ³⁵	2	70 Wh/kg	Activación de GA con KOH
Chen <i>et al.</i> ³⁶	2	205 W/g a 185 A/g	Síntesis hidrotermal de GA con N
Zhu <i>et al.</i> ³⁷	2	4.08 W/g a 0.26 Wh/kg	Impresión 3D de GA con macroporos

Tabla 3. Revisión bibliográfica de GA en aplicaciones como supercondensadores^{3,18,38}.

Algunas de las principales aplicaciones de los aerogeles de grafeno además del almacenamiento de energía en baterías y supercondensadores, son como materiales para la conversión de energía en pilas de combustible de hidrógeno y biocombustibles, en células solares y sensores, así como para separación de agua y aceite, absorción y adsorción de gases o líquidos y plataformas catalíticas de reactores químicos.

CAPÍTULO 2: SÍNTESIS DE AEROGEL DE GRAFENO

En el presente capítulo se van a introducir los métodos de síntesis de aerogeles de grafeno en laboratorio a partir de óxido de grafeno, en especial el seguido experimentalmente en este proyecto, y las modificaciones que se han realizado, así como los tratamientos realizados y aditivos que se han introducido en la síntesis para obtener las distintas muestras que se analizarán en los siguientes capítulos.

2.1. Métodos de síntesis

Así pues, existen diversos métodos de síntesis de aerogel de grafeno. En primer lugar, una opción es el uso de plantillas de sacrificio de níquel o hierro, para el crecimiento de esponjas de grafeno con estructuras bien definidas por deposición química de vapor o CVD, y resultando con pocos defectos y una elevada conductividad. Este método es difícilmente escalable, por altas temperaturas necesarias, el proceso a realizar en varias etapas y el uso de reactivos peligrosos para la eliminación de la plantilla.

El segundo método consiste en la preparación de espumas de grafeno, empapando moldes de alúmina o sílice en dispersiones de óxido de grafeno. También requiere la eliminación de plantillas con reactivos peligrosos, aunque se podría evitar este paso mediante el autotemplado directo de GO en dispersiones acuosas, con abundantes grupos funcionales, lo que favorece el ensamblaje de nanoláminas en diferentes formas macroscópicas.

En tercer lugar, se podría optar por la liofilización directa de dispersiones GO coloidales. En el proceso de liofilización, inicialmente se produce la congelación, en la que se produce una separación física entre el agua y el sólido. Después, el hielo es extraído por sublimación, quedando un sólido concentrado, el aerogel de GO. Tras la liofilización, se realizaría una reducción química a aerogel rGO (óxido de grafeno reducido), en una atmósfera de argón a alta temperatura, por encima de 600°C, o de gas reductor como H_2 o vapores de hidracina a más baja temperatura.

Otras formas de obtener el rGO serían mediante un proceso hidrotérmico con enfoque de único recipiente en un autoclave a alta presión y temperatura, electroquímicamente, mediante la adición de agentes reductores, reticulantes, dopantes de heteroátomos o precursores de nanopartículas metálicas.

En dicho proceso, ocurre una dispersión homogénea de las nanoláminas, por enlaces hidrógeno con agua o repulsión electrostática. Además, por reducción se eliminan grupos funcionales, aumentando la hidrofobicidad y las cargas superficiales, y uniendo las nanoláminas orientadas aleatoriamente en redes tridimensionales porosas¹⁹.

2.2. Método hidrotérmico experimental

El método de síntesis que se ha escogido y que se utilizará en lo sucesivo, parte de una dispersión de óxido de grafeno que, mediante el autoensamblado en un proceso hidrotérmico, dará lugar al aerogel de grafeno.

El método hidrotérmico de autoensamblado en fase líquida de nanoláminas de grafeno es un proceso sostenible y ajustable. De esta forma, las propiedades del aerogel de grafeno obtenido, tales como el grado de apilamiento, densidad, resistencia mecánica, porosidad y conductividad, dependerán del óxido de grafeno de partida, el uso o no de un agente reductor, o el pH inicial.

Concretamente, la influencia del pH inicial en las propiedades es considerable, de tal forma que el hidrogel precipita antes y con un menor contenido en oxígeno para pH básico (~13% en peso de O), que para pH ácido (~20% en peso de O), tal como ya se había concluido en un estudio previo del ICB¹⁹.

Con un pH básico al inicio, las nanoláminas se doblan debido a la desoxigenación, y disminuye el apilamiento por los planos basales debido a fuerzas de Van de Waals. En este caso, las capas se conectan a través de los bordes, dando lugar a un mayor volumen de poros, y aerogeles más reducidos. Para lograr el pH básico, se añade NH_3 al inicio de la síntesis, por lo que se incorpora alrededor de un 7% en peso de nitrógeno a las nanoláminas de grafeno.

Por el contrario, un pH ácido implica más apilamiento de las nanoláminas de grafeno, obteniendo estructuras más densas y menos porosas, con menor superficie específica y mayor contenido en peso de oxígeno.

Por todo ello, se concluyó que la formación del hidrogel se ve favorecida a pH básico. El óxido de grafeno tiene estructuras oxigenadas en la superficie, que liberan protones en un ambiente básico, quedando especies aniónicas entre las que aparecen fuerzas repulsivas que mantienen las capas separadas, y evitando su colapso. En medio ácido, se crean puentes de hidrógeno entre las capas, interacciones más fuertes que favorecen el colapso, originando un menor volumen y porosidad del monolito.

El proceso básico de síntesis de aerogeles de grafeno que se ha utilizado en este proyecto sigue los cuatro pasos que se describen detalladamente a continuación.

1. El material de partida utilizado para la síntesis es una dispersión comercial de Graphenea de óxido de grafeno (GO) en medio acuoso con una concentración de 4 mg/mL, cuyo análisis elemental aparece en la Tabla 4.

C	49 - 56 %
H	0 - 1 %
N	0 - 1 %
S	2 - 4 %
O	41 - 50 %

Tabla 4. Análisis elemental de la dispersión de óxido de grafeno comercial utilizada.

Diluir en un vial 5 mL de la dispersión de GO con 4,8 mL de H₂O destilada. Así, la concentración de GO utilizada es de aproximadamente la mitad, 2 mg/mL, lo que nos ofrece un margen para modificar la formación y composición del aerogel más tarde. Se añade además en campana extractora 200 µL de NH₃, para establecer un pH≈11 (básico). Esta será la composición original de los aerogeles de grafeno.

2. Introducir el vial con la disolución en un reactor autoclave a 180°C un tiempo determinado para que se forme por reducción hidrotermal el hidrogel (término para describir el aerogel en medio acuoso, ya que está lleno de agua en su interior). Éste se forma por autoensamblado a partir de los 30 minutos en autoclave, pero la duración determinará su tamaño y propiedades mecánicas y estructurales.
3. Una vez enfriado a temperatura ambiente, se procede a la apertura del autoclave, obteniendo el hidrogel, que se congela con N₂ líquido a 77 K y se liofiliza durante 48 horas habitualmente, hasta eliminar toda el agua.

La eliminación del agua del hidrogel se hace por liofilización y por evaporación al aire libre, ya que, en este caso, a medida que el agua se evapora, los poros del aerogel se reducen y las capas de grafeno colapsan, quedando un monolito encogido y compactado. En cambio, si se liofiliza, el aerogel resultante mantiene las características mecánicas del hidrogel, así como los poros.

4. Por último se obtiene el aerogel, el cual según su aplicación se podrá utilizar directamente, o será sometido a tratamientos térmicos o químicos de activación para mejorar sus propiedades y comportamiento.

En la Ilustración 5 aparecen fotografías de los pasos del proceso de síntesis. Algunos de los parámetros de este proceso se han ido modificando para poder observar su influencia en los aerogeles obtenidos, y así optimizarlos para la aplicación escogida.

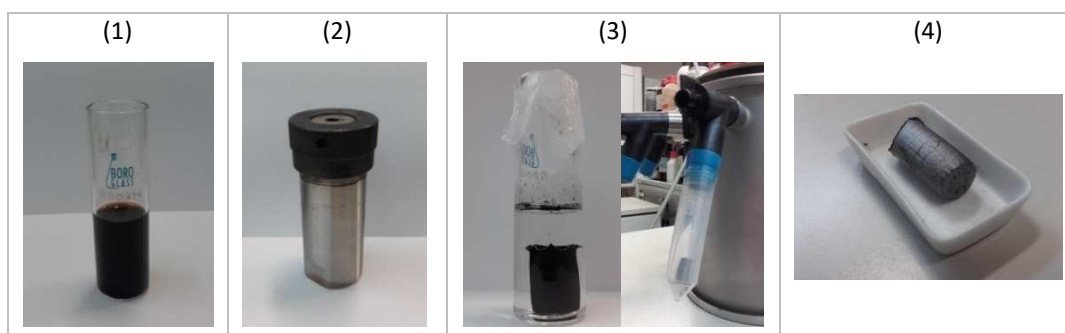


Ilustración 5. Pasos del proceso de síntesis del aerogel.

El primero de los parámetros de síntesis que se va a modificar será el tiempo en autoclave a 180°C de formación del hidrogel. A partir de resultados anteriores, se determinó que se forma a partir de 30 minutos, con un mayor tamaño debido a la reducida compacidad de las láminas de grafeno, por lo que posee propiedades mecánicas inferiores y poros de gran tamaño. Así pues, se han analizado aerogeles con tiempos de 35 minutos, 45 minutos, 2 horas y 18 horas en autoclave, para poder determinar la duración óptima proceso hidrotermal.

Otro parámetro por modificar es el método de congelación en N_2 líquido del hidrogel antes de la liofilización de este, correspondiente al paso 3 del proceso de síntesis. Así pues, se ha realizado de dos maneras para obtener estructuras de crecimiento de los poros del aerogel distintas: unidireccional y al azar. Por un lado, en la congelación al azar (*Bulk*, nomenclatura _B), se introduce el hidrogel en un vial bien cerrado adaptado al liofilizador, y se sumerge completamente en el contenedor Dewar con el N_2 líquido durante el tiempo suficiente para que toda el agua quede en estado sólido³⁹.

En el caso de la congelación unidireccional (nomenclatura _U), se coloca dentro del contenedor Dewar un soporte metálico con la parte superior horizontal, antes de llenarlo con el N_2 líquido. El hidrogel se pasa a un vial especial con la base metalizada y una tapa superior, con cuidado de que no esté en contacto con las paredes, y se introduce en un cilindro hueco de aislante térmico de Porexpan, de tal forma que todo el vial queda aislado del frío a excepción de la base.

Así pues, el vial con el aislante se apoya en el soporte metálico, lo cual hará que el frío ascienda desde la base hasta recorrer toda la estructura del hidrogel longitudinalmente⁴⁰.

Una vez congelados los hidrogeles por cualquiera de los dos métodos, se liofilizan hasta extraer toda el agua. En la Ilustración 6 se pueden observar los dos tipos de enfriamiento y los aerogeles resultantes de ambos. Así mismo, se han preparado muestras para analizar los aerogeles de grafeno obtenidos sin liofilizar (nomenclatura _NL), y liofilizados tras ser congelados a -18°C (nomenclatura _C).

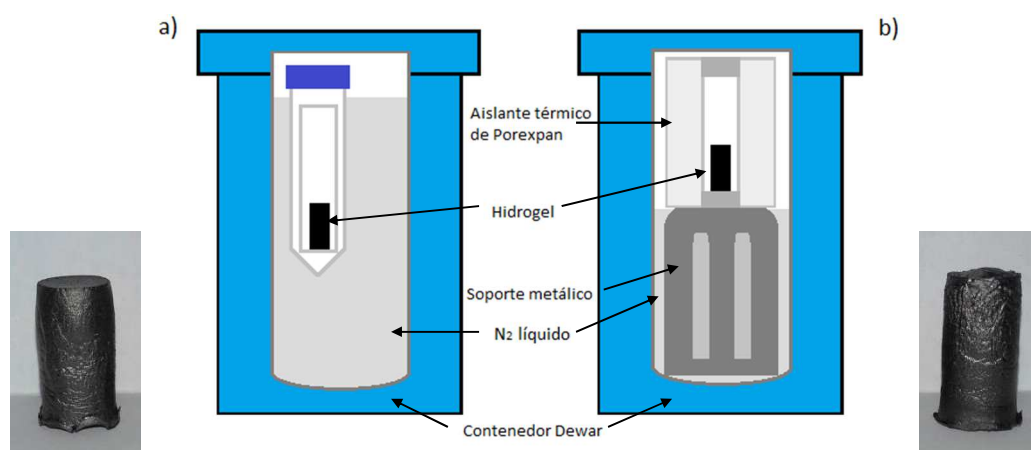


Ilustración 6. Esquemas de a) congelación al azar y b) unidireccional en N₂ líquido y fotografías de los GA.

La tercera modificación analizada en los aerogeles de grafeno con su composición original, corresponde al paso de final de la síntesis, realizando una calcinación a los aerogeles (nomenclatura _800 o _1000), es decir, un tratamiento térmico en atmósfera inerte de nitrógeno N₂ en un reactor de vidrio como el mostrado en la Ilustración 7. Durante este tratamiento, se produce un dopaje de átomos de nitrógeno en el aerogel de grafeno, que puede reestructurar la red cristalina localmente, mejorando sus propiedades fisicoquímicas.



Ilustración 7. Reactor para tratamiento térmico de los aerogeles.

Además de las modificaciones anteriormente comentadas, se han sintetizado también aerogeles de 45 minutos, 2 horas y 18 horas en autoclave con pH ácido (nomenclatura _A), es decir, sin añadir el NH₃, para observar la influencia sobre el comportamiento capacitivo de los materiales de este parámetro.

En la Tabla 5 se recogen los aerogeles de grafeno de composición original sintetizados y la denominación que se va a utilizar de los mismos a lo largo de esta memoria.

Tiempo en autoclave	Denominación	Detalles
35 min	GA_35	
45 min	GA_45NL	Sin liofilizar
	GA_45B	Congelación al azar
	GA_45U	Congelación unidireccional
	GA_45C	Congelación a -18°C
	GA_45U_800	Tratamiento térmico a 800°C
	GA_45_A	pH ácido
2 h	GA_2h	
	GA_2h_A	pH ácido
18 h	GA_18h	
	GA_18h_800	Tratamiento térmico a 800°C
	GA_18h_1000	Tratamiento térmico a 1000°C
	GA_18h_A	pH ácido

Tabla 5. Aerogeles sintetizados con la composición original.

En la siguiente fase de síntesis de aerogeles de grafeno, se ha modificado su composición, mediante la adición de nanocelulosa, polidopamina, glucosa, nanotubos de carbono y sales metálicas, para su posterior caracterización y comparación con el aerogel original.

Estas sustancias fueron todas adquiridas de forma comercial, excepto la nanocelulosa que fue sintetizada directamente por el grupo de Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología (G-CNN) del Instituto de Carboquímica.

Para la preparación de los aerogeles, se han mantenido la proporción y cantidades originales de GO y agua, añadiendo además el aditivo y, excepto en los aerogeles con polidopamina, el NH_3 . En todos los casos, para obtener una mejor dispersión del aditivo, se metieron los viales en un baño de ultrasonidos antes de introducirlos en los autoclaves.

La nanocelulosa es un material que consta de nanofibras de celulosa, es decir moléculas de celulosa en forma de tubo con una longitud 10 veces mayor de su diámetro, de entre 10 y 20 nm, siendo una geometría única para un polímero. alguna de sus propiedades más representativas es su elevada resistencia a la tracción y su módulo de Young, y además presenta en su superficie una gran concentración de grupos hidroxilos y una relativamente alta superficie específica⁴¹.

La presencia de nanocelulosa en los aerogeles de grafeno (nomenclatura _CEL), ayuda a generar una nanoestructura interconectada flexible, muy porosa y con gran superficie específica que facilite el transporte iónico y electrónico⁴²⁻⁴³. Además, tras su descomposición mediante calcinación, las nanofibras residuales previenen el apilamiento del grafeno actuando como espaciadores, y aumentan la componente pseudocapacitiva del material⁴⁴.

La dopamina es un compuesto orgánico con dos grupos alcohol y un grupo etilamino unidos a un anillo bencénico. Esta molécula es capaz de polimerizar en medio básico para dar un polímero rico en grupos nitrogenados y oxigenados. Este biopolímero, la polidopamina, se caracteriza por recubrir toda la superficie disponible a su alcance, por lo que se pretende usarla para recubrir la superficie porosa del aerogel. Este recubrimiento se puede convertir en capas gráficas muy bien controladas mediante una calcinación posterior, siendo un eficiente precursor de carbono⁴⁵⁻⁴⁶.

La síntesis de aerogeles de grafeno con polidopamina (nomenclatura _DOP) se realiza sustituyendo en la composición inicial el NH_3 por Trizma Base para ayudar a la polimerización en medio básico, y añadiendo la cantidad escogida de dopamina. Además, el tiempo de reducción hidrotermal de estos aerogeles en autoclave es de 18h.

La glucosa (nomenclatura _GLU) es el compuesto orgánico más abundante, y constituyente básico de diversos polímeros como la celulosa. Se caracteriza por su función de fortalecimiento de la estructura y de los enlaces de hidrógeno, mejorando las propiedades mecánicas del aerogel, aunque son necesarias 2h en autoclave para su correcta formación⁴⁷.

Tanto la dopamina como la glucosa pueden actuar como componentes orgánicos de electrodos con actividad redox, aportando una componente de pseudocapacitancia⁴⁸. Al igual que en el caso de la nanocelulosa y la polidopamina, los aerogeles de grafeno con glucosa serán tratados térmicamente.

Los nanotubos de carbono (nomenclatura _CNT) presentan una elevada superficie específica, conductividad eléctrica a lo largo de los tubos y un buen rendimiento capacitivo, pero su coste dificulta su uso extensivo⁵. Se han utilizado nanotubos de carbono de Nanocyl.

En la estructura tridimensional del aerogel de grafeno, los nanotubos de carbono actúan como espaciadores, aumentando su porosidad y conductividad, y por tanto la capacitancia específica. Además, se reduce la deformación de la estructura porosa del aerogel de grafeno, especialmente en los mesoporos⁴⁹.

Además de utilizar nanotubos de carbono comerciales directamente, se ha realizado también un tratamiento previo a su adición al proceso de síntesis del aerogel de grafeno, de oxidación de estos (nomenclatura _CNTOX). El tratamiento ha consistido en su introducción en una disolución de HNO_3 1M a 80°C durante 2 horas y un secado posterior.

Además de aditivos orgánicos, se ha decidido la incorporación de óxidos metálicos de hierro y manganeso a los aerogeles de grafeno, de tal forma que se obtendrían pseudocondensadores con una estabilidad cíclica elevada¹⁸. Se han escogido dos sales metálicas en concreto como materiales de partida: Nitrato de hierro (III), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, y Permanganato de potasio, KMnO_4 . En los casos de aditivos metálicos, la reducción hidrotermal en autoclave fue de una duración de 2h.

La presencia de hierro (nomenclatura _Fe) en los aerogeles de grafeno permite el ajuste del tamaño de poro y la densidad de estos, además de introducir defectos y bordes adicionales⁵⁰. Los aerogeles se han sintetizado añadiendo 0.1 mmol de Fe, es decir, con 40.4 mg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en la composición inicial. Tras la liofilización, se han realizado tratamientos térmicos calcinando a 500°C y a 1000°C , y conservando también aerogel sin calcinar.

En el caso del manganeso depositado sobre el aerogel de grafeno, se consigue aumentar la componente pseudocapacitiva del material, mejorando su capacidad e incrementando además su flexibilidad⁵¹. Debido a la disponibilidad inmediata de permanganato de potasio, KMnO_4 , en el laboratorio, se escogió frente al sulfato de manganeso, MnSO_4 .

Para la elaboración de los aerogeles, se han seguido dos estrategias distintas. Por un lado, al igual que en el caso del hierro, se añadieron 0.1 mmol de Mn en síntesis, es decir 15.8 mg de KMnO_4 ; y posteriormente se sintetizaron aerogeles del doble y la mitad de esta cantidad⁵⁰ (nomenclatura _MnSINT). Además, se ha preparado un aerogel de grafeno con 0.1 mmol de manganeso en medio ácido (nomenclatura _Mn_A). Por otro lado, se sumergió un aerogel de grafeno de composición original sin liofilizar en una disolución de 1mg/mL de KMnO_4 en agua, y se calentó a 80°C durante 6h para la absorción del MnO_2 , y después fue liofilizado para obtener el aerogel definitivo^{51,52} (nomenclatura _Mn).

Los aerogeles de grafeno sintetizados con aditivos y posteriormente analizados se recogen en la Tabla 6. Todas las muestras sintetizadas que se han detallado en este Capítulo se han caracterizado posteriormente mediante las técnicas descritas en los Capítulos 4 y 5, cuyos resultados se mostrarán y analizarán en el Capítulo 6.

Aditivo	Tiempo en autoclave	Denominación	Cantidad
Nanocelulosa	45 min	GA_CEL25	25 mg
		GA_CEL50	50 mg
		GA_CEL10_800	10 mg
		GA_CEL25_800	25 mg
		GA_CEL50_800	50 mg
Nanocelulosa y nanotubos de carbono	45 min	GA_CEL50_CNT05	50 mg CEL + 5 mg CNT
Polidopamina	18h	GA_DOP03	3 mg
		GA_DOP13	13 mg
		GA_DOP16	16 mg
		GA_DOP03_800	3 mg
		GA_DOP07_800	7 mg
		GA_DOP13_800	13 mg
		GA_DOP16_800	16 mg
Glucosa	2h	GA_GLU25	25 mg
		GA_GLU50	50 mg
		GA_GLU100	100 mg
		GA_GLU25_800	25 mg
		GA_GLU50_800	50 mg
		GA_GLU100_800	100 mg
Nanotubos de carbono	45 min	GA_CNT05	5 mg
		GA_CNT10	10 mg
	20h	GA_20h_CNT10	10 mg
		GA_20h_CNT20	20 mg
	45 min	GA_CNTOX05	5 mg
		GA_CNTOX10	10 mg
Hierro	2h	GA_Fe	0.1 mmol
		GA_Fe_500	0.1 mmol
		GA_Fe_1000	0.1 mmol
Manganeso	2h	GA_Mn	0.1 mmol
		GA_Mn_SINT0.5	0.05 mmol
		GA_Mn_SINT	0.1 mmol
		GA_Mn_SINT2	0.2 mmol
		GA_Mn_SINT_A	0.1 mmol

Tabla 6. Aerogeles sintetizados con aditivos.

CAPÍTULO 3: ACTIVACIÓN DE AEROGEL

En el presente capítulo se van a describir tres métodos de activación de los aerogeles de grafeno, tratando de optimizarlos para esta aplicación.

Los dos primeros, utilizan la activación química del aerogel de grafeno con hidróxidos de sodio y potasio, para la modificación de la porosidad de este. En estos métodos, son muy influyentes variables como la proporción agente de activación/carbono, el proceso de mezcla, y la temperatura y gas utilizado durante la calcinación. Respecto al tercer método, de activación con CO_2 , se realiza una activación química mediante la calcinación del aerogel en una atmósfera de CO_2 .

3.1. Reducción del GO con NaOH

Como ya se ha introducido previamente, el óxido de grafeno (GO) puede considerarse como láminas de grafeno con grupos oxigenados en su superficie, con una estructura que comprende una mezcla de átomos de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 . La eliminación de grupos oxigenados dará lugar a lo que se conoce como óxido de grafeno reducido (rGO), recuperando una estructura conjugada.

El hidróxido de sodio (NaOH) en disolución se descompone en aniones OH^- y cationes Na^+ , junto con las moléculas neutras de H_2O . Al añadirlo a una dispersión de GO aparece un mecanismo de reducción en el cual reacciona con las especies superficiales más energéticas.

Los aniones OH^- pueden reaccionar con los grupos hidroxilos presentes en el GO y transferir electrones a las láminas de grafeno, dando lugar a GO cargado negativamente, que atraerá además a los cationes Na^+ , comportándose como sodio metálico. De esta forma, se considera al NaOH como un catalizador que es capaz de originar un mayor número de defectos en el GO reducido, que se traducirá en un mayor volumen de mesoporos en el aerogel de grafeno obtenido²⁸.

El NaOH tiene un peso molecular de unos 40 g/mol. Como agente de activación, aún es poco utilizado⁵³, pero presenta ventajas frente a otros como el KOH, como su bajo precio, facilidad de su utilización, comportamiento menos corrosivo, las cuales son interesantes desde un punto de vista de producción tanto a nivel de laboratorio como industrial.

Así pues, para la reducción experimental de GO se ha añadido NaOH de una disolución de concentración 0.025M a la dispersión de óxido de grafeno de partida, en una concentración molar de NaOH de la mitad a la del carbono^{54,55}. Esta mezcla se lleva a un agitador magnético durante 2 horas.

Se han preparado entonces los aerogeles reducidos con NaOH, mediante el proceso básico de síntesis, pero con 10 mL de la dispersión de GO reducido como composición inicial, realizando la reducción hidrotermal en autoclave, la congelación de N₂ líquido y su posterior liofilización durante 48 horas. En la Tabla 7 aparecen las muestras que se han preparado.

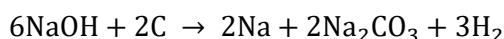
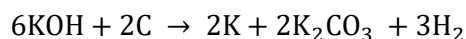
Denominación	Detalles
GA_45_NaOH	45 minutos en autoclave
GA_2h_NaOH	2 horas en autoclave

Tabla 7. Muestras de aerogel de grafeno reducidos con NaOH.

3.2. Activación con KOH

El hidróxido de potasio (KOH), con un peso molecular de 56.1 g/mol, constituye el agente de activación más popular por su eficacia en la obtención de estructuras carbonosas con elevada porosidad, aumentando la superficie específica, pero puede ocasionar también la pulverización de los monolitos.

A diferencia del NaOH que reacciona superficialmente con los grupos oxigenados presentes, el KOH se intercala entre las capas de carbono como mecanismo de reacción. Las reacciones de ambos se muestran en la Ecuación 3.



Ecuación 3. Reacciones durante la activación con KOH y NaOH

La activación con KOH consiste en una serie de reacciones redox en las que el carbono es oxidado a CO, CO₂ y carbonato, mientras que el KOH se convierte en K₂CO₃ y potasio metálico⁵⁶. En este proyecto, se han seguido dos diferentes estrategias de activación con KOH, por impregnación y en síntesis.

En primer lugar, el proceso de activación de aerogeles de grafeno por impregnación de KOH (nomenclatura $_x\text{KOH}$) se describe a continuación:

1. Se parte de un aerogel ya formado, el cual será pesado en una balanza de precisión e introducido en un vial estrecho con tapa. En este añadiremos el equivalente a x veces el peso en KOH del aerogel. Se considera que una proporción adecuada puede variar entre 2 y 5 veces de KOH⁵⁷. Se prepara una disolución de KOH de concentración 0.1M, utilizando pellets de KOH del 85% en peso de KOH.

El volumen de la disolución preparada, por añadir con una pipeta al vial del aerogel, se calcula con la Ecuación 4 en la cual x es la proporción en masa de KOH respecto a la del aerogel.

$$V_{\text{KOH } 0.1\text{M}}(\text{mL}) = m_{\text{GA}}(\text{mg}) \cdot \frac{x \cdot 10}{56.1}$$

Ecuación 4. Cálculo de la cantidad de disolución de KOH a incorporar al aerogel.

Mantener el GA sumergido durante un día en la disolución para que el GA absorba el KOH.

2. Pasado este tiempo, introducir al congelador hasta que todo el agua haya solidificado, y liofilizar de nuevo durante aproximadamente 24 horas.
3. Realizar un tratamiento térmico de calcinación del GA a 500°C durante 2h en atmósfera inerte de N_2 .
4. Para eliminar el potasio, se realiza una limpieza del GA sumergiéndolo en una disolución de 10 mL de HCl 1M durante 2h, y aclarándolo varias veces con abundante agua destilada. Tras este lavado, a pesar de la extracción del K y otros compuestos, la estructura original no se recupera, por lo que se mantiene la elevada microporosidad creada.
5. Introducir de nuevo al congelador y liofilizar durante 24 horas para obtener el GA activado por impregnación de KOH.

Mediante este proceso de activación de aerogeles, se han obtenido las muestras de la Tabla 8, que se caracterizaron más tarde y cuyos resultados se mostrarán en el Capítulo 6.

Denominación	Detalles
GA_45U_2KOH	GA_45U activado con x = 2
GA_45B_2KOH	GA_45B activado con x = 2
GA_45U_4KOH	GA_45U activado con x = 4
GA_45B_800_2KOH	GA_45B calcinado a 800°C 1h, activado con x = 2
GA_CEL10_KOH	GA con 10 mg de nanocelulosa, activado con x = 2
GA_DOP16_KOH	GA con 16 mg de polidopamina, activado con x = 2
GA_GLU10_KOH	GA con 10 mg de glucosa, activado con x = 2
GA_CNT05_KOH	GA con 5 mg de CNT, activado con x = 2

Tabla 8. Muestras de aerogel de grafeno activadas por impregnación de KOH.

En segundo lugar, se ha realizado una activación de aerogeles de grafeno incorporando KOH en síntesis (nomenclatura _xKOHsINT). En este método de activación, el KOH es añadido a la composición inicial del GA. En resumen, los pasos realizados se describen a continuación:

1. Una vez añadidos la dispersión de GO, el agua destilada y el NH₃ en las proporciones originales a un vial, se incorpora el KOH en la cantidad deseada, y se lleva a un baño de ultrasonidos para conseguir homogeneidad en la disolución.

Utilizando de nuevo los pellets de 85% en peso de KOH, y sabiendo que en un aerogel se añaden 20 mg de GO (5 mL de dispersión de 4 mg/mL), se calcula la cantidad de KOH a añadir con la Ecuación 5, siendo x la proporción en masa de KOH respecto a la de GO.

$$m_{KOH\ 85\%}(mg) = \frac{x \cdot 20}{0.85}$$

Ecuación 5. Cálculo de la cantidad de pellets de KOH a añadir.

Posteriormente, siguiendo el proceso básico de síntesis, se realizará la reducción hidrotermal en autoclave durante 45 min a 180°C; una vez enfriado se congelará mediante el método unidireccional y se liofilizará durante 48h.

2. Una vez obtenido el aerogel, se seguirán los pasos 3 a 5 del proceso descrito para la activación por impregnación de KOH, obteniendo las muestras activadas en síntesis.

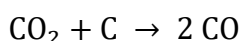
Mediante este proceso de activación de aerogeles, se han obtenido las muestras de la Tabla 9, que se caracterizaron más tarde y cuyos resultados se mostrarán en el Capítulo 6.

Denominación	Detalles
GA_45U_2KOHsINT	GA_45U con x = 2 en síntesis
GA_45U_4KOHsINT	GA_45U con x = 4 en síntesis

Tabla 9. Muestras de aerogel de grafeno activadas con KOH en síntesis.

3.3. Activación con CO₂

La activación con CO₂ permite obtener productos de carbono con menos impurezas³⁹. Tal como se ha introducido previamente, este tipo de activación química consiste en un tratamiento térmico del aerogel en una atmósfera de dióxido de carbono, lo que contribuye al desarrollo de la porosidad mediante la gasificación del carbón con CO₂. Durante este tratamiento se produce la reacción de gasificación del carbón, en la Ecuación 6, cuyos productos son gases, por lo que se eliminan y no es necesario el lavado del aerogel resultante.



Ecuación 6. Reacción de gasificación durante el tratamiento de activación con CO₂.

Las moléculas de CO₂ tienden a reaccionar preferentemente en las aristas de las láminas de grafeno, alrededor de unas 100 veces más que en los planos basales. Por ello, la activación por CO₂ no es eficiente para la generación de microporos en el aerogel.

El proceso experimental de esta activación parte de nuevo de un aerogel ya formado, el cual se introduce en un reactor. Inicialmente, se hace pasar un flujo de N₂ gas, para eliminar el aire en el interior y evitar así que se produzca combustión por presencia de oxígeno. Después de este paso, se sustituye el flujo de N₂ por el de CO₂ y se realiza una calcinación a 700°C durante 2 horas, obteniendo el aerogel activado con CO₂ (nomenclatura _CO₂).

En la Tabla 10 aparecen las muestras obtenidas mediante la activación con CO₂.

Denominación	Detalles
GA_45B_CO2	GA_45B activado con CO ₂
GA_CEL25_CO2	GA con 10 mg de nanocelulosa activado con CO ₂
GA_DOP16_CO2	GA con 16 mg de polidopamina activado con CO ₂
GA_GLU50_CO2	GA con 10 mg de glucosa activado con CO ₂

Tabla 10. Muestras de aerogel de grafeno activadas con CO₂.

CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE MATERIALES

Una vez finalizada la síntesis y los tratamientos posteriores a las muestras de aerogeles de grafeno, se ha procedido a su caracterización física, analizando su porosidad, mojabilidad y estructura microscópica, mediante las técnicas que se van a describir en este capítulo.

4.1. Porosidad

La porosidad de un sólido se define mediante la Ecuación 7 y depende de tres parámetros: superficie específica, volumen de poro y distribución de tamaños de poro.

$$\text{Volumen de poro (cm}^3\text{/g)} = \frac{\text{Volumen total de poros}}{\text{Masa de sólido}}$$
$$\text{Porosidad (\%)} = \frac{\text{Volumen de poro}}{\text{Volumen total de sólido (incl. poros)}} \times 100$$

Ecuación 7. Cálculo del volumen de poro y porosidad de un sólido.

Según la IUPAC⁵⁸, se puede realizar una clasificación de los poros según su tamaño, de tal forma que por debajo de 2 nm serán microporos, entre 2 y 50 nm serán mesoporos, y por encima de 50 nm recibirán el nombre de macroporos.

Entre los factores clave de los aerogeles de grafeno para aplicaciones de almacenamiento de energía, figuran su superficie específica y el tamaño y distribución de poros. Por un lado, una elevada superficie específica puede aumentar el área de contacto efectivo entre electrodos y electrolito, reduciendo la distancia de transporte electrónico y aumentar así la densidad de potencia. Por otro lado, cada tamaño de poro desempeña un papel diferente, siendo los macroporos los que almacenan los iones del electrolito, mientras que los mesoporos ofrecen el transporte iónico y los microporos permiten la capacidad de carga³.

La superficie específica se define como la superficie total de un sólido respecto a su masa. Un método ampliamente utilizado para determinarla es la fisisorción, o adsorción física de un adsorbato, o molécula que se adsorbe, en un sólido denominado adsorbente. La adsorción, que es un proceso reversible, se produce por enlaces de Van der Waals, fuerzas débiles que no producen un cambio significativo de la densidad electrónica del adsorbato ni el adsorbente.

La medida de la superficie específica se basa en el principio de que las moléculas adsorbidas son esferas que ocupan un área σ_m en la monocapa, tal como aparece representado en la Ilustración 8.

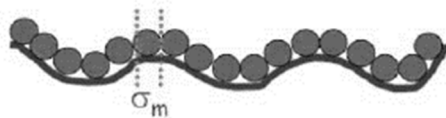


Ilustración 8. Principio de medida de superficie específica.

Existen diferentes técnicas de obtención de la superficie específica para sólidos con microporosidad, como el modelo BET y el modelo Langmuir. En el caso de buscar únicamente la superficie externa, se dispone también del método α_s , y el método t, que no necesita una isoterma de referencia.

El modelo método Brunauer-Emmett-Teller, conocido como BET, se basa en el siguiente principio: conocida la cantidad de gas adsorbido por el sólido, necesario para formar una monocapa, y el área que ocupa una de las moléculas es posible estimar el área superficial del sólido. En este método se consideran las hipótesis de equivalencia de todos los centros de adsorción, y de que la capacidad de adsorción de un centro es independiente de la ocupación de los demás colindantes.

Así pues, la superficie específica BET se puede calcular a partir de la Ecuación 8, en la cual V_m (cm^3/g) es el volumen de la monocapa, $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ *molec/mol* es el número de Avogadro y M el volumen molar.

$$S = \frac{V_m N_A \sigma_m}{M}$$

Ecuación 8. Cálculo de la superficie específica BET.

El tipo de porosidad del sólido analizado se obtendrá examinando la isoterma de adsorción, y el tipo de poro, mediante los ciclos de histéresis. La isoterma de adsorción es la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas.

La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isotermas de fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos. La Ilustración 9 muestra la clasificación de las isotermas y ciclos de histéresis de la IUPAC.

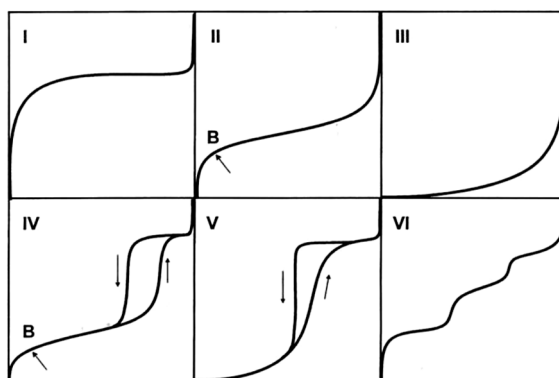


Ilustración 9. Tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.

En las medidas de fisisorción por el método volumétrico, realizadas por el Servicio de caracterización textural y de superficies del Instituto de Carboquímica, se ha utilizado como adsorbato N_2 a 77 K (nitrógeno líquido), ya que el espesor de las multicapas de N_2 es altamente insensible al tipo de adsorbente, ya que cubre todo el rango de porosidad e interacciona débilmente con la mayoría de los sólidos. Además, la misma isoterma puede usarse para el cálculo de la superficie específica del sólido y el análisis de tamaño de poro.

En las Ilustraciones 10 y 11 se muestran un típico ejemplo las isothermas de adsorción y desorción obtenidas para una muestra analizada, y su histéresis correspondiente del tipo IV, así como la distribución de tamaño de poro de la misma muestra.

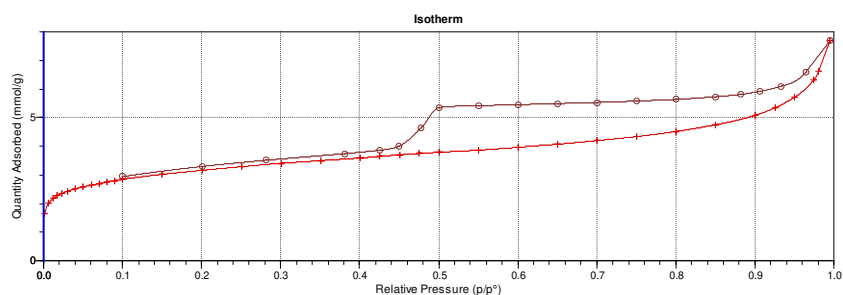


Ilustración 10. Isothermas de adsorción y desorción de una muestra GA_45U_4KOHsint.

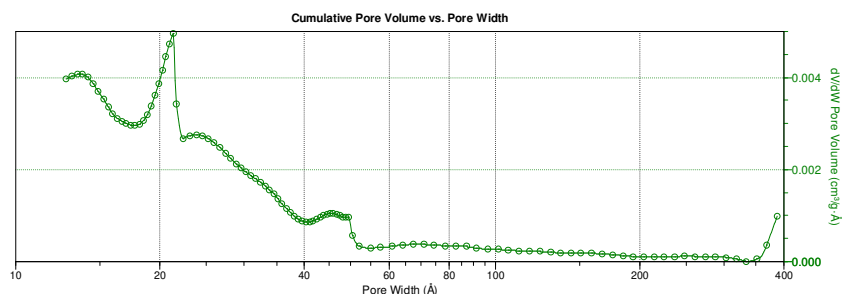


Ilustración 11. Distribución de tamaño de poros de una muestra GA_45U_4KOHsint.

Los resultados de los ensayos de fisisorción que se han realizado para este proyecto se presentarán y analizarán en el Capítulo 6.

4.2. Mojabilidad

La mojabilidad de un material se define como la capacidad que tiene un líquido de extenderse y dejar una traza sobre un sólido, determinando la hidrofobicidad del sólido midiendo el ángulo de contacto formado por la gota depositada sobre su superficie. El ángulo de contacto entre un sólido y un líquido depende de la tensión superficial sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas; e indirectamente de parámetros como el tipo de líquido o el material y la rugosidad de la superficie del sólido.

La importancia de este tipo de caracterización para la presente aplicación recae en la utilización de un electrolito líquido, el cual estará en contacto con el material del electrodo, un aerogel de grafeno. El ángulo de contacto del material influirá en la calidad del intercambio iónico durante los ensayos electroquímicos y posteriormente en su funcionamiento como supercondensador, influyendo en su capacitancia.

En este sentido, en caso de aerogeles de grafeno con un comportamiento muy hidrófobo, se probará la adición de un surfactante durante la caracterización electroquímica, para comprobar si se produce una mejora en estos ensayos. Se ha escogido un tensoactivo comercial, TRITON SURFACTANTE X-100, que se usará en los casos en que el electrodo no se empape bien con el electrolito, añadiendo 22 μL a la celda, y aireando con N_2 durante unos minutos para homogeneizarlo. La cantidad se ha determinado de tal forma que la concentración del surfactante en la disolución aumente la mojabilidad pero no “limpie” y estropee la muestra depositada en el electrodo de carbono vítreo, y quedando muy por debajo de la concentración micelar crítica (saturación de la superficie cuando la tensión superficial es máxima).

El ángulo de contacto estático de los aerogeles sintetizados se ha medido con un goniómetro de Biolin Scientific del Instituto de Carboquímica, como el mostrado en la Ilustración 12 a). La técnica que este equipo utiliza para determinar el ángulo de contacto es la tensiometría óptica⁵⁹. Para ello, se deposita una gota sobre la superficie del sólido, y la imagen de la gota queda grabada. A partir de las imágenes, el ángulo de contacto estático se define ajustando la ecuación de Young-Laplace alrededor de la gota. Así mismo, en la Ilustración 12 b) se define gráficamente el ángulo de contacto, el cual aumenta con la hidrofobicidad del sólido. Un ángulo de contacto de más de 120° se considerará superhidrófobo.



Ilustración 12. a) Goniómetro utilizado y b) Definición del ángulo de contacto estático.

Debido a la elevada porosidad de los aerogeles, se ha decidido realizar la medida sobre la muestra prensada, para evitar la absorción de la gota de agua por el aerogel, que invalidaría la medida. Para ello, con ayuda de una prensa, se han preparado láminas finas de las muestras, tal como aparecen en la Ilustración 13.



Ilustración 13. Láminas de aerogel para medida de ángulo de contacto.

En los ensayos que se han realizado, el líquido utilizado ha sido agua destilada. La Ilustración 14 muestra como ejemplo los ángulos de contacto izquierdo y derecho, medidos para una muestra GA_45B. El ángulo de contacto medio de una muestra se calculará como el promedio de los dos anteriores.

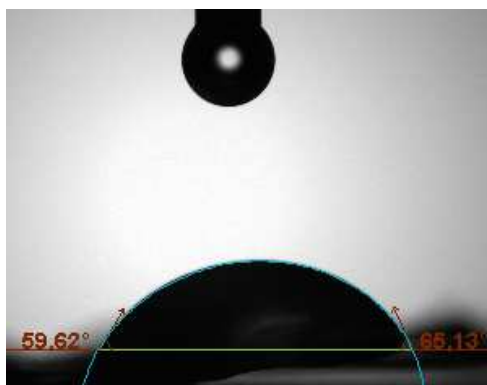


Ilustración 14. Ángulo de contacto estático de una muestra GA_45B.

Los resultados de las medidas de ángulo de contacto que se han realizado para este proyecto se mostrarán en el Capítulo 6.

4.3. Microestructura

Por último, mediante microscopía electrónica de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscope*) se ha observado la microestructura de algunos de los aerogeles de grafeno sintetizados, cuyas imágenes se mostrarán en los resultados. Este tipo de microscopía utiliza las interacciones electrón-materia, a diferencia de los microscopios ópticos, en los que se utiliza la luz.

La técnica de SEM es capaz de formar imágenes de elevada resolución de la superficie de una muestra, mediante la aceleración de electrones incidentes sobre ella, y enfocados a través de lentes. Para acelerar los electrones, se crea un campo eléctrico en la columna del microscopio, que debe ser en este caso de reducido potencial debido a la sensibilidad de las muestras de aerogeles de grafeno, cuya superficie podría quemarse.

Para esta caracterización, se ha utilizado el SEM EDX Hitachi S-3400 N del Instituto de Carboquímica, que aparece en la Ilustración 15.



Ilustración 15. Fotografía del microscopio SEM utilizado.

Las imágenes SEM de los aerogeles de grafeno obtenidas de esta caracterización se mostrarán en el Capítulo 6.

CAPÍTULO 5: CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

La caracterización electroquímica de los aerogeles de grafeno es un estudio fundamental en este proyecto, ya que de ella se pueden obtener medidas de capacitancia de los materiales sintetizados. A partir de los resultados obtenidos, junto con los de la caracterización física ya realizada, se seleccionarán los óptimos para esta aplicación y se prepararán dispositivos de 2 electrodos para su evaluación como supercondensadores en el Capítulo 7.

De esta manera, en el presente capítulo se van a evaluar las muestras de aerogeles de grafeno depositadas sobre electrodos de carbono vítreo, que actuarán como electrodos de trabajo (WE), en una configuración de celda electroquímica de 3 electrodos.

5.1. Preparación de electrodos y electrolito

Para la preparación de los electrodos, se comienza pesando 2 mg de la muestra de aerogel a caracterizar, la cual se muele en un mortero de ágata para obtener un tamaño de partícula adecuado. Esta se añade a una suspensión junto con 10 mL de 2-propanol y 100 μ L de Nafion. A continuación, se introduce la suspensión en un baño de ultrasonidos durante el tiempo necesario para obtener una dispersión estable.

Los electrodos de carbono vítreo se limpian con alúmina y agua destilada en un papel de fieltro y se dejan secar mientras se prepara la suspensión. Una vez lista, se depositan sobre ellos 40 μ L de la dispersión en gotas de 2 μ L con una micropipeta, es decir, 8 μ g de la muestra, y se dejan secar al aire durante un día.

En la Ilustración 16 se muestra el aspecto de los electrodos limpios, y tras depositar la suspensión y dejarla secar durante un día⁶⁰.



Ilustración 16. Electrodo de carbono vítreo antes y después de depositar la suspensión.

El electrodo de referencia utilizado (RE) es de Ag/AgCl y el contraelectrodo (CE) es una malla de platino. El electrolito es una disolución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 1M de 75 mL en una celda⁶¹⁻⁶². Esta concentración de la disolución minimiza las limitaciones por transferencia de materia, ya que habrá electrolito disponible en las cercanías del electrodo.

Además, se considera que el electrodo está en un entorno semiinfinito (celda de gran volumen), afectando asimismo al transporte de materia, ya que se supone concentración constante en el seno de la disolución. Los ensayos se realizan a temperatura ambiente.

El uso de una disolución acuosa como electrolito para una aplicación de supercondensadores es la más idónea, frente a electrolitos orgánicos, por su coste, duración del ciclo de vida, resistencia interna, toxicidad y no resultar inflamable⁶³. La principal desventaja de este tipo de electrolito es una menor tensión de trabajo, de un máximo alrededor de 1.2 V debido a la hidrólisis del agua.

La selección del electrolito de Na_2SO_4 se debe a que, para materiales de carbono, se pueden conseguir potenciales de operación superiores con electrolitos neutros a aquellos en electrolitos ácidos o básicos. Concretamente, se ha demostrado que con el electrolito de sulfato de sodio se pueden alcanzar potenciales de operación de 1.6 V debido al sobrepotencial de hidrógeno en este⁶⁴.

En el caso del Na_2SO_4 , se mejora además el comportamiento pseudocapacitivo de los electrodos, en especial los que contienen manganeso. Además, los electrolitos neutros son menos corrosivos, y producen un menor impacto ambiental para la misma densidad de energía.

Sin embargo, la capacitancia específica en estas condiciones de ensayo, con una menor concentración de iones H^+ y OH^- , será inferior a la que se obtendría utilizando como electrolito soluciones de H_2SO_4 o KOH , las más utilizadas de pH ácido y básico respectivamente⁶⁵.

La Ilustración 17 muestra el equipo utilizado, un potenciostato de Metrohm Autolab 302N, y el montaje de la celda y los electrodos dispuestos para un ensayo electroquímico.

Antes del ensayo de cada electrodo, se introduce N_2 por la parte superior del difusor durante 10 minutos para eliminar la mayor cantidad de O_2 disuelto en el electrolito, tal como se ve en la Ilustración 17 b).

Después, y durante los ensayos, para evitar que el burbujeo del electrolito sea muy intenso se introducirá N_2 por la parte inferior del difusor. Entonces, se inserta el electrodo de trabajo en la celda y se comprueba la correcta mojabilidad superficial de este en la disolución, quedando todo listo para comenzar la caracterización, como se puede observar en la Ilustración 17 c).

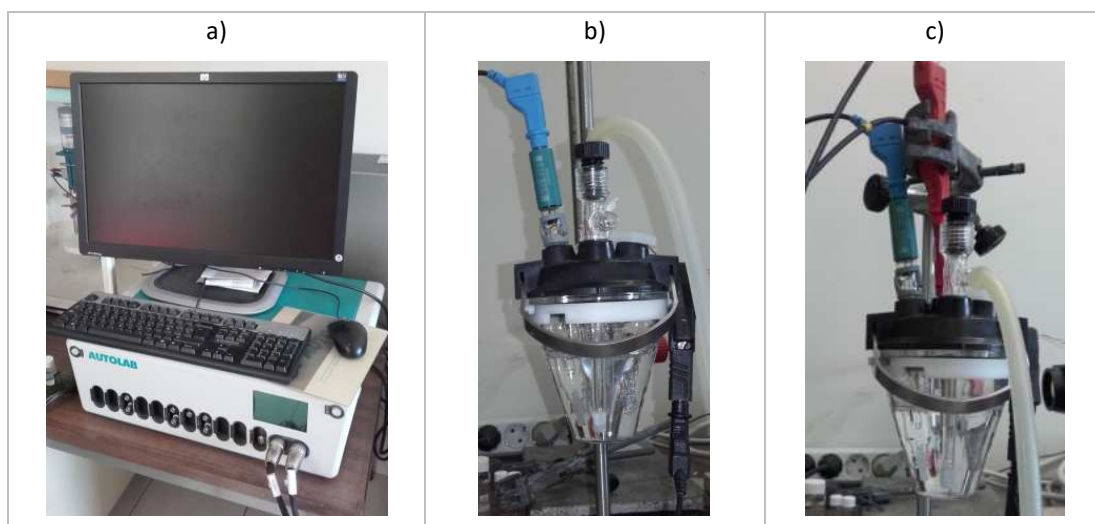


Ilustración 17. a) Potenciostato ; b) y c) montaje experimental de la celda para el ensayo electroquímico.

5.2. Voltametría cíclica

El método de Voltametría o Voltamperometría cíclica es un procedimiento que realiza un análisis cíclico aplicando escalones de potencial determinados, y tomando como medida la respuesta de la celda ⁶⁶. La Ilustración 18 muestra la evolución de potencial respecto al tiempo en una voltametría cíclica como las que se han realizado.

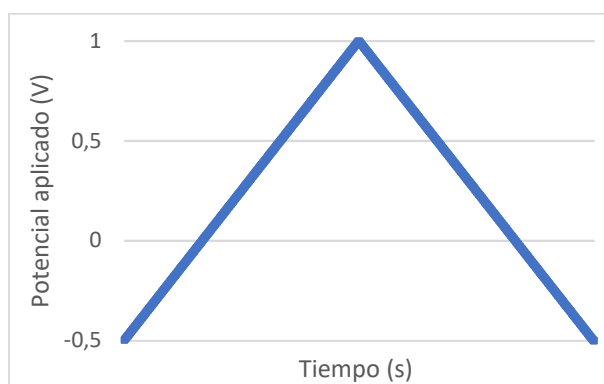


Ilustración 18. Potencial aplicado en una voltametría cíclica a lo largo del tiempo.

Tras introducir el electrodo de carbono vítreo en la celda, para estabilizarlo en el electrolito, se realiza una voltametría cíclica inicial de 10 ciclos, a una velocidad de barrido de 100 mVs, comenzando en -0.5 V hasta 1 V. Tras esta voltametría inicial, se realizan ensayos de un ciclo a velocidades de barrido de 5 mVs, 10 mVs, 20 mVs, 50 mVs, 100 mVs, 200 mVs y 500 mVs, manteniendo los límites de potencial del barrido inicial. El ensayo de todos los electrodos se realizará análogamente.

Mediante la realización de los barridos, se obtienen las curvas a partir de las cuales se podrá obtener un valor de capacitancia promedio de la muestra analizada, en F/g. El área encerrada por la curva representa el valor de la carga almacenada y descargada en cada ciclo. Si se tratase de un condensador ideal, con un comportamiento puramente capacitivo, las curvas describirían una forma rectangular y simétrica.

Como ejemplo, la Ilustración 19 muestra las voltametrías cíclicas correspondientes a una muestra de GA_45B.

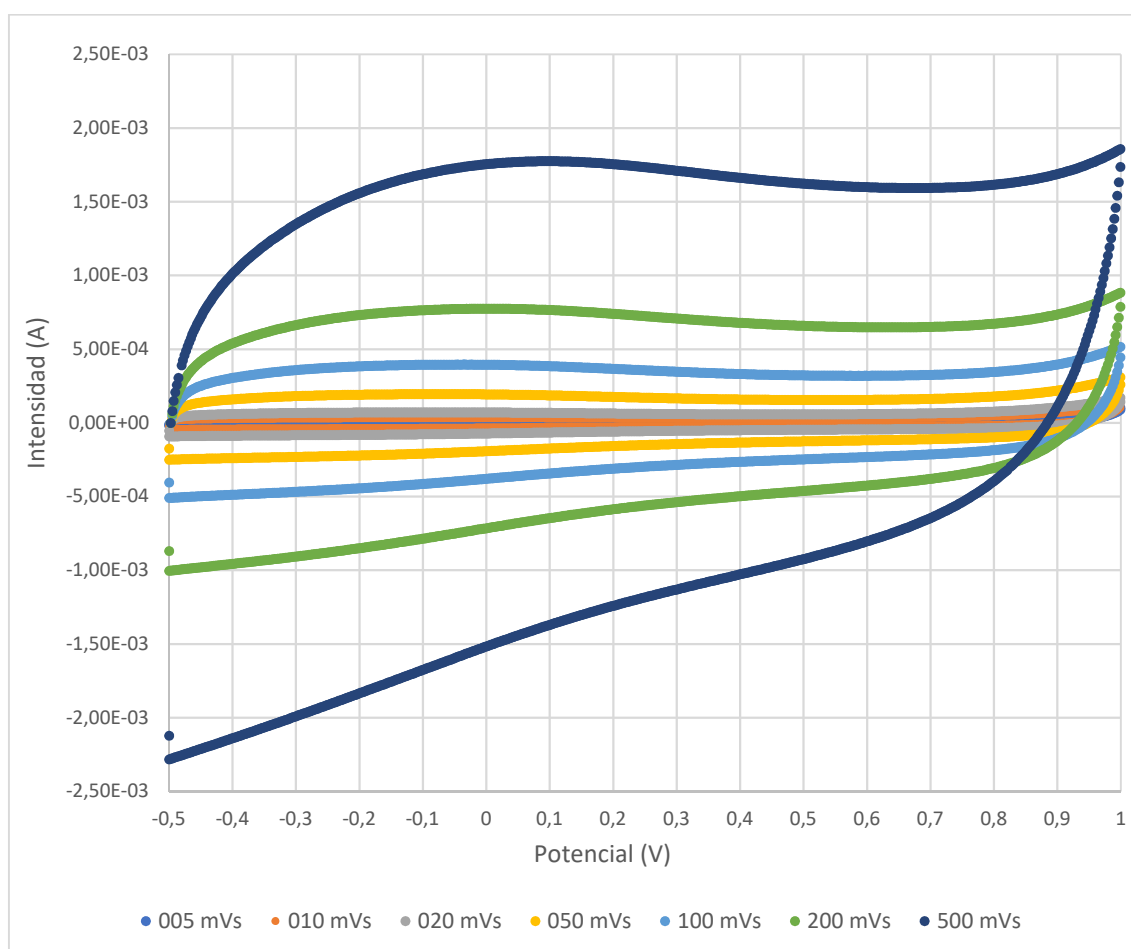


Ilustración 19. Voltametrías cíclicas correspondientes a la muestra GA_45B.

El primer método de cálculo de la capacitancia, denominado como de la intensidad promedio, se describe por medio de la Ecuación 9², siendo \bar{I} la intensidad promedio (A), cuya distribución aparece en la Ilustración 20, y v la velocidad de barrido (V/s).

$$C(F) = \frac{\bar{I}}{v} \rightarrow C(F/g) = \frac{\bar{I} (A)}{v (V/s) * 8 \cdot 10^{-6}(g)}$$

Ecuación 9. Cálculo de la capacitancia mediante el método de la intensidad promedio.

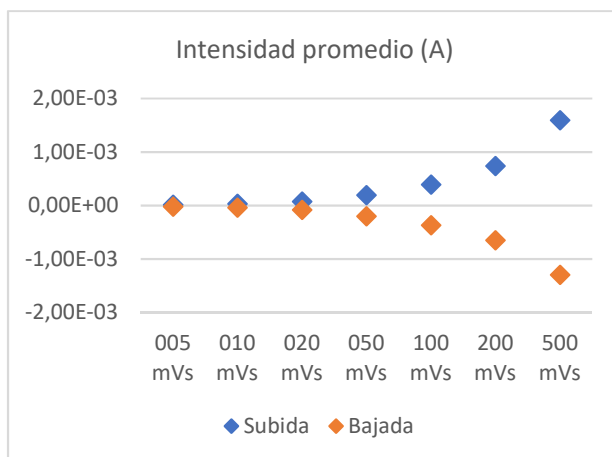


Ilustración 20. Gráfico de intensidad promedio (A) para las voltametrías cíclicas a la muestra GA_45B.

El segundo lugar, el método integral de cálculo de la capacitancia requiere del cálculo del área integral bajo las curvas de voltametría cíclica, tal como aparece en la Ilustración 21.

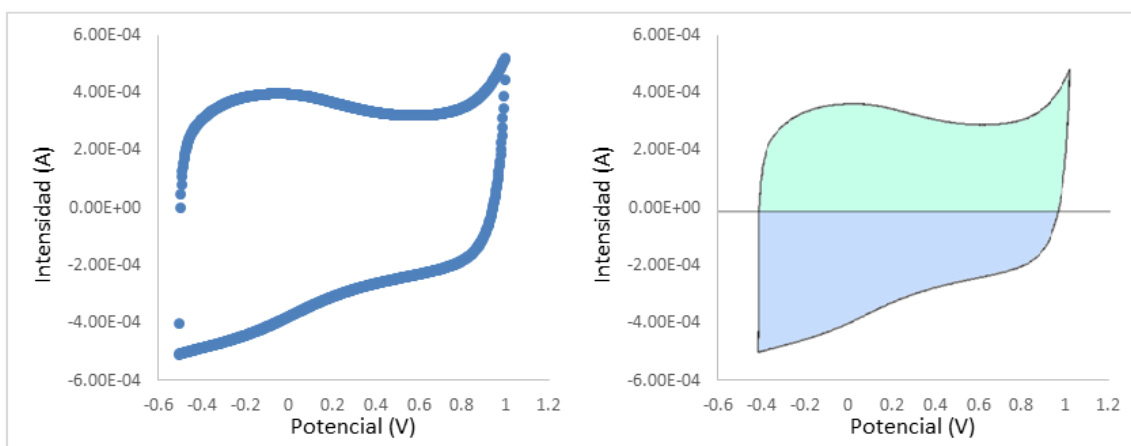


Ilustración 21. Cálculo del área integral bajo la curva a velocidad de barrido de 100 mVs.

En caso de un condensador ideal, el área por encima y por debajo de $I = 0A$ sería exactamente la misma, pero debido a la no idealidad de los ensayos, se tomará como correcto el promedio de ambos valores (promedio de las áreas sombreadas de verde y de azul). Así pues, se calcula la capacitancia a partir del método integral según la Ecuación 10².

$$C = \frac{\bar{I}}{v} = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I(E) dE}{(E_2 - E_1)v} = \frac{\int_{0.5}^{1.0} I(E) dE}{(1.5)v} \rightarrow C(F/g) = \frac{\int_{0.5}^{1.0} I(E) dE / 2}{1.5 * v (V/s) * 8 \cdot 10^{-6} (g)}$$

Ecuación 10. Cálculo de la capacitancia mediante el método integral.

Habitualmente, la capacitancia de un electrodo disminuye según aumenta la velocidad de barrido en la Voltametría cíclica. Sin embargo, durante la realización de los ensayos a las muestras, se ha observado una tendencia diferente en los valores de capacitancia.

A partir de entonces, se ha investigado la causa de dicho comportamiento, y se ha descubierto que se debe a un error sistemático de muestreo del equipo de medida, a velocidades de barrido reducidas.

Para corregir matemáticamente el error, se va a modificar el factor α . Este factor, propio de los ensayos de Voltametría cíclica, puede tomar un valor entre 0 y 1, y representa la fracción del intervalo de tiempo entre dos saltos de potencial consecutivos, en el cual se mide la intensidad. El valor por defecto de α es igual a 1, lo que significa que la intensidad se toma en el último cuarto del intervalo⁶⁶. Cuando α toma un valor inferior a 1, se introduce un *delay* o lapso al final del intervalo, de tal forma que se adelanta el muestreo de la intensidad. La Ilustración 22 muestra la diferencia entre el uso de α igual o inferior a 1.

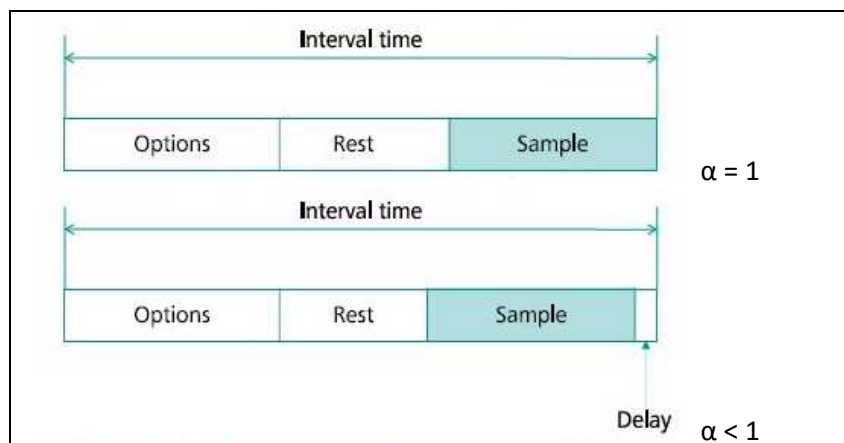


Ilustración 22. Esquema del muestreo de intensidad según α ⁶⁶.

Para el cálculo de este factor, se ha buscado el valor de α para el cual el error introducido en los datos tomados por el software se minimiza respecto a la medida directa en el display del equipo. Mediante la realización de ensayos a un mismo electrodo, se ha ido variando hasta conseguir un error despreciable. Así pues, en los ensayos realizados tras este ajuste, se ha utilizado un valor de $\alpha = 0.45$ para los ensayos a velocidades de barrido de 5, 10, 20 y 50 mVs, que equivale a un lapso de valor el recogido en la Tabla 11.

	5 mVs	10 mVs	20 mVs	50 mVs
Delay con $\alpha = 0.45$	0.25846 s	0.12418 s	0.060415 s	0.024251 s

Tabla 11. Delay introducido para cada velocidad de barrido.

En el caso de los ensayos que ya se habían realizado utilizando el valor por defecto de $\alpha = 1$, se han calculado a partir de medidas con ambos valores de α a un mismo electrodo, unos factores multiplicadores de corrección para los valores de intensidad tomados en los barridos a 5, 10, 20 y 50 mVs. En la Tabla 12 aparecen dichos valores.

	5 mVs	10 mVs	20 mVs	50 mVs
Intensidad promedio	1.00	1.03	1.06	1.01
Integral	1.08	1.08	1.08	1.02

Tabla 12. Factores de corrección para la intensidad.

5.3. Carga y descarga galvanostática

La técnica de carga y descarga galvanostática permite la medida del potencial entre los dos electrodos a lo largo del tiempo, manteniendo una intensidad constante. Así, durante la carga, se aplica una corriente positiva y durante la descarga se aplica el mismo valor de corriente, pero con signo negativo. La Ilustración 23 muestra la intensidad aplicada durante 10 ciclos de carga-descarga, en los que se ha mantenido una intensidad de 400 μA (50 A/g).



Ilustración 23. Intensidad aplicada en 10 ciclos de carga y descarga galvanostática a lo largo del tiempo.

A partir de este ensayo, se obtienen la curva de carga y descarga característica, denominada cronopotenciometría, como la mostrada en la Ilustración 24. En caso de un condensador ideal, las curvas de carga y descarga serían líneas rectas.

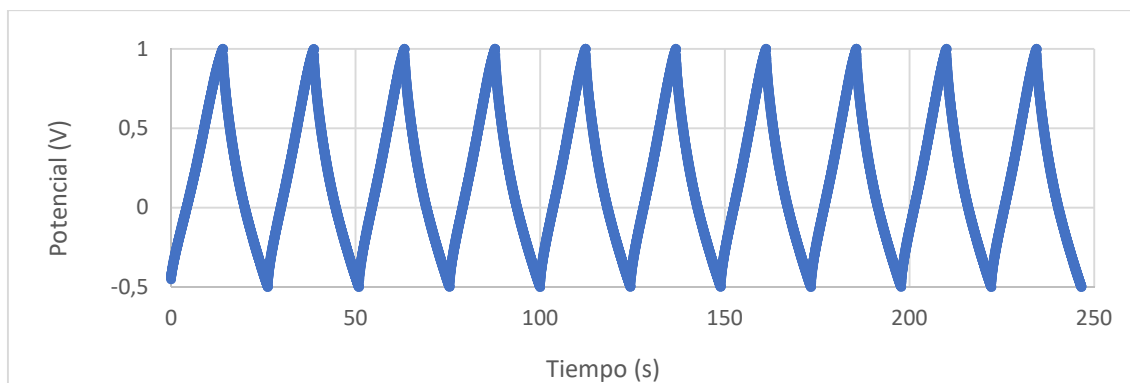


Ilustración 24. Gráfico de 10 ciclos de carga y descarga galvanostática a una muestra GA_45B.

Siendo la intensidad constante, I , la capacitancia se puede calcular directamente aplicando la Ecuación 11, donde Δt es el tiempo de carga o descarga de cada ciclo y ΔE es la diferencia de potencial en una carga o descarga.

$$C = \frac{I * \Delta t}{\Delta E} \rightarrow C(\text{F/g}) = \frac{400 \cdot 10^{-6}(\text{A}) * \Delta t(\text{s})}{\Delta E (\text{V}) * 8 \cdot 10^{-6}(\text{g})}$$

Ecuación 11. Capacitancia a partir de las curvas de carga-descarga.

Una vez calculadas las capacitancias de intensidad promedio, integral y carga-descarga, el valor de capacitancia promedio de la muestra se calculará como el promedio de todos ellos, tomando en los dos primeros métodos el valor obtenido para el barrido a 100 mVs.

La Ilustración 25 y la Tabla 13 muestran la capacitancia obtenida para una muestra GA_45B mediante cada uno de los métodos explicados con anterioridad.

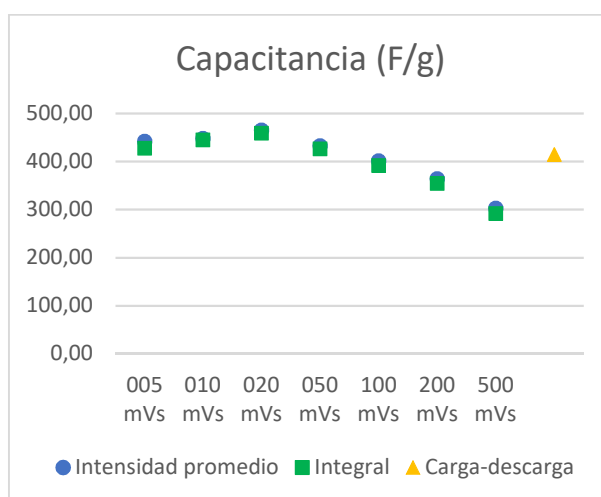


Ilustración 25. Capacitancia de una muestra GA_45B por cada uno de los métodos.

	Intensidad promedio	Integral	Carga y descarga	Promedio
Capacitancia (F/g)	401,46	392,32	414,92	402,90

Tabla 13. Capacitancia de una muestra GA_45B por cada uno de los métodos y su promedio.

En el Anexo 1 se recogen los resultados de los ensayos electroquímicos realizados a todas las muestras sintetizadas. Además, estos se analizarán junto con la caracterización física de las muestras en el Capítulo 6.

CAPÍTULO 6: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y SELECCIÓN

6.1. Análisis previos

Previamente al análisis de los resultados de las muestras sintetizadas, se han realizado varios ensayos electroquímicos a modo de pruebas en blanco.

- **Carbón activo**

En primer lugar, para poder realizar una comparativa de los materiales que se han sintetizado con los más usados comercialmente en la actualidad, se ha decidido realizar una caracterización electroquímica en las mismas condiciones de ensayo a un electrodo de carbono vítreo como los descritos en el Capítulo 5 con carbón activo. Para ello, se ha seguido el mismo procedimiento de preparación, añadiendo 2 mg de carbón activo a la suspensión de isopropanol y Nafion, y depositando 40 μL de esta sobre el electrodo. Se ha escogido un carbón activo de alta calidad, el Norit SX ULTRA CAT 8020-1. En la Tabla 14 aparecen los resultados de capacitancia específica del electrodo de carbón activo analizado.

	Intensidad promedio	Integral	Carga y descarga	Promedio
Capacitancia (F/g)	174,34	179,08	169,06	174,16

Tabla 14. Capacitancia del electrodo de carbón activo.

Este valor de capacitancia específica concuerda con el rango que aparece en la bibliografía estudiada⁶⁻⁷, por lo que se aceptará como válido.

- **Óxido de grafeno**

En segundo lugar, se ha realizado la prueba de un electrodo de rGO⁶⁷. Para ello, se ha preparado un electrodo depositando GO, con la dispersión acuosa de 4 g/L comercial como material de partida.

Para el análisis de este electrodo, es necesario llevar a cabo una reducción electroquímica del óxido de grafeno, realizando varios barridos de voltametría cíclica con límite en -2 V, tras los cuales se ha observado un cambio en el aspecto de la muestra, mostrando un color negro. La Ilustración 26 muestra el primer y último barrido de reducción del electrodo de GO.

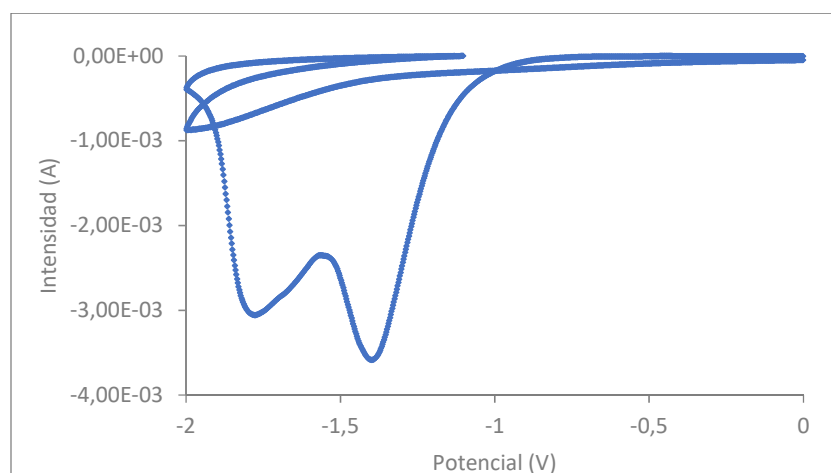


Ilustración 26. Voltametría cíclica de reducción de un electrodo de GO.

A continuación, ya reducido el GO, se realiza la caracterización electroquímica completa del electrodo, obteniendo los resultados de la Tabla 15.

	Intensidad promedio	Integral	Promedio
Capacitancia (F/g)	69,04	71,14	70,09

Tabla 15. Capacitancia del electrodo de rGO.

- **Nanotubos de carbono**

Por último, se han analizado también electrodos con nanotubos de carbono. Se trata de los mismos nanotubos de carbono comerciales que se han usado como aditivos en la síntesis de aerogeles, tanto sin tratar, como con el tratamiento de oxidación. Al igual que con el carbón activo, las suspensiones se prepararon añadiendo 2 mg de nanotubos, para después depositar 40 μ L sobre los electrodos. La Tabla 16 recoge los resultados obtenidos.

	Intensidad promedio	Integral	Promedio
Capacitancia CNT (F/g)	16,92	17,67	17,30
Capacitancia CNTOX (F/g)	16,99	17,77	17,38

Tabla 16. Capacitancia de los electrodos de nanotubos de carbono.

6.2. Aerogel de grafeno de composición original

En primer lugar, se van a analizar los resultados de los aerogeles de grafeno con su composición original, sin aditivos, para estudiar la influencia del tiempo en autoclave, el método de congelación del hidrogel utilizado y la calcinación posterior del mismo, así como la influencia del pH en la composición inicial previa al autoclave.

Respecto al tiempo en autoclave, se han sintetizado aerogeles en 35 y 45 minutos, 2 y 18 horas. En la Ilustración 27 aparece una fotografía de los algunos aerogeles.



Ilustración 27. Aerogeles de grafeno con la composición original de 45 minutos, 2 horas y 18 horas en autoclave.

Las Ilustraciones 28 a 32 muestran los resultados obtenidos de los diferentes análisis llevados a cabo en estas muestras. Se ha determinado el ángulo de contacto y la capacitancia promedio de todas ellas, y se han observado mediante microscopía SEM los aerogeles GA_45B y GA_45U. Además, en la Tabla 16 se recogen los valores de volumen de poro calculados a partir de las muestras sintetizadas.

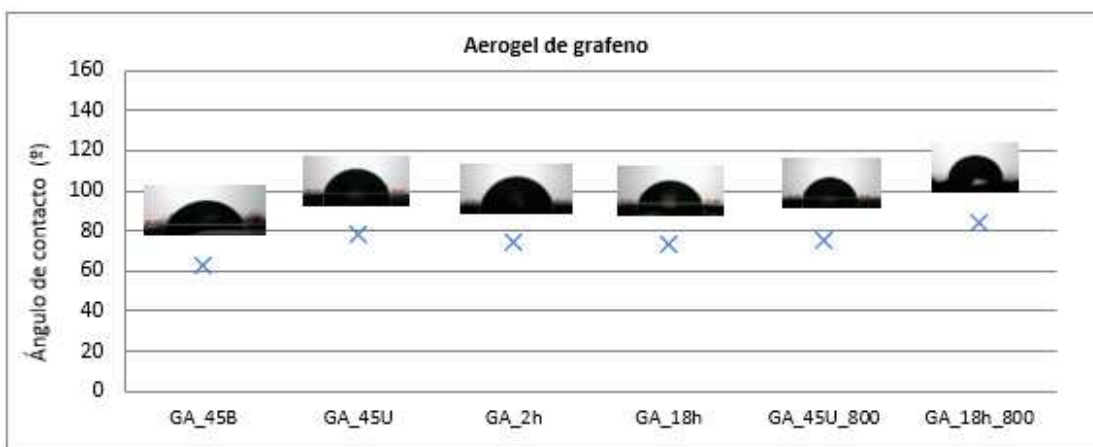


Ilustración 28. Ángulo de contacto de los aerogeles de grafeno con la composición original.

Se puede observar que el ángulo de contacto no varía considerablemente con respecto al tiempo en autoclave o el tratamiento térmico realizado en el aerogel, mostrando un comportamiento poco hidrófobo.

En el caso del análisis electroquímico, sí que se aprecian diferencias significativas entre las muestras caracterizadas. Los aerogeles con un tiempo en autoclave de 45 minutos y congelación en N₂ líquido presentan mayores valores de capacitancia, de casi 390 F/g, mientras que si se realiza la congelación a mayor temperatura o no se llegan a liofilizar, la capacitancia se reduce significativamente. Para menor y mayor tiempo de autoclave, y manteniendo el método de congelación óptimo la capacitancia también se reduce.

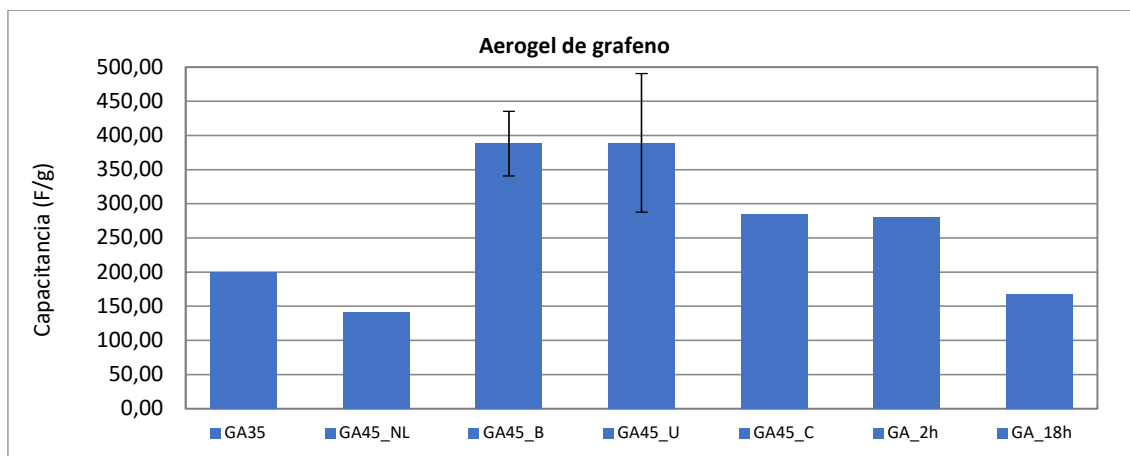


Ilustración 29. Capacitancia obtenida de los aerogeles de grafeno con la composición original.

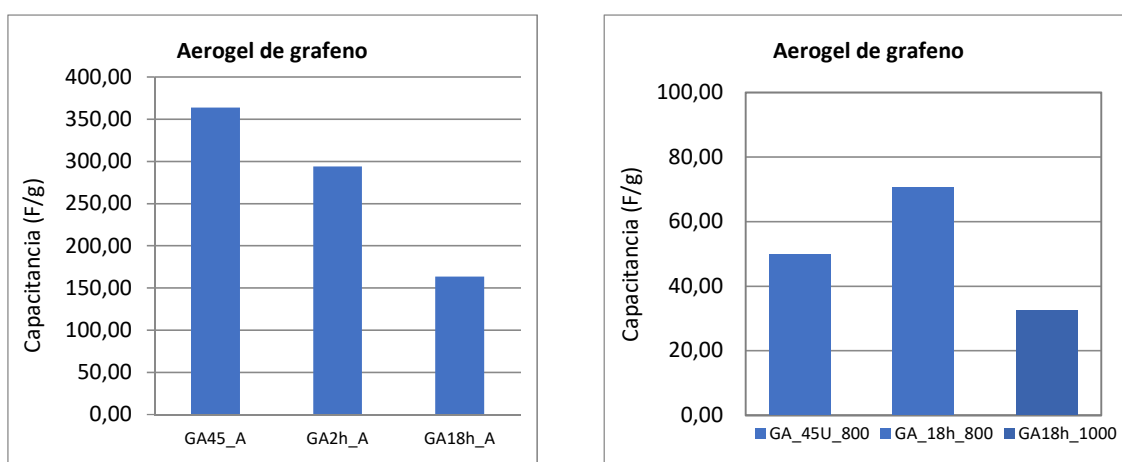


Ilustración 30. Capacitancia obtenida de los aerogeles de grafeno con pH ácido y de los calcinados.

Para los aerogeles con pH ácido, se produce una disminución de la capacitancia específica con 45 minutos en autoclave, y se mantiene prácticamente igual para una mayor duración respecto a los de pH básico. Además, se puede afirmar que la calcinación de los aerogeles provoca una fuerte reducción de su capacitancia, quedando por debajo de los 50 F/g en el caso del GA de 45 minutos, un valor 8 veces menor al de las muestras no calcinadas.

Mediante la observación mediante SEM de la superficie en corte transversal de los aerogeles, se comprueba la hipótesis de que el enfriamiento unidireccional de estos produce la formación de poros alineados en esa dirección, en vez de poros al azar como se forman en los aerogeles normales.

Sin embargo, se puede observar que el tamaño de los poros tras un congelamiento unidireccional es mayor al congelamiento al azar, por lo que además se habrá modificado la distribución de tamaño de poro, afectando al comportamiento capacitivo del material.

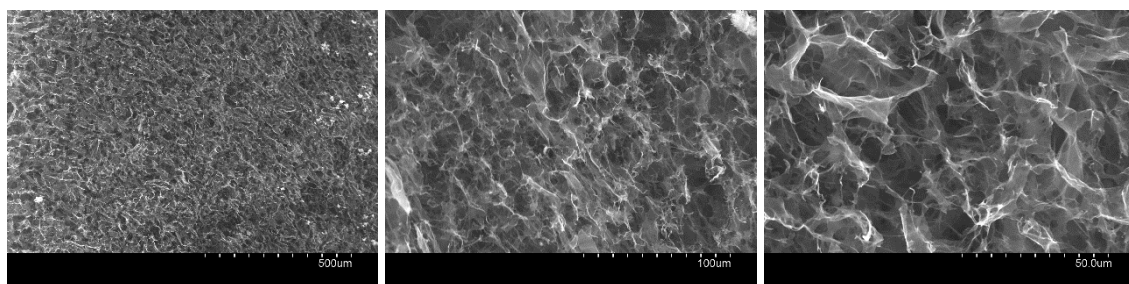


Ilustración 31. Fotografías SEM de GA_45B.

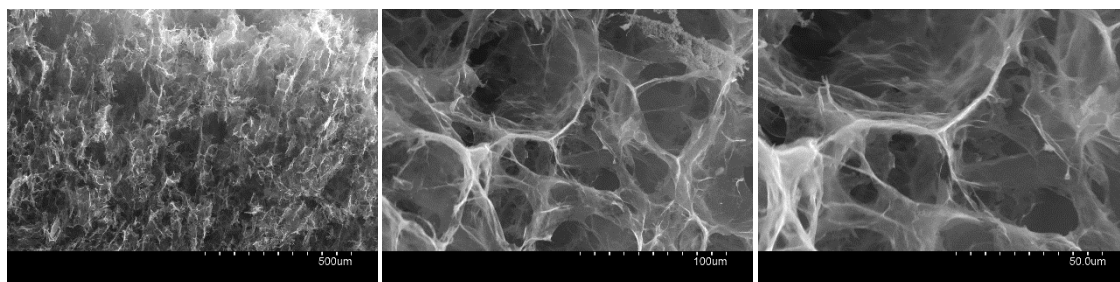


Ilustración 32. Fotografías SEM de GA_45U.

En la Tabla 17 a continuación se han recogido los valores de volumen de poro específico y la densidad para algunas muestras de composición original.

	Volumen de poro específico (cm ³ /g)	Densidad (mg/cm ³)
GA_45B	130	8
GA_45U	150	6.5
GA_45_A	232	4.3
GA_45_800	240	4
GA_18h	65	15
GA_18h_A	74	13.4
GA_18h_800	70	14

Tabla 17. Volumen de poro específico de muestras de composición original^{19,23}.

A partir de estos resultados, se puede afirmar que el volumen de poro disminuye, mientras que la densidad de los monolitos aumenta con la duración del tratamiento hidrotermal. Además, tanto a 45 min como a 18 h, hay un aumento del volumen de poro tras la calcinación a 800°C. En el caso del GA_18h, a partir de un análisis de fisisorción²³ se tiene un área BET de 351 m²/g y un volumen de poro de 0.48 cm³/g.

El volumen total de poro para los aerogeles de grafeno en pH ácido también es superior a los sintetizados en pH básico. Respecto al efecto del método de congelación, se ha obtenido un volumen de poro superior para el enfriamiento unidireccional.

En resumen, los aerogeles sintetizados de composición original con mayor capacitancia específica son los de 45 minutos en autoclave, congelados con N₂ líquido y liofilizados. Si bien no se puede afirmar a priori un mejor comportamiento de estos con el método de enfriamiento unidireccional, se ha obtenido una desviación estándar superior a los de congelamiento al azar, y se han observado diferencias entre ellos en su microestructura porosa, densidad, volumen de poro e hidrofobicidad.

6.3. Aerogel de grafeno con aditivos

Tras el análisis de los aerogeles de grafeno con la composición original, se procede al de los sintetizados con aditivos: nanocelulosa, polidopamina, glucosa, nanotubos de carbono, hierro y manganeso.

- **GA con nanocelulosa**

Así pues, en el caso de la nanocelulosa, se han obtenido los resultados que aparecen en las Ilustraciones 33 a 38, correspondientes a las medidas de ángulo de contacto y capacitancia, observación de microestructura con SEM y fisisorción a una de las muestras.

El ángulo de contacto de los aerogeles con nanocelulosa no muestra una gran variación según la cantidad de nanocelulosa, aunque sí que aumenta una vez calcinados. Respecto a los aerogeles de composición original, muestran un comportamiento menos hidrófobo.

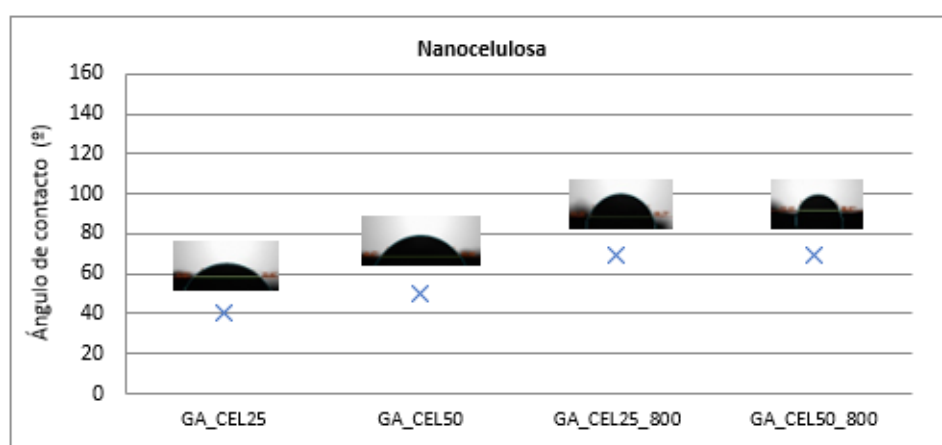


Ilustración 33. Ángulo de contacto de los aerogeles de grafeno con nanocelulosa.

Por otro lado, la capacitancia promedio obtenida con los aerogeles de nanocelulosa calcinados es muy reducida, y disminuye al aumentar la cantidad de nanocelulosa en el GA.

Es de destacar el resultado de la muestra híbrida preparada con 50 mg de nanocelulosa y 5 mg de nanotubos de carbono, que presenta una capacitancia específica que supera los 90 F/g, resultado que se cree que es debido al efecto de los nanotubos.

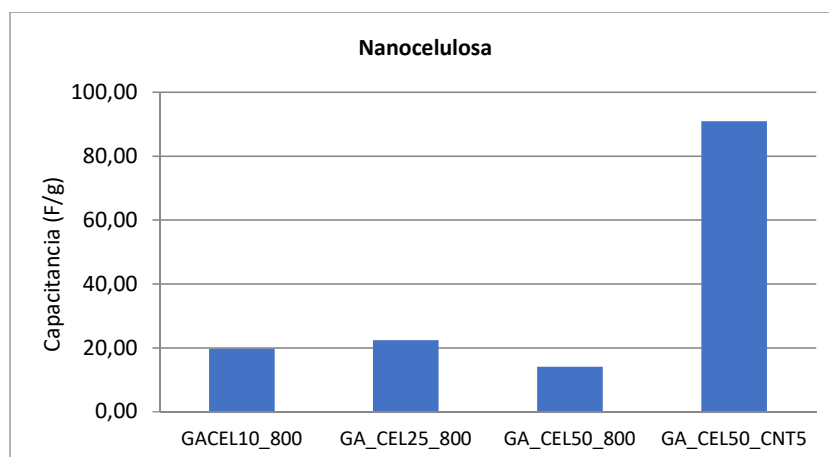


Ilustración 34. Capacitancia obtenida de los aerogeles de grafeno con nanocelulosa.

La caracterización mediante SEM no revela grandes diferencias entre las muestras con diferente proporción de nanocelulosa, aunque sí respecto a los aerogeles originales, observando una modificación de la estructura y la jerarquía de tamaño de poro de estos.

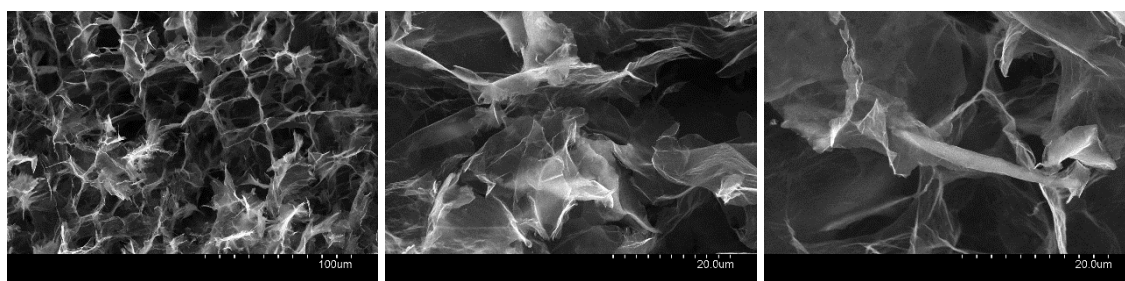


Ilustración 35. Fotografías SEM de GA_CEL25.

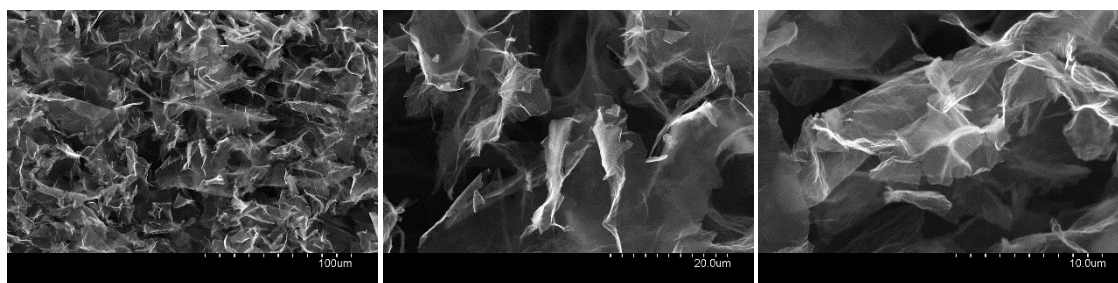


Ilustración 36. Fotografías SEM de GA_CEL50.

Por último, se muestran los resultados de fisisorción a la muestra calcinada con 10 mg de nanocelulosa, con un área BET de 91.7223 m²/g, y un volumen de poro de 0.18 cm³/g.

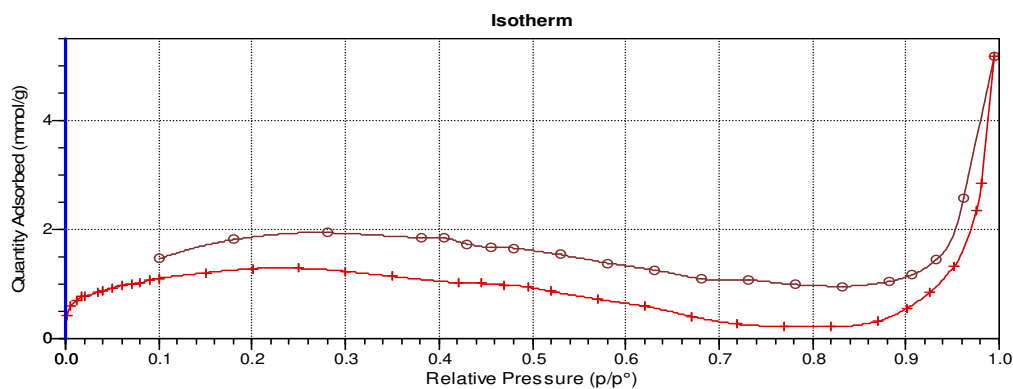


Ilustración 37. Isotermas de adsorción y desorción de una muestra GA_CEL10_800.

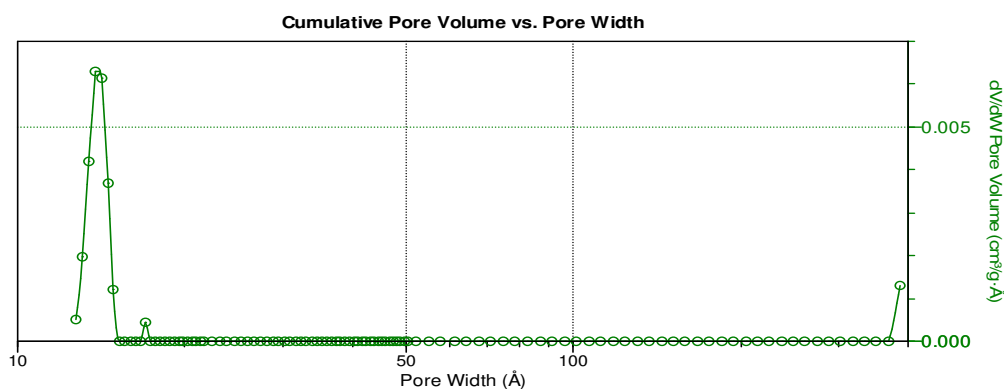


Ilustración 38. Distribución de tamaño de poro de una muestra GA_CEL10_800.

- GA con polidopamina

Los resultados de la caracterización de aerogeles de grafeno sintetizados con polidopamina aparecen en las Ilustraciones 39 a 43.

En el caso de los aerogeles de polidopamina sin tratamiento térmico, sus ángulos de contacto son similares a los casos anteriores.

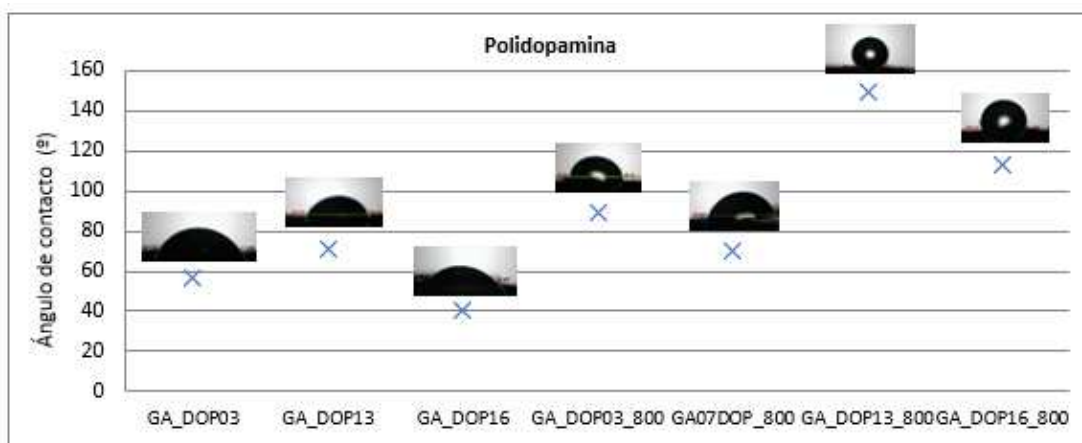


Ilustración 39. Ángulo de contacto de los aerogeles de grafeno con polidopamina.

Sin embargo, la muestra de 16 mg de polidopamina calcinada es muy hidrófoba, y la de 13 mg se podría clasificar como superhidrófoba. Puesto que la polidopamina tiende a recubrir todas las superficies, se va a estudiar si puede generar una capa muy fina recubriendo los poros y la superficie del grafeno.

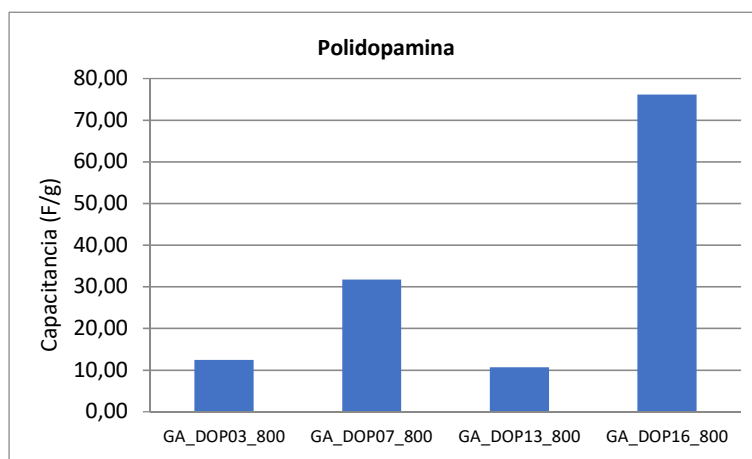


Ilustración 40. Capacitancia obtenida de los aerogeles de grafeno con polidopamina.

Los aerogeles con pequeña cantidad de polidopamina presentan una capacitancia promedio reducida, mientras que el aerogel con 16 mg supera los 80 F/g. Debido a la elevada hidrofobicidad de estos aerogeles, se considera el resultado electroquímico del aerogel con 13 mg que puede haberse visto afectado por ello, por lo que se repitió el ensayo con un surfactante para mejorar la mojabilidad, aunque no se modificó el resultado capacitivo.

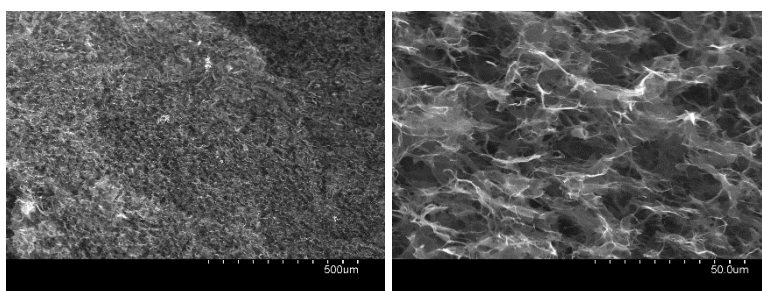


Ilustración 41. Fotografías SEM de GA_DOP03.

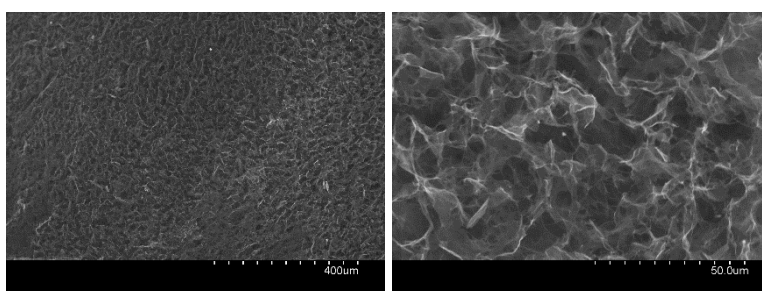


Ilustración 42. Fotografías SEM de GA_DOP13.

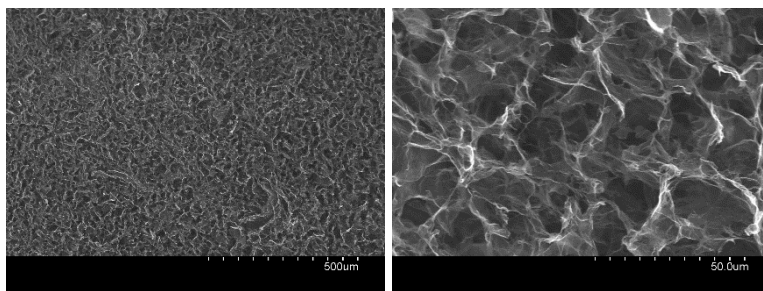


Ilustración 43. Fotografías SEM de GA_DOP16.

El aerogel de 3 mg de polidopamina presenta una estructura muy porosa. En las imágenes de SEM de los aerogeles con 13 y 16 mg de polidopamina, se observa como esta recubre toda la superficie del grafeno, siendo muy homogénea y con un tamaño de poro reducido debido a que la dopamina colapsa los poros.

- **GA con glucosa**

A continuación se muestran los resultados obtenidos en los aerogeles con glucosa, antes y después de ser calcinados a 800°C, representados en las Ilustraciones 44 a 48.

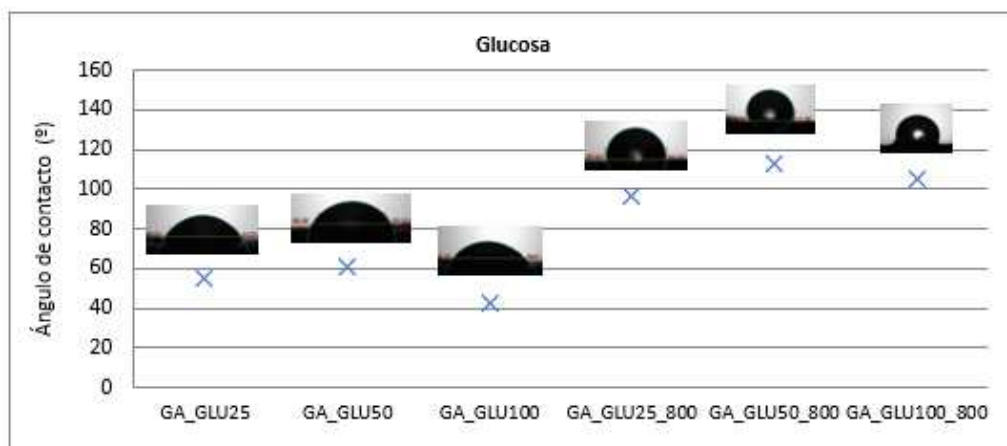


Ilustración 44. Ángulo de contacto de los aerogeles de grafeno con glucosa.

Al igual que con la polidopamina, las muestras calcinadas de GA con glucosa muestran propiedades hidrófobas, mientras que sin calcinar, sus ángulos de contacto son inferiores.

Respecto a la capacitancia promedio calculada para los aerogeles de glucosa, el mejor resultado se obtiene de 36 F/g para la menor cantidad de glucosa, de 25 mg, teniendo en cuenta que ya representa un 125% en masa respecto a la cantidad de GO.

Para la muestra de 100 mg de glucosa, se ha probado de nuevo su ensayo electroquímico añadiendo surfactante, de tal forma que la mojabilidad se apreciaba mucho mejor.

En este caso, la capacitancia aumentó en un 55%, alcanzando los 27 F/g. Sin embargo, a pesar de la mejora, este valor es muy bajo en comparación con los de composición original.

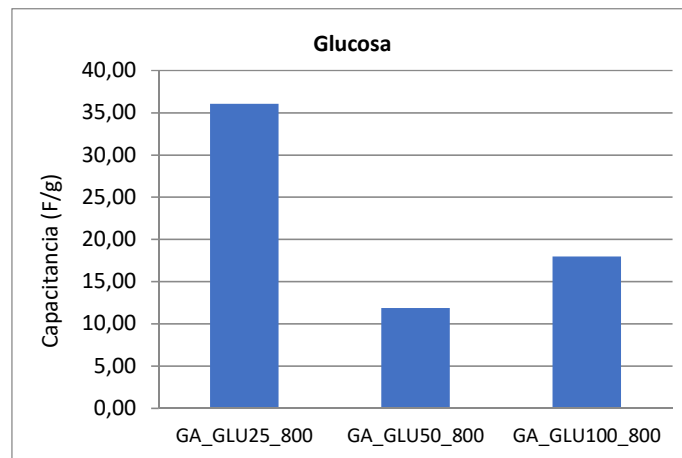


Ilustración 45. Capacitancia obtenida de los aerogels de grafeno con glucosa.

La microestructura de los aerogels de glucosa observada mediante SEM no presenta grandes variaciones con la concentración de esta sustancia en la composición del aerogel.

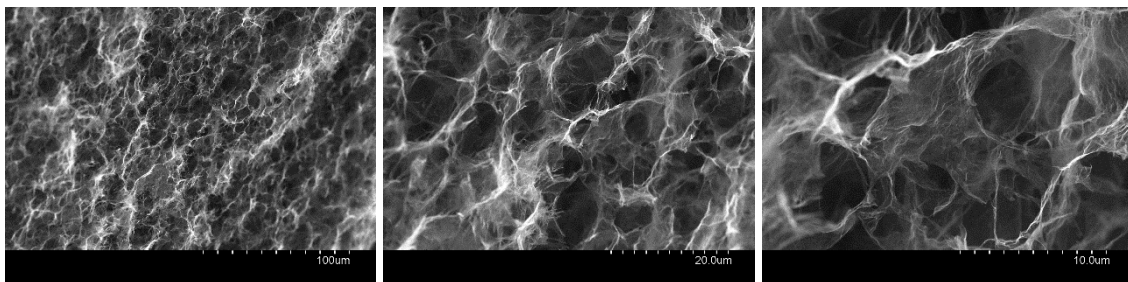


Ilustración 46. Fotografías SEM de GA_GLU25.

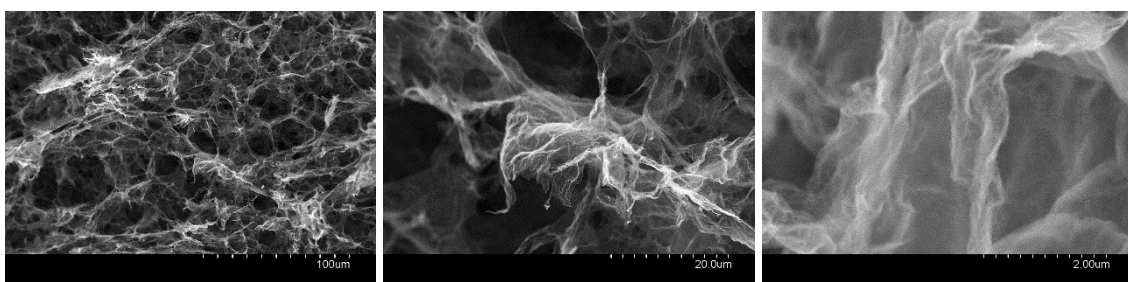


Ilustración 47. Fotografías SEM de GA_GLU50.

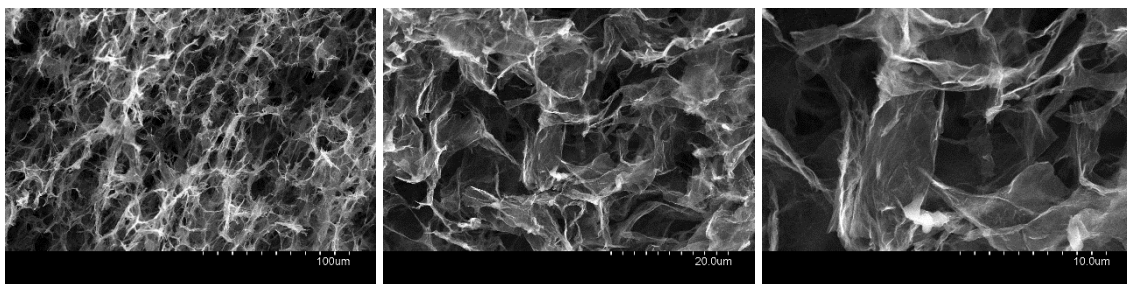


Ilustración 48. Fotografías SEM de GA_GLU100.

- GA con nanotubos de carbono

En el caso de los aerogeles con nanotubos de carbono, cuyos resultados aparecen en las Ilustraciones 49 a 57, se han obtenido ángulos de contacto de algunas muestras, la capacitancia específica de todos los aerogeles sintetizados y además, imágenes SEM de su microestructura en corte transversal, y análisis BET y de porosidad.

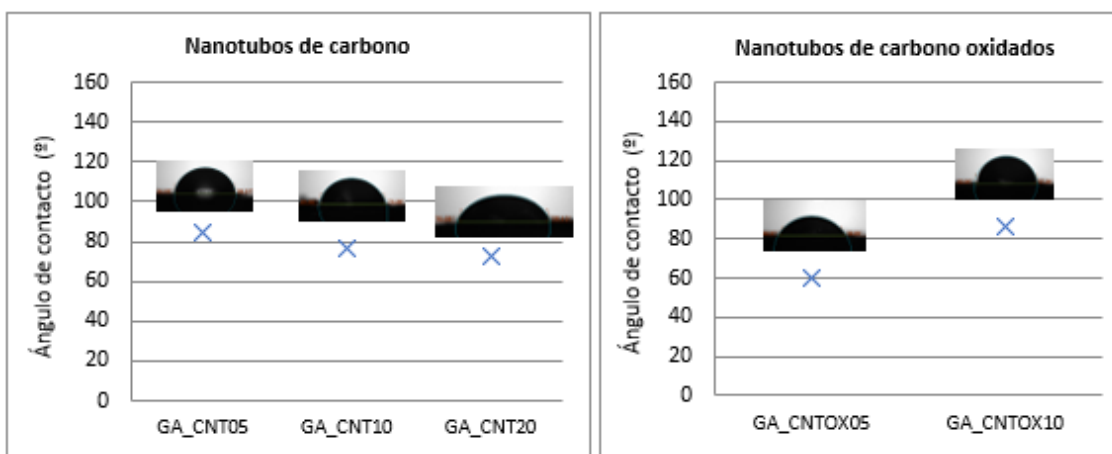


Ilustración 49. Ángulo de contacto de los aerogeles de grafeno con nanotubos de carbono.

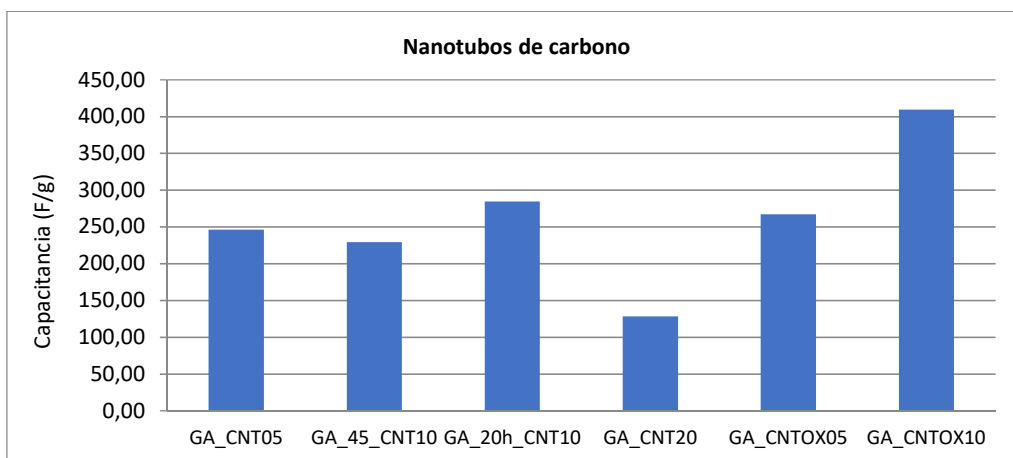


Ilustración 50. Capacitancia obtenida de los aerogeles de grafeno con nanotubos de carbono.

Los resultados electroquímicos de aerogeles con nanotubos de carbono son los más elevados de los aerogeles sintetizados con aditivos, y se aproximan más a los valores obtenidos para los iniciales, superándolos en el caso de 10 mg de nanotubos con tratamiento de oxidación, por lo que suponen una buena alternativa.

La Ilustración 46 muestra las imágenes obtenidas con SEM de la muestra con 5 mg de nanotubos de carbono con diferentes aumentos.

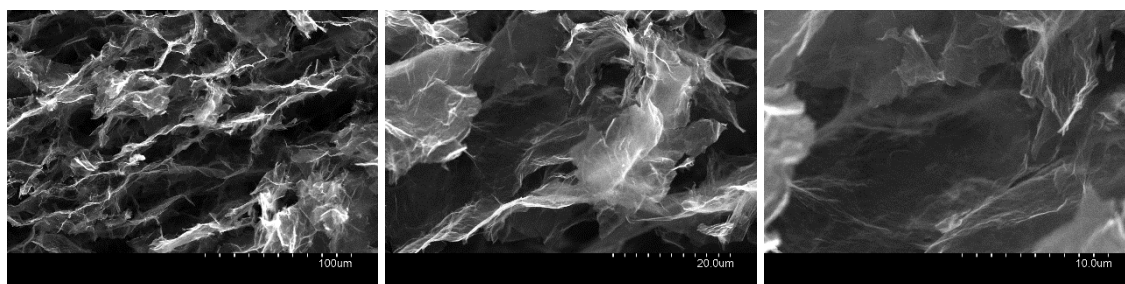


Ilustración 51. Fotografías SEM de GA_CNT05.

Debido a los buenos resultados obtenidos con nanotubos de carbono, se ha realizado además un análisis de su porosidad mediante fisisorción.

En primer lugar, se ha analizado una muestra de 5 mg de CNT, con un valor de área BET de $95.5821 \text{ m}^2/\text{g}$, y un volumen de poros de $0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$.

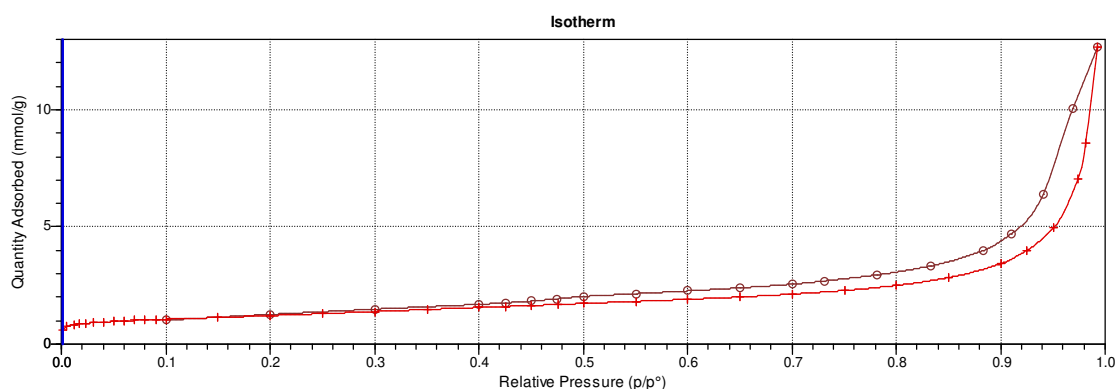


Ilustración 52. Isotermas de adsorción y desorción de una muestra GA_CNT05.

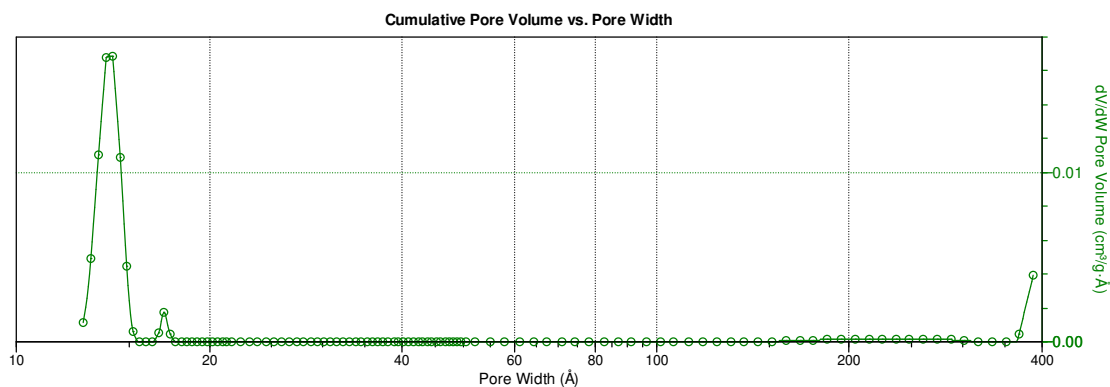


Ilustración 53. Distribución de tamaño de poro de una muestra GA_CNT05.

Las Ilustraciones 54 y 55 son las correspondientes a los resultados de una muestra de 10 mg de nanotubos, en la que se ha obtenido un área BET de $208.0904 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$, siendo $0.025 \text{ cm}^3/\text{g}$ de microporos.

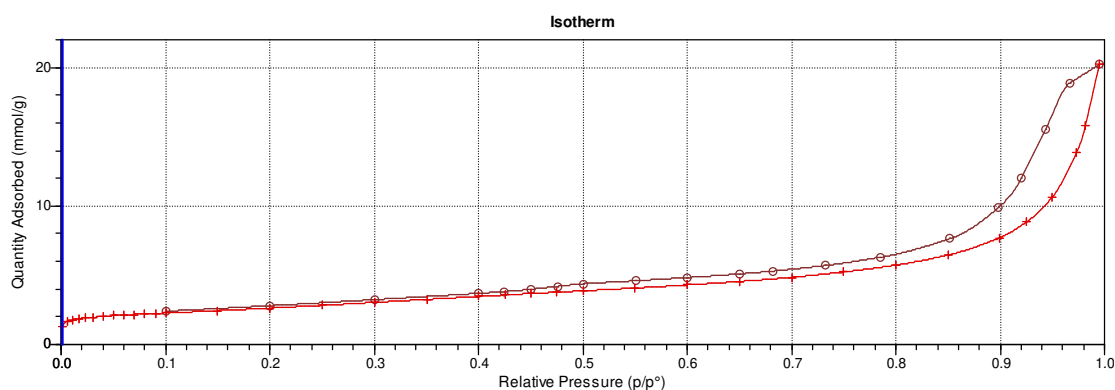


Ilustración 54. Isotermas de adsorción y desorción de una muestra GA_CNT10.

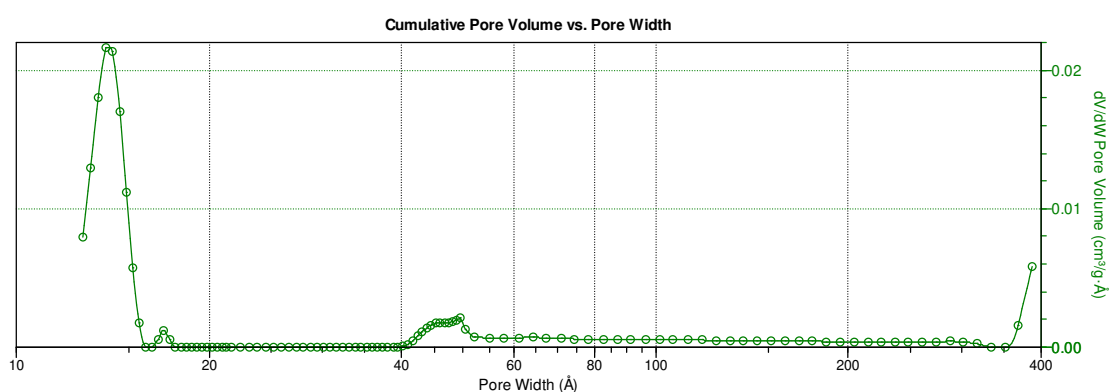


Ilustración 55. Distribución de tamaño de poro de una muestra GA_CNT10.

En tercer lugar, se ha analizado una muestra de 20 mg de nanotubos de carbono, cuyos resultados se muestran en las Ilustraciones 56 y 57.

En este caso, el área BET es algo inferior, de $200.4309 \text{ m}^2/\text{g}$ y el volumen de poro de $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$, superior al de 10 mg y un volumen de microporo de $0.015 \text{ cm}^3/\text{g}$.

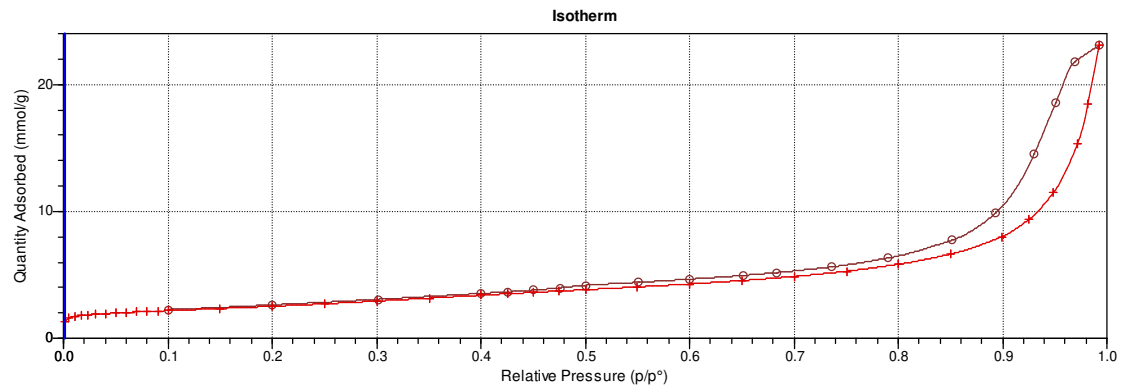


Ilustración 56. Isotermas de adsorción y desorción de una muestra GA_CNT20.

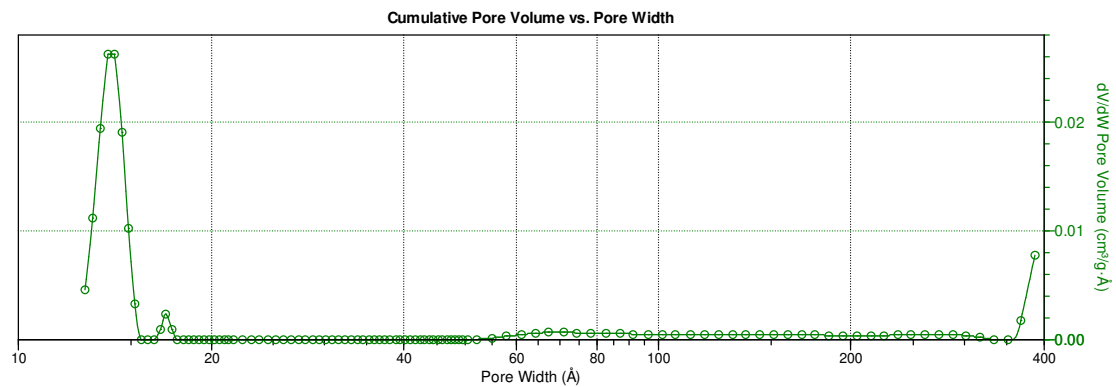


Ilustración 57. Distribución de tamaño de poro de una muestra GA_CNT20.

- GA con metales

En el caso de los aerogeles con aditivos metálicos de hierro y manganeso, se han obtenido los valores de capacitancia específica mostrados en las Ilustraciones 58 y 59.

Los aerogeles con hierro sin calcinar han alcanzado una capacitancia de casi 200 F/g , valor que empeora al realizar el tratamiento térmico, y aumentando la temperatura de este.

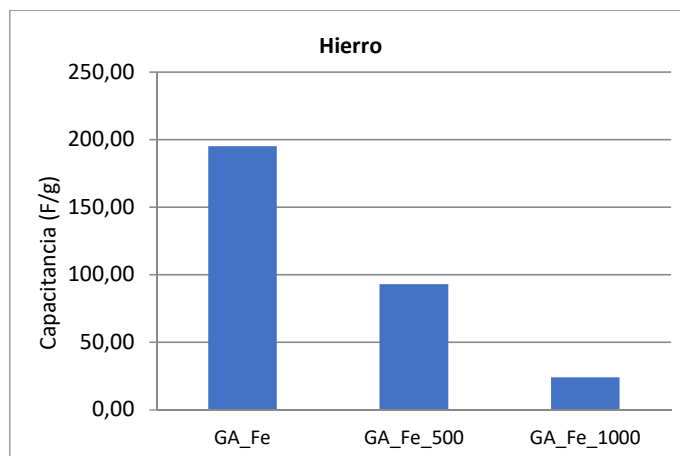


Ilustración 58. Capacitancia obtenida de los aerogeles de grafeno con hierro.

Respecto al caso de los aerogeles con manganeso, se ha obtenido un resultado muy bueno para la muestra impregnada de manganeso, con más de 350 F/g. Si observamos los casos con manganeso en síntesis, los resultados son inferiores, alcanzando el mayor valor por debajo de los 300 F/g con 0.05 mmol de Mn.

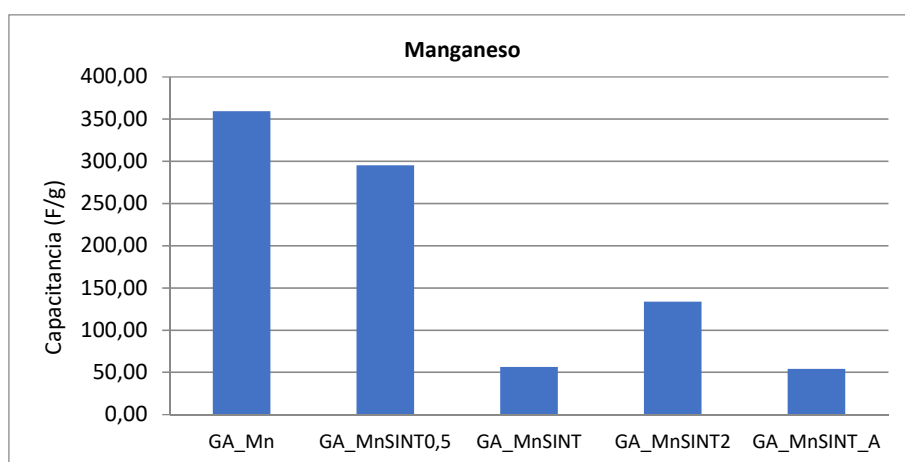


Ilustración 59. Capacitancia obtenida de los aerogeles de grafeno con manganeso.

Los resultados de ángulo de contacto se muestran en la Ilustración 60. El ángulo de contacto se ha analizado para las muestras con mejor resultado de capacitancia: el aerogel con hierro sin calcinar, y el aerogel con manganeso impregnado. En ambos casos se observa un comportamiento poco hidrófobo, por debajo de los 60° y 70° respectivamente.

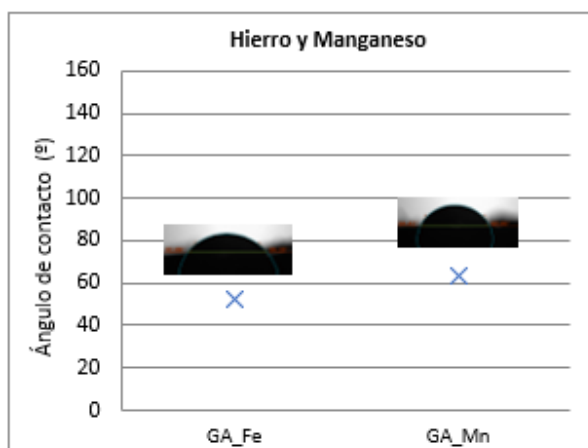


Ilustración 60. Ángulo de contacto de los GA con hierro y manganeso.

6.4. Aerogel de grafeno activado

En la siguiente fase de estudio, se va a proceder al análisis de aerogeles de grafeno activados químicamente por varios procedimientos: reducción de GO con NaOH, activación con KOH y activación con CO₂.

Respecto a los GA sintetizados a partir de GO reducido con NaOH, se han obtenido las capacitancias que aparecen en la Ilustración 61. En ambos casos, el valor obtenido es menor en comparación con la de los aerogeles de grafeno de composición original con el mismo tiempo en autoclave, por lo que no se ha mejorado el material en términos de capacidad.

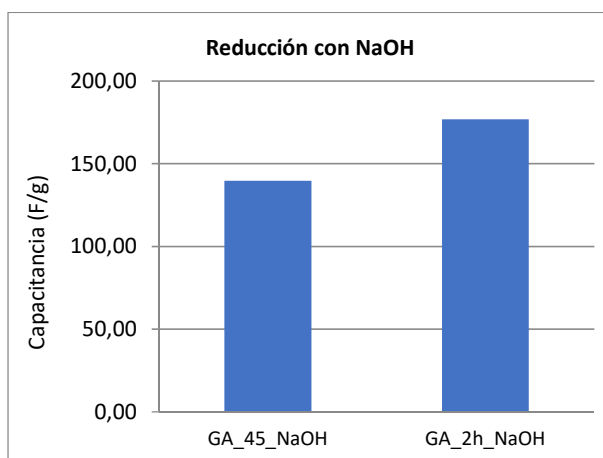


Ilustración 61. Capacitancia obtenida de los aerogeles de grafeno reducidos con NaOH.

Las Ilustraciones 62 y 63 muestran los resultados de capacitancia obtenidos para los aerogeles activados con KOH en síntesis y por impregnación, para muestras de composición original y con aditivos. El mejor resultado, superando los 310 F/g, se ha obtenido para una muestra de aerogel de composición original con KOH en síntesis.

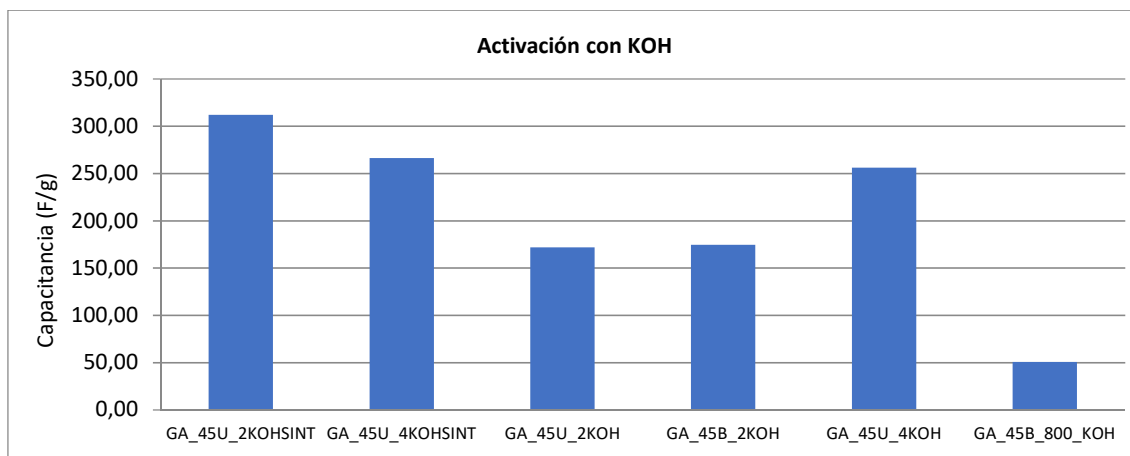


Ilustración 62. Capacitancia obtenida de los aerogeles de grafeno activados con KOH.

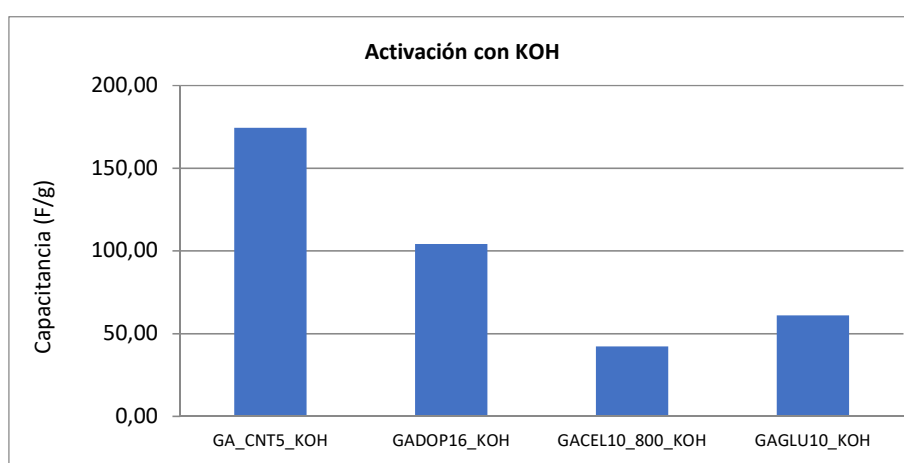


Ilustración 63. Capacitancia obtenida de los aerogeles de grafeno activados con KOH.

Por último, en la Ilustración 64 se muestran los resultados obtenidos de las muestras activadas con CO_2 . Los resultados obtenidos mediante este tratamiento muestran valores muy reducidos, incluso inferiores a los correspondientes a estos mismos aerogeles sin tratar.

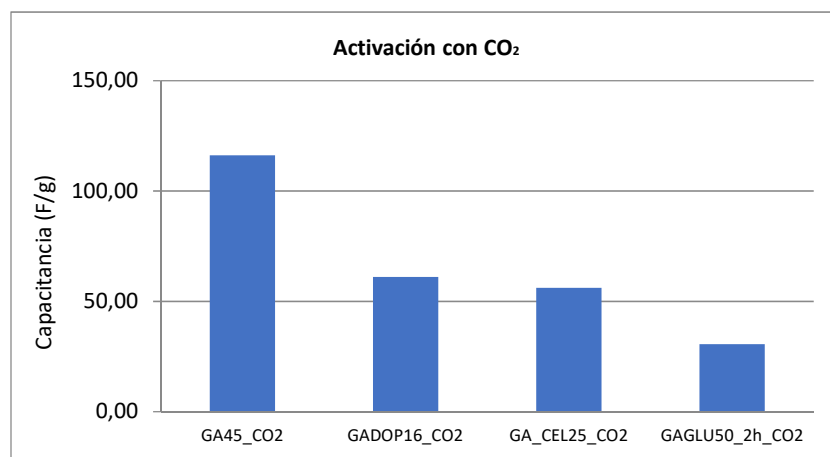


Ilustración 64. Capacitancia obtenida de los aerogeles de grafeno activados con CO_2 .

Los ángulos de contacto analizados de los GA sometidos a tratamientos de activación aparecen en la Ilustración 65. Se observa en ellos un carácter muy poco hidrófobo.

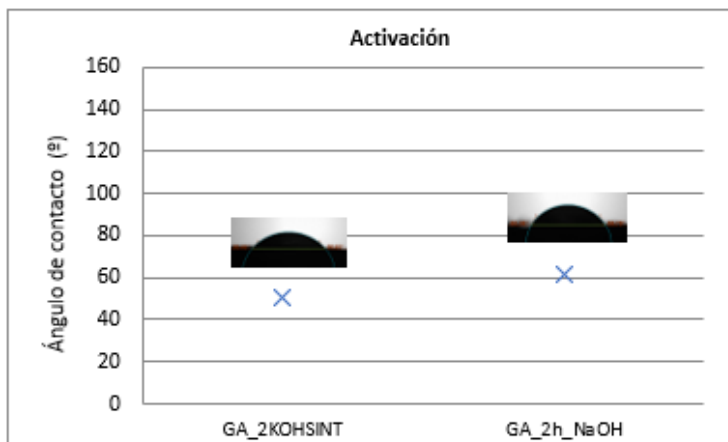


Ilustración 65. Ángulo de contacto de los aerogeles de grafeno activados.

Puesto que el tratamiento de activación con KOH es el que mejores resultados ha dado, se han realizado análisis de fisisorción de 2 muestras.

La primera, GA_4KOHsint presenta un área BET de $239.5899 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$. Las Ilustraciones 66 y 67 muestran sus isothermas e histéresis, y la distribución de tamaño de poro.

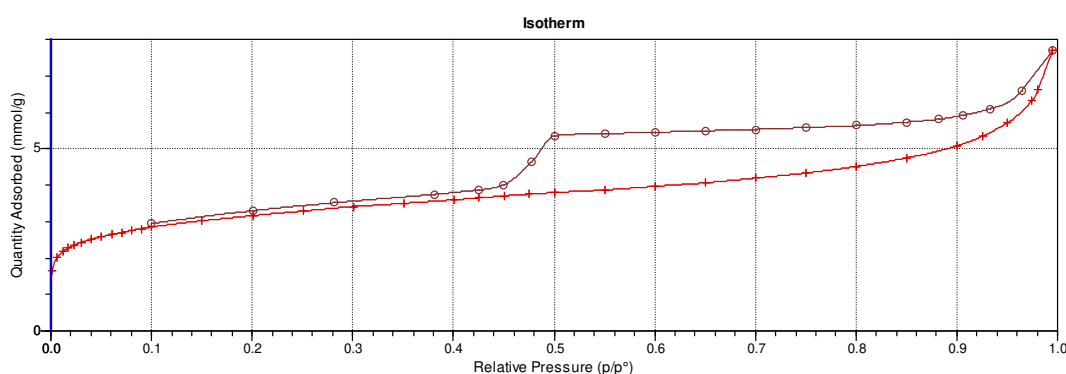


Ilustración 66. Isothermas de adsorción y desorción de una muestra GA_45U_4KOHsint.

En este caso se trata de un ciclo de histéresis de tipo IV, en el cual a bajas presiones se comporta como la del tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Esta hipótesis se puede comprobar en la distribución de tamaño de poro, en la cual se puede observar que el tamaño de poro más abundante se da en los 21.3 Å , es decir 2.13 nm .

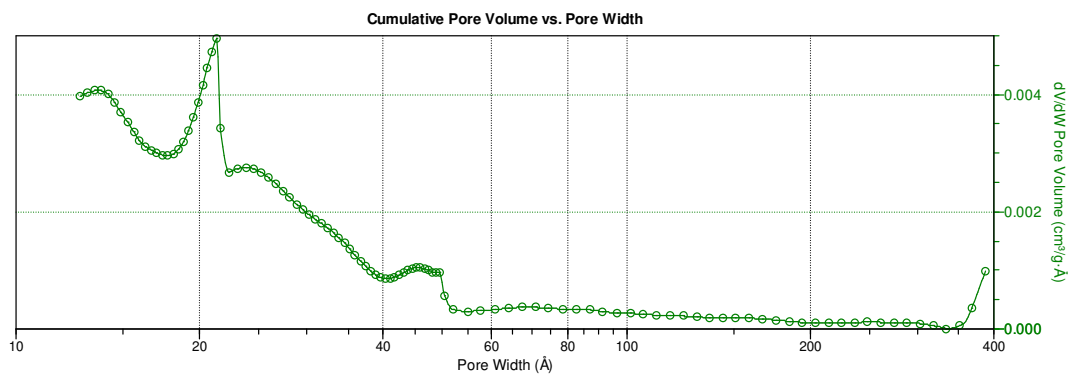


Ilustración 67. Distribución de tamaño de poros de una muestra GA_45U_4KOHsint.

En el caso de la segunda, una muestra de GA_45_800_KOH, se tiene un área BET de sólo 40.1354 m²/g y un volumen de poro de 0.1 cm³/g. Las isothermas y distribución de tamaño de poros aparecen en las Ilustraciones 68 y 69.

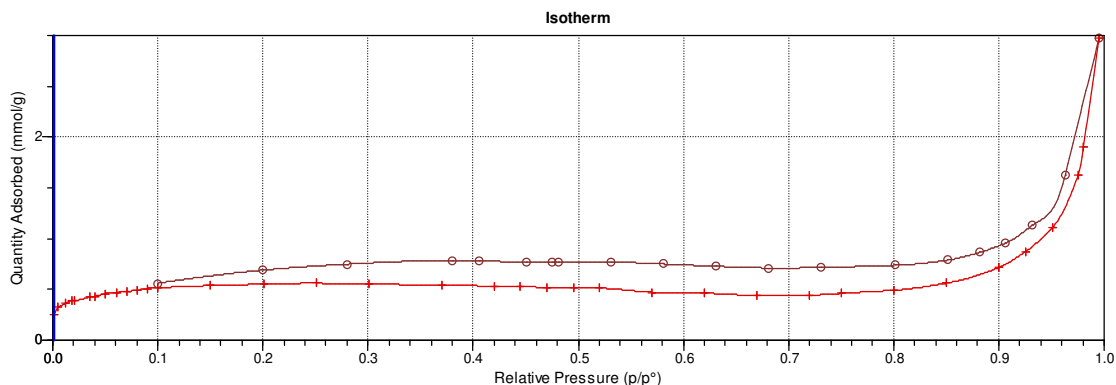


Ilustración 68. Isothermas de adsorción y desorción de una muestra GA_45_800_KOH.

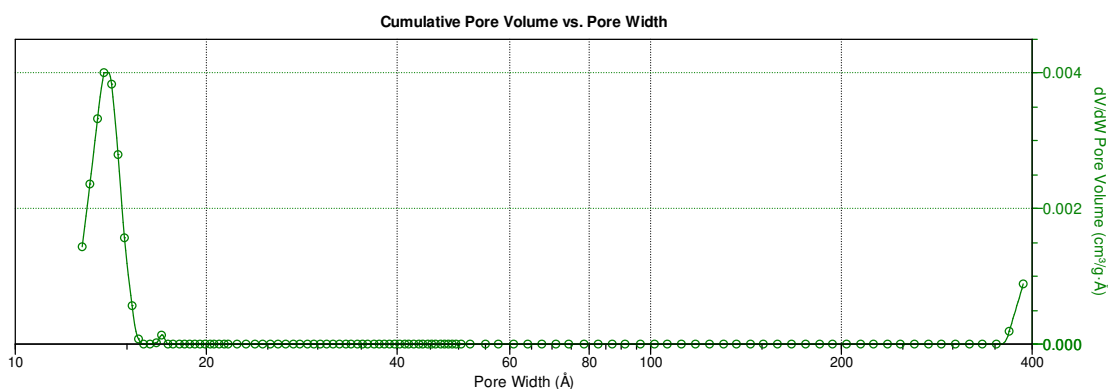


Ilustración 69. Distribución de tamaño de poros de una muestra GA_45_800_KOH.

Después del análisis completo de los resultados obtenidos para todas las muestras de aerogel de grafeno sintetizado, se van a seleccionar los mejores materiales para usarlos como electrodos para supercondensadores, y preparar con ellos dispositivos caseros para ensayar electroquímicamente el funcionamiento en una disposición realista, dispositivos que se detallarán y analizarán en el Capítulo 7.

Así pues, los materiales seleccionados, con los valores más altos de capacitancia específica en configuración de 3 electrodos serán los que aparecen en la Tabla 18.

Muestra	Capacitancia específica (F/g)
GA_45B	387.96
GA_45U	389.19
GA_CNTOX10	409.22
GA_Mn	359.15
GA_2KOHsINT	311.86

Tabla 18. Materiales seleccionados para su ensayo en supercondensadores.

En la Ilustración 70 se muestran las voltametrías cíclicas correspondientes a barridos a 100 mVs de las muestras seleccionadas.

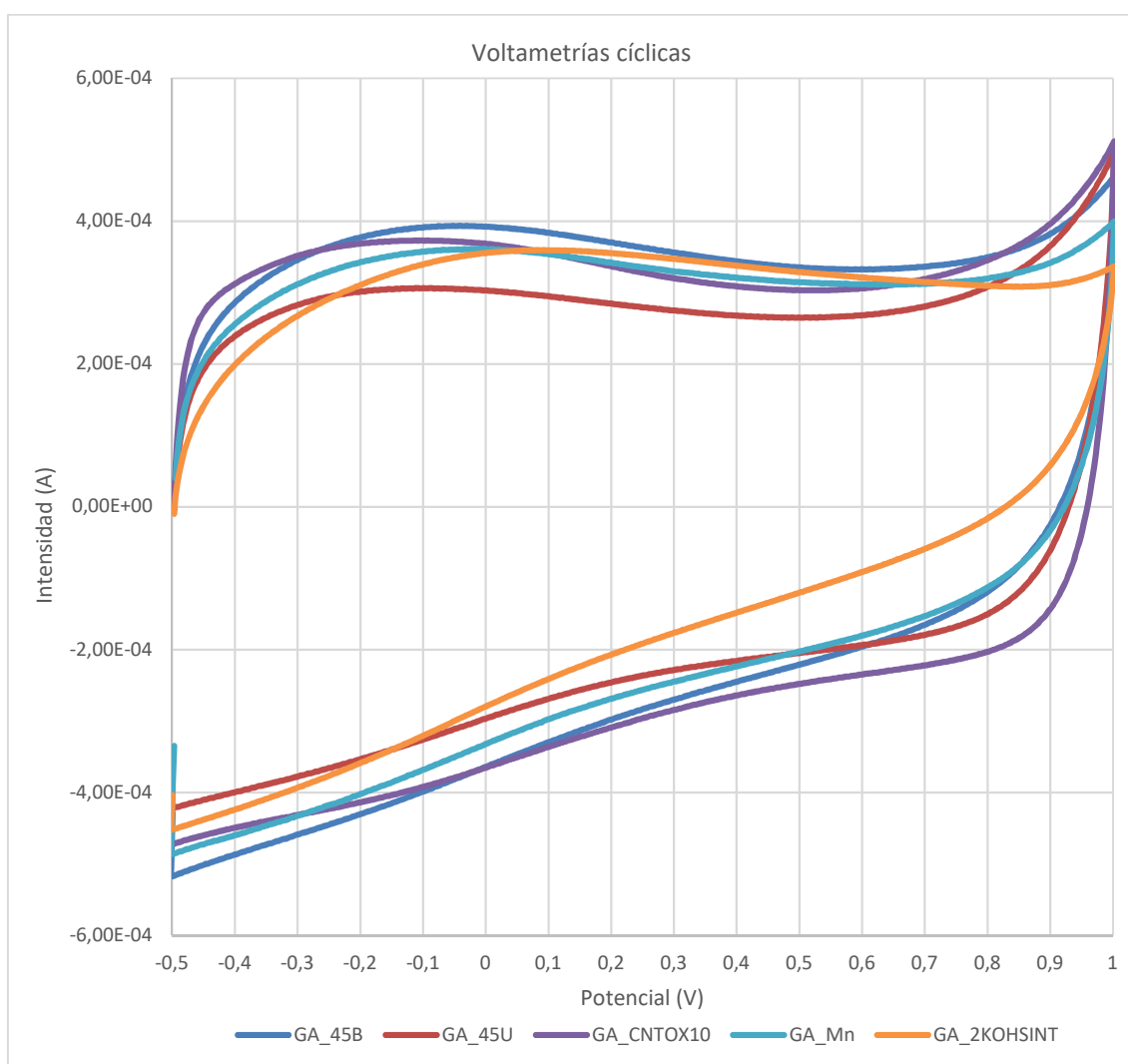


Ilustración 70. Voltametrías cíclicas de las muestras seleccionadas.

CAPÍTULO 7: PREPARACIÓN Y ENSAYO DE SUPERCONDENSADORES "CASEROS"

En este Capítulo, se va a proceder a la fabricación y ensayo de dispositivos en configuración de dos electrodos para simular el comportamiento real de los materiales sintetizados como electrodos de supercondensador.

Existen en la bibliografía múltiples ejemplos de dispositivos de diferente complejidad y coste elaborados a escala de laboratorio para el ensayo de las propiedades de materiales como electrodos de supercondensador en configuración de 2 electrodos.

Uno de los métodos de elaboración de supercondensadores flexibles utiliza láminas de hidrogel de grafeno de un espesor de $120\text{ }\mu\text{m}$, logrando una capacitancia específica de 186 F/g^{68} . En el proceso de elaboración de un electrodo, se prensa la lámina de hidrogel sobre un sustrato recubierto de oro y se coloca un electrolito polimérico en fase gel. Para obtener el dispositivo, se presan dos de estos electrodos combinando ambos electrolitos y quedando una fina capa separadora. El resultado es el mostrado en la Ilustración 71 a). Mediante el uso de un electrolito en fase gel, se han encontrado también prototipos como el de la Ilustración 71 b), utilizando como electrodos hidrogeles que presentan la ventaja de obtener un dispositivo en estado sólido, adaptable y con buena estabilidad ⁶⁹.

Otras opciones que se han encontrado, basadas en electrodos de nanotubos de carbono, como la que aparece en la Ilustración 71 c), en los que no son necesarios colectores de corriente metálicos, ya que las láminas de CNT actúan como electrodos y colectores ⁷⁰.

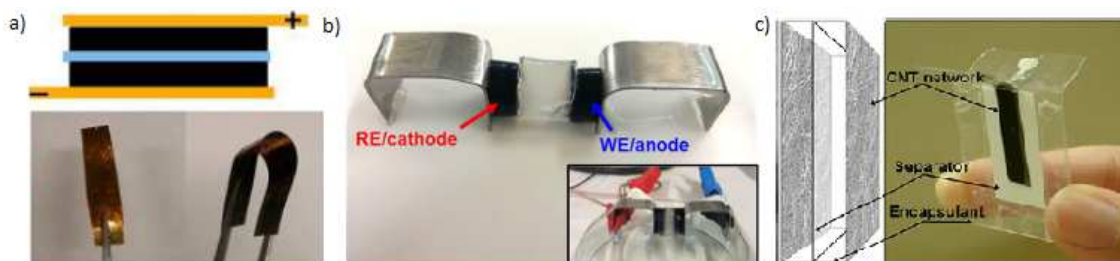


Ilustración 71. Fotografías de prototipos de supercondensador en la bibliografía⁵¹⁻⁵³.

Sin embargo, se ha escogido un método diferente a los anteriormente citados, debido al bajo coste de elaboración y de los materiales necesarios, y la sencillez de los dispositivos que permite su rápida caracterización. Tienen la ventaja de ser flexibles, ligeros y resistentes en las condiciones que se les van a aplicar.

Además, se van a utilizar en estos dispositivos las mismas muestras de aerogeles de grafeno seleccionadas en el Capítulo 6, con el mismo electrolito, y se van a ensayar con el mismo equipo, de tal forma que se podrán comparar los resultados en ambos estudios.

Así pues, los supercondensadores “caseros” elaborados en este proyecto están compuestos por dos electrodos iguales, una membrana separadora entre ellos y electrolito acuoso. El proceso de preparación⁷¹, mostrado en la Ilustración 72, sigue los siguientes pasos:

1. Se colocan dos recortes de cinta adhesiva transparente de igual tamaño con la cara adhesiva hacia arriba.
2. Tras cortar dos tiras de papel de aluminio de 1 cm de anchura, se colocan sobre la cinta adhesiva como se muestra en la Ilustración 72.
3. Sobre cada una de las tiras de aluminio, se van a depositar 8 μg de muestra de los aerogeles de grafeno seleccionados a partir de una dispersión acuosa como la utilizada para la caracterización electroquímica en electrodos de carbono vítreo. Se ha mantenido el Nafion para lograr una mejor adhesión de la muestra al papel de aluminio en un área controlada, ya que su superficie es muy poco hidrófoba.
4. Tras haber preparado los electrodos, se humedece la zona de la muestra depositada con la disolución de electrolito (Na_2SO_4 1M), y se coloca un papel de filtro de polycarbonato con forma cuadrada de 1.2 cm de lado sobre uno de los electrodos, quedando sus bordes adheridos a la cinta.
5. Montar un electrodo sobre otro, superponiendo las zonas con muestra depositada, y de tal forma que cada electrodo sobresalga en una dirección, como se ve en la Ilustración 70. Por último, sellar el dispositivo con la cinta adhesiva, creando un compartimento sin pérdidas de líquido ni entrada de aire.

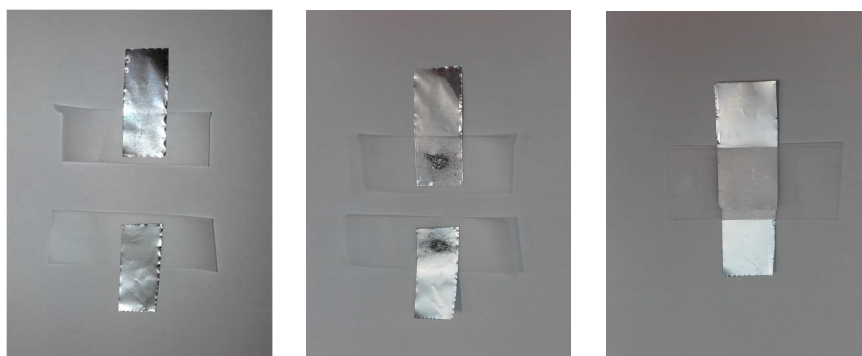
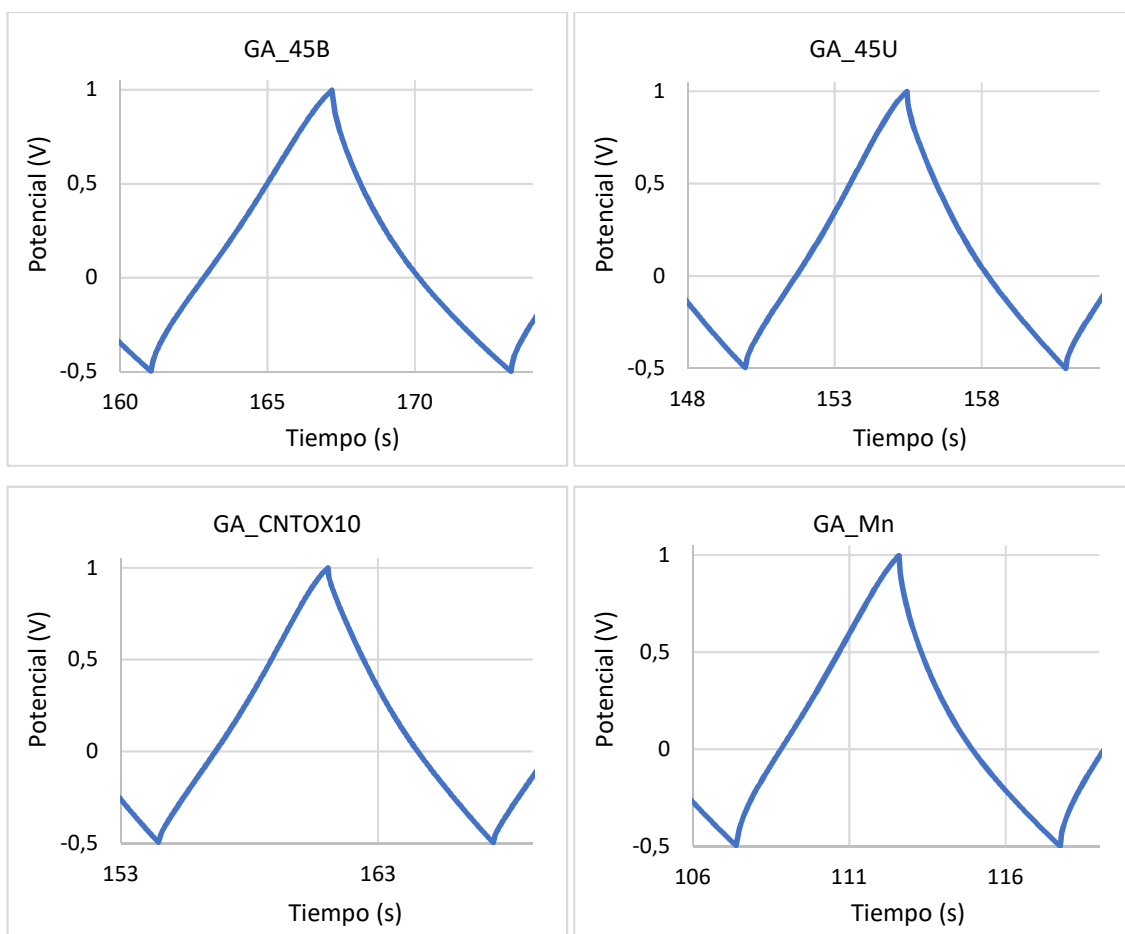


Ilustración 72. Proceso de preparación de un supercondensador casero, y dispositivo resultante.

Para poder comparar los resultados obtenidos mediante la caracterización electroquímica con celda de tres electrodos con el ensayo de los supercondensadores caseros (configuración de dos electrodos), hay que tener en cuenta que la capacitancia obtenida de la primera será unas 4 veces mayor que la segunda. Esto es debido a que, en primer lugar, tenemos dos condensadores en serie por lo que la capacidad total en serie será de la mitad, y en segundo lugar, porque tenemos dos electrodos de trabajo, por lo que hay el doble de masa (16 μg de muestra de los aerogeles de grafeno en el dispositivo).

El ensayo de los dispositivos se va a realizar de nuevo con un potenciostato de Metrohm Autolab 302N del Instituto de Carboquímica, realizando ciclos de carga y descarga a los dispositivos preparados. Para las medidas con configuración de dos electrodos, se ha conectado un electrodo del dispositivo a la entrada del electrodo de trabajo (WE), el otro a las entradas de contraelectrodo (CE) y referencia (RE).

Los resultados obtenidos a partir de estos ensayos aparecen recogidos en el Anexo 2, mientras que en las ilustraciones 72 a 76 se muestra el aspecto de uno de los ciclos de carga y descarga de cada uno de los dispositivos analizados.



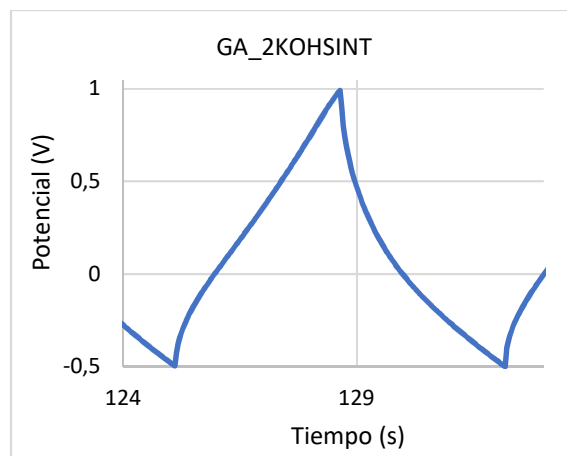


Ilustración 73. Curvas de carga y descarga para un ciclo de los dispositivos analizados.

A partir de dichos ensayos, se ha calculado para cada uno de los dispositivos un valor de capacitancia promedio de carga y descarga, según la Ecuación 11 que se introdujo en el Capítulo 5, y teniendo en cuenta que la masa de muestra en estos dispositivos es el doble que la depositada en los electrodos de carbono vítreo utilizados en la configuración de 3 electrodos. La Tabla 19 permite comparar el valor de capacitancia obtenido para las muestras seleccionadas con cada una de las configuraciones.

Muestra	Capacitancia específica (F/g)	
	Configuración 3 electrodos	Configuración 2 electrodos
GA_45B	387.96	104.42
GA_45U	389.19	93.45
GA_CNTOX10	409.22	109.68
GA_Mn	359.15	89.70
GA_2KOHsint	311.86	61.75

Tabla 19. Resultados de capacitancia de los dispositivos analizados.

Así pues, se comprueba para los cuatro primeros dispositivos la hipótesis previamente formulada, de que existe aproximadamente una relación 1:4 entre el valor obtenido con configuración de 3 y 2 electrodos. En el quinto dispositivo, de la muestra GA_2KOHsint, se ha obtenido un resultado algo inferior al esperado.

Aún con la simplicidad de los dispositivos, se han obtenido buenos resultados, por encima de los 100 F/g para los dispositivos con las muestras GA_45B y GA_CNTOX10.

Con los resultados de capacitancia de los dispositivos, se pueden calcular la densidad de energía y de potencia de estos, parámetros más habituales de clasificación de supercondensadores. Se van a utilizar las Ecuaciones 12 a 13⁵, para calcular los valores por unidad de masa, que se recogen en la Tabla 20.

$$E_{\text{grav-electrodo}}(\text{Wh/g}) = C \cdot 0.5 \cdot (\Delta U)^2 / 3600$$

$$E_{\text{grav-dispositivo}}(\text{Wh/g}) = f \cdot 0.25 \cdot E_{\text{grav-electrodo}}$$

Ecuación 12. Densidad de energía gravimétrica de un electrodo y del dispositivo.

$$P_{\text{grav-dispositivo}}(\text{W/L}) = 3600 \cdot E_{\text{grav-dispositivo}} / \Delta t_{\text{descarga}}$$

Ecuación 13. Densidad de potencia gravimétrica del dispositivo.

En las Ecuaciones anteriores, C es la capacitancia específica en F/g, ΔU el potencial de carga-descarga en V, f es un factor adimensional de la fracción de volumen de los electrodos en el dispositivo, y $\Delta t_{\text{descarga}}$ es el tiempo de descarga del dispositivo para ΔU .

Por último, en la Ilustración 74 aparece de nuevo el diagrama de Ragone, en el cual se han representado los dispositivos o supercondensadores “caseros” que se han elaborado y analizado experimentalmente en este proyecto, con los valores anteriormente calculados, en concreto con los valores de densidad de potencia y energía gravimétricas.

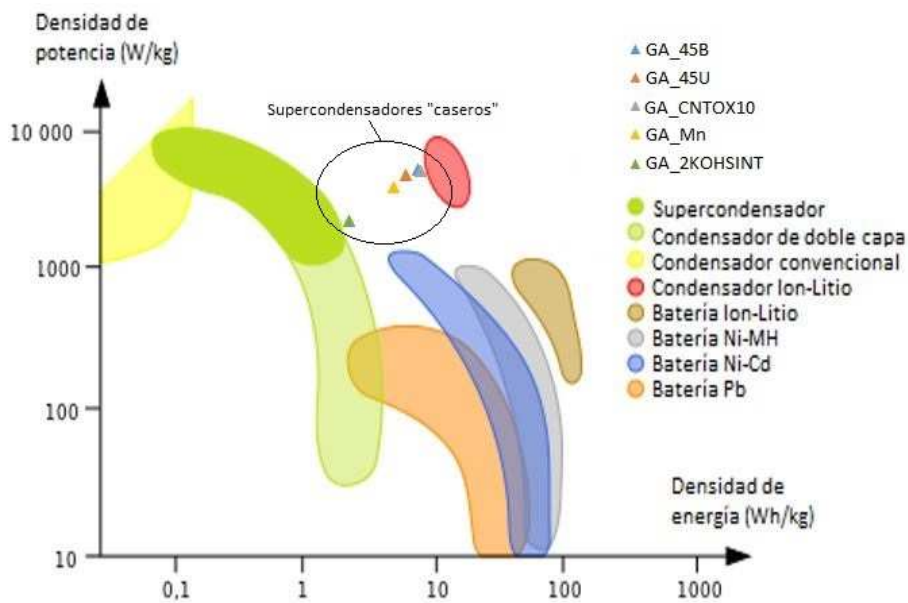


Ilustración 74. Diagrama de Ragone con los supercondensadores “caseros” representados.

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

A lo largo del desarrollo de este Trabajo Fin de Máster se han conseguido sintetizar aerogeles de grafeno con diferentes procesos de formación, composiciones y tratamientos, cuyas propiedades físicas y electroquímicas han sido analizadas para optimizarlos, y seleccionar los más aptos para utilizarlos como materiales para electrodos de supercondensadores.

Mediante la realización de este proyecto en un centro de investigación como el Instituto de Carboquímica, se han adquirido competencias muy relacionadas con la gestión de la investigación, el desarrollo y la innovación tecnológica, habiendo ampliado en gran medida la formación en Ingeniería Industrial en los campos de la investigación, la nanotecnología y la nanoquímica aplicada al carbono, tanto por la parte experimental como la teórica.

Además, he adquirido conocimientos en materia de prevención de riesgos laborales, especialmente riesgos químicos, manejo de gases presurizados y riesgos eléctricos. Al mismo tiempo, he desarrollado competencias en análisis instrumental y control y mejora de procesos, y mejorado mi capacidad para realizar verificaciones, ensayos e informes técnicos.

Respecto a los resultados obtenidos, la caracterización física de los aerogeles de grafeno sintetizados ha revelado una microestructura con elevada porosidad, con superficies específicas BET que llegan a superar los $200 \text{ m}^2/\text{g}$, una distribución jerárquica del tamaño de poro desde microporos hasta macroporos, así como algunas propiedades mecánicas y superficiales interesantes, como la mojabilidad de los aerogeles.

A partir de la caracterización electroquímica con potenciostato en configuración de tres electrodos, usando como electrodo de trabajo una dispersión de los aerogeles depositada sobre un electrodo de carbono vítreo, se han calculado valores de capacitancia alrededor de los 400 F/g con algunas muestras. En concreto, se han alcanzado para aerogeles de grafeno de composición original de 45 minutos de autoclave, valores medios de 387.96 y 389.19 F/g , con métodos de congelación con N_2 líquido al azar y unidireccional, respectivamente.

Para aerogeles de grafeno con nanotubos de carbono sometidos a un tratamiento de oxidación en HNO_3 , se ha alcanzado el valor de capacitancia específica promedio más alto, de 409.22 F/g . Así mismo, para aerogeles de grafeno impregnados en manganeso, se han alcanzado 359.15 F/g en esta configuración.

Respecto a los aerogeles activados químicamente, se han seleccionado los activados con KOH, incorporándolo en síntesis en una cantidad de dos veces en peso del GO.

Tras haber sido seleccionados como los más adecuados, estos materiales se han utilizado como electrodos en unos supercondensadores “caseros”, dispositivos con configuración de dos electrodos, a través de los cuales se puede obtener un resultado más realista de su funcionamiento. Su ensayo electroquímico ha permitido la obtención de su capacitancia específica, así como de la densidad de energía y de potencia de estos, para su comparación con los sistemas de almacenamiento actuales. En esta configuración, se han logrado valores de capacitancia específica promedio superiores a los 100 F/g con algunos de los dispositivos, a partir de la realización de ciclos de carga y descarga galvanostática a estos.

Una vez representados en el diagrama de Ragone, se han situado los dispositivos fabricados junto al rango habitual de los supercondensadores en densidad de potencia gravimétrica, entre 2 y 5 kW/kg, y una densidad de energía gravimétrica superior a estos, de cerca de 9 Wh/kg, por lo que suponen un punto de partida prometedor para futuros estudios.

A partir de este Trabajo Fin de Máster, se plantean numerosas vías de trabajo futuro por desarrollar, especialmente desde el punto de vista de los dispositivos. En primer lugar, para realizar un análisis de estabilidad de los dispositivos, habría que realizar un número elevado de ciclos de carga y descarga, lo cual no ha sido posible con los supercondensadores sencillos elaborados durante este proyecto. Con un diseño más robusto, como una de las posibilidades que se han comentado en el Capítulo 7 o un prototipo mejorado de los actuales, se podría obtener la vida útil de los mismos, otra de las características principales de los supercondensadores.

En segundo lugar, se podría estudiar las condiciones de operación de los supercondensadores, y optimizar su aplicación respecto a sus rangos de potencial y temperatura deseables para alargar la vida útil de los dispositivos y mejorar su eficiencia. En esta línea de trabajo, sería interesante la optimización del electrolito para cada uno de los materiales de electrodo, estudiando también el comportamiento de electrolitos orgánicos.

En tercer lugar, se plantearía un estudio de la posibilidad de usar los monolitos directamente, mediante su corte o prensado, conservando la jerarquía de tamaño de poro desde el tamaño macro, la cual se pierde durante la preparación de la dispersión para depositar las muestras.

Desde otro punto de vista, se podría realizar una caracterización electroquímica más minuciosa de los materiales obtenidos, por ejemplo, mediante EIS o espectroscopia de impedancia electroquímica² para alcanzar una mejor comprensión de los procesos que tienen lugar en los electrodos.

A través del diagrama de Ragone se ha podido observar que algunos de los supercondensadores “caseros” ensayados se encuentran próximos al comportamiento típico de los supercondensadores Ion-Litio respecto a densidad y potencia de energía, por lo que se podría analizar la viabilidad de estos materiales en esa aplicación concreta.

Además, existe mucho trabajo posterior a la selección de materiales relativo al diseño de los supercondensadores y su modelado, y a la incorporación de un sistema integrado de gestión para el control térmico, energético, así como de seguridad, que permita la estimación del estado de carga (SOC) y de envejecimiento (SOH).

En conclusión, se han alcanzado los objetivos propuestos, habiendo desarrollado materiales de aerogel de grafeno que presentan resultados muy positivos a partir de la caracterización que se les ha realizado, tanto física como electroquímica en configuración de 3 y 2 electrodos, para su aplicación como electrodos de supercondensadores, y que servirán como un punto de partida para estudios posteriores, probablemente ya centrados en el diseño de prototipos de supercondensadores.

BIBLIOGRAFÍA

- ^{1.} Instituto de Carboquímica (2016). ICB | Instituto de Carboquímica. Disponible en: <https://www.icb.csic.es/instituto/> [Consultado 06-07-2018].
- ^{2.} Lu, M., Béguin, F. & Frackowiak, E. 2013, Supercapacitors: materials, systems, and applications, Weinheim: Wiley-VCH, Weinheim. Disponible en: https://csic-primo.hosted.exlibrisgroup.com/primo-explore/fulldisplay?docid=34CSIC_ALMA_DS51155675420004201&context=L&vid=34CSIC_VU1&search_scope=default_scope&tab=default_tab&lang=es_ES [Consultado 17-05-2018].
- ^{3.} Peng, X., Liu, X., Diamond, D. & Lau, K.T. 2011, "Synthesis of electrochemically-reduced graphene oxide film with controllable size and thickness and its use in supercapacitor", Carbon, vol. 49, no. 11, pp. 3488-3496. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.04.047>.
- ^{4.} Lobato, B., Suárez, L., Guardia, L. & Centeno, T.A. 2017, "Capacitance and surface of carbons in supercapacitors", Carbon, vol. 122, pp. 434-445. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.083>.
- ^{5.} Burke, A. 2009, "CAPACITORS | Application" in Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, ed. J. Garche, Elsevier, Amsterdam, pp. 685-694. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00357-9>.
- ^{6.} Li, H., Tao, Y., Zheng, X., Luo, J., Kang, F., Cheng, H. & Yang, Q. 2016, "Ultra-thick graphene bulk supercapacitor electrodes for compact energy storage", Energy & Environmental Science, vol. 9, no. 10, pp. 3135-3142. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6EE00941G>.
- ^{7.} Zhang, L., Hu, X., Wang, Z., Sun, F. & Dorrell, D.G. 2018, "A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 81, pp. 1868-1878. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.283>.
- ^{8.} Mao, J., Iocozzia, J., Huang, J., Meng, K., Lai, Y. & Lin, Z. 2018, "Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion", Energy Environ. Sci., vol. 11, pp. 772-799. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7EE03031B>.
- ^{9.} Pandolfo, A.G. & Hollenkamp, A.F. 2006, "Carbon properties and their role in supercapacitors", Journal of Power Sources, vol. 157, no. 1, pp. 11-27. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>.

10. Yang, J. & Gunasekaran, S. 2013, "Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors", *Carbon*, vol. 51, pp. 36-44. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.003>.
11. Ragone, D.V. 1968, Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles, SAE International. DOI: <https://doi.org/10.4271/680453>.
12. Energiespeicher. [En línea]. En: Wikimedia Commons, el repositorio multimedia libre, 2017. Disponible en: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f5/Energiespeicher3.svg> [Consultado 19-09-2018].
13. Xu, Y., Shi, G. & Duan, X. 2015, "Self-Assembled Three-Dimensional Graphene Macrostructures: Synthesis and Applications in Supercapacitors", *Accounts of Chemical Research*, vol. 48, no. 6, pp. 1666-1675. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00117>.
14. Enterría, M., Martín-Jimeno, F.J., Suárez-García, F., Paredes, J.I., Pereira, M.F.R., Martins, J.I., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D. & Figueiredo, J.L. 2016, "Effect of nanostructure on the supercapacitor performance of activated carbon xerogels obtained from hydrothermally carbonized glucose-graphene oxide hybrids", *Carbon*, vol. 105, pp. 474-483. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.071>.
15. Staaf, L.G.H., Lundgren, P. & Enoksson, P. 2014, "Present and future supercapacitor carbon electrode materials for improved energy storage used in intelligent wireless sensor systems", *Nano Energy*, vol. 9, pp. 128-141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.06.028>.
16. Hummers, W.S. & Offeman, R.E. 1958, "Preparation of Graphitic Oxide", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, no. 6, pp. 1339-1339. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
17. A, K.G. 2012, "Graphene prehistory", *Physica Scripta*, vol. 2012, pp. 014003. DOI: <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2012/T146/014003>.
18. Wallace, P.R. 1947, "The Band Theory of Graphite", *Physical Review*, vol. 71, no. 9, pp. 622-634. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>.
19. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. & Firsov, A.A. 2004, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.

20. Krishna, R., Fernandes, D.M., Venkataramana, E., Dias, C., Ventura, J., Freire, C. & Titus, E. 2015, "Improved Reduction of Graphene Oxide", *Materials Today: Proceedings*; ANM2014: 5th International conference on Advanced Nanomaterials, vol. 2, no. 1, pp. 423-430. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.049>.
21. Anwar, A.W., Majeed, A., Iqbal, N., Ullah, W., Shuaib, A., Ilyas, U., Bibi, F. & Rafique, H.M. 2015, "Specific Capacitance and Cyclic Stability of Graphene Based Metal/Metal Oxide Nanocomposites: A Review", *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 31, no. 7, pp. 699-707. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.12.012>.
22. Garcia-Bordeje, E., Victor-Roman, S., Sanahuja-Parejo, O., Benito, A.M. & Maser, W.K. 2018, "Control of the microstructure and surface chemistry of graphene aerogels via pH and time manipulation by a hydrothermal method", *Nanoscale*, vol. 10, no. 7, pp. 3526-3539. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7NR08732B>.
23. Stoller, M.D., Park, S., Zhu, Y., An, J. & Ruoff, R.S. 2008, "Graphene-Based Ultracapacitors", *Nano Letters*, vol. 8, no. 10, pp. 3498-3502.
24. Xu, Y., Sheng, K., Li, C. & Shi, G. 2010, "Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process", *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 4324-4330.
25. Luan, V.H., Tien, H.N., Hoa, L.T., Hien, N.T.M., Oh, E., Chung, J., Kim, E.J., Choi, W.M., Kong, B. & Hur, S.H. 2013, "Synthesis of a highly conductive and large surface area graphene oxide hydrogel and its use in a supercapacitor", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 2, pp. 208-211.
26. Yu, H., Zhang, W., Li, T., Zhi, L., Dang, L., Liu, Z. & Lei, Z. 2017, "Capacitive performance of porous carbon nanosheets derived from biomass cornstalk", *RSC Advances*, vol. 7, no. 2, pp. 1067-1074. DOI: 10.1039/C6RA25899A
27. Ye, S., Feng, J. & Wu, P. 2013, "Deposition of Three-Dimensional Graphene Aerogel on Nickel Foam as a Binder-Free Supercapacitor Electrode", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 7122-7129. DOI: 10.1021/am401458x.
28. Lee, Y.J., Kim, G., Bang, Y., Yi, J., Seo, J.G. & Song, I.K. 2014, "Activated carbon aerogel containing graphene as electrode material for supercapacitor", *Materials Research Bulletin*, vol. 50, pp. 240-245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.11.021>.

29. Yun, S., Kang, S., Park, S. & Park, H.S. 2014, "CO₂-activated, hierarchical trimodal porous graphene frameworks for ultrahigh and ultrafast capacitive behavior", *Nanoscale*, vol. 6, no. 10, pp. 5296-5302. DOI:10.1039/C4NR00713A
30. Wu, Z., Sun, Y., Tan, Y., Yang, S., Feng, X. & MÄllen, K. 2012, "Three-Dimensional Graphene-Based Macro- and Mesoporous Frameworks for High-Performance Electrochemical Capacitive Energy Storage", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 48, pp. 19532-19535. DOI: 10.1021/ja308676h
31. Zhang, L. & Shi, G. 2011, "Preparation of Highly Conductive Graphene Hydrogels for Fabricating Supercapacitors with High Rate Capability", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 34, pp. 17206-17212.
32. Hao, P., Zhao, Z., Li, L., Tuan, C., Li, H., Sang, Y., Jiang, H., Wong, C.P. & Liu, H. 2015, "The hybrid nanostructure of MnCo₂O_{4.5} nanoneedle/carbon aerogel for symmetric supercapacitors with high energy density", *Nanoscale*, vol. 7, no. 34, pp. 14401-14412. DOI: 10.1039/C5NR04421A.
33. Liu, L., Niu, Z. & Chen, J. 2018, "Flexible supercapacitors based on carbon nanotubes", *Chinese Chemical Letters*, vol. 29, no. 4, pp. 571-581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2018.01.013>.
34. Jeong, H.M., Lee, J.W., Shin, W.H., Choi, Y.J., Shin, H.J., Kang, J.K. & Choi, J.W. 2011, "Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes", *Nano Letters*, vol. 11, no. 6, pp. 2472-2477. DOI: 10.1021/nl2009058.
35. Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M.D., Ganesh, K.J., Cai, W., Ferreira, P.J., Pirkle, A., Wallace, R.M., Cychosz, K.A., Thommes, M., Su, D., Stach, E.A. & Ruoff, R.S. 2011, "Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene", *Science*, vol. 332, no. 6037, pp. 1537. DOI: 10.1126/science.1200770
36. Chen, P., Yang, J., Li, S., Wang, Z., Xiao, T., Qian, Y. & Yu, S. 2013, "Hydrothermal synthesis of macroscopic nitrogen-doped graphene hydrogels for ultrafast supercapacitor", *Nano Energy*, vol. 2, no. 2, pp. 249-256. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.003>.

37. Zhu, C., Liu, T., Qian, F., Han, T.Y., Duoss, E.B., Kuntz, J.D., Spadaccini, C.M., Worsley, M.A. & Li, Y. 2016, "Supercapacitors Based on Three-Dimensional Hierarchical Graphene Aerogels with Periodic Macropores", *Nano Letters*, vol. 16, no. 6, pp. 3448-3456. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04965>.
38. Zhang, X., Zhang, H., Li, C., Wang, K., Sun, X. & Ma, Y. 2014, "Recent advances in porous graphene materials for supercapacitor applications", *RSC Advances*, vol. 4, no. 86, pp. 45862-45884. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA07869A>.
39. Mi, H., Jing, X., Politowicz, A.L., Chen, E., Huang, H. & Turng, L. 2018, "Highly compressible ultra-light anisotropic cellulose/graphene aerogel fabricated by bidirectional freeze drying for selective oil absorption", *Carbon*, vol. 132, pp. 199-209. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.033>.
40. Garcia-Bordeje, E., Benito, A.M. & Maser, W.K. "Preparation of graphene aerogel of unidirectional pores from hydrogels with different crosslinking degree ". 2018. Pendiente de publicar.
41. Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Nevo, Y., Abraham, E., Ben-Shalom, T., Lapidot, S. & Shoseyov, O. 2016, "Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications", *Current opinion in biotechnology; Systems biology · Nanobiotechnology*, vol. 39, pp. 76-88. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>.
42. Zu, G., Shen, J., Zou, L., Wang, F., Wang, X., Zhang, Y. & Yao, X. 2016, "Nanocellulose-derived highly porous carbon aerogels for supercapacitors", *Carbon*, vol. 99, pp. 203-211. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2015.11.079>.
43. De France, K.J., Hoare, T. & Cranston, E.D. 2017, "Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose", *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 11, pp. 4609-4631. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00531>.
44. Wang, J., Ran, R., Sunarso, J., Yin, C., Zou, H., Feng, Y., Li, X., Zheng, X. & Yao, J. 2017, "Nanocellulose-assisted low-temperature synthesis and supercapacitor performance of reduced graphene oxide aerogels", *Journal of Power Sources*, vol. 347, pp. 259-269. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.072>.
45. Zhou, W., Xiao, X., Cai, M. & Yang, L. 2014, "Polydopamine-Coated, Nitrogen-Doped, Hollow Carbon-Sulfur Double-Layered Core-Shell Structure for Improving Lithium-Sulfur Batteries", *Nano Letters*, vol. 14, no. 9, pp. 5250-5256. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl502238b>.

46. Zhou, G., Kim, N., Chun, S., Lee, W., Um, M., Chou, T., Islam, M.F., Byun, J. & Oh, Y. 2018, "Highly porous and easy shapeable poly-dopamine derived graphene-coated single walled carbon nanotube aerogels for stretchable wire-type supercapacitors", *Carbon*, vol. 130, pp. 137-144. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2017.12.123>.
47. Lee, W.S.V., Peng, E., Choy, D.C. & Xue, J.M. 2015, "Mechanically robust glucose strutted graphene aerogel paper as a flexible electrode", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 37, pp. 19144-19147. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ta06072a>.
48. Liu, T., Lee, B. & Lee, S.W. 2017, "Redox-Active Organic Electrodes for Pseudocapacitor Applications", *Meeting Abstracts*, vol. MA2017-01, no. 1, pp. 98-98. Disponible en: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2017-01/1/98.abstract> [Consultado en 10-09-2018].
49. Jokar, E., Shahrokhian, S., zad, A.I., Asadian, E. & Hosseini, H. 2018, "An efficient two-step approach for improvement of graphene aerogel characteristics in preparation of supercapacitor electrodes", *Journal of Energy Storage*, vol. 17, pp. 465-473. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.04.014>.
50. Zhang, X., Zhou, J., Liu, C., Chen, X. & Song, H. 2016, "A universal strategy to prepare porous graphene films: binder-free anodes for high-rate lithium-ion and sodium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 22, pp. 8837-8843. DOI: <https://doi.org/10.1039/c6ta01907b>.
51. Lv, P., Tang, X. & Wei, W. 2017, "Graphene/MnO₂ aerogel with both high compression-tolerance ability and high capacitance, for compressible all-solid-state supercapacitors", *RSC Advances*, vol. 7, no. 74, pp. 47116-47124. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7RA08428E>.
52. Meng, X., Lu, L. & Sun, C. 2018, "Green Synthesis of Three-Dimensional MnO₂/Graphene Hydrogel Composites as a High-Performance Electrode Material for Supercapacitors", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 19, pp. 16474-16481. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02354>.
53. Roldán, S., Villar, I., Ruíz, V., Blanco, C., Granda, M., Menéndez, R. & Santamaría, R. 2010, "Comparison between Electrochemical Capacitors Based on NaOH- and KOH-Activated Carbons", *Energy Fuels*, vol. 24, no. 6, pp. 3422-3428. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef901538m>.

54. Chen, C., Kong, W., Duan, H. & Zhang, J. 2014, "Theoretical simulation of reduction mechanism of graphene oxide in sodium hydroxide solution", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 25, pp. 12858-12864. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CP01031K>.
55. Lee, D. & Seo, J. 2014, "Three-dimensionally networked graphene hydroxide with giant pores and its application in supercapacitors", *Scientific Reports*, vol. 4, pp. 7419. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep07419>.
56. Wang, S., Tristan, F., Minami, D., Fujimori, T., Cruz-Silva, R., Terrones, M., Takeuchi, K., Teshima, K., Rodríguez-Reinoso, F., Endo, M. & Kaneko, K. 2014, "Activation routes for high surface area graphene monoliths from graphene oxide colloids", *Carbon*, vol. 76, pp. 220-231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.071>.
57. Wang, J. & Kaskel, S. 2012, "KOH activation of carbon-based materials for energy storage", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 45, pp. 23710-23725. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2JM34066F>.
58. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. & Sing, K.S.W. 2015, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report)", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051. Disponible en: <https://www.degruyter.com/downloadpdf/j/pac.2015.87.issue-9-10/pac-2014-1117/pac-2014-1117.pdf> [Consultado 14-09-2018].
59. Biolin Scientific (2018). Contact Angle | Measurements | Biolin Scientific. Disponible en: <https://www.biolinscientific.com/measurements/contact-angle> [Consultado 10-09-2018].
60. Roldán, L., Truong-Phuoc, L., Ansón-Casaos, A., Pham-Huu, C. & García-Bordejé, E. 2018, "Mesoporous carbon doped with N,S heteroatoms prepared by one-pot auto-assembly of molecular precursor for electrocatalytic hydrogen peroxide synthesis", *Catalysis Today*, vol. 301, pp. 2-10. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.020>.
61. Hnedkovsky, L., Wood, R.H. & Balashov, V.N. 2005, "Electrical Conductances of Aqueous Na₂SO₄, H₂SO₄, and Their Mixtures: Limiting Equivalent Ion Conductances, Dissociation Constants, and Speciation to 673 K and 28 MPa", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 18, pp. 9034-9046. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp045707c>.

62. Tomiyasu, H., Shikata, H., Takao, K., Asanuma, N., Taruta, S. & Park, Y. 2017, "An aqueous electrolyte of the widest potential window and its superior capability for capacitors", *Scientific Reports*, vol. 7, pp. 45048. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep45048>.
63. Ghosh, S., Mathews, T., Gupta, B., Das, A., Gopala Krishna, N. & Kamruddin, M. 2017, "Supercapacitive vertical graphene nanosheets in aqueous electrolytes", *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 10, pp. 42-50. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.03.008>.
64. Demarconnay, L., Raymundo-Piñero, E. & Beguin, F. 2010, "A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous solution", *Electrochemistry Communications - ELECTROCHEM COMMUN*, vol. 12, pp. 1275-1278. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2010.06.036>.
65. Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L. & Zhang, J. 2015, "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors", *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 21, pp. 7484-7539. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00303B>.
66. Metrohm Autolab. Nova 2.1. 2016, "User Manual"
67. Gutierrez, F.A., Bedatty Fernandes, F.C., Rivas, G.A. & Bueno, P.R. 2017, "Mesoscopic behaviour of multi-layered graphene: the meaning of supercapacitance revisited", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 9, pp. 6792-6806. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6CP07775G>.
68. Xu, Y., Lin, Z., Huang, X., Liu, Y., Huang, Y. & Duan, X. 2013, "Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Three-Dimensional Graphene Hydrogel Films", *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4042-4049. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn4000836>.
69. Saborío, M.G., Zukić, Š., Lanzalaco, S., Casanovas, J., Puiggalí, J., Estrany, F. & Alemán, C. 2018, "Prototyping flexible supercapacitors produced with biohydrogel", *Materials Today Communications*, vol. 16, pp. 60-70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.04.013>.
70. Liu, L., Niu, Z. & Chen, J. 2018, "Flexible supercapacitors based on carbon nanotubes", *Chinese Chemical Letters*, vol. 29, no. 4, pp. 571-581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2018.01.013>.
71. Jiménez Manero, P. (2011). "Anexo IV: Supercondensadores". En: *Materiales nanoestructurados basados en polianilina, nanotubos de carbono y grafeno*. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10261/33993> [Consultado 13-09-2018].