



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Anexos

Autor

Vanesa Rodríguez Mata

Directores

José Enrique García Bordejé
Javier Hernández Ferrer

Ponente

José Ignacio Peña Torre

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2018

Índice: Anexos

ANEXO I: RESULTADOS DE LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS EN CONFIGURACIÓN DE TRES ELECTRODOS.	3
---	---

1. ANÁLISIS PREVIOS	4
2. GA DE COMPOSICIÓN ORIGINAL	8
3. GA CON NANOCELULOSA	21
4. GA CON POLIDOPAMINA	25
5. GA CON GLUCOSA	29
6. GA CON NANOTUBOS DE CARBONO	32
7. CON HIERRO	38
8. CON MANGANESO	41
9. ACTIVACIÓN	46

ANEXO II: RESULTADOS DE LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS EN CONFIGURACIÓN DE DOS ELECTRODOS.	62
---	----

1. Dispositivo #1	62
2. Dispositivo #2	62
3. Dispositivo #3	63
4. Dispositivo #4	64
5. Dispositivo #5	64

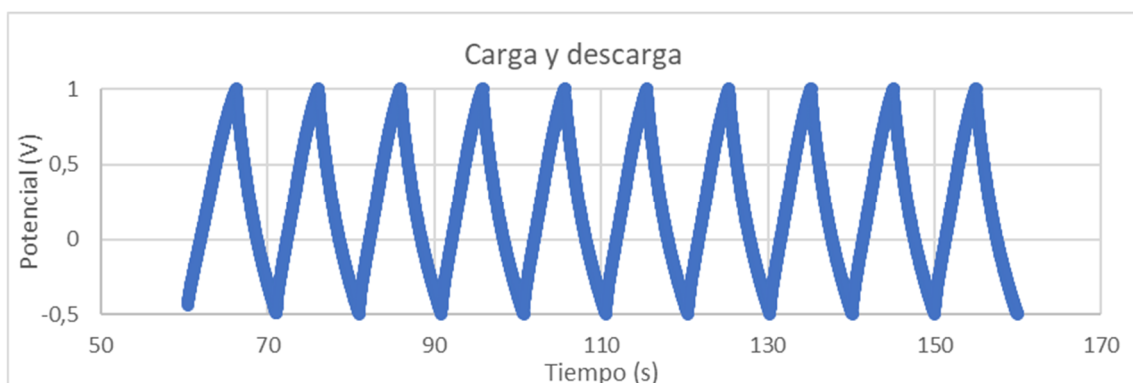
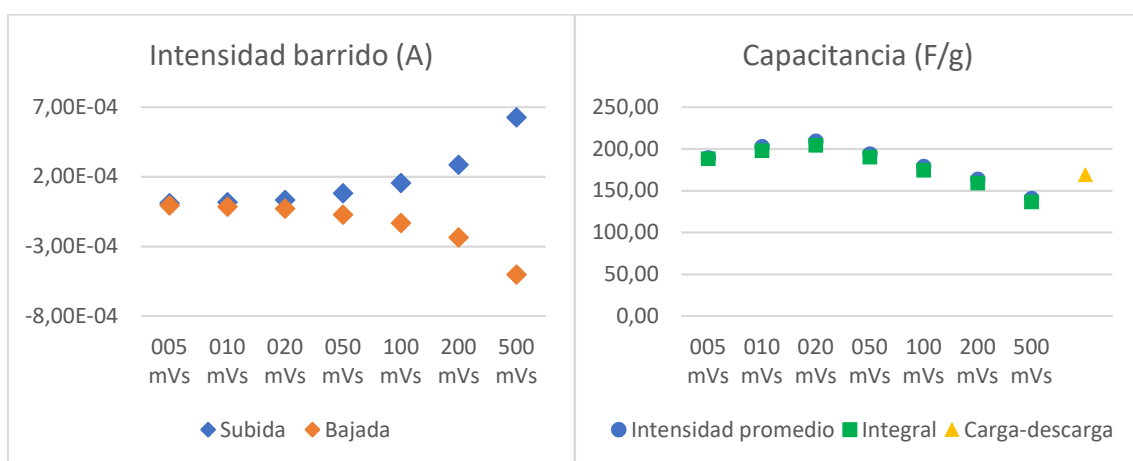
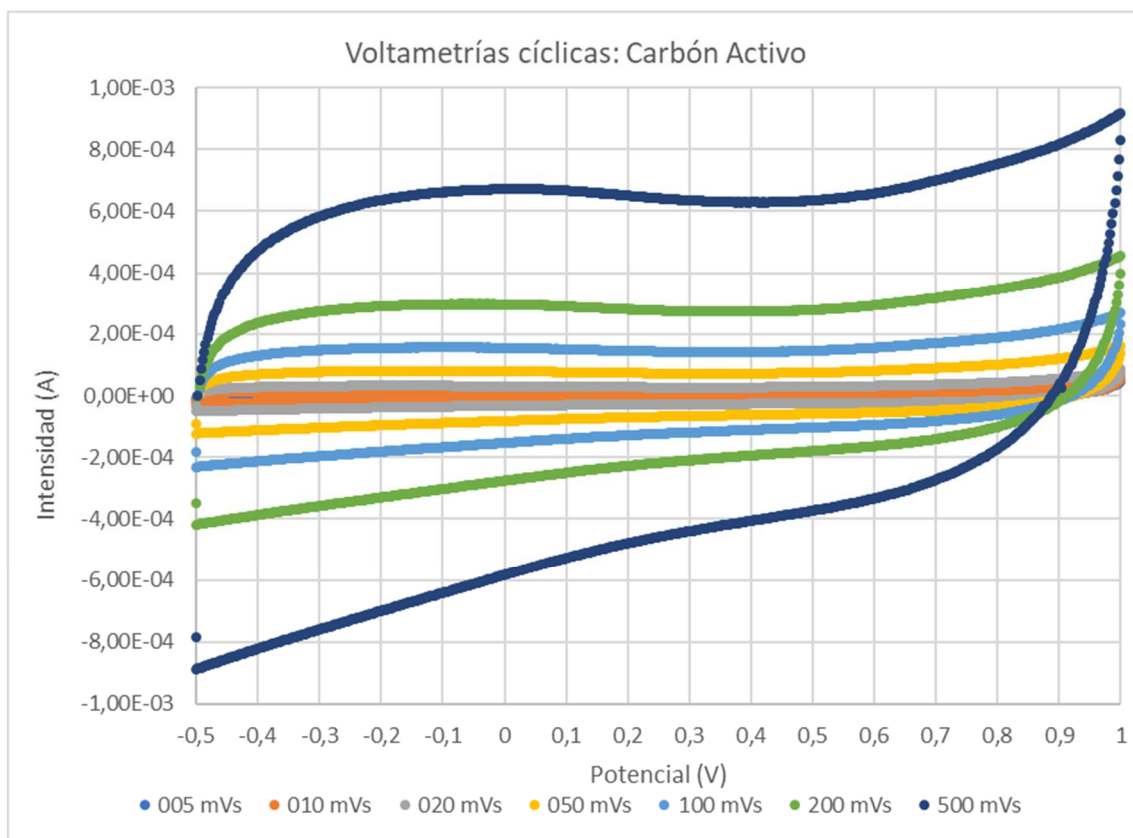
ANEXO I: RESULTADOS DE LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS EN CONFIGURACIÓN DE TRES ELECTRODOS.

En el presente anexo se van a mostrar los resultados correspondientes a la caracterización electroquímica con un potenciostato de Metrohm Autolab 302N del Instituto de Carboquímica, de las muestras de aerogeles de grafeno sintetizadas, en configuración de tres electrodos, utilizando como electrodo de trabajo (WE) la muestra depositada a partir de una dispersión sobre un electrodo de carbono vítreo.

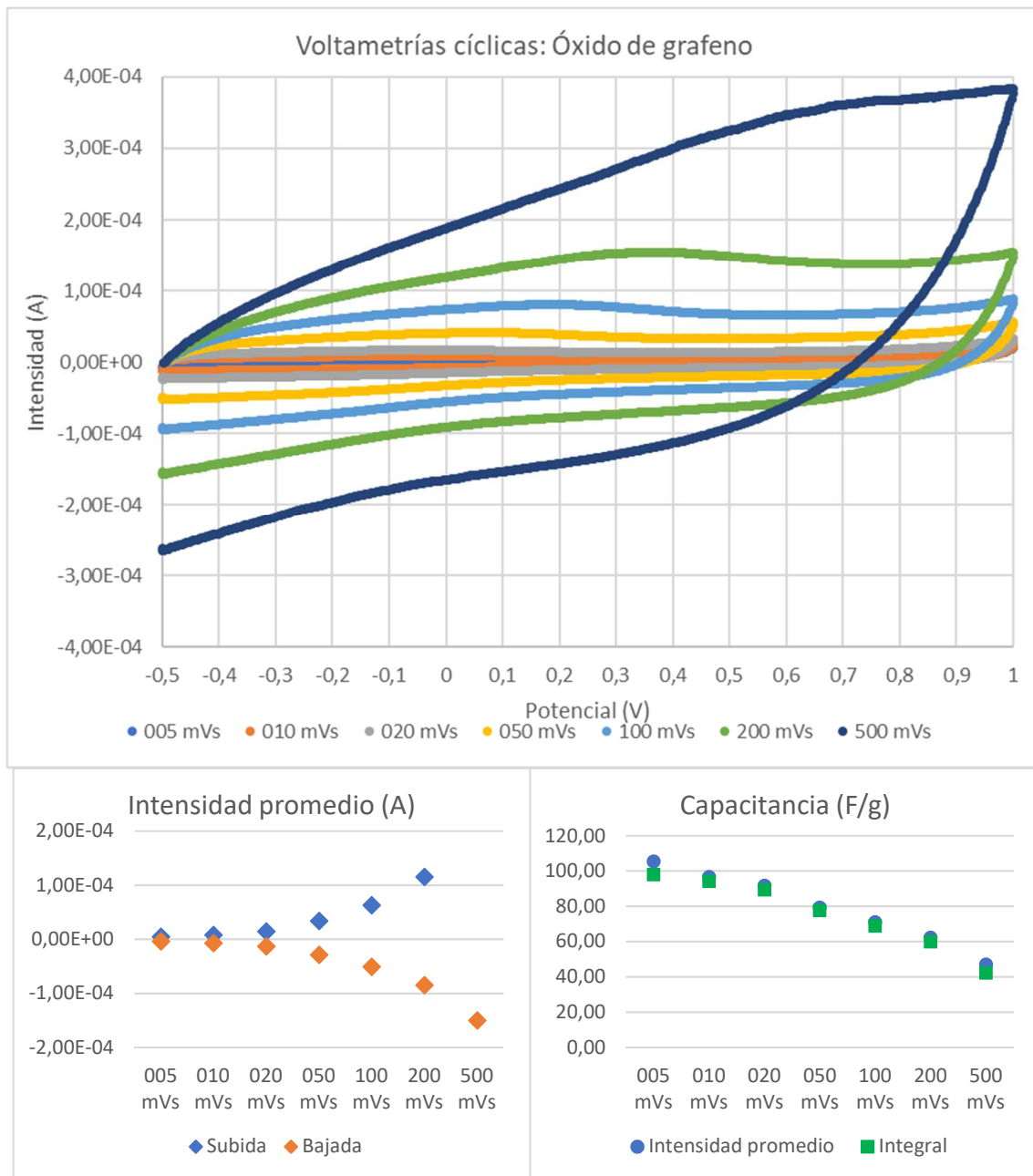
Aunque estos resultados han sido resumidos y comentados en el Capítulo 6 de la memoria, aquí se recogen para cada electrodo analizado las curvas de voltametría cíclica correspondientes a cada uno de los barridos a diferentes velocidades que se han realizado, los valores de intensidad promedio para cada barrido, así como las curvas de carga y descarga galvanostática, y los valores finalmente calculados de capacitancia específica promedio mediante los distintos métodos de obtención.

1. ANÁLISIS PREVIOS

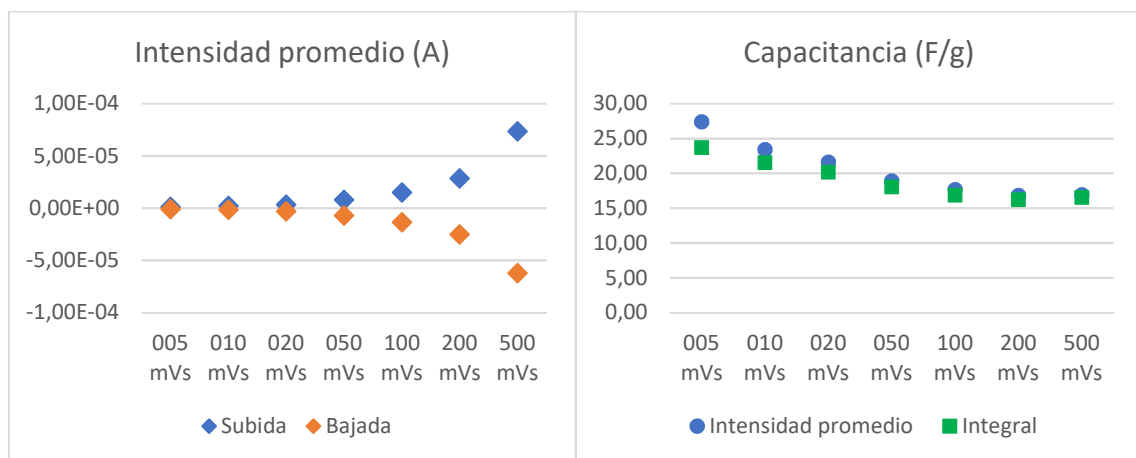
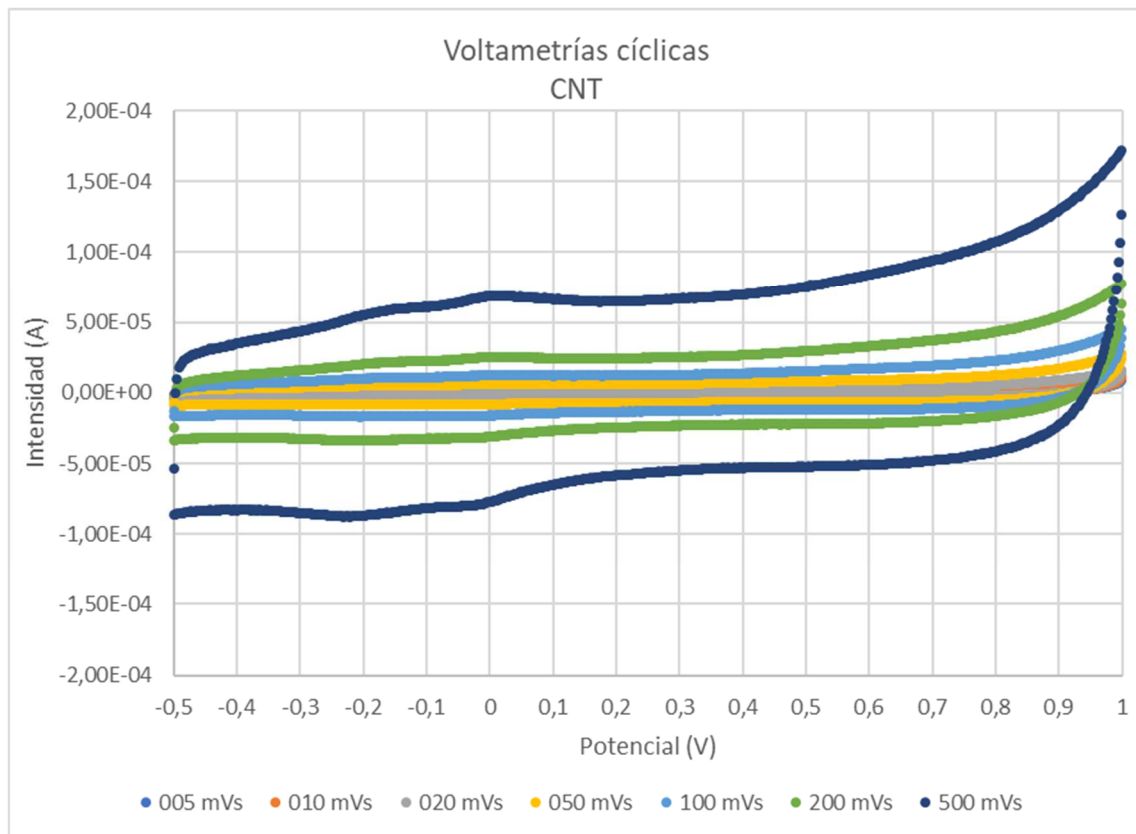
- Comparativa con carbón activo



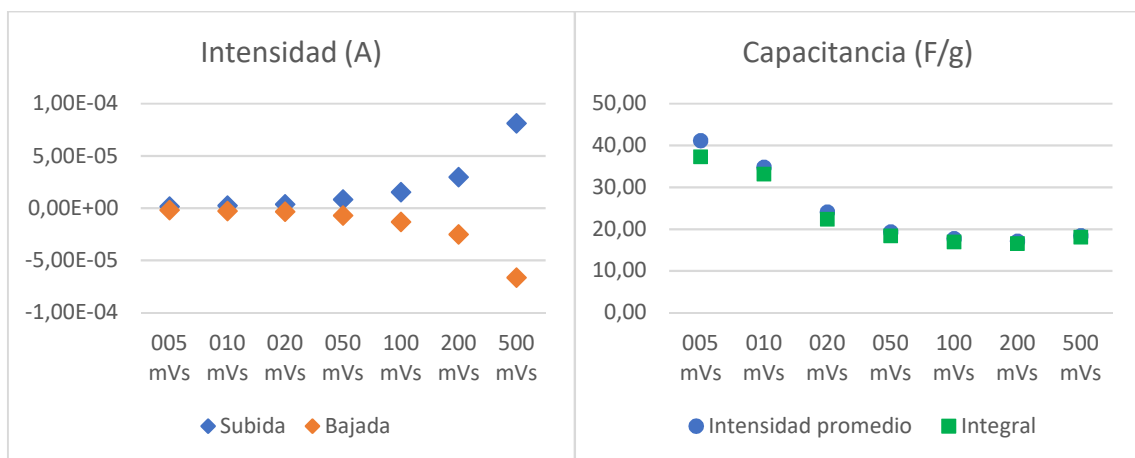
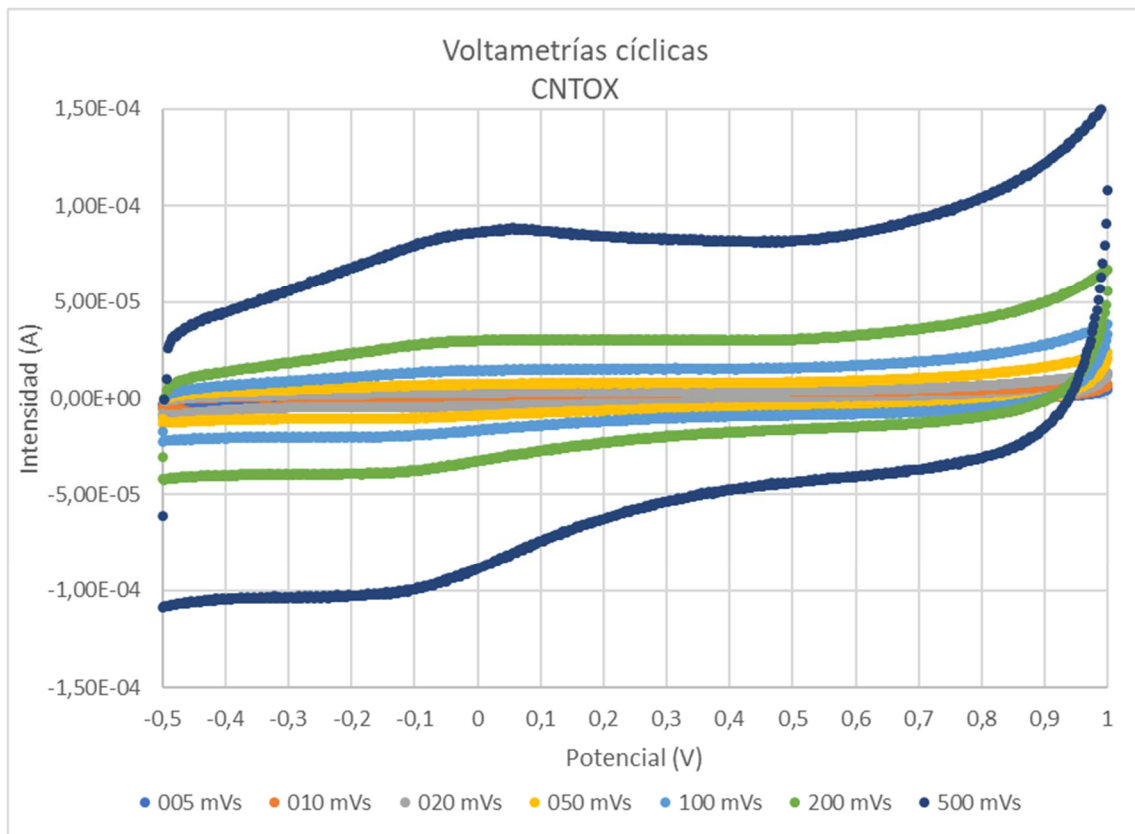
- Prueba de electrodo de óxido de grafeno (GO), previa reducción química del electrodo mediante la realización de 4 ciclos de -2V a 1V.



- Prueba de electrodo de nanotubos de carbono.

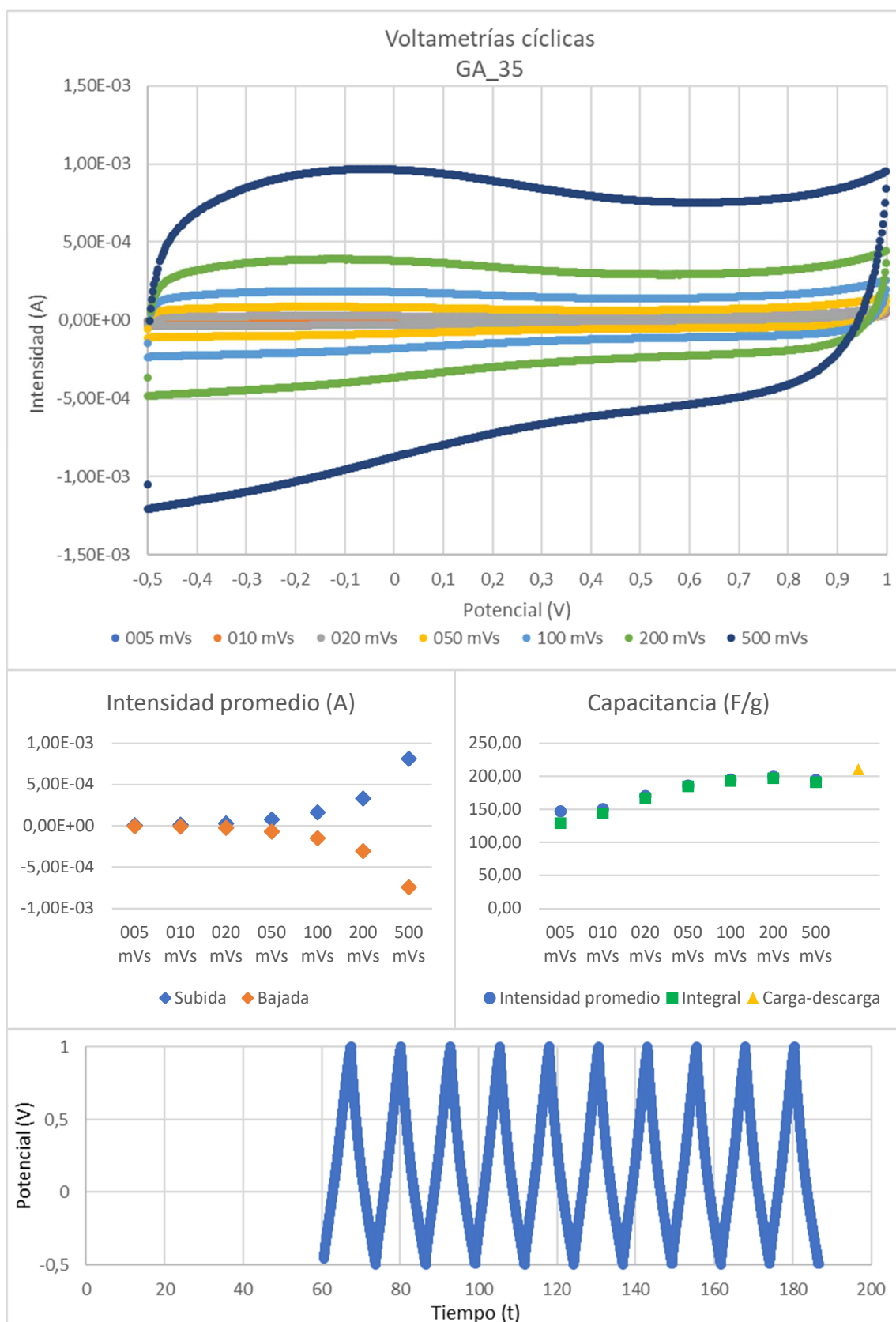


- Prueba de electrodo de nanotubos de carbono con tratamiento de oxidación en HNO_3 .

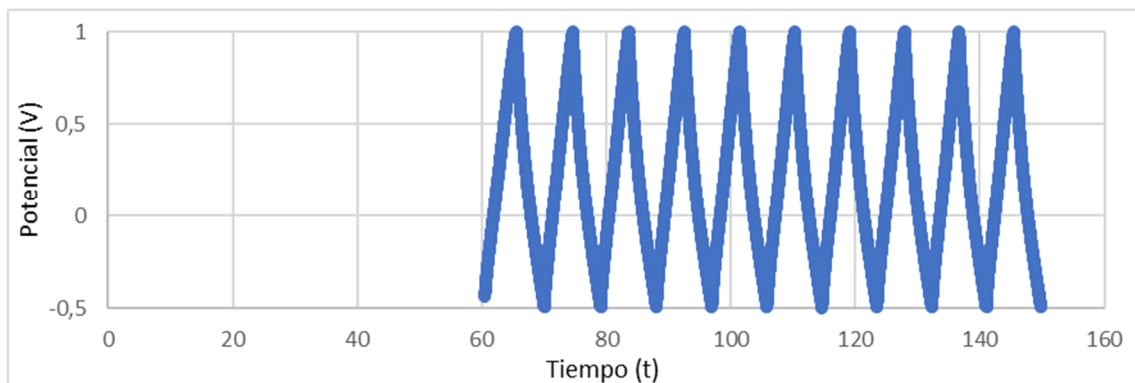
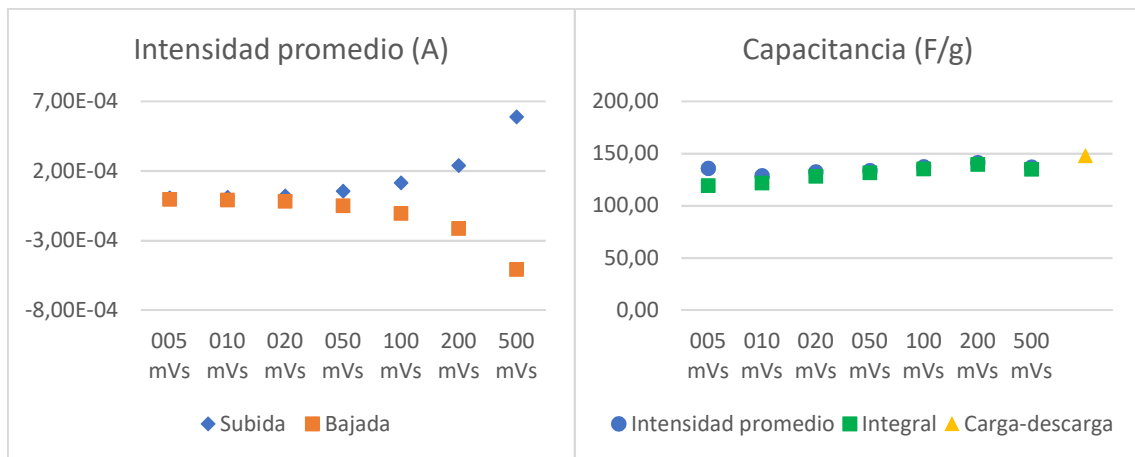
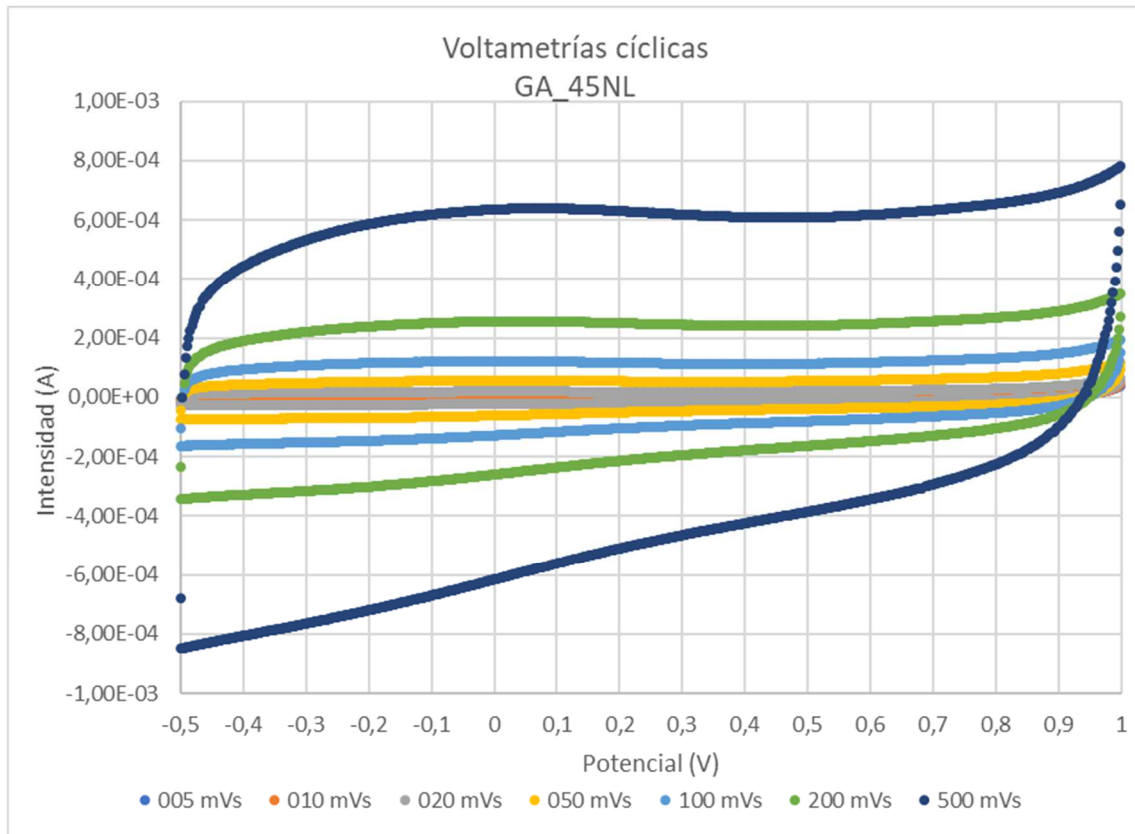


2. GA DE COMPOSICIÓN ORIGINAL

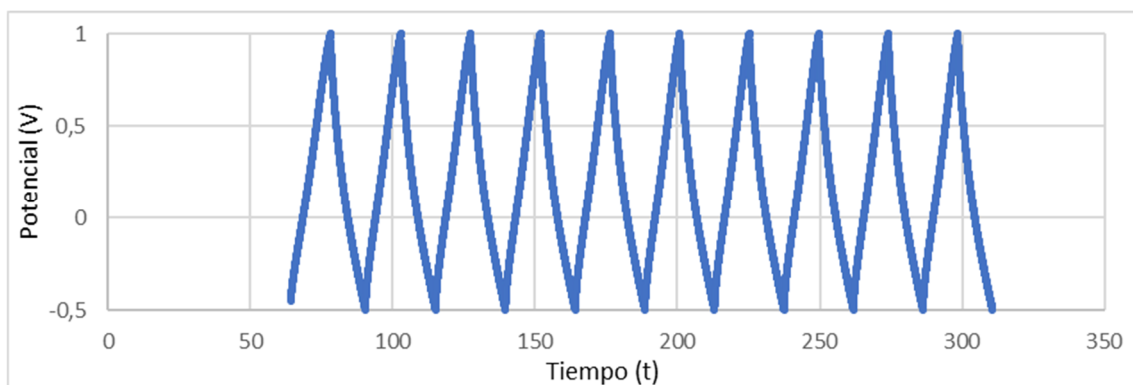
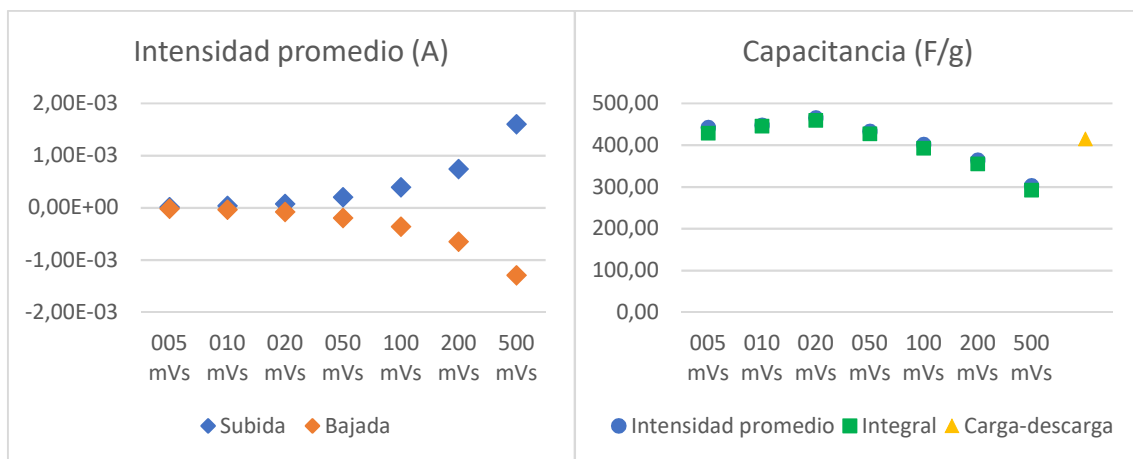
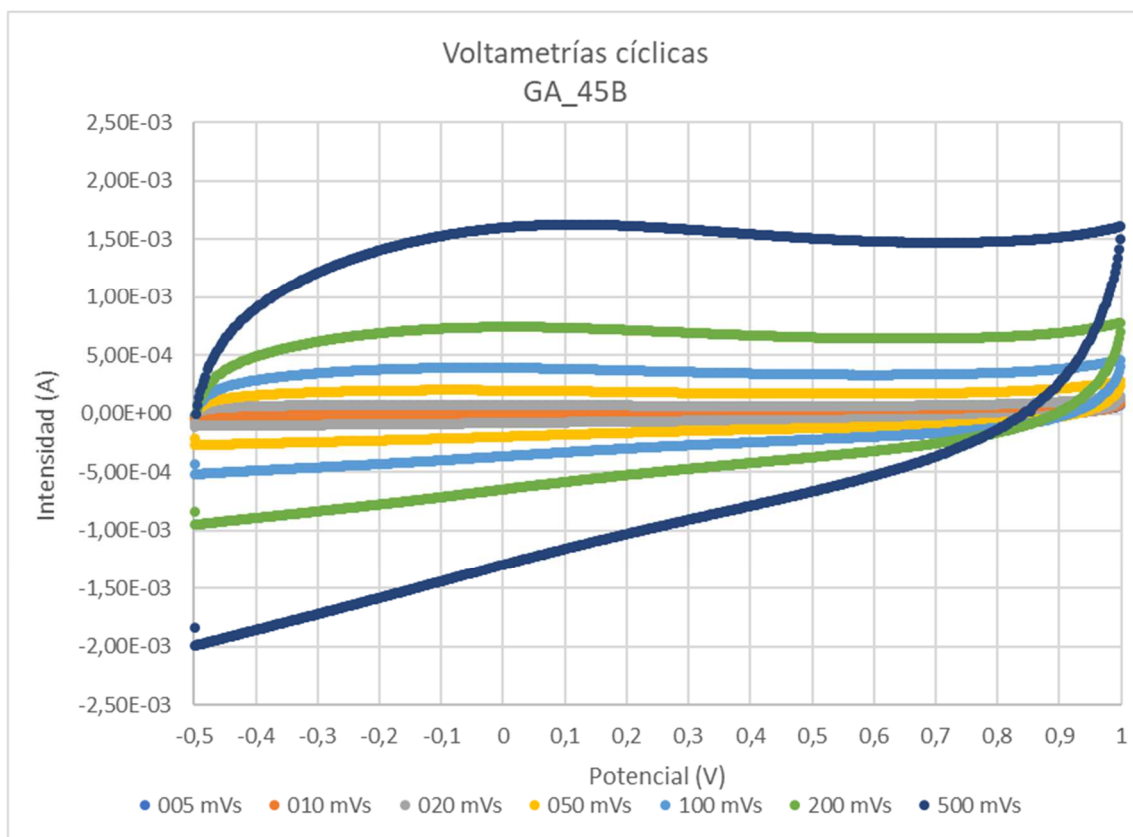
- GA_35: aerogel de grafeno de composición original, de 35 minutos en autoclave y congelado al azar con N₂ líquido para liofilizarlo.



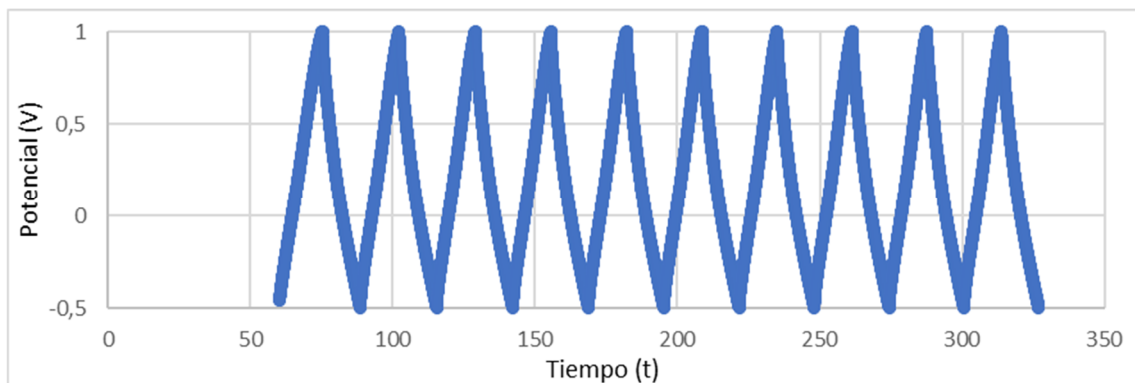
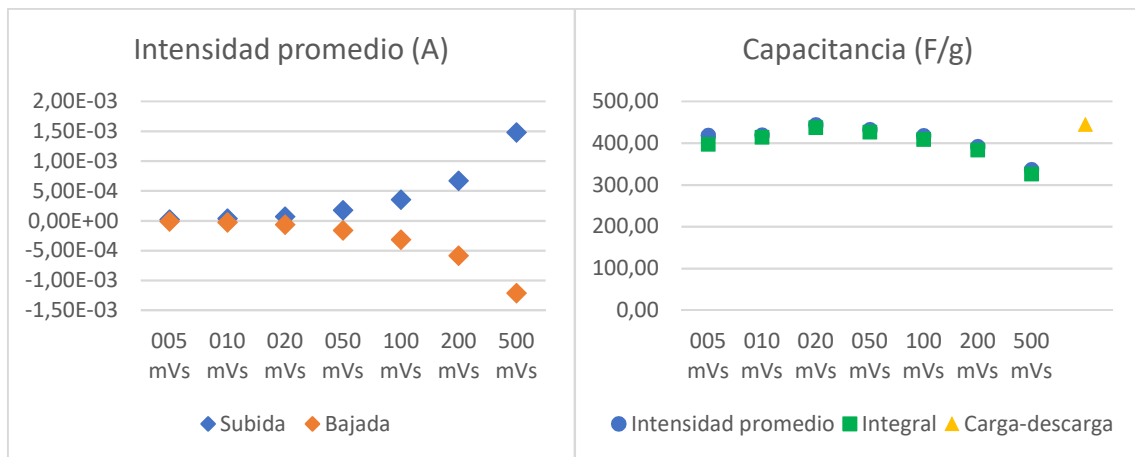
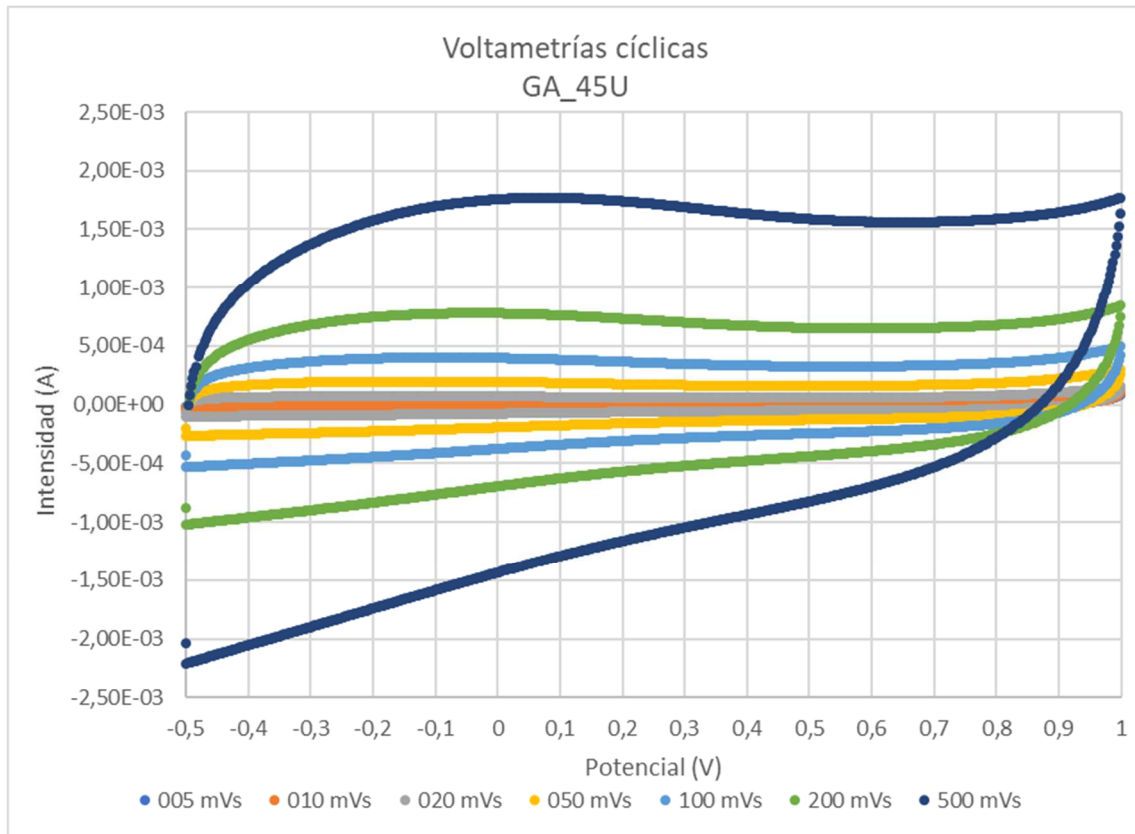
- GA_45NL: aerogel de grafeno de composición original, de 45 minutos en autoclave y no liofilizado.



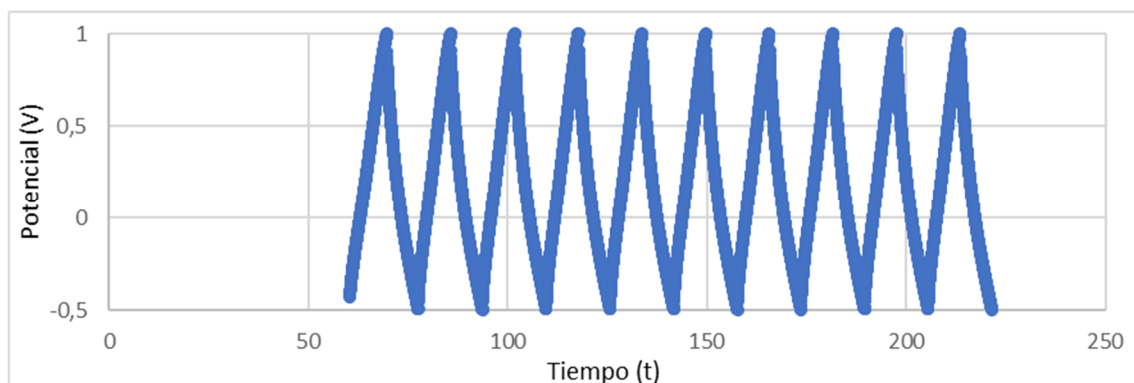
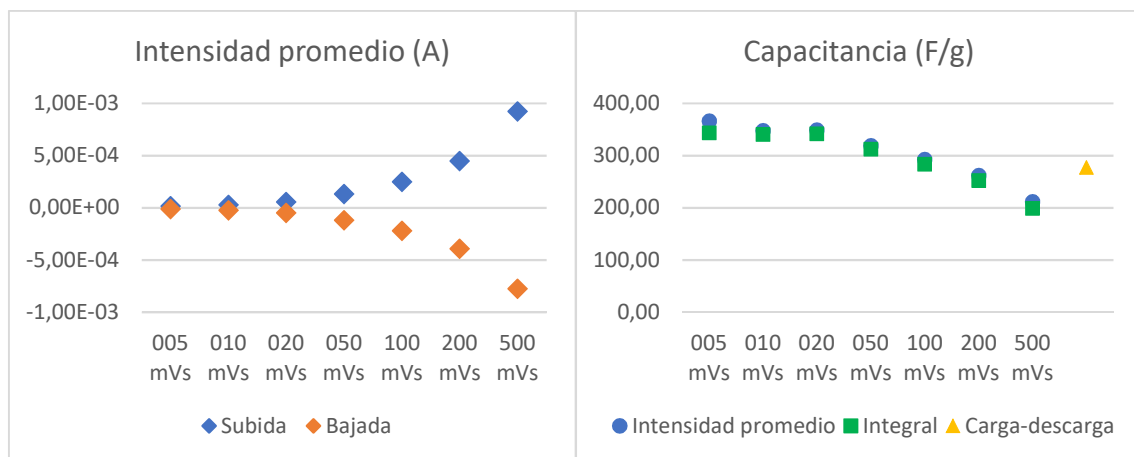
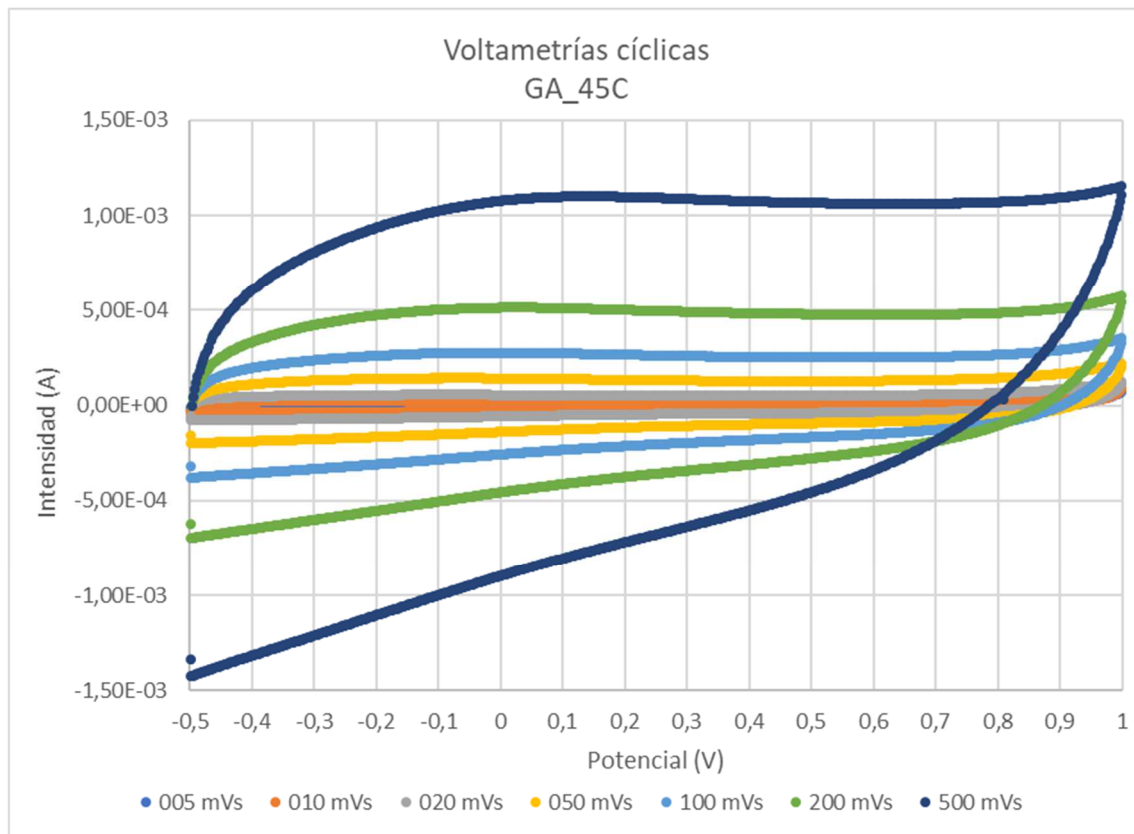
- GA_45B: aerogel de grafeno de composición original, de 45 minutos en autoclave y congelado al azar con N₂ líquido para liofilizarlo.



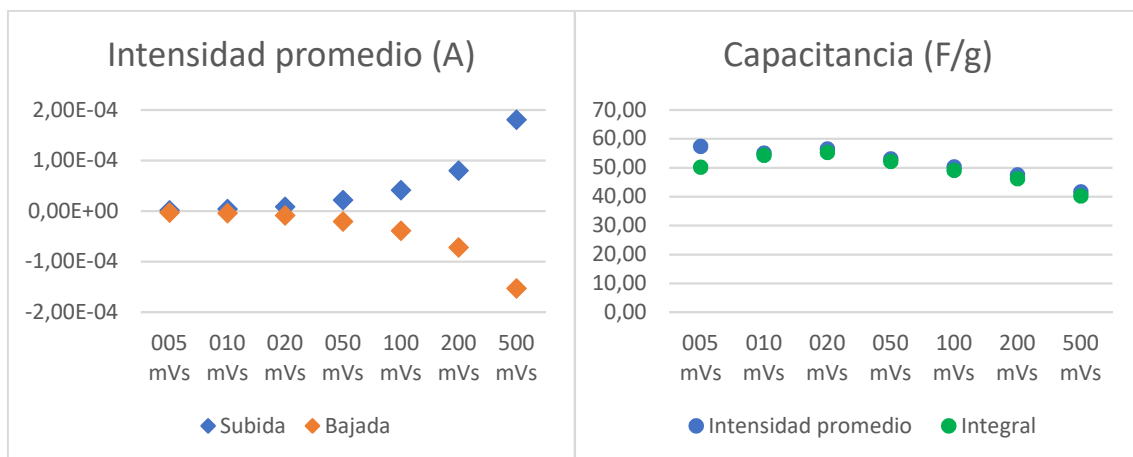
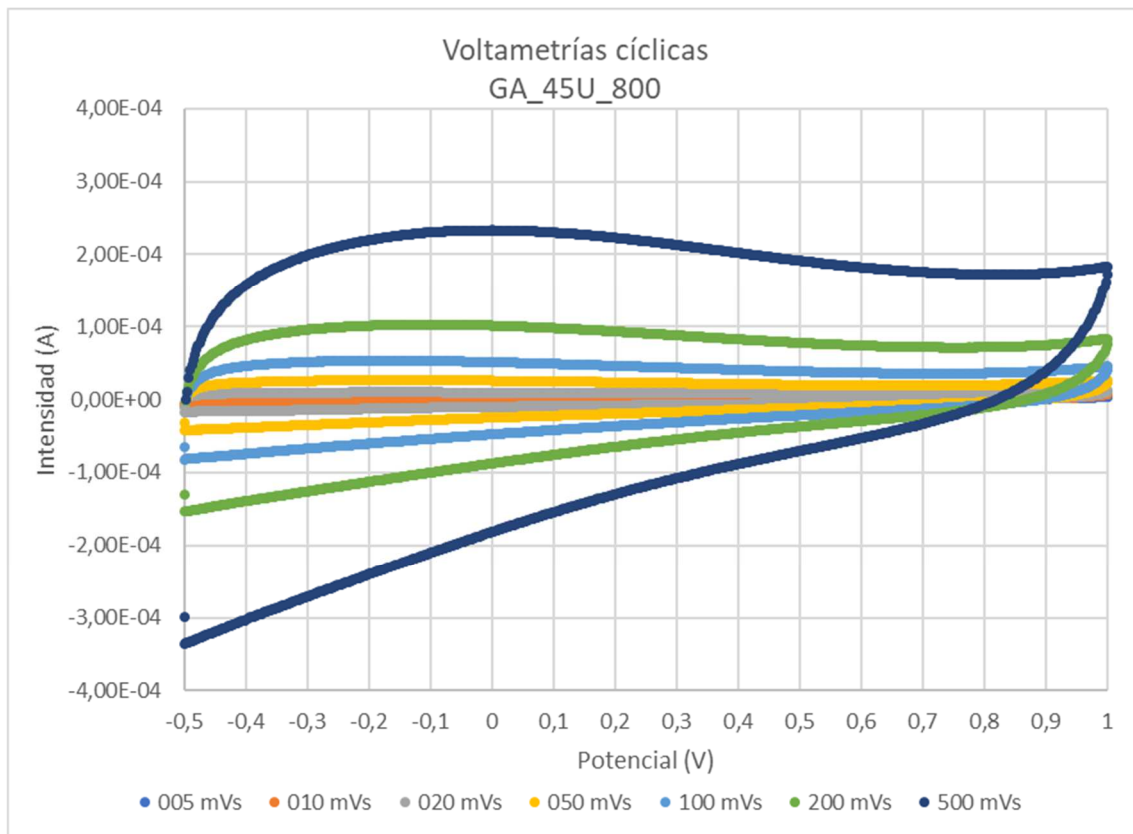
- GA_45U: aerogel de grafeno de composición original, de 45 minutos en autoclave y congelado unidireccionalmente con N₂ líquido para liofilizarlo.



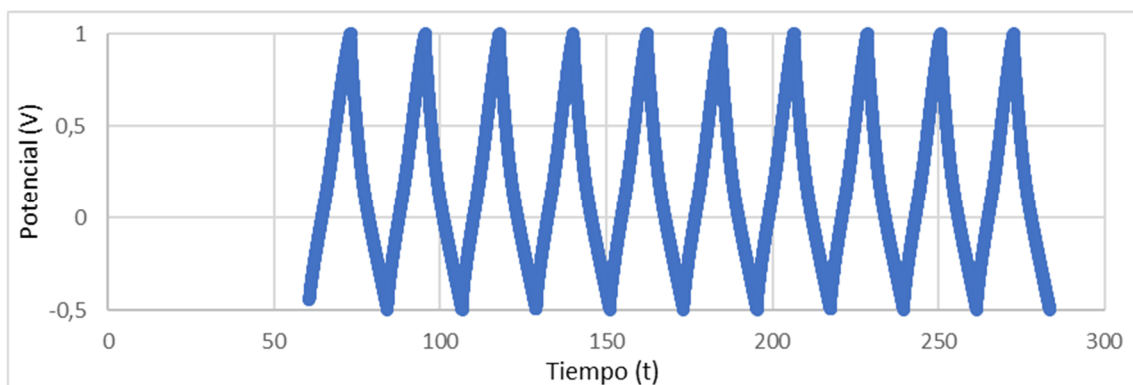
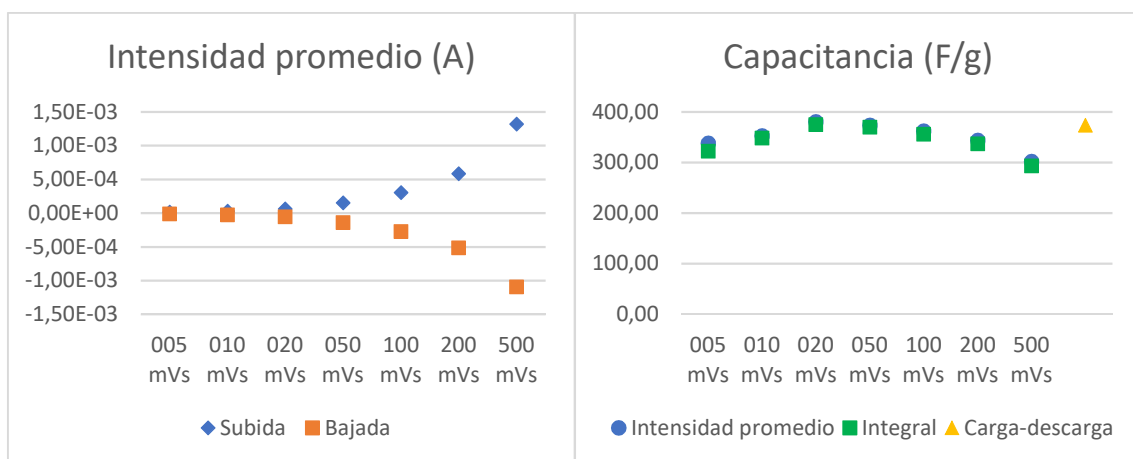
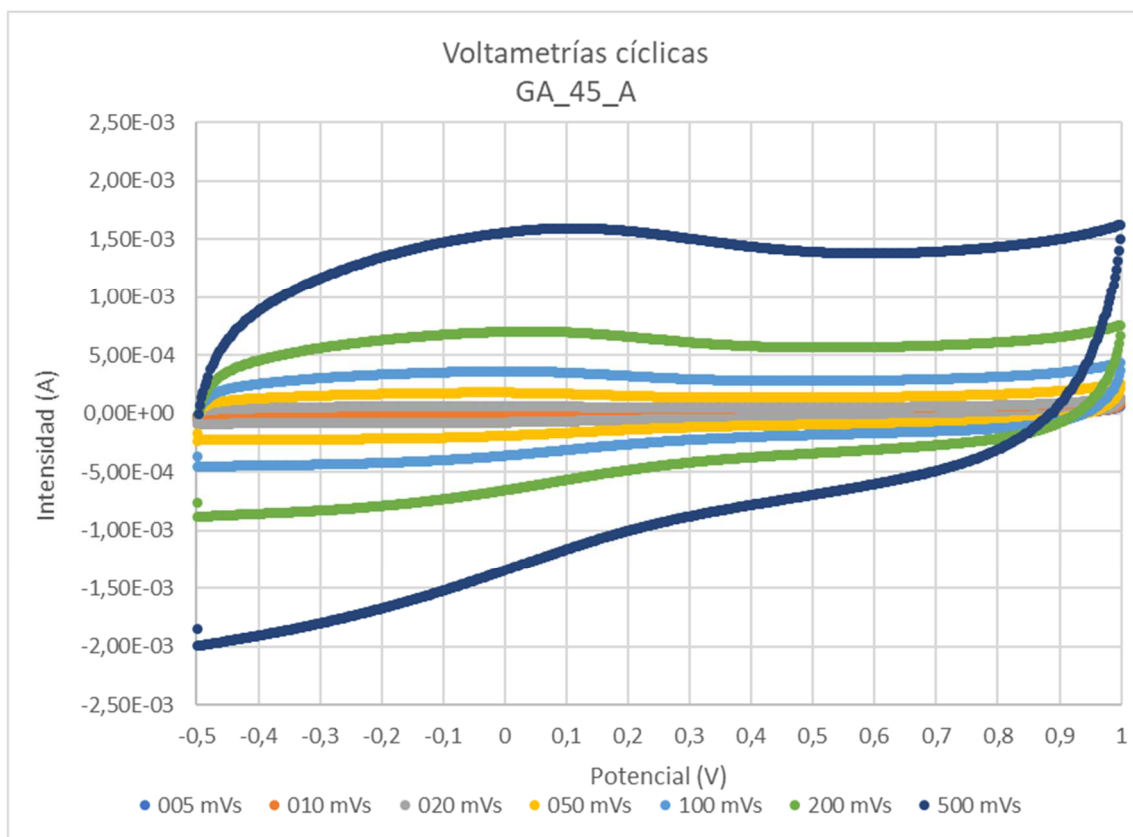
- GA_45C: aerogel de grafeno de composición original, de 45 minutos en autoclave y congelado a -18°C para liofilizarlo.



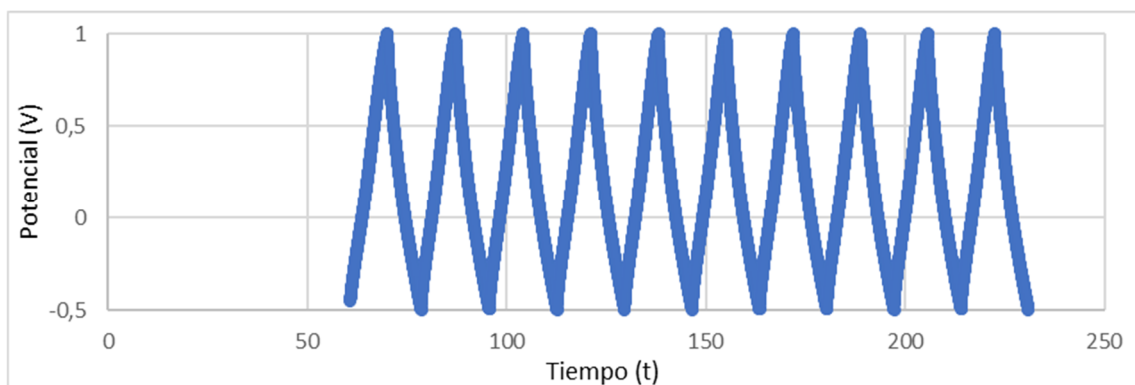
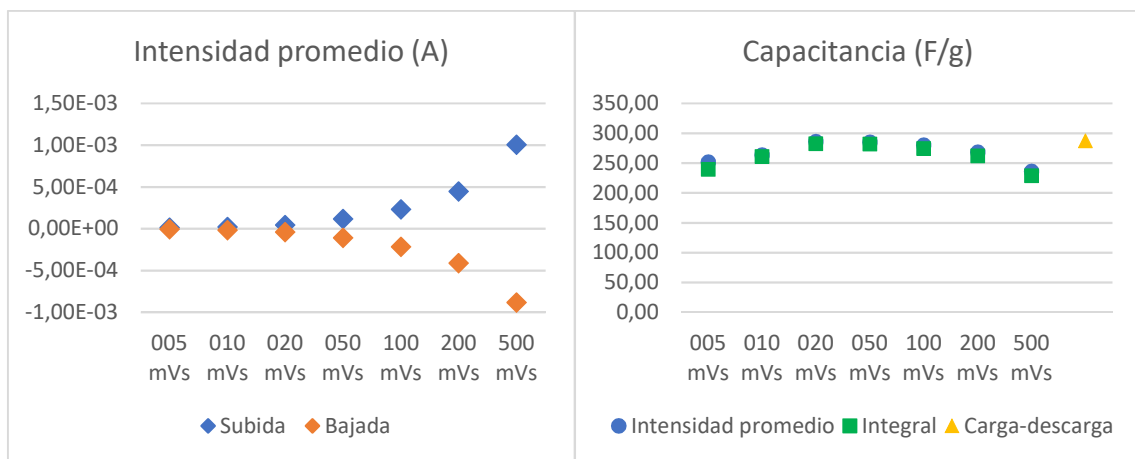
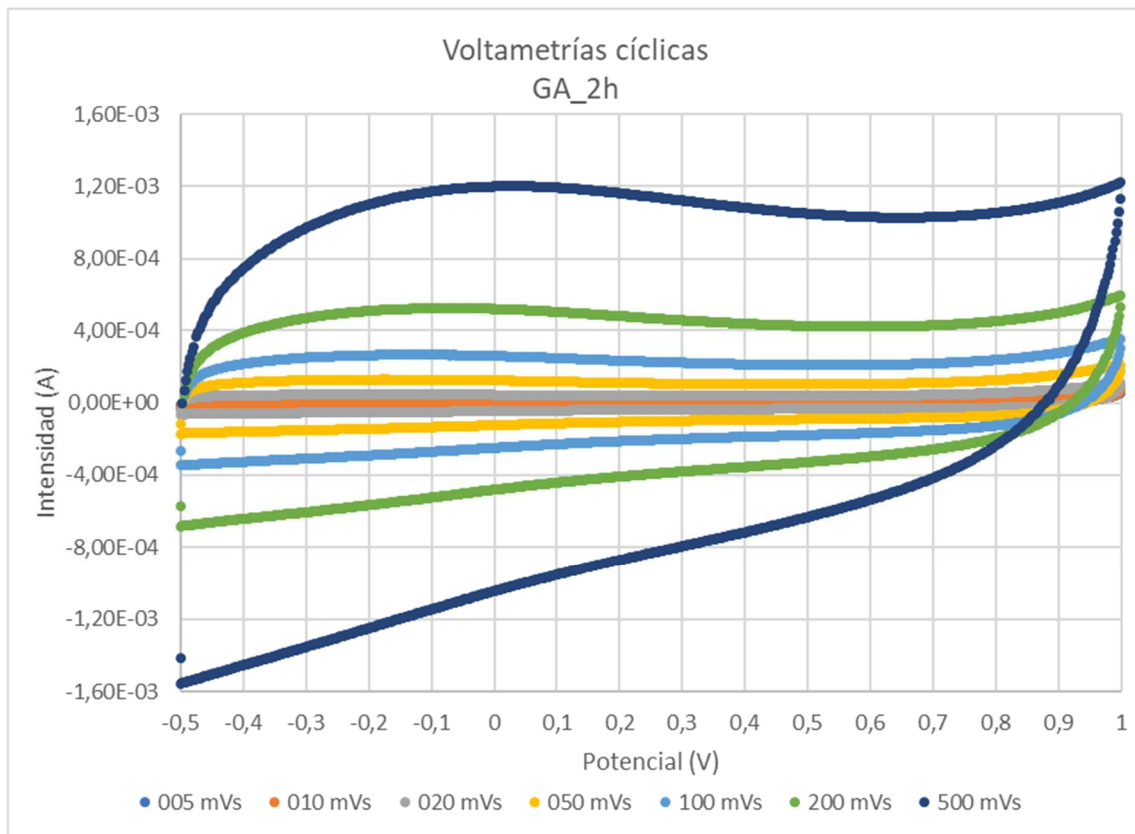
- GA_45U_800: aerogel de grafeno de composición original, de 45 minutos en autoclave y congelado unidireccionalmente con N₂ líquido para liofilizarlo, y calcinado a 800°C.



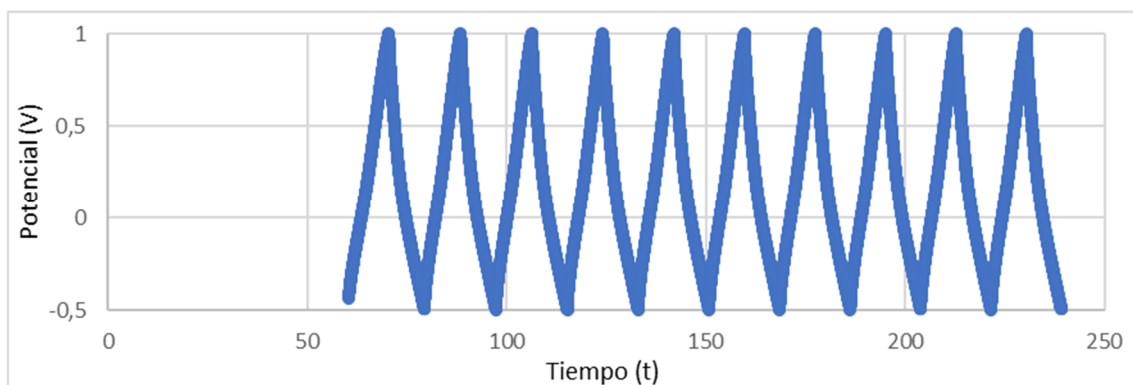
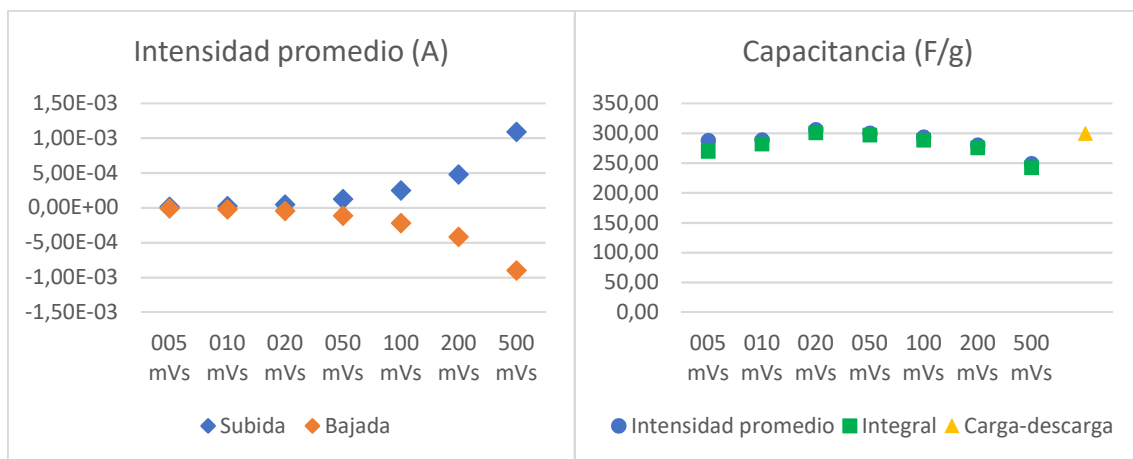
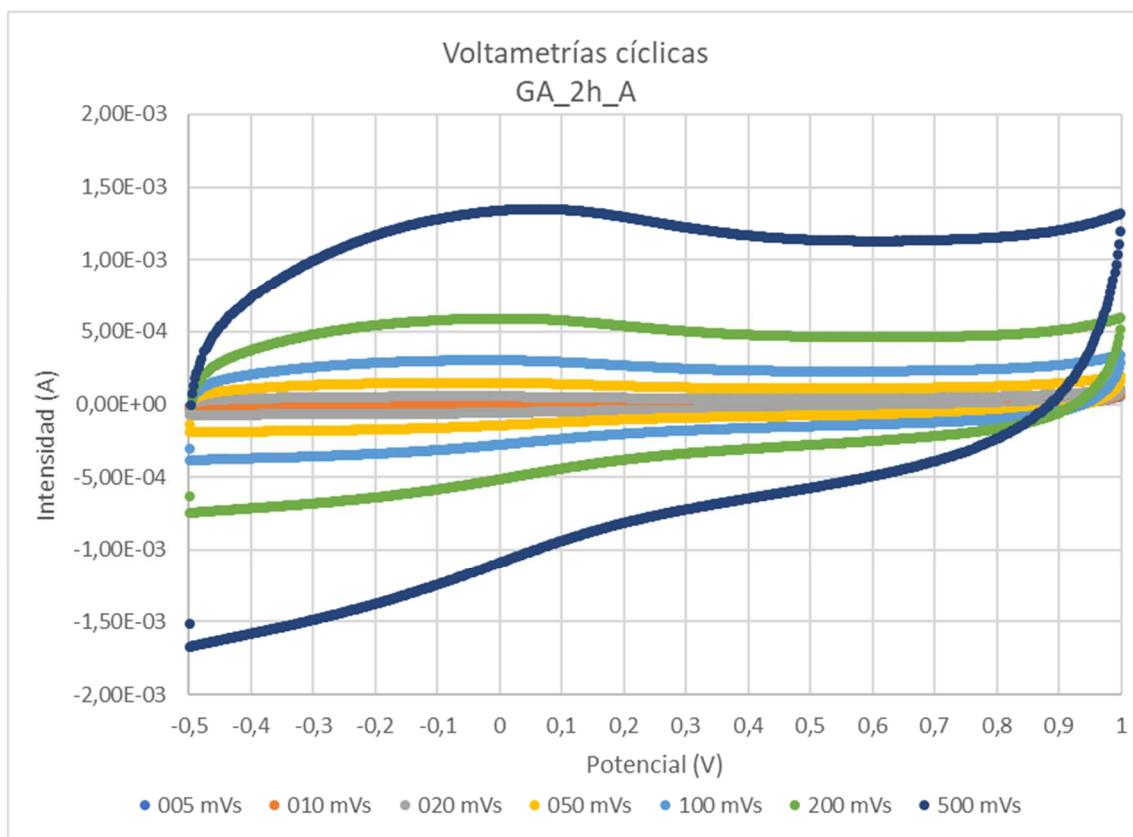
- GA_45_A: aerogel de grafeno de composición original en medio ácido, de 45 minutos en autoclave y congelado al azar con N₂ líquido para liofilizarlo.



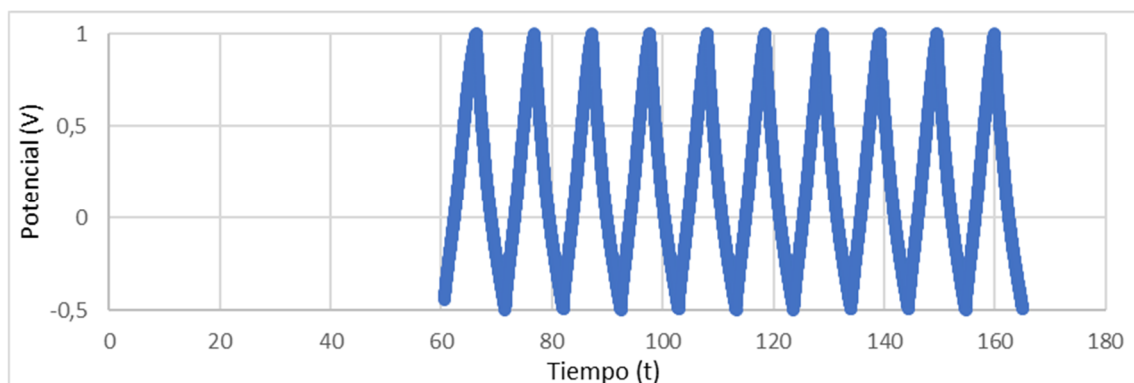
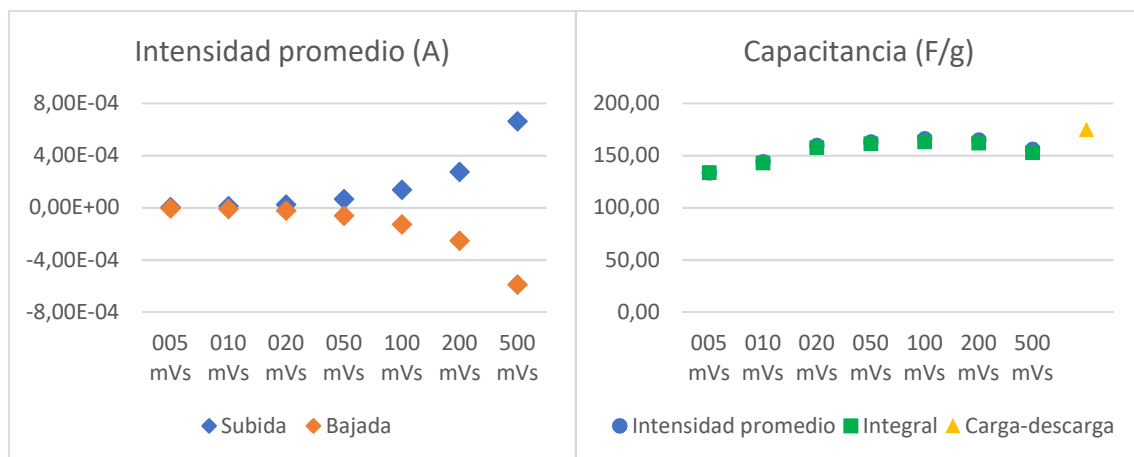
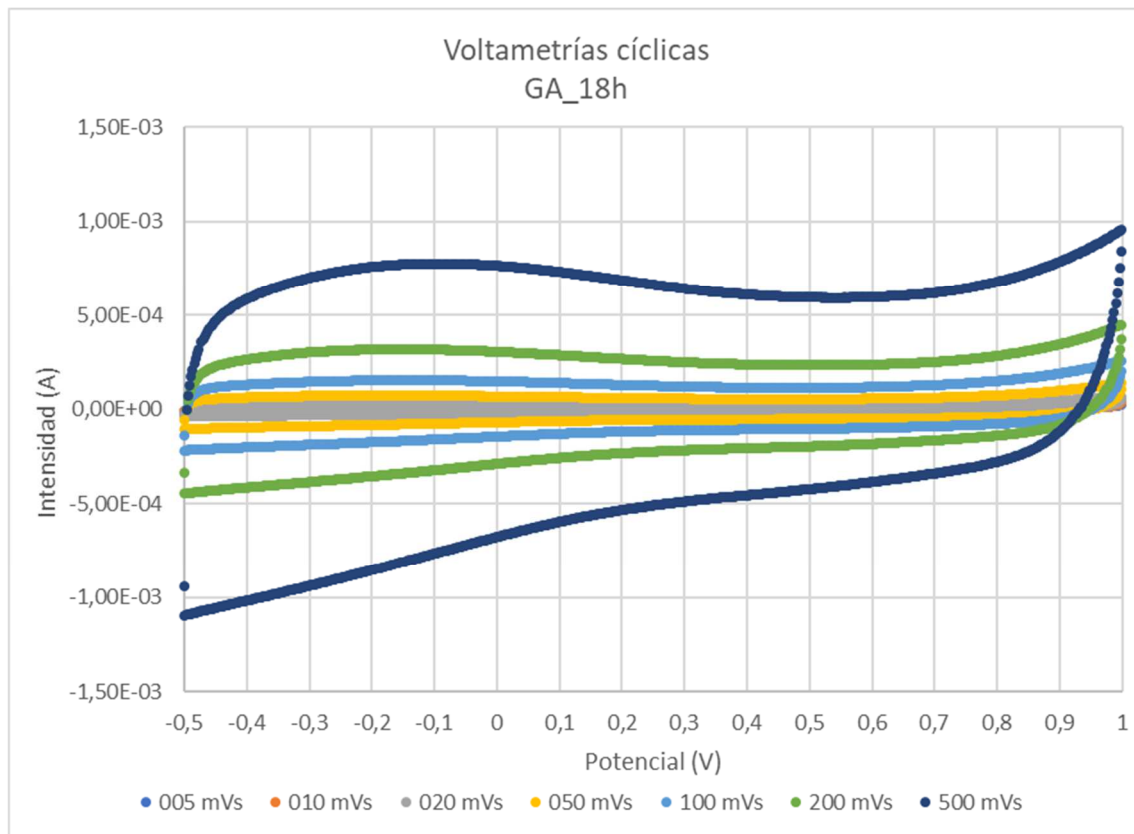
- GA_2h: aerogel de grafeno de composición original, de 2 horas en autoclave y congelado al azar con N₂ líquido para liofilizarlo.



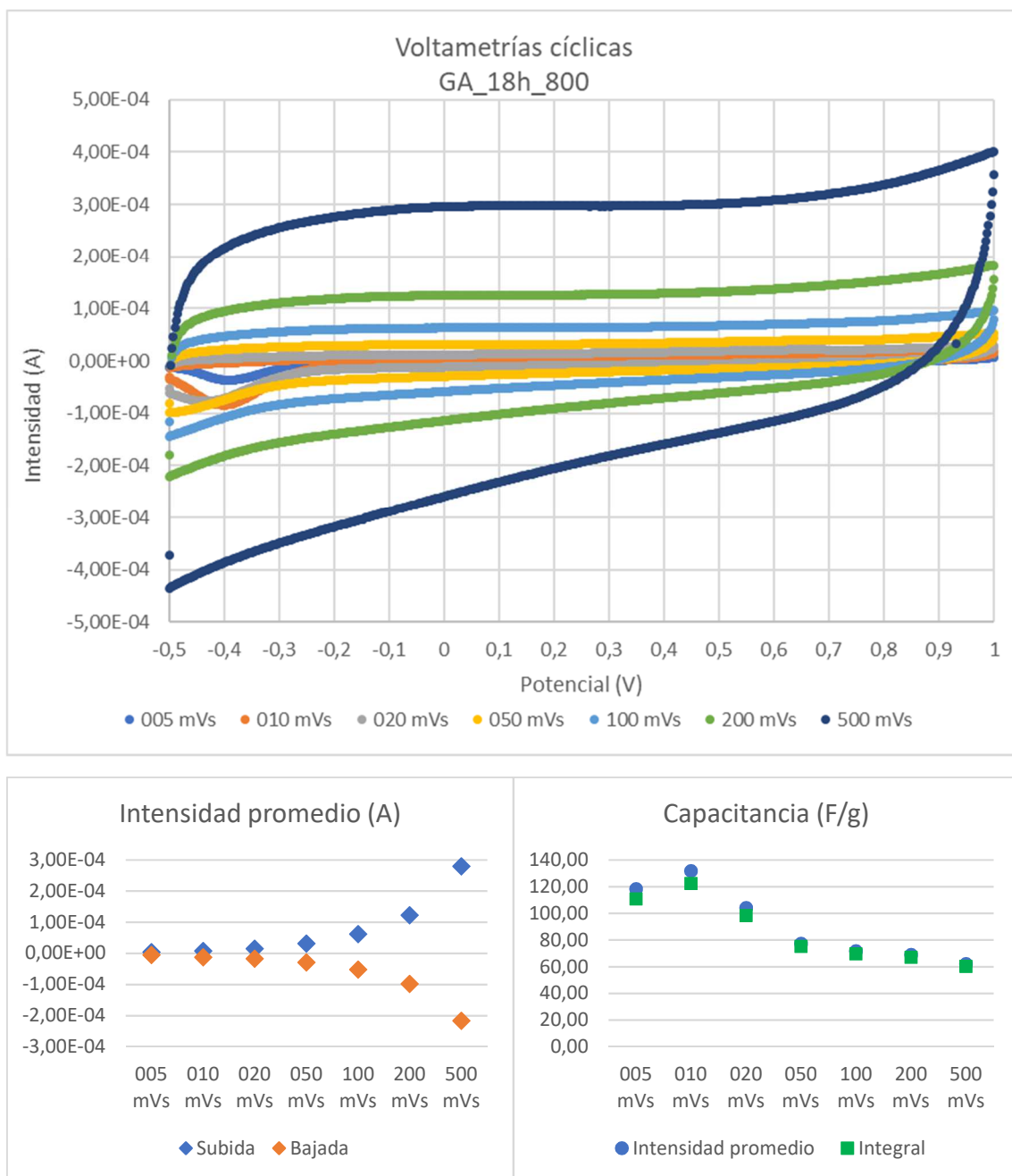
- GA_2h_A: aerogel de grafeno de composición original en medio ácido, de 2 horas en autoclave y congelado al azar con N₂ líquido para liofilizarlo.



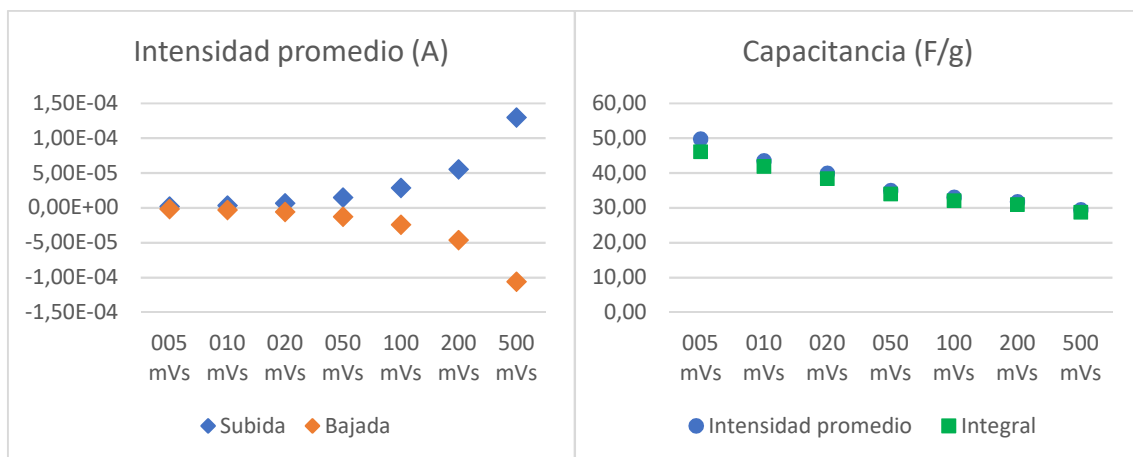
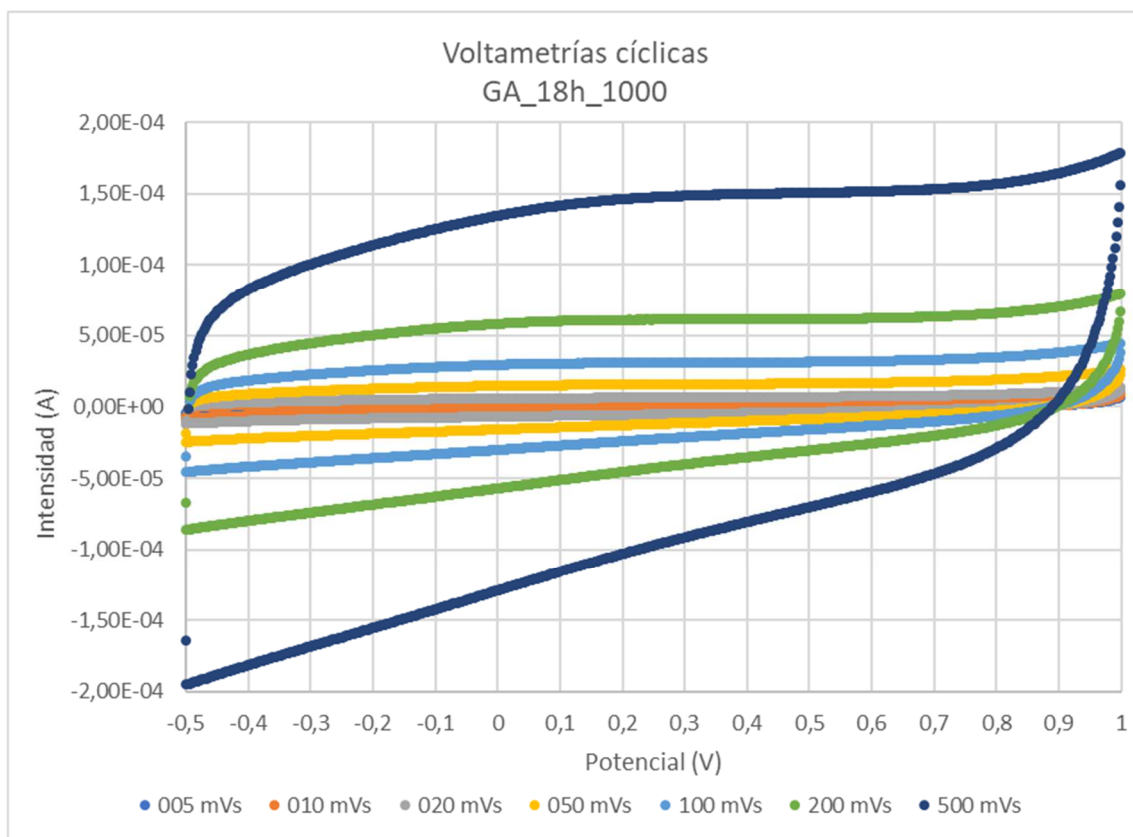
- GA_18h: aerogel de grafeno de composición original, de 18 horas en autoclave y congelado al azar con N₂ líquido para liofilizarlo.



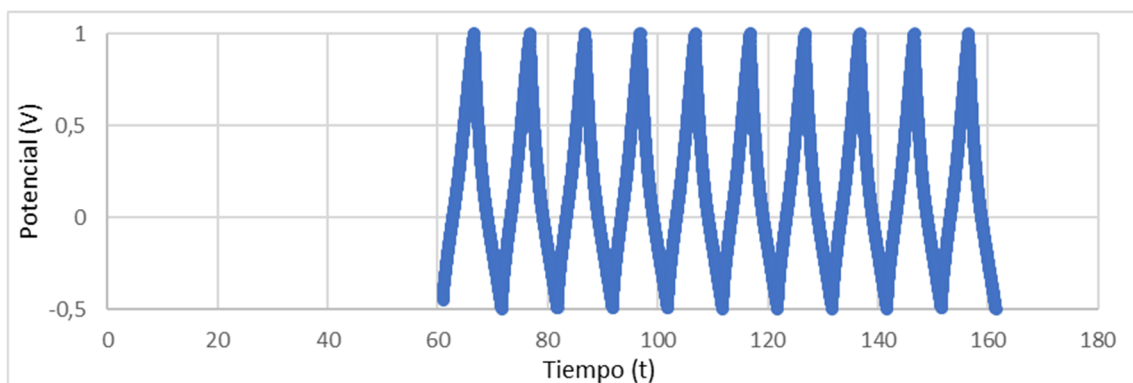
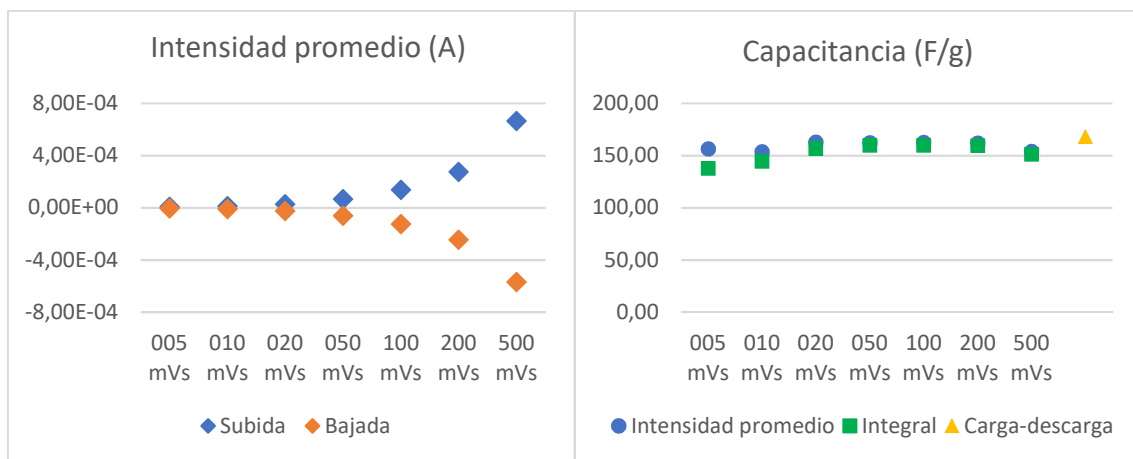
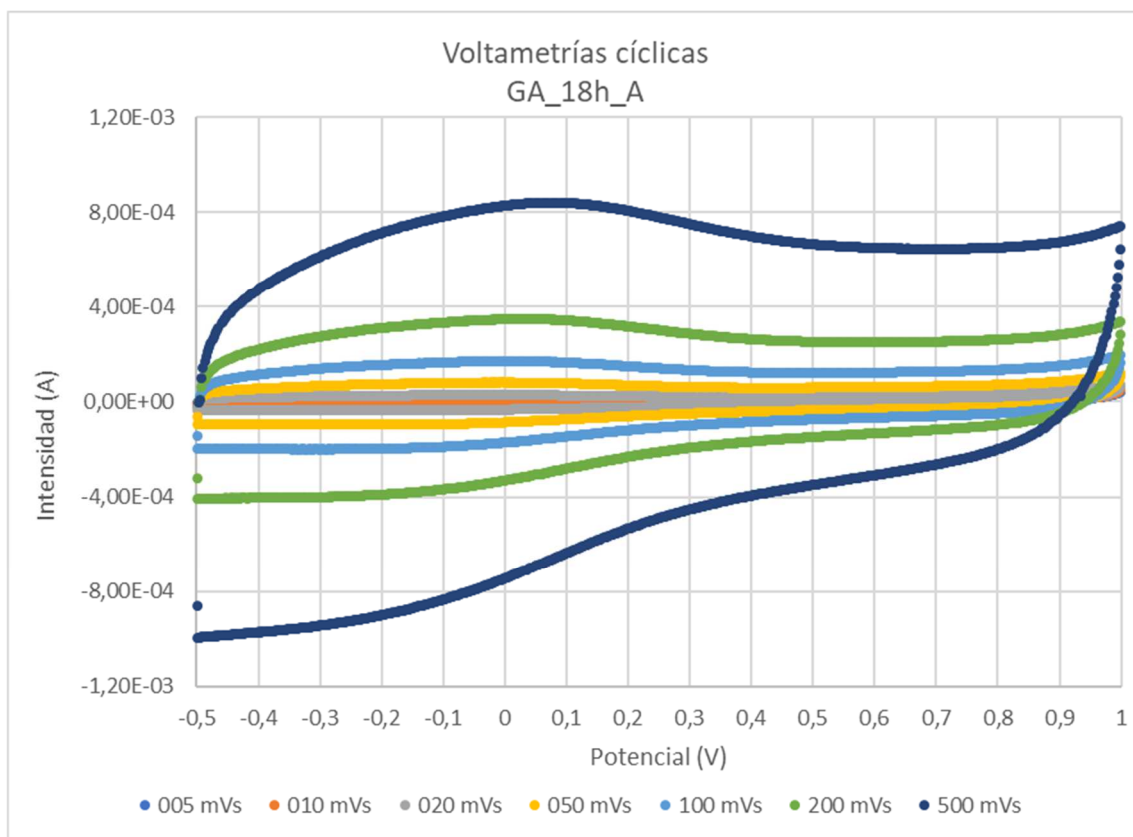
- GA_18h_800: aerogel de grafeno de composición original, de 18 horas en autoclave y congelado al azar con N₂ líquido para liofilizarlo, y calcinado a 800°C.



- GA_18h_1000: aerogel de grafeno de composición original, de 18 horas en autoclave y congelado al azar con N₂ líquido para liofilizarlo, y calcinado a 1000°C.

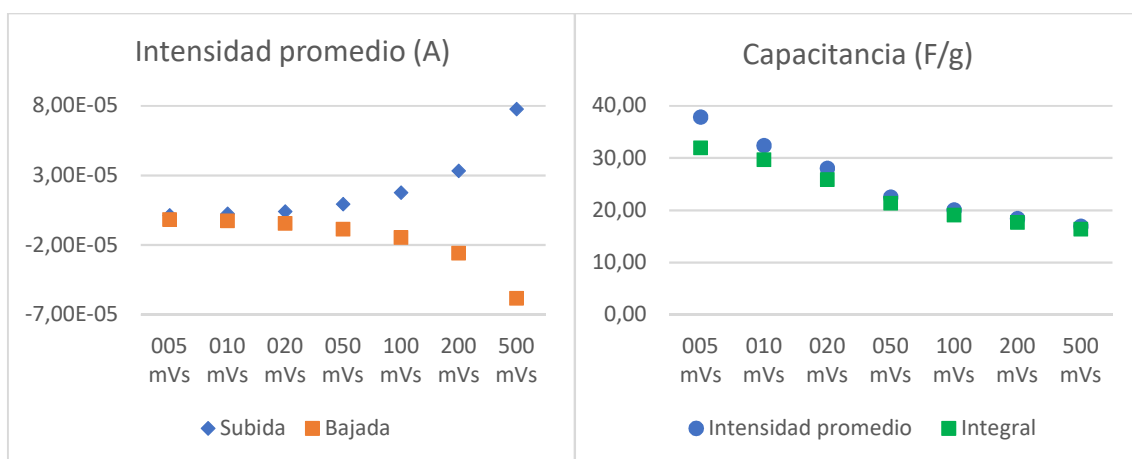
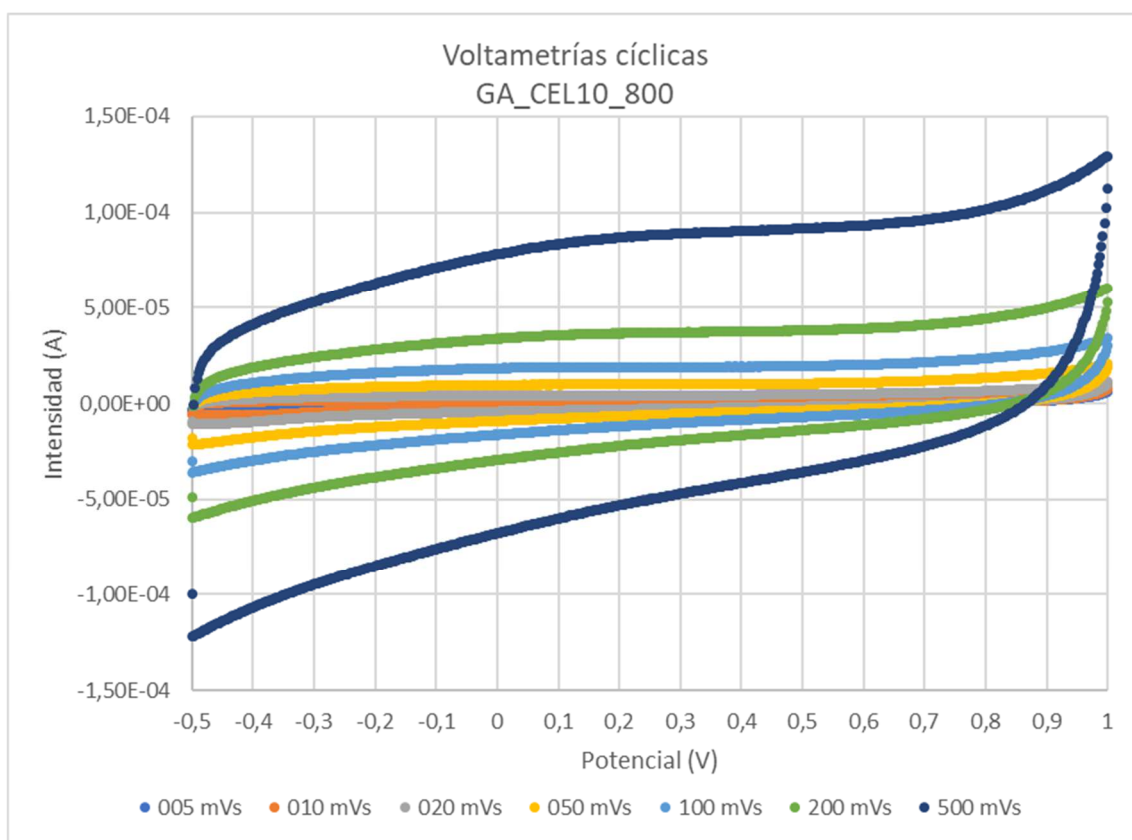


- GA_18h_A: aerogel de grafeno de composición original en medio ácido, de 18 horas en autoclave y congelado al azar con N₂ líquido para liofilizarlo.

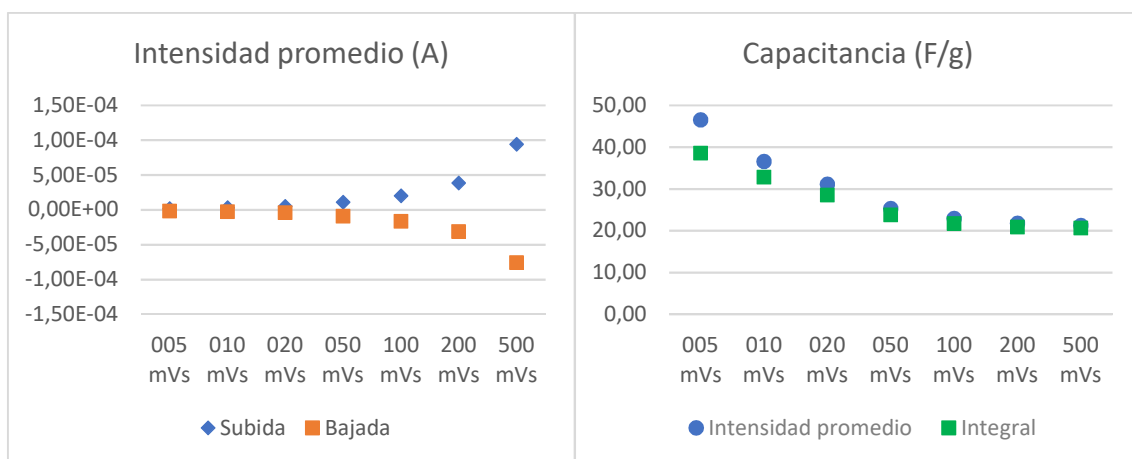
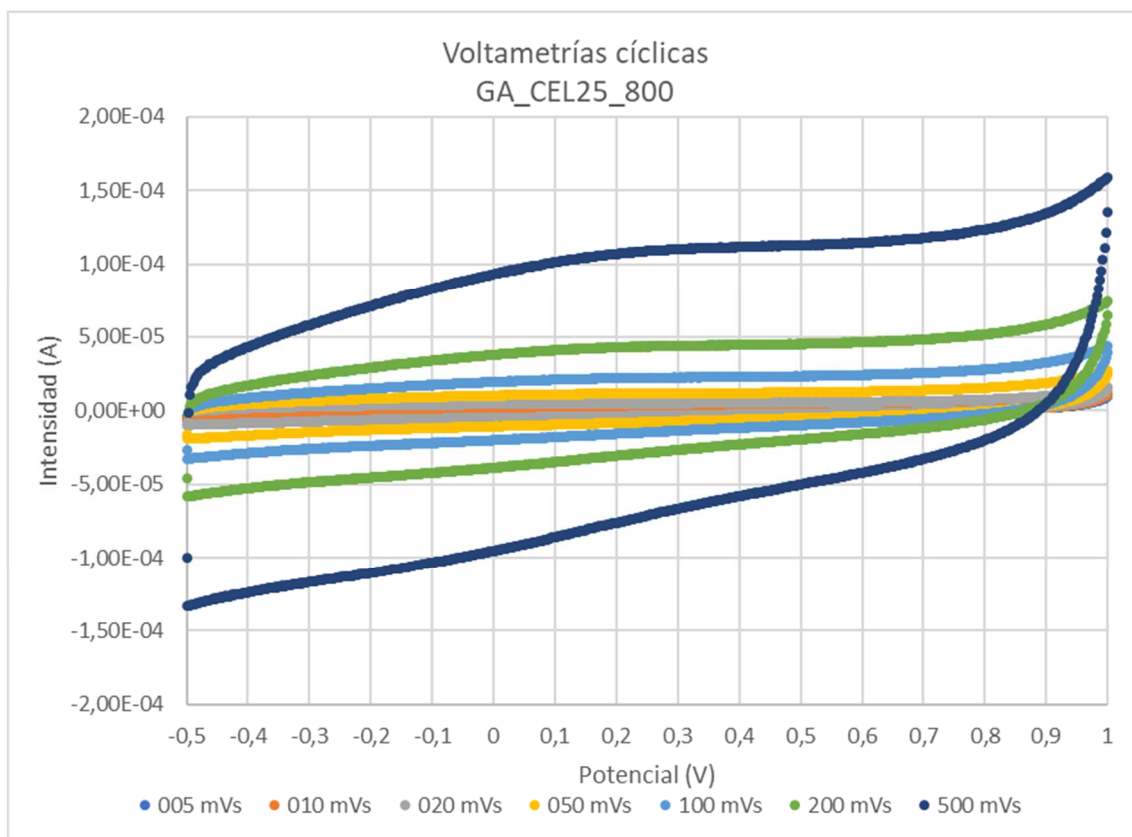


3. GA CON NANOCELULOSA

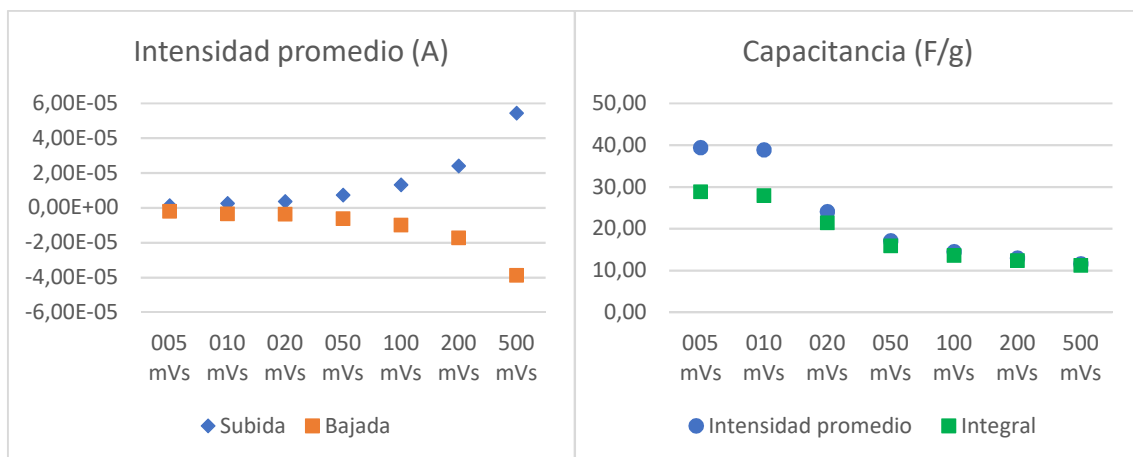
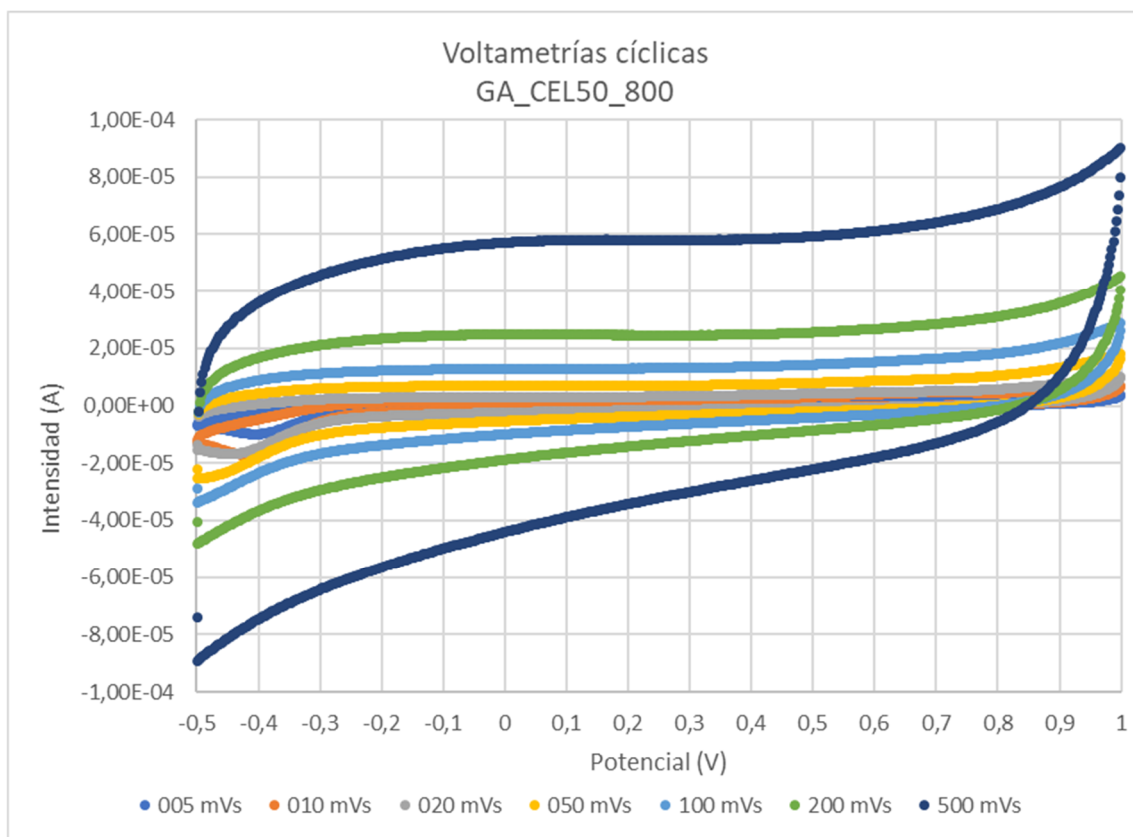
- GA_CEL10_800: Aerogel de grafeno con 10 mg de nanocelulosa en síntesis, tratado térmicamente a 800 °C durante 1 hora.



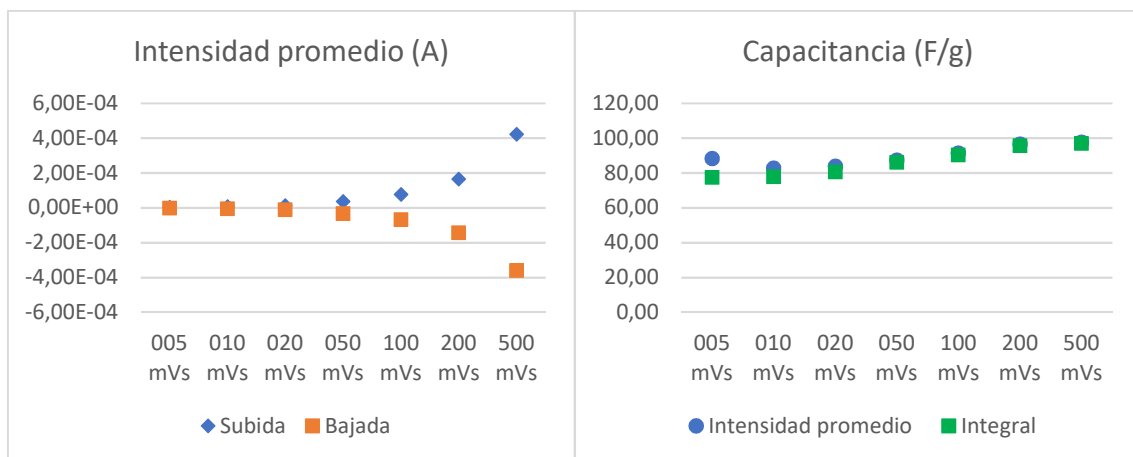
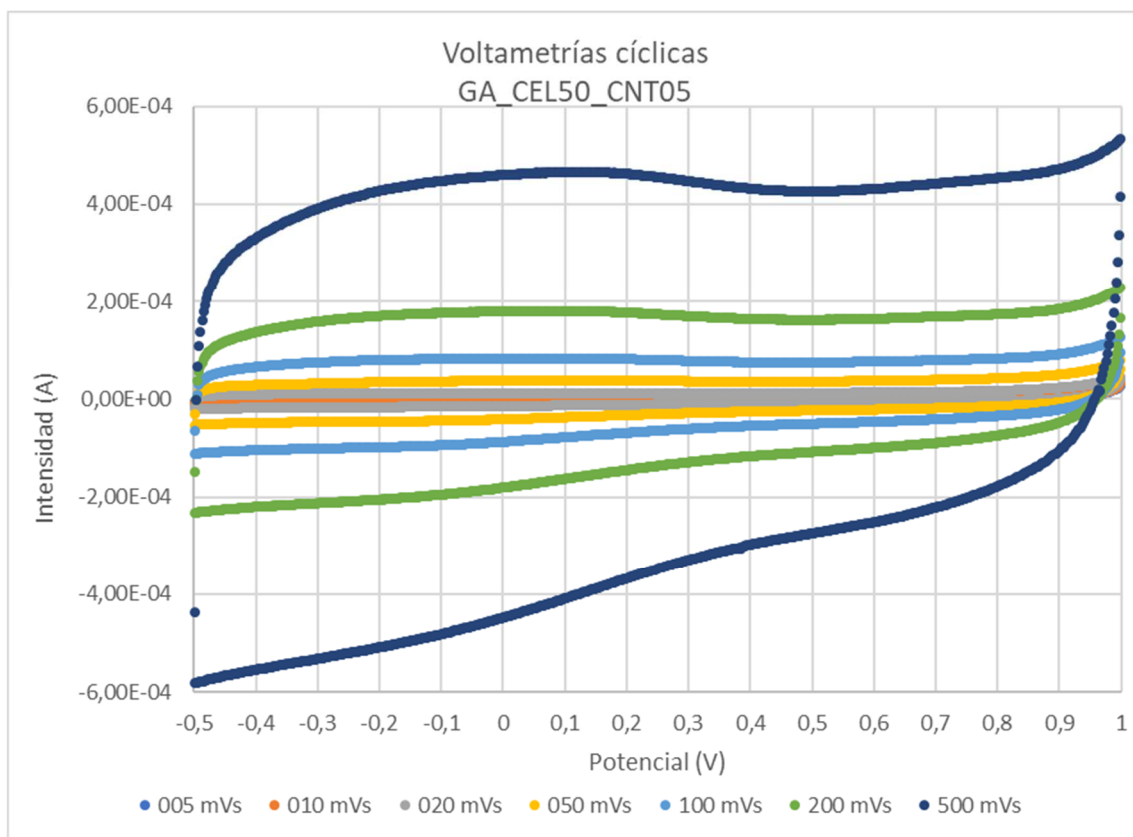
- GA_CEL25_800: Aerogel de grafeno con 25 mg de nanocelulosa en síntesis, tratado térmicamente a 800 °C durante 1 hora.



- GA_CEL50_800: Aerogel de grafeno con 50 mg de nanocelulosa en síntesis, tratado térmicamente a 800 °C durante 1 hora.

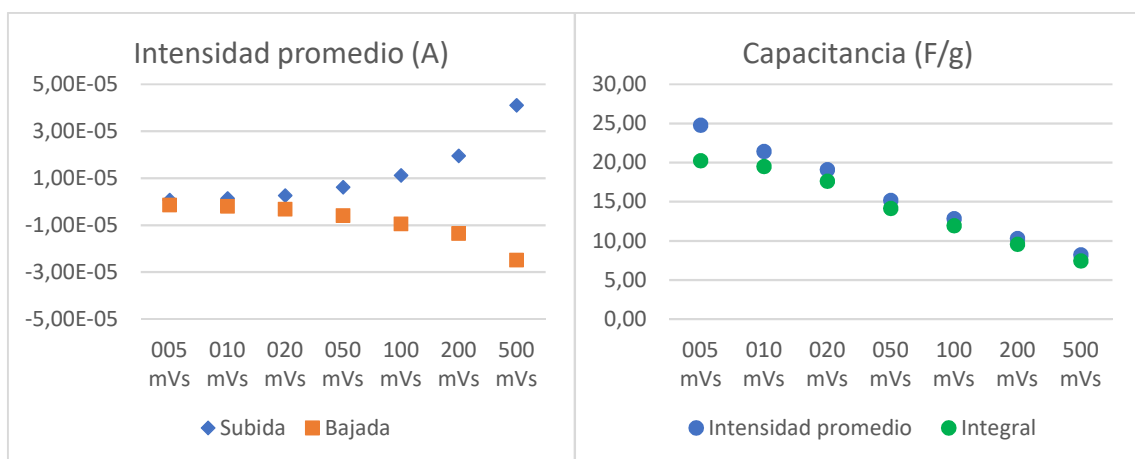
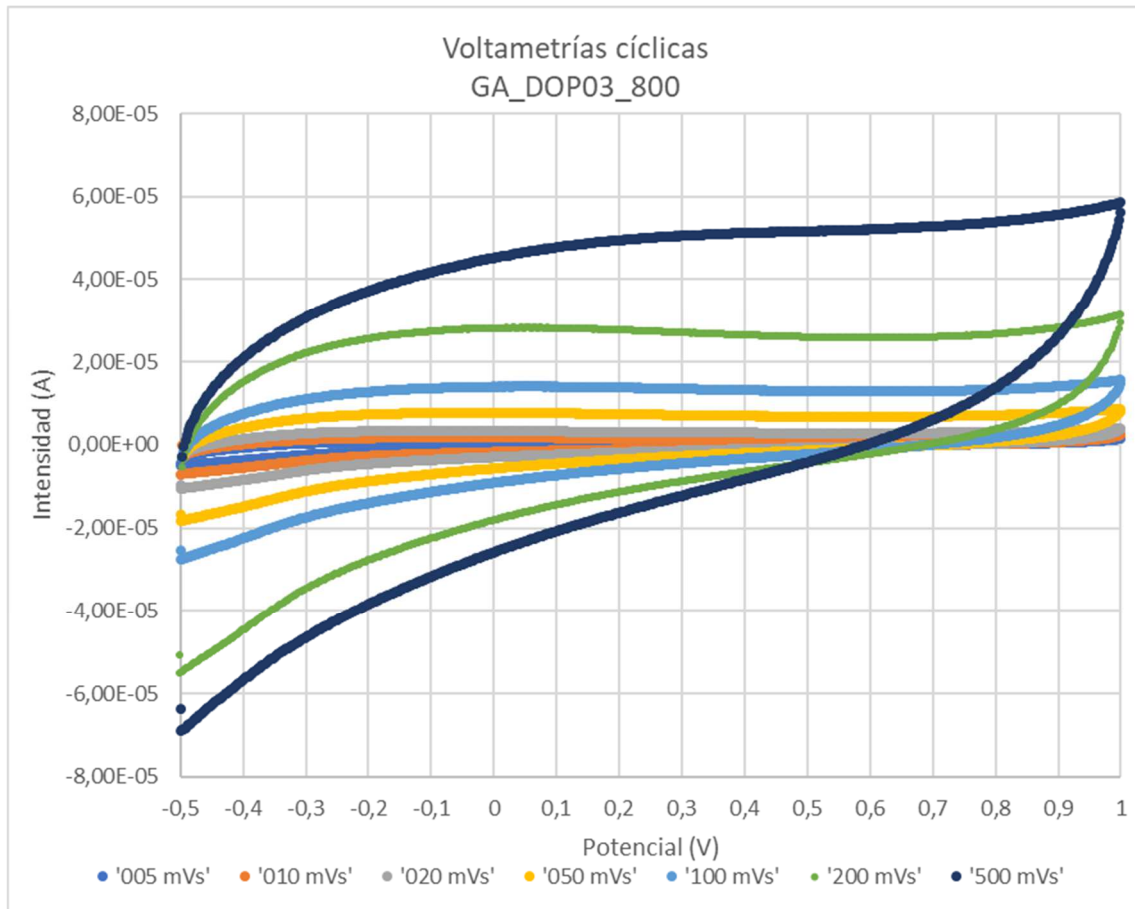


- GA_CEL50_CNT05: Aerogel de grafeno con 5 mg de nanotubos de carbono y 50 mg de nanocelulosa en síntesis.

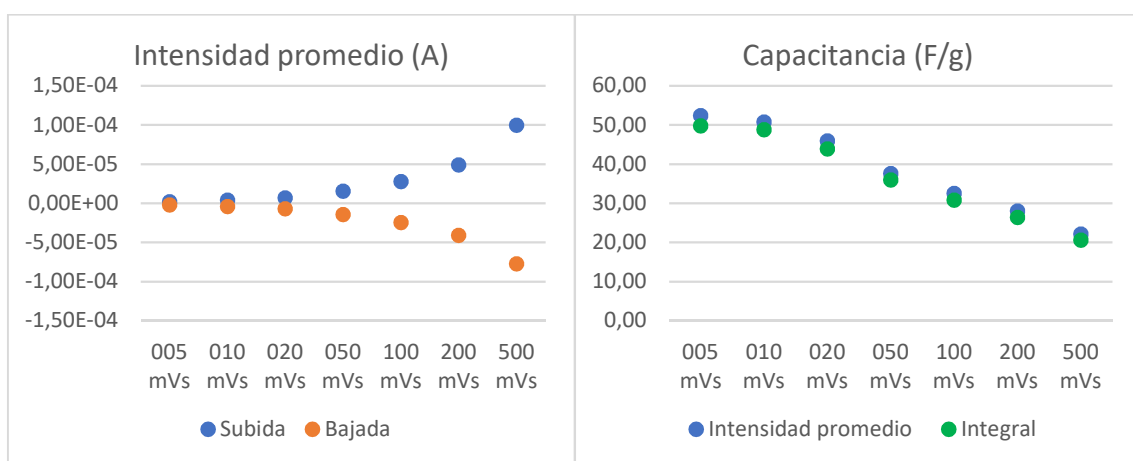
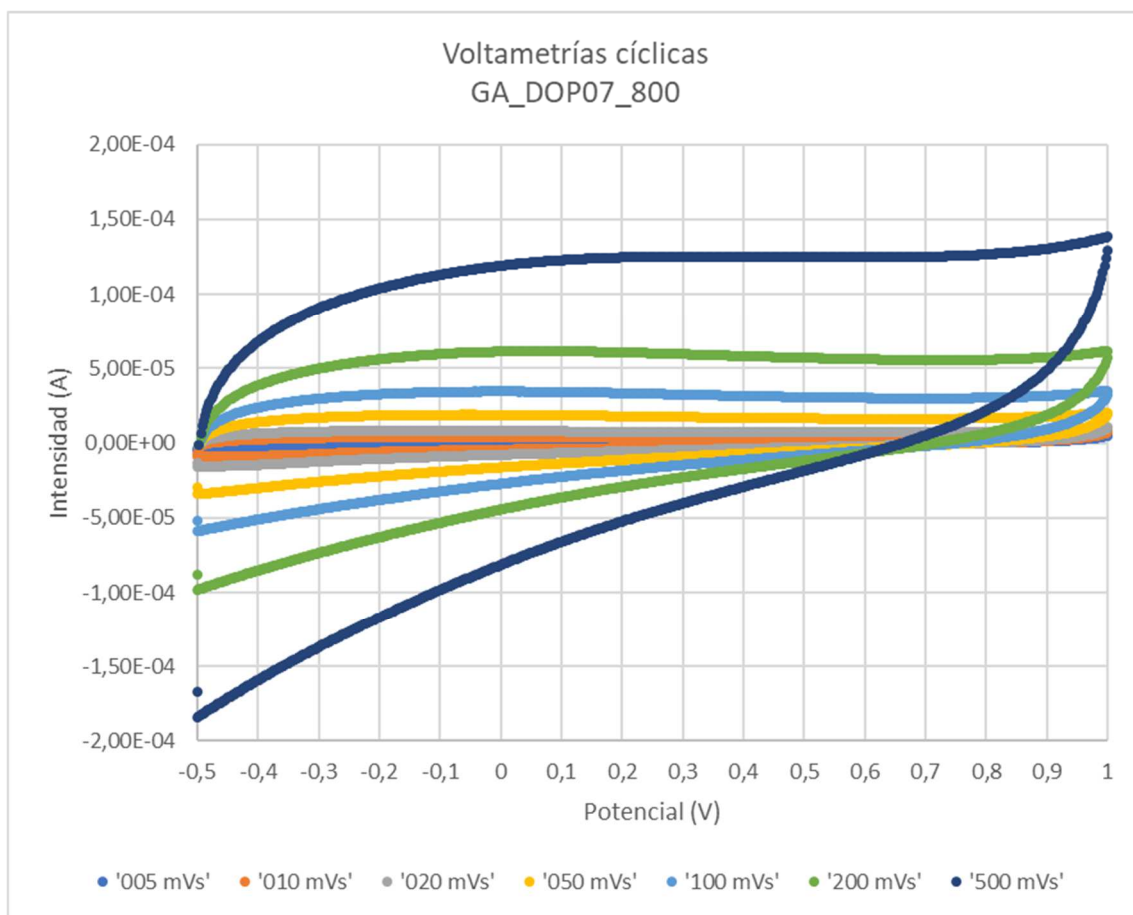


4. GA CON POLIDOPAMINA

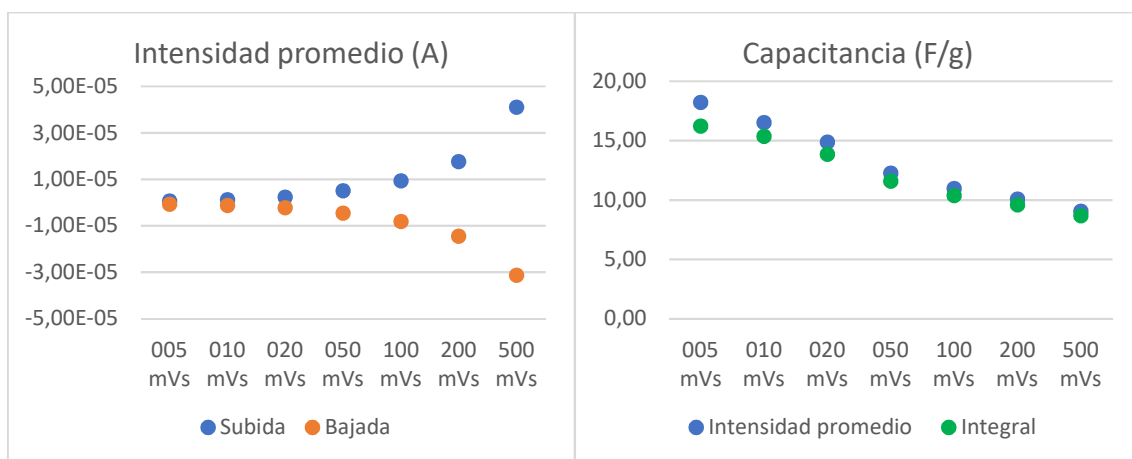
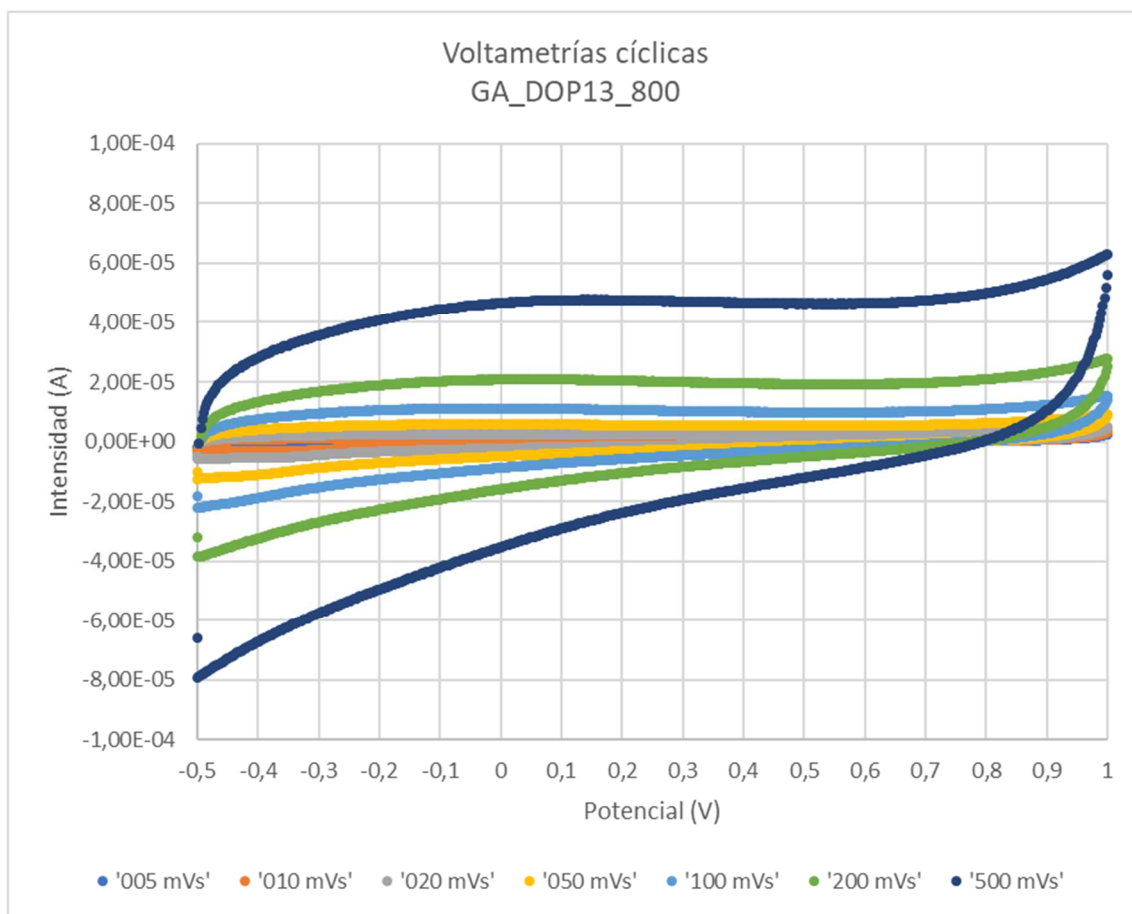
- GA_DOP03_800: Aerogel de grafeno con 3 mg de polidopamina en síntesis, tratado térmicamente a 800 °C durante 1 hora.



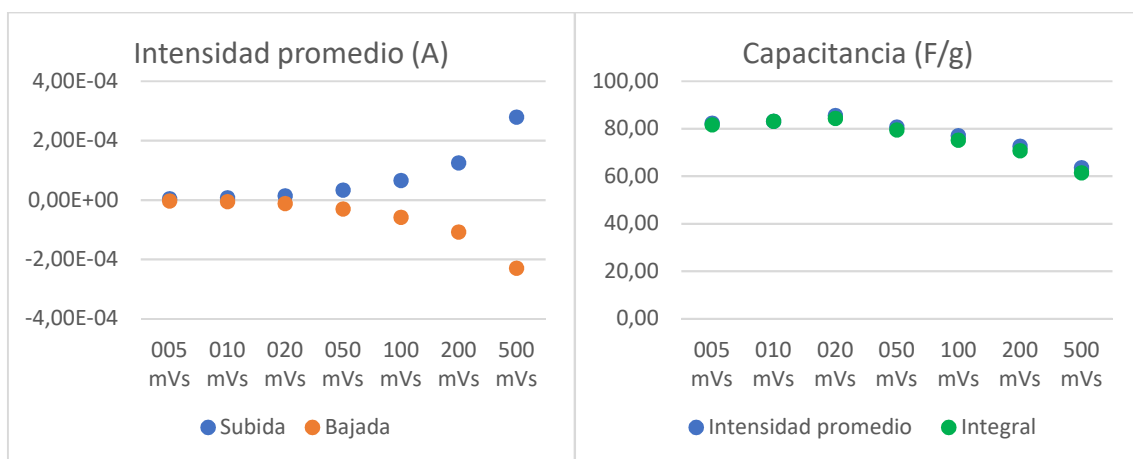
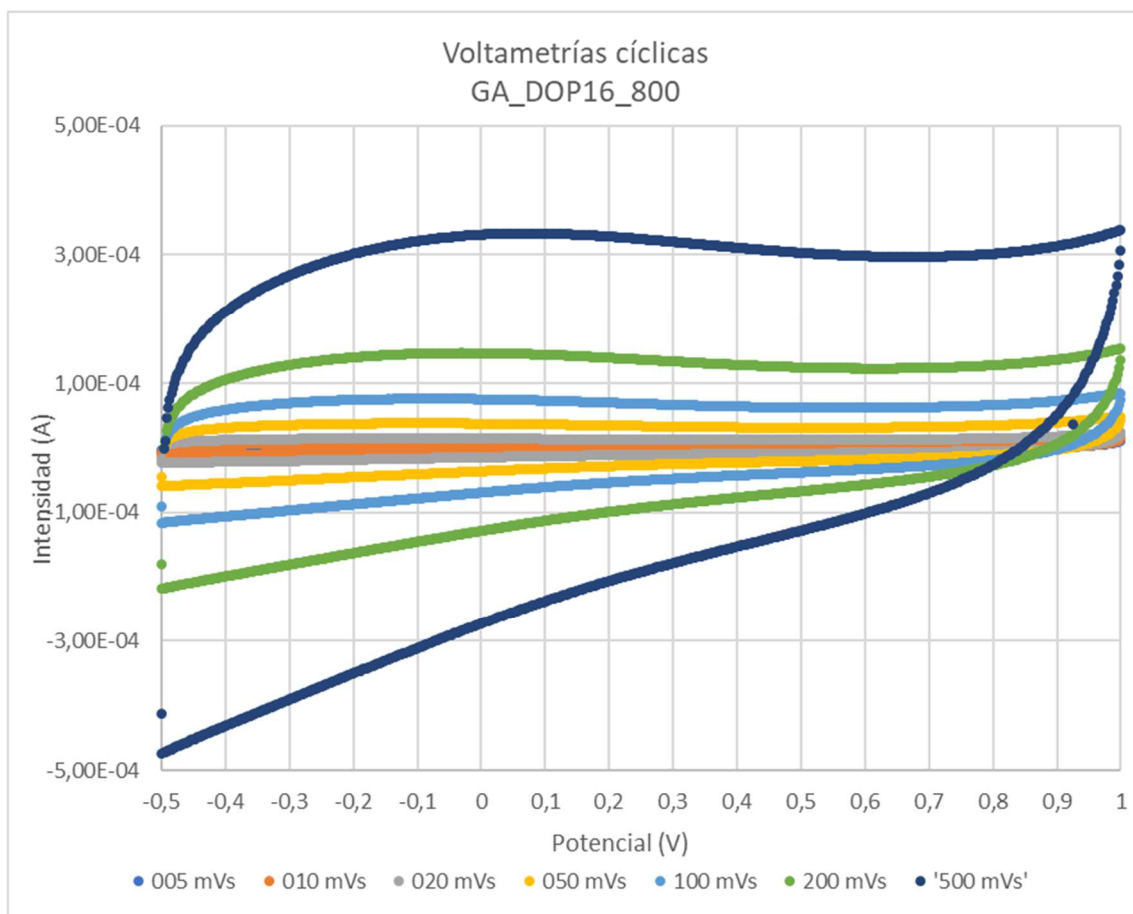
- GA_DOP07_800: Aerogel de grafeno con 7 mg de polidopamina en síntesis, tratado térmicamente a 800 °C durante 1 hora.



- GA_DOP13_800: Aerogel de grafeno con 13 mg de polidopamina en síntesis, tratado térmicamente a 800 °C durante 1 hora.

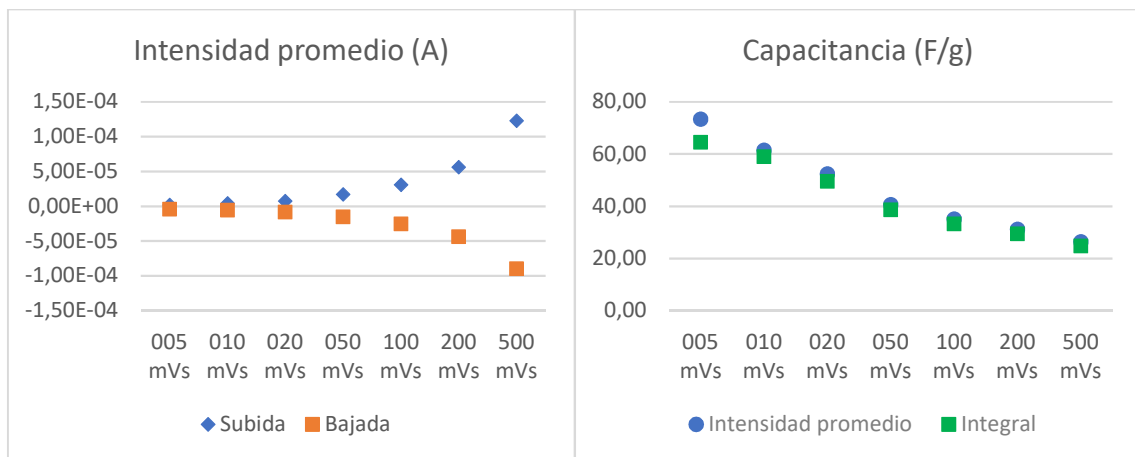
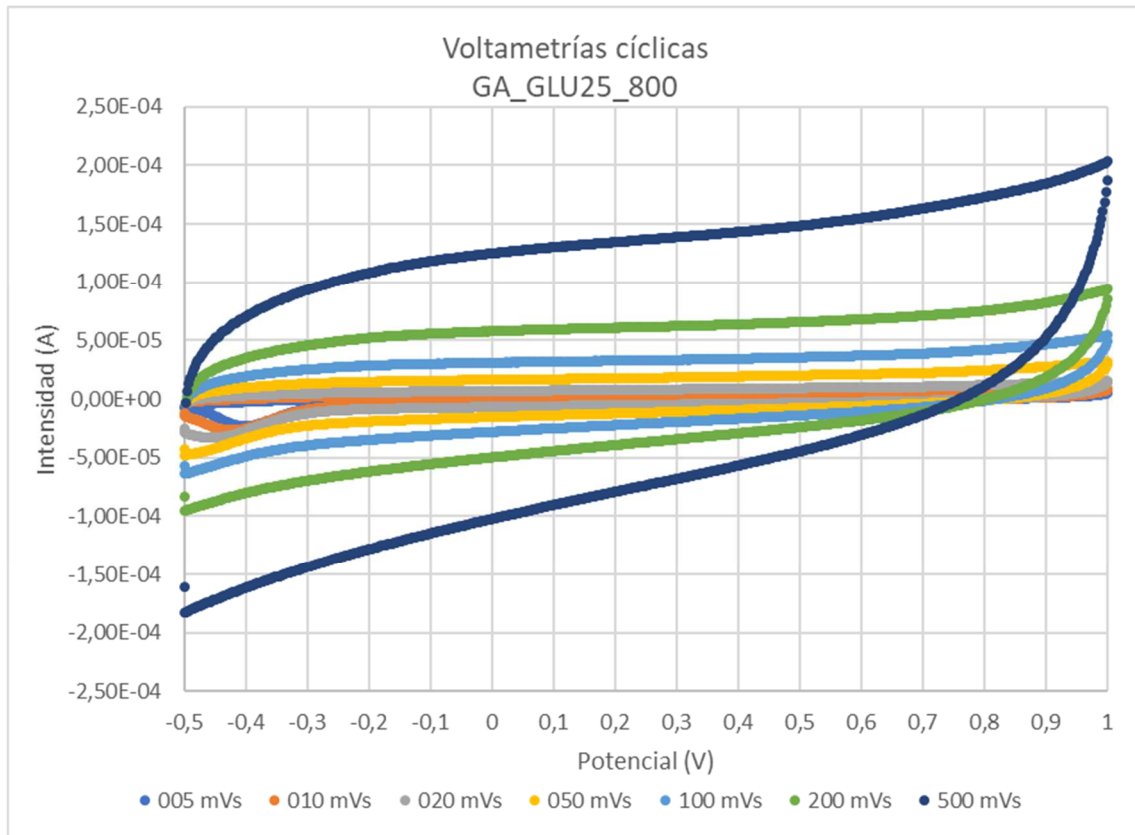


- GA_DOP16_800: Aerogel de grafeno con 16 mg de polidopamina en síntesis, tratado térmicamente a 800 °C durante 1 hora.

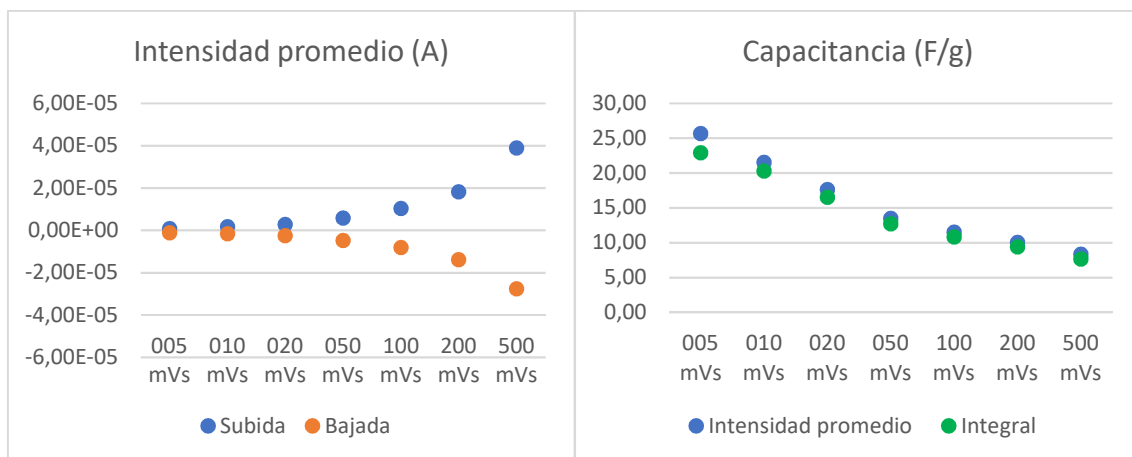
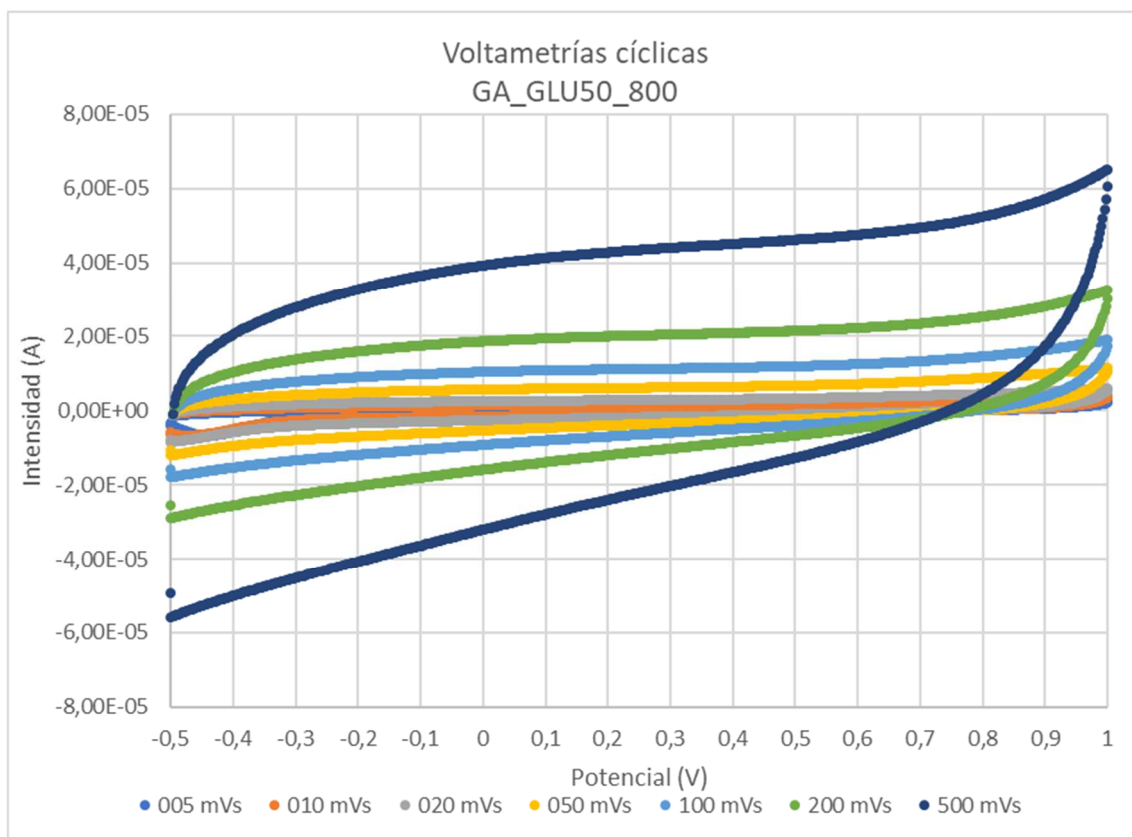


5. GA CON GLUCOSA

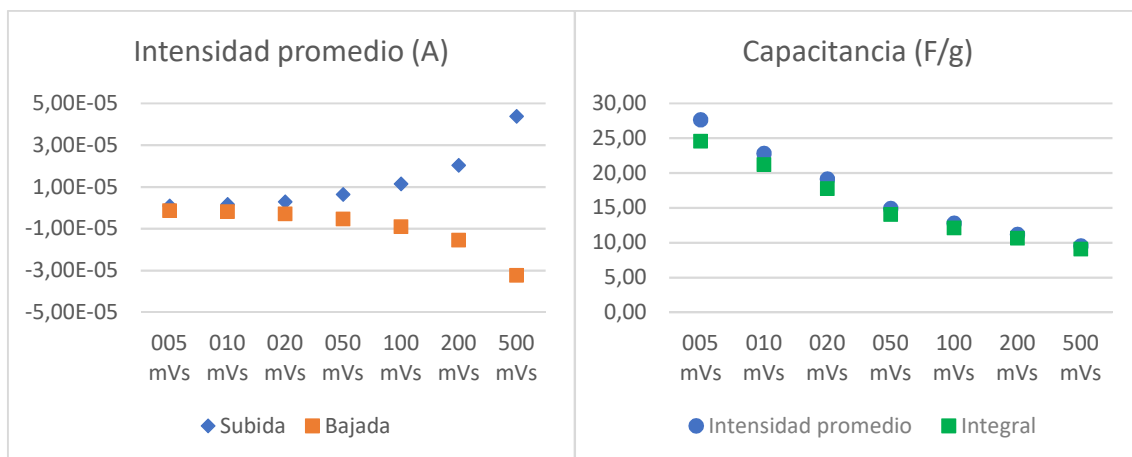
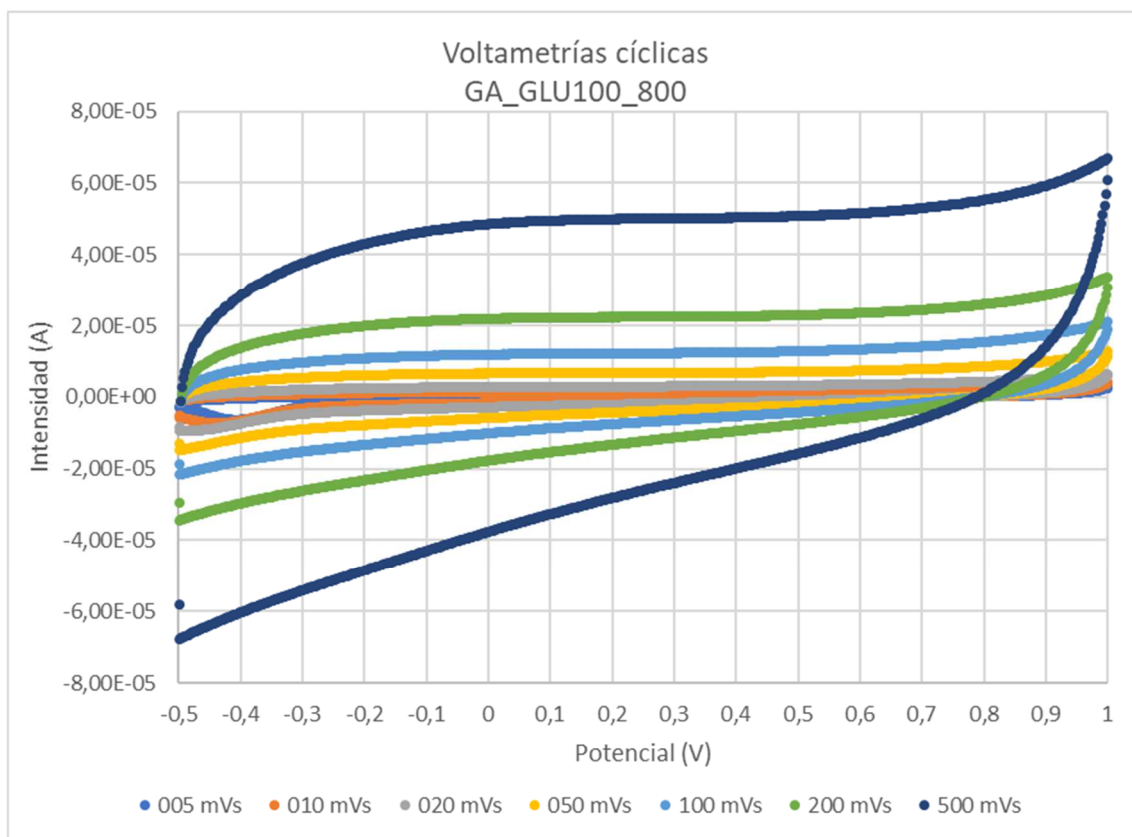
- GA_GLU25_800: Aerogel de grafeno con 25 mg de glucosa en síntesis, tratado térmicamente a 800 °C durante 1 hora.



- GA_GLU50_800: Aerogel de grafeno con 50 mg de glucosa en síntesis, tratado térmicamente a 800 °C durante 1 hora.

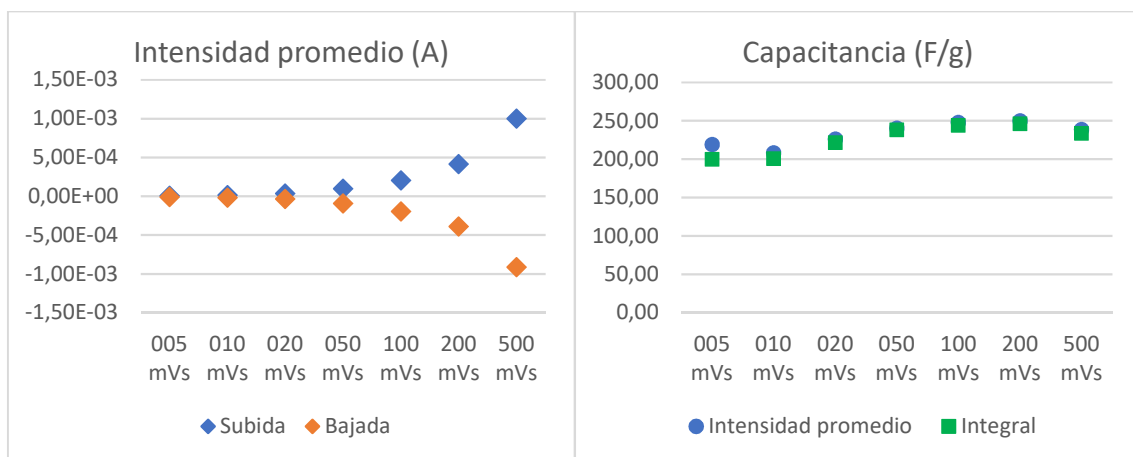
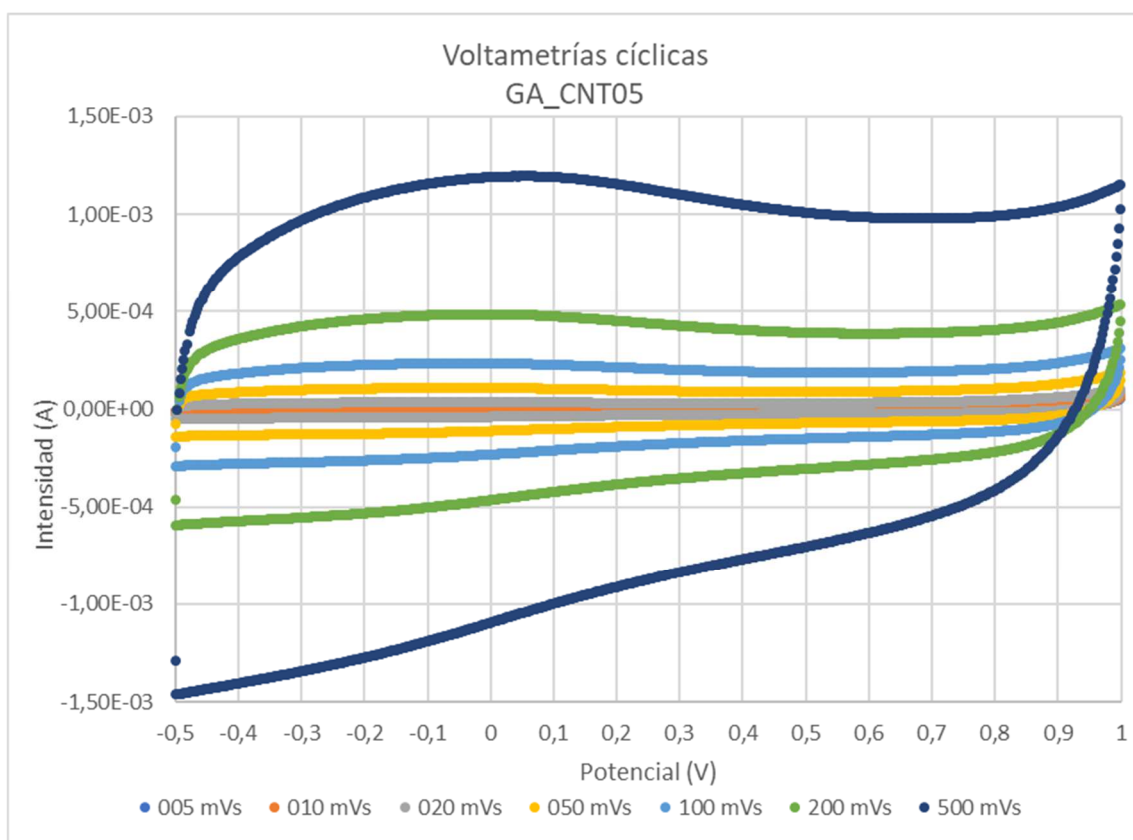


- GA_GLU100_800: Aerogel de grafeno con 100 mg de glucosa en síntesis, tratado térmicamente a 800 °C durante 1 h

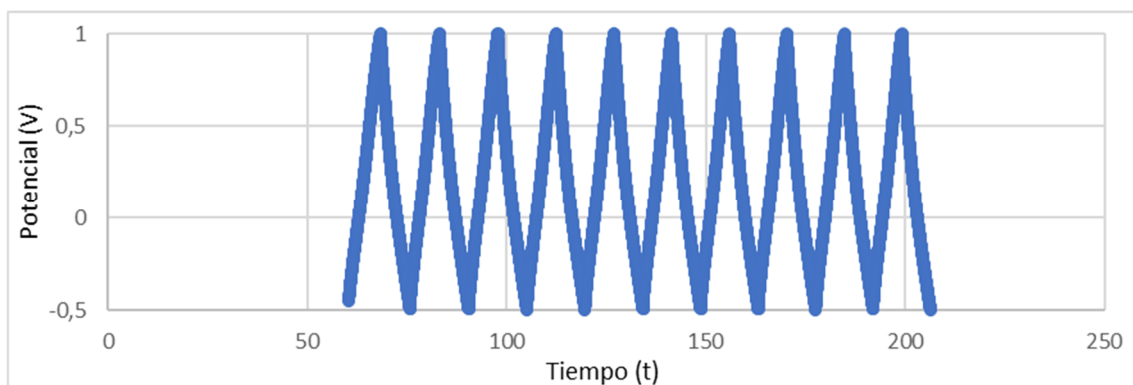
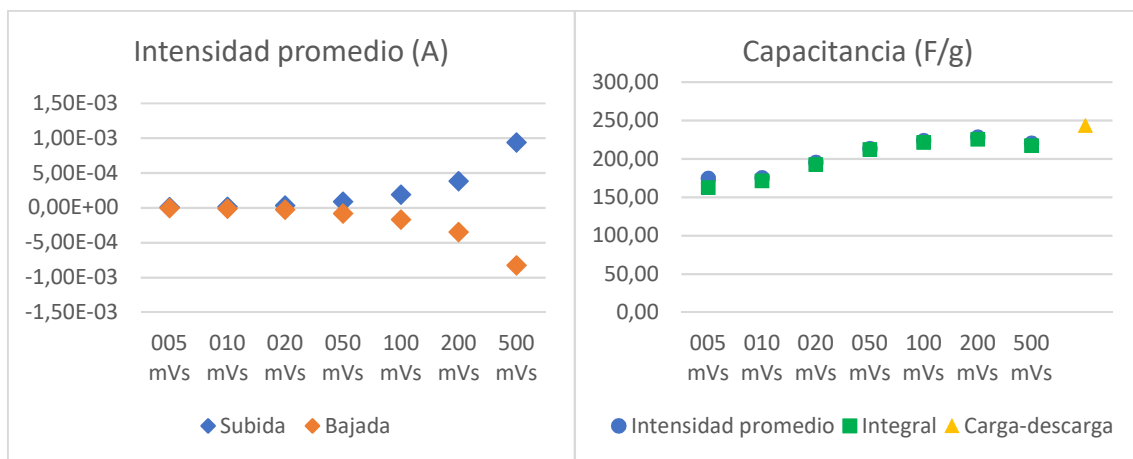
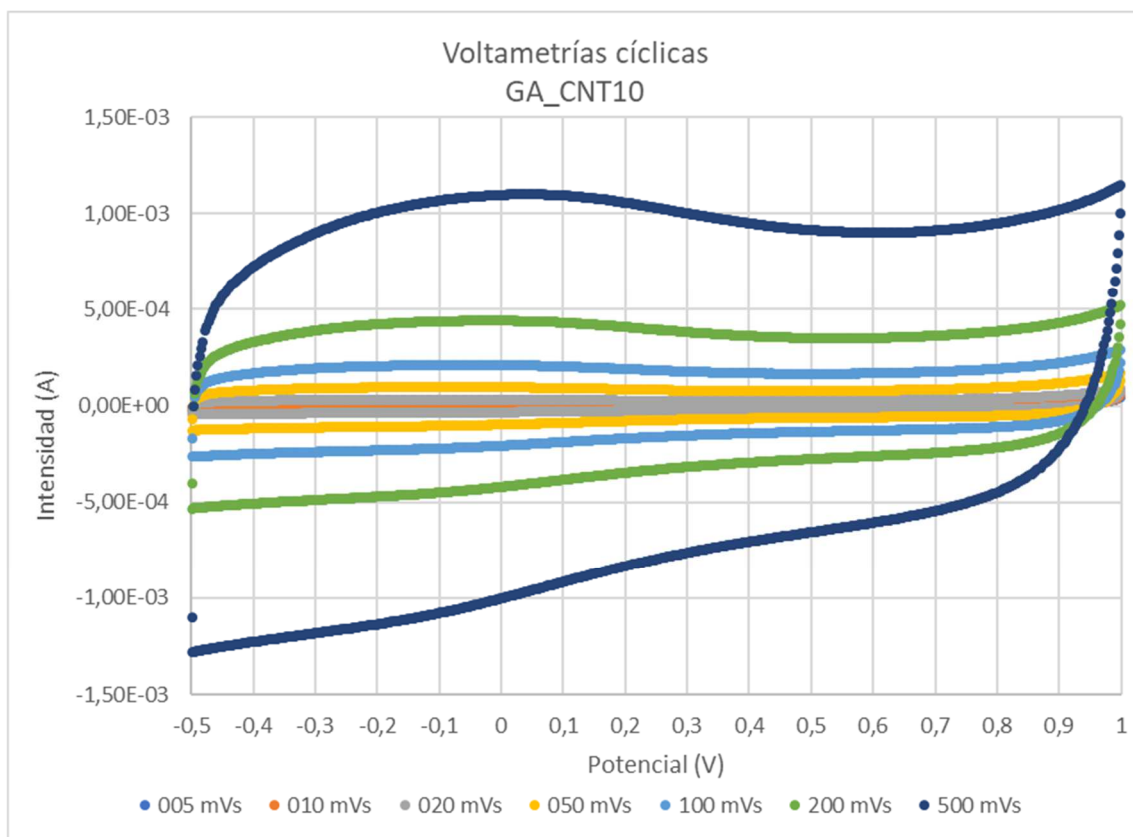


6. GA CON NANOTUBOS DE CARBONO

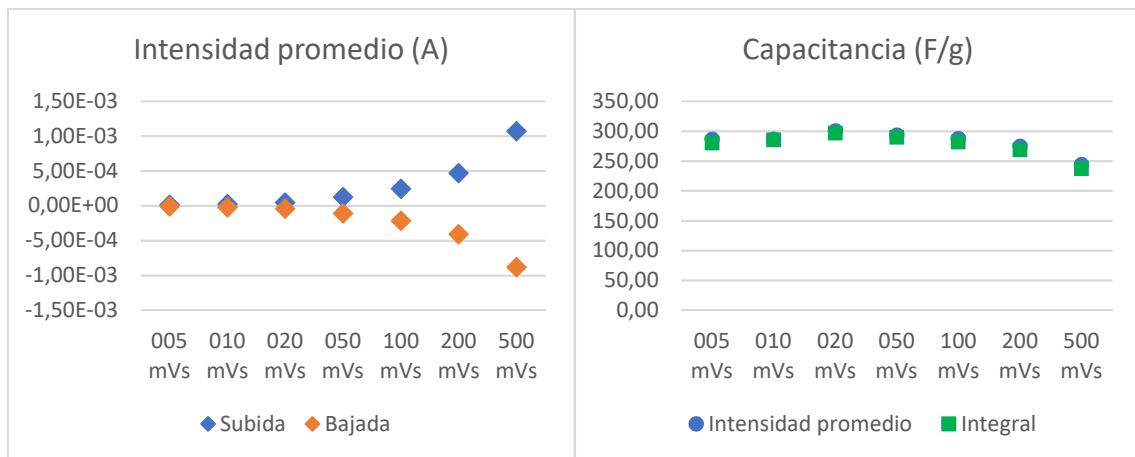
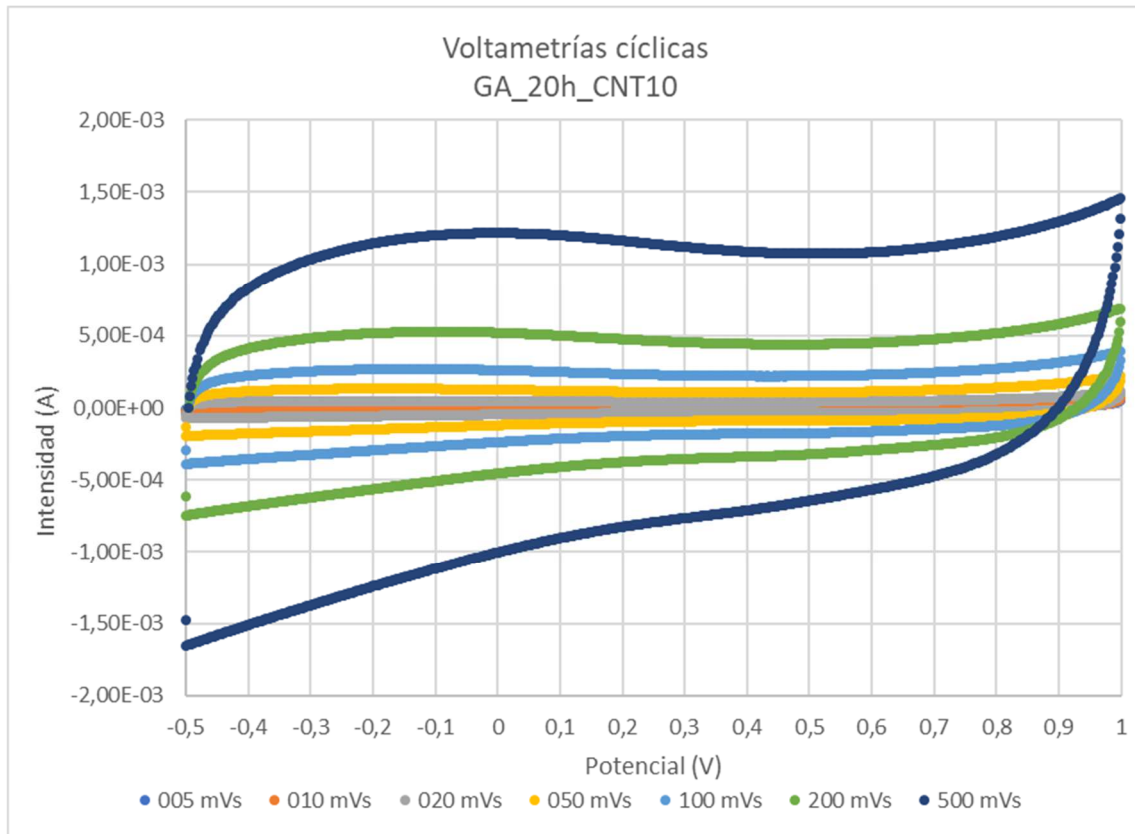
- GA_CNT05: Aerogel de grafeno con 5 mg de nanotubos de carbono en síntesis y 45 minutos de autoclave.



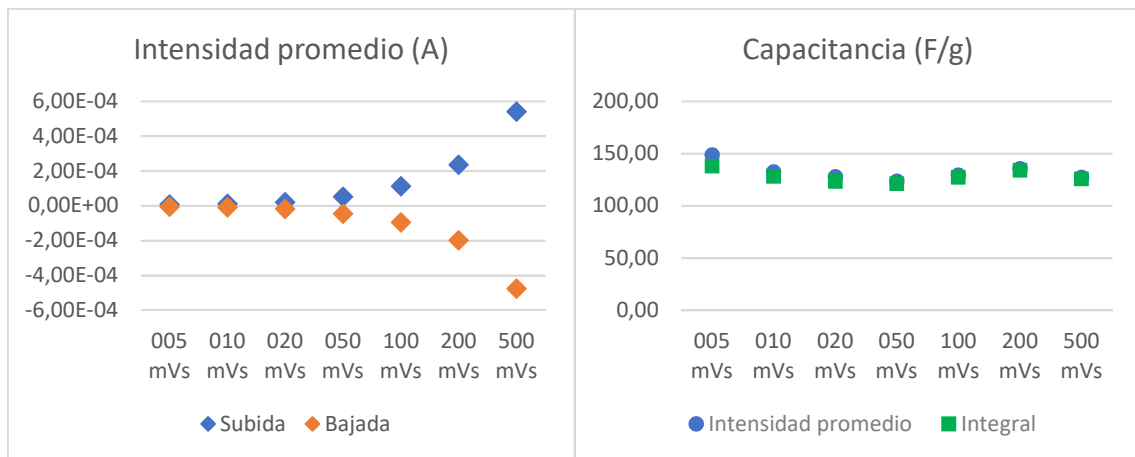
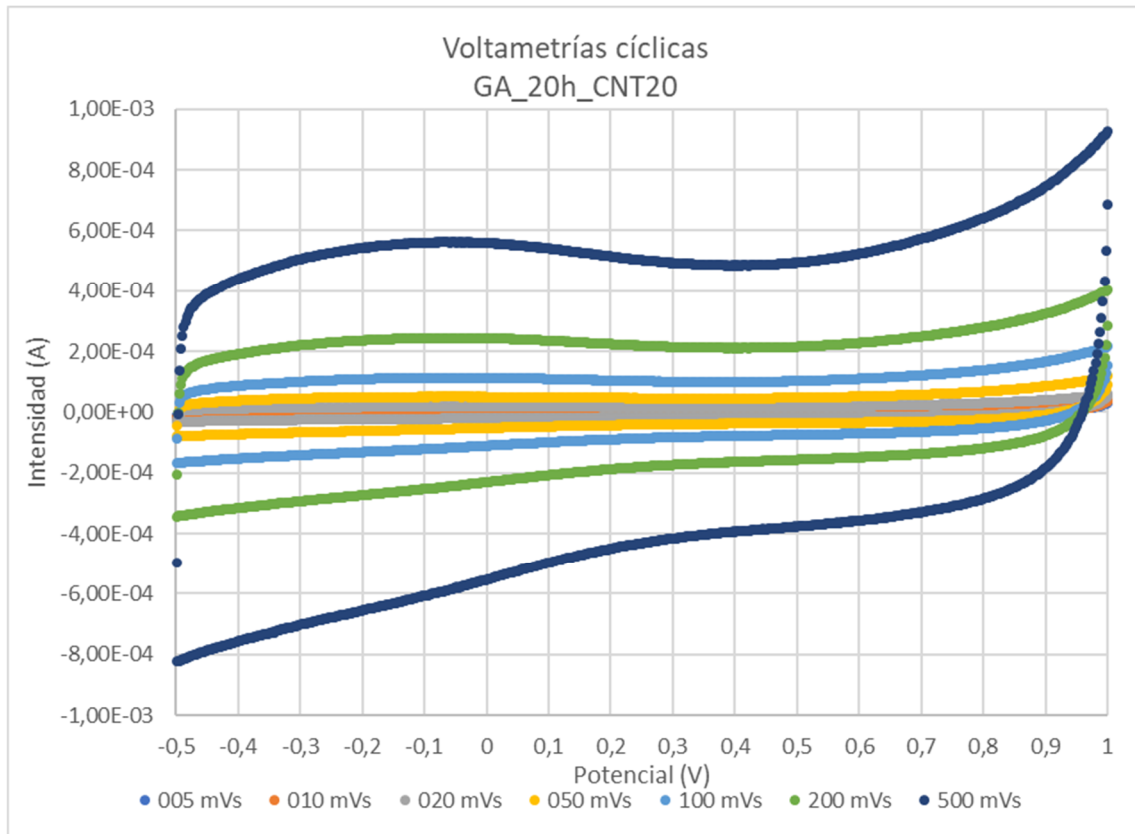
- GA_CNT10: Aerogel de grafeno con 10 mg de nanotubos de carbono en síntesis y 45 minutos de autoclave.



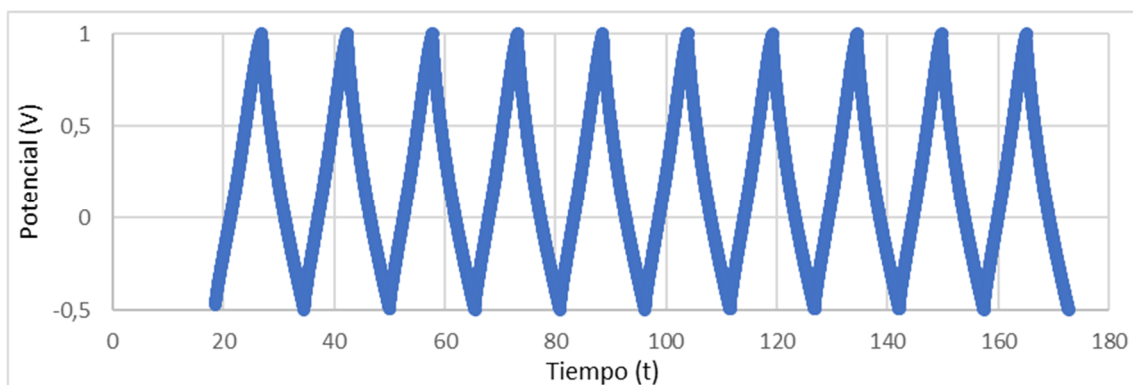
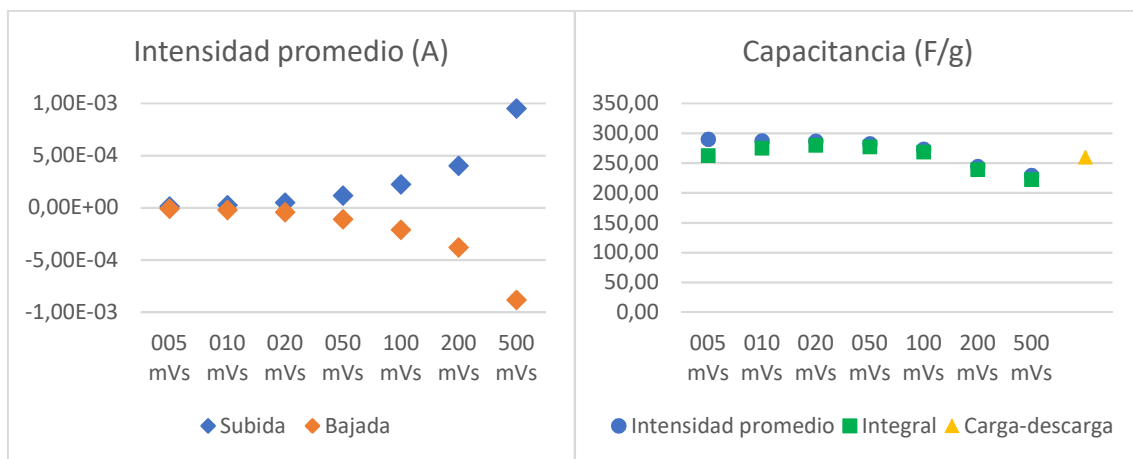
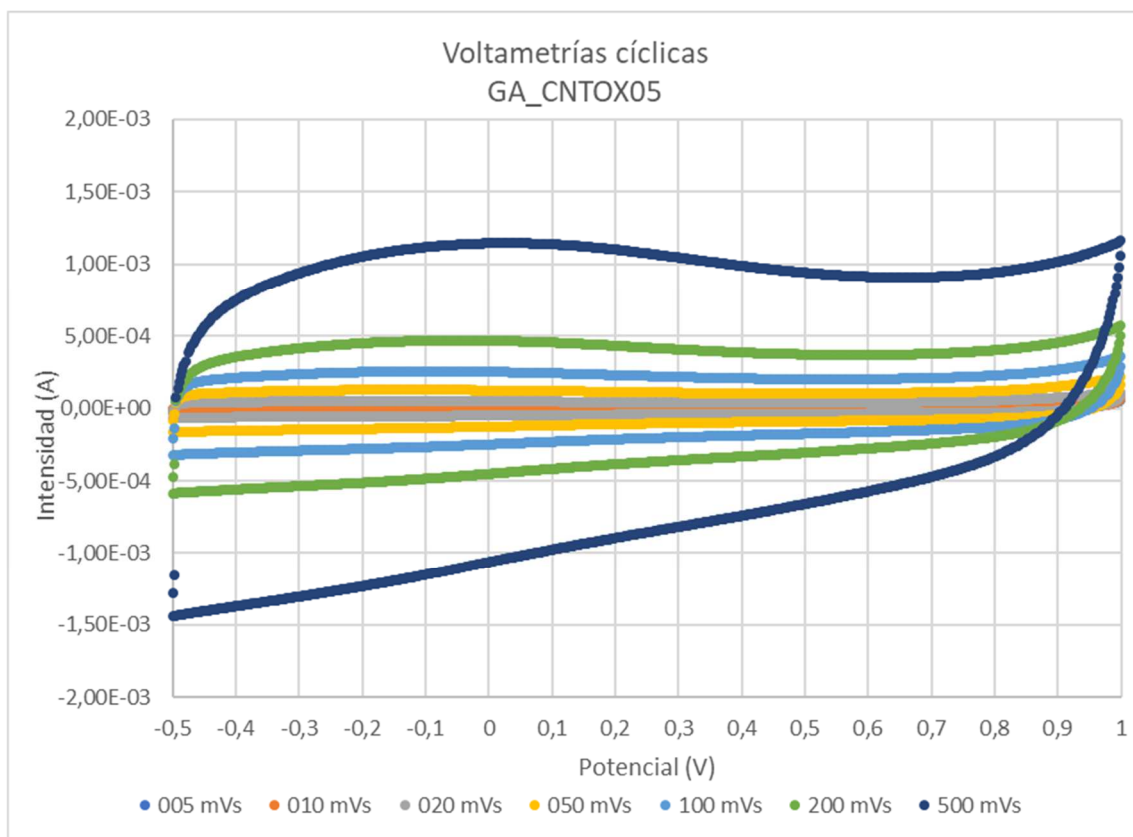
- GA_20h_CNT10: Aerogel de grafeno con 10 mg de nanotubos de carbono en síntesis y 20 horas de autoclave.



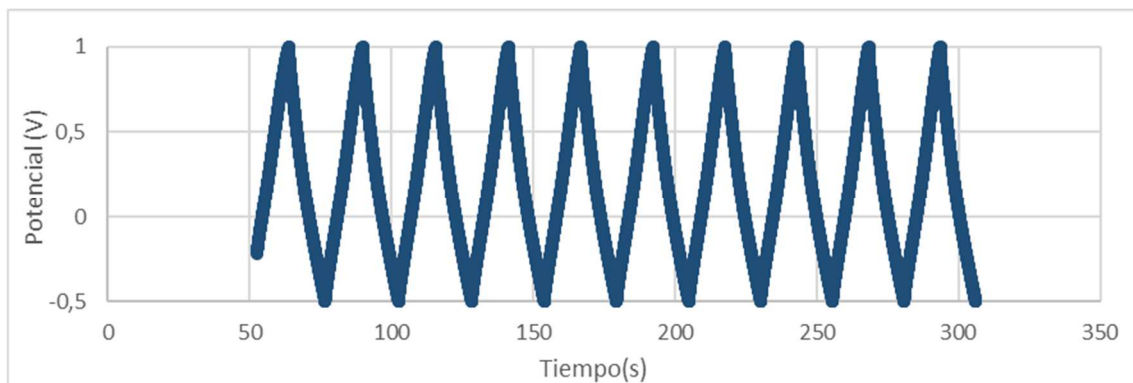
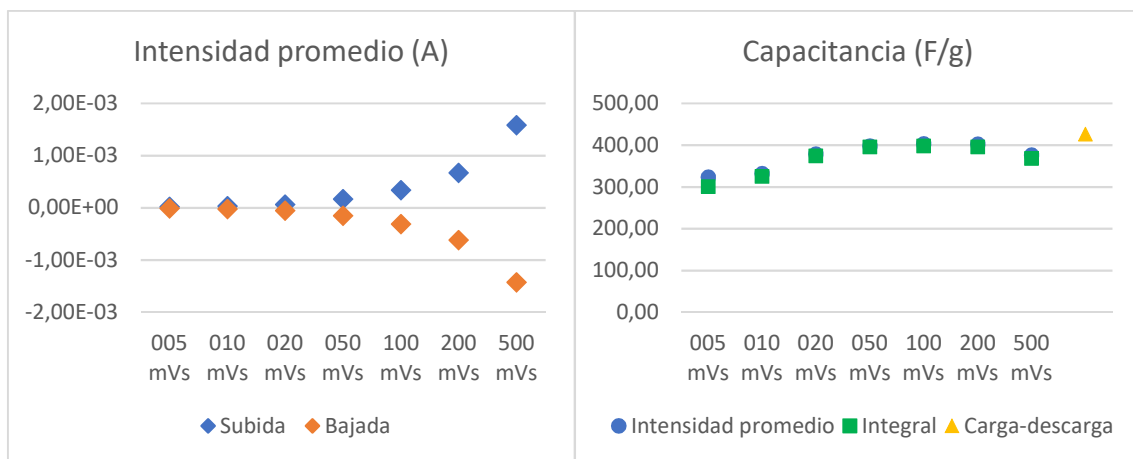
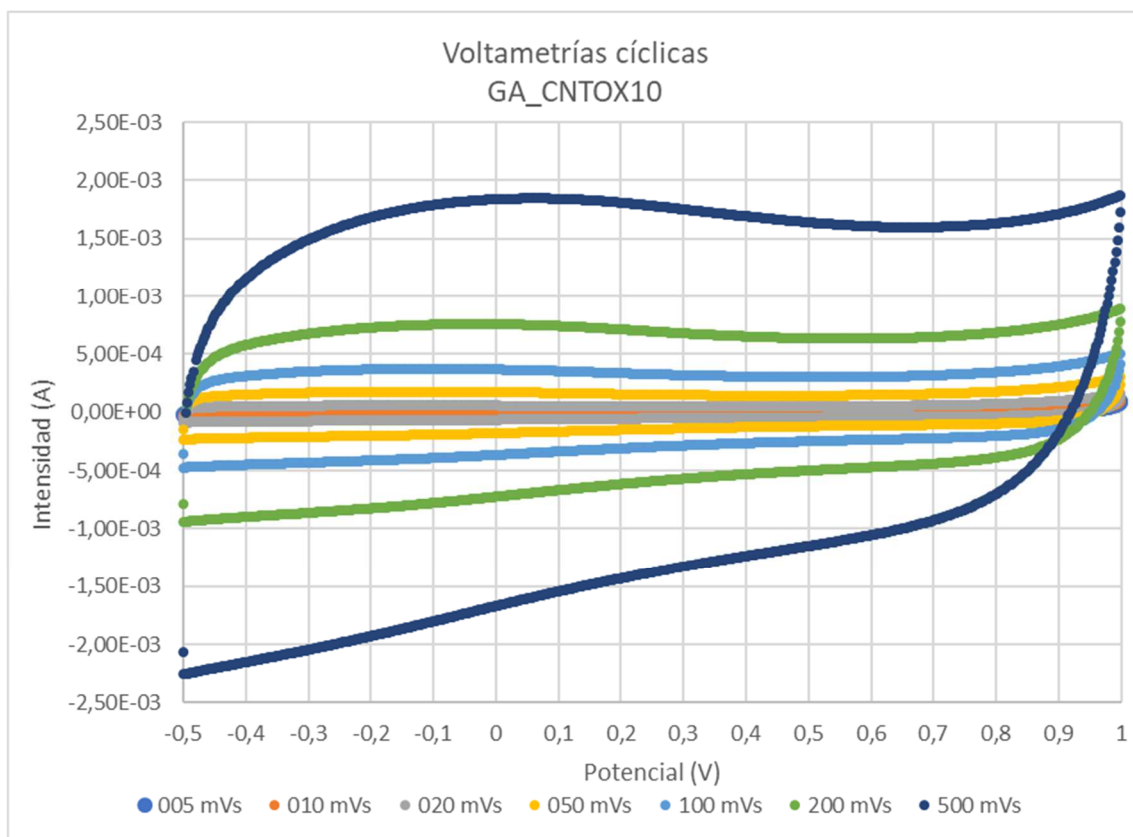
- GA_20h_CNT20: Aerogel de grafeno con 20 mg de nanotubos de carbono en síntesis y 20 horas de autoclave.



- GA_CNTOX05: Aerogel de grafeno con 5 mg de nanotubos de carbono con tratamiento de oxidación en síntesis y 45 minutos de autoclave.

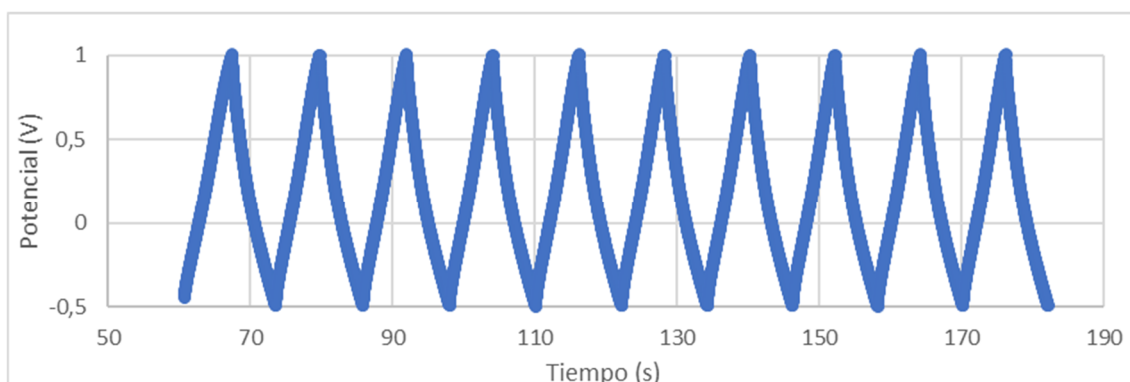
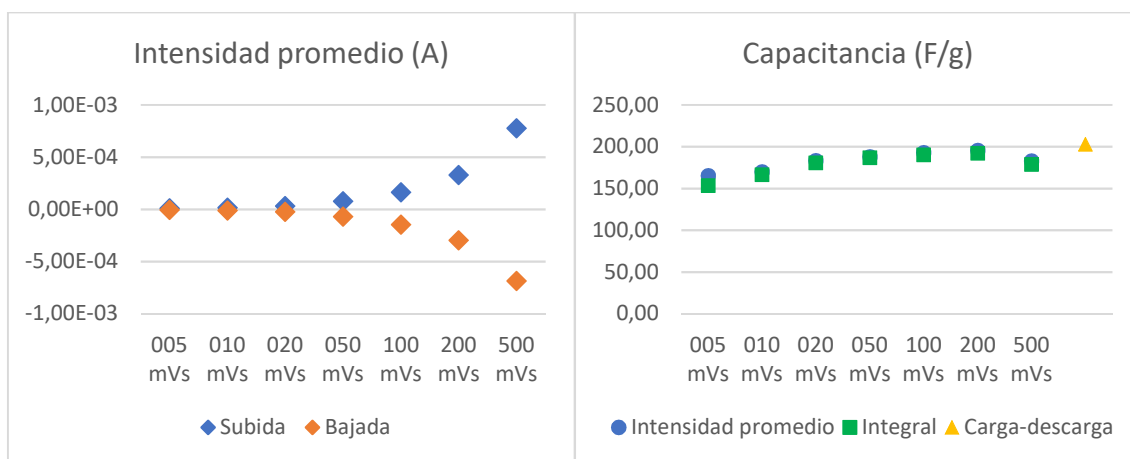
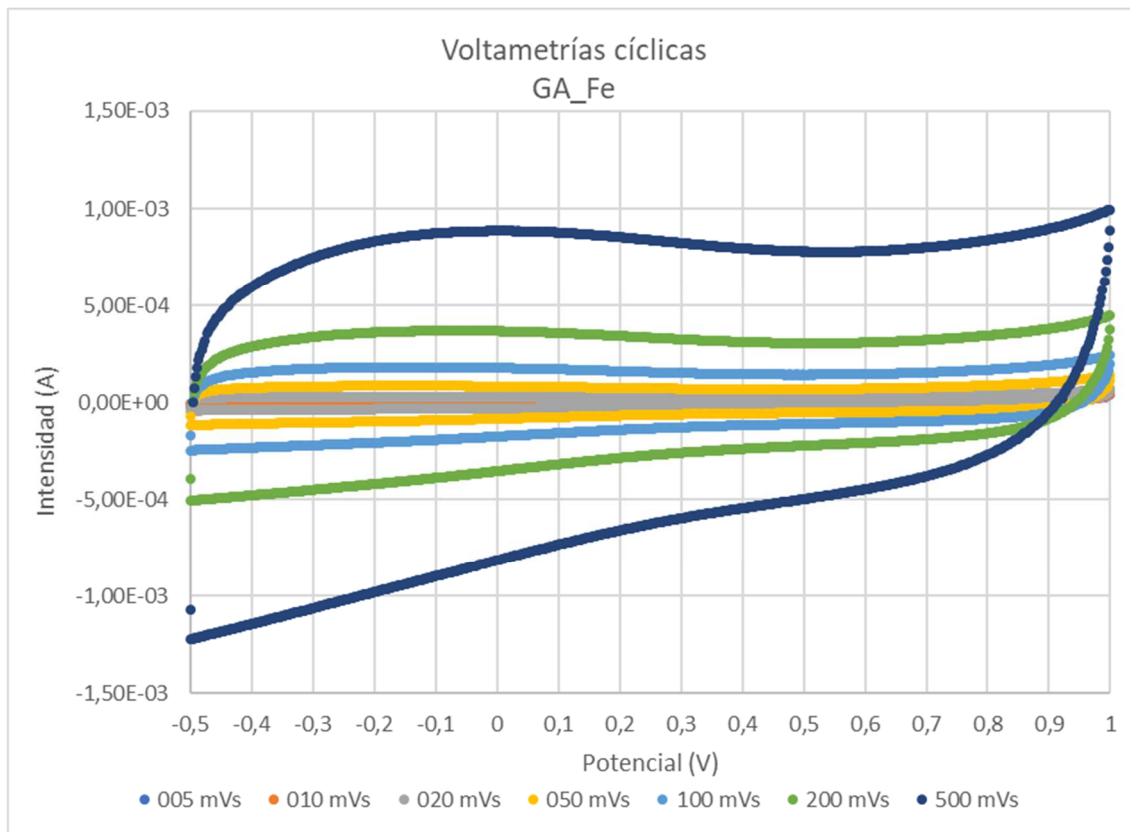


- GA_CNTOX10: Aerogel de grafeno con 10 mg de nanotubos de carbono con tratamiento de oxidación en síntesis y 45 minutos de autoclave.

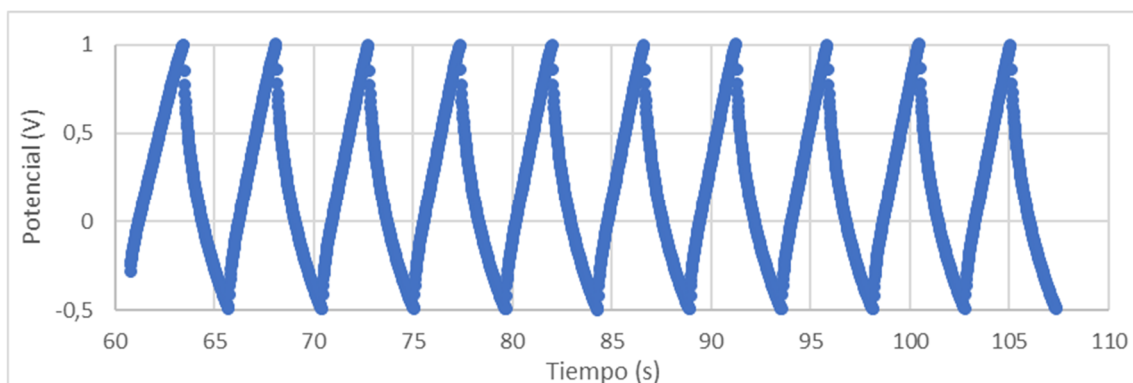
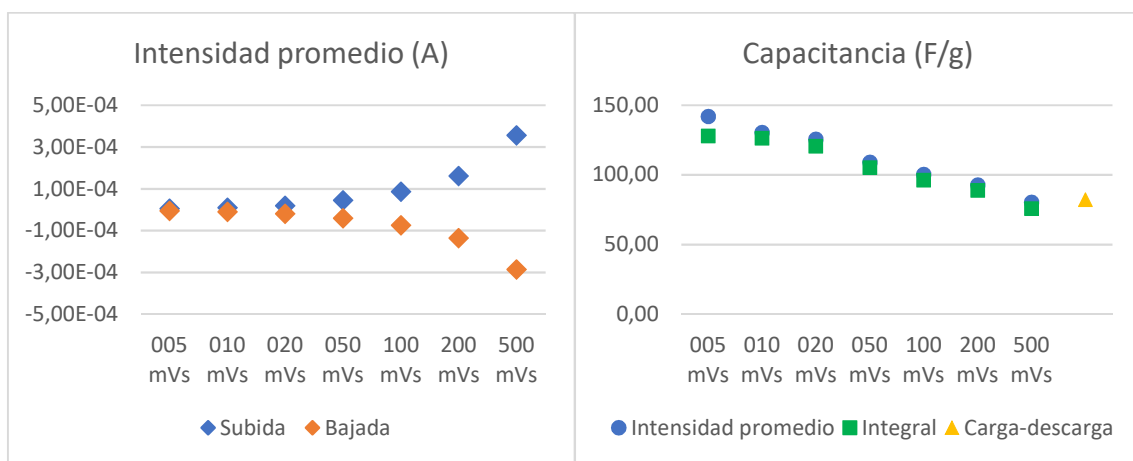
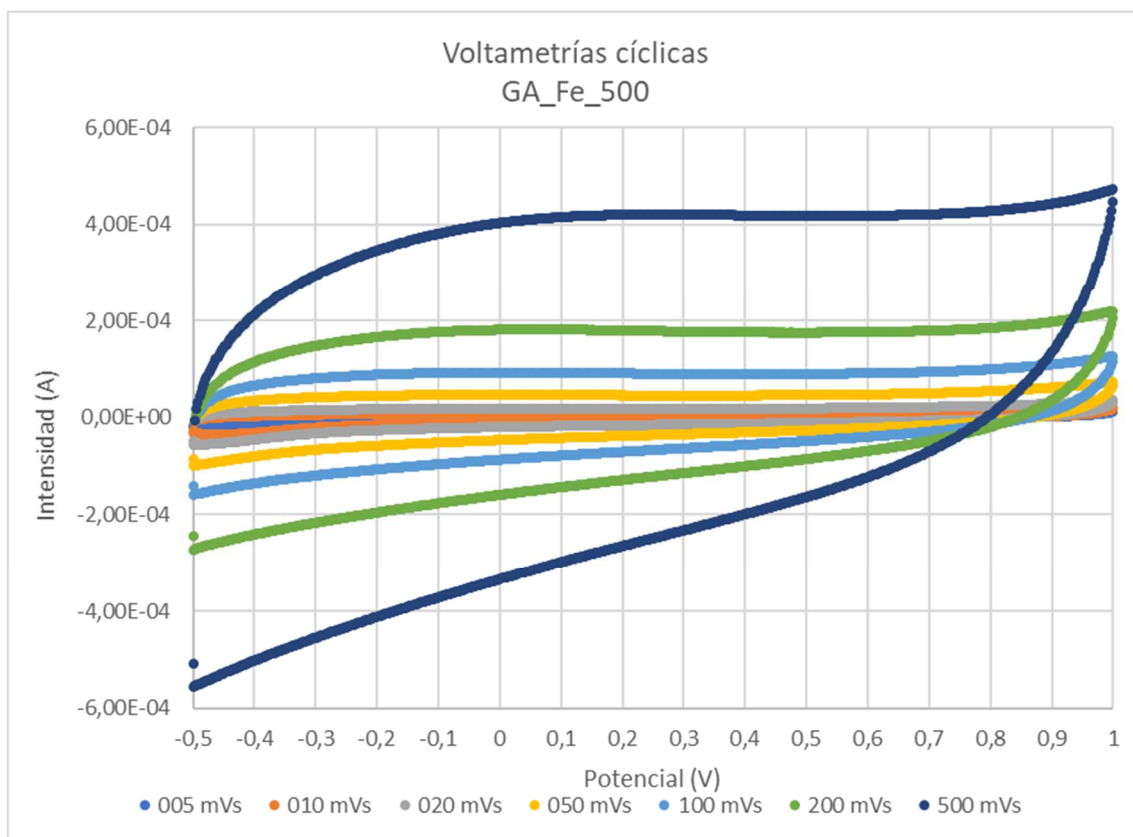


7. CON HIERRO

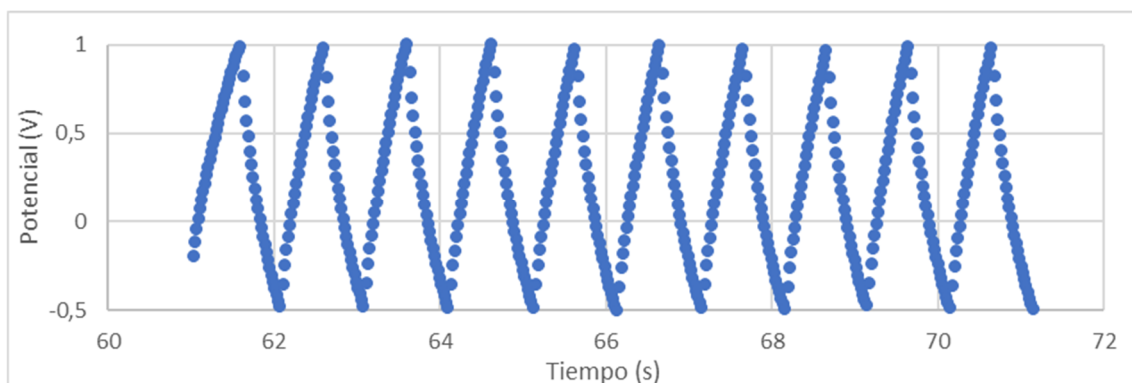
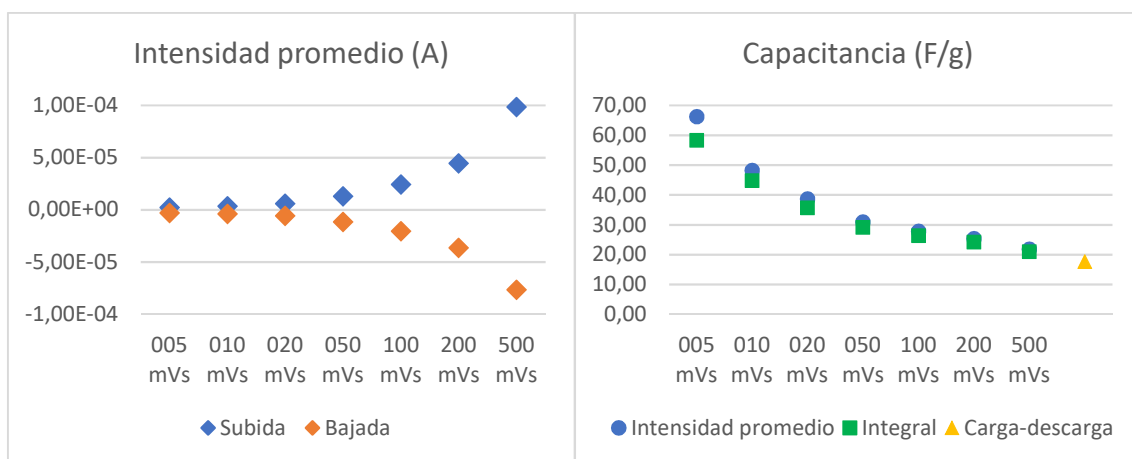
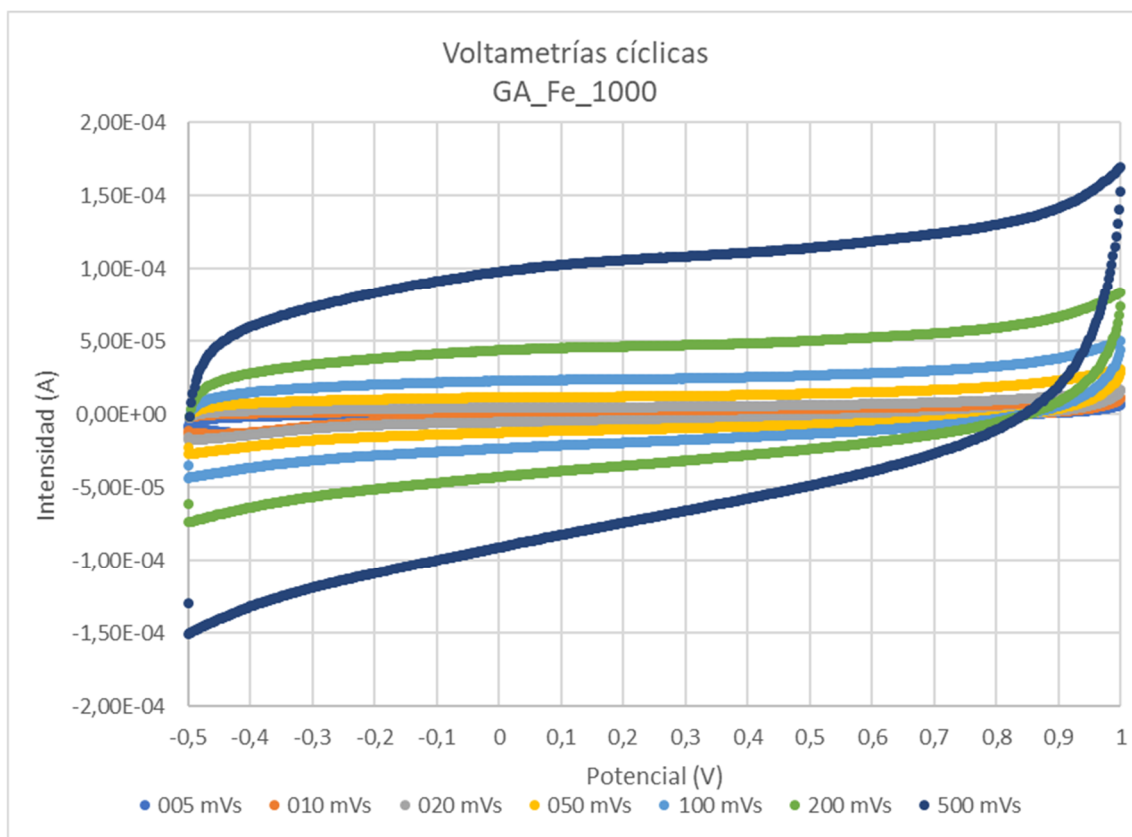
- GA_Fe: Aerogel de grafeno con 0.1 mmol de hierro en síntesis y 2 horas en autoclave.



- GA_Fe_500: Aerogel de grafeno con 0.1 mmol de hierro en síntesis y 2 horas en autoclave, calcinado a 500°C.

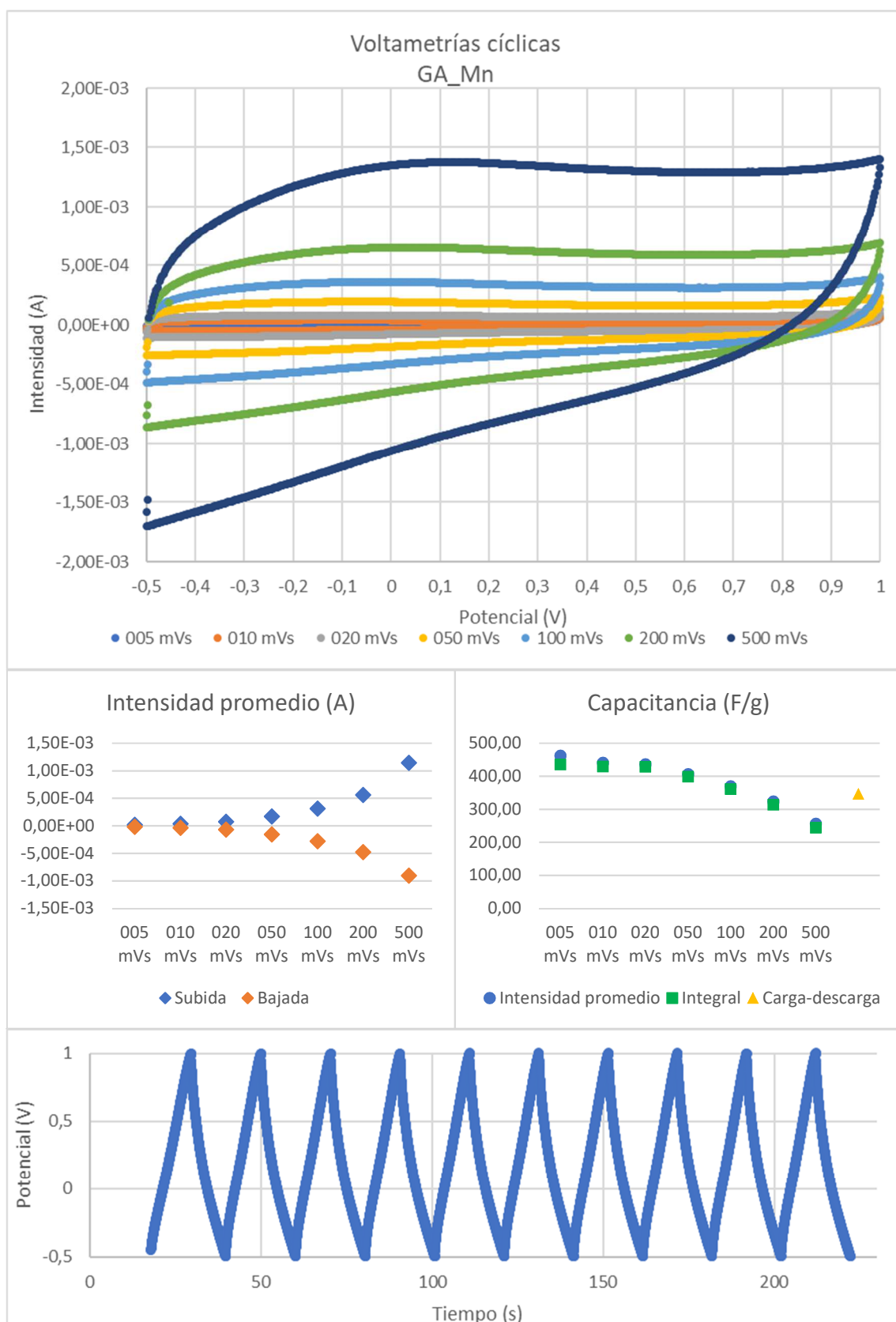


- GA_Fe_1000: Aerogel de grafeno con 0.1 mmol de hierro en síntesis y 2 horas en autoclave, calcinado a 1000°C.

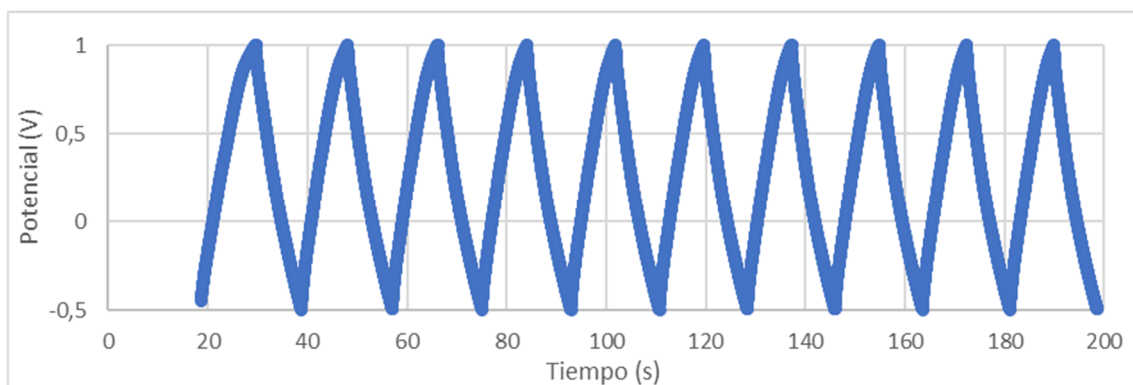
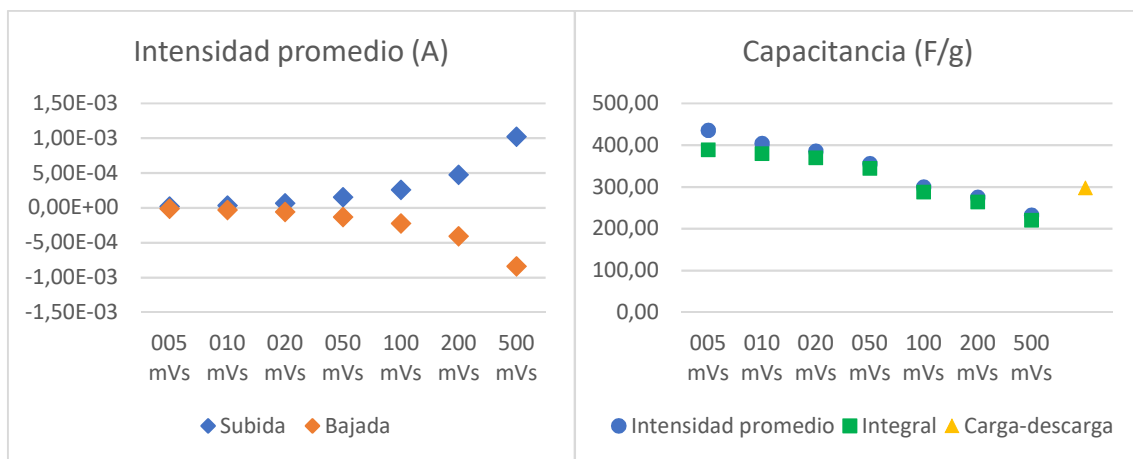
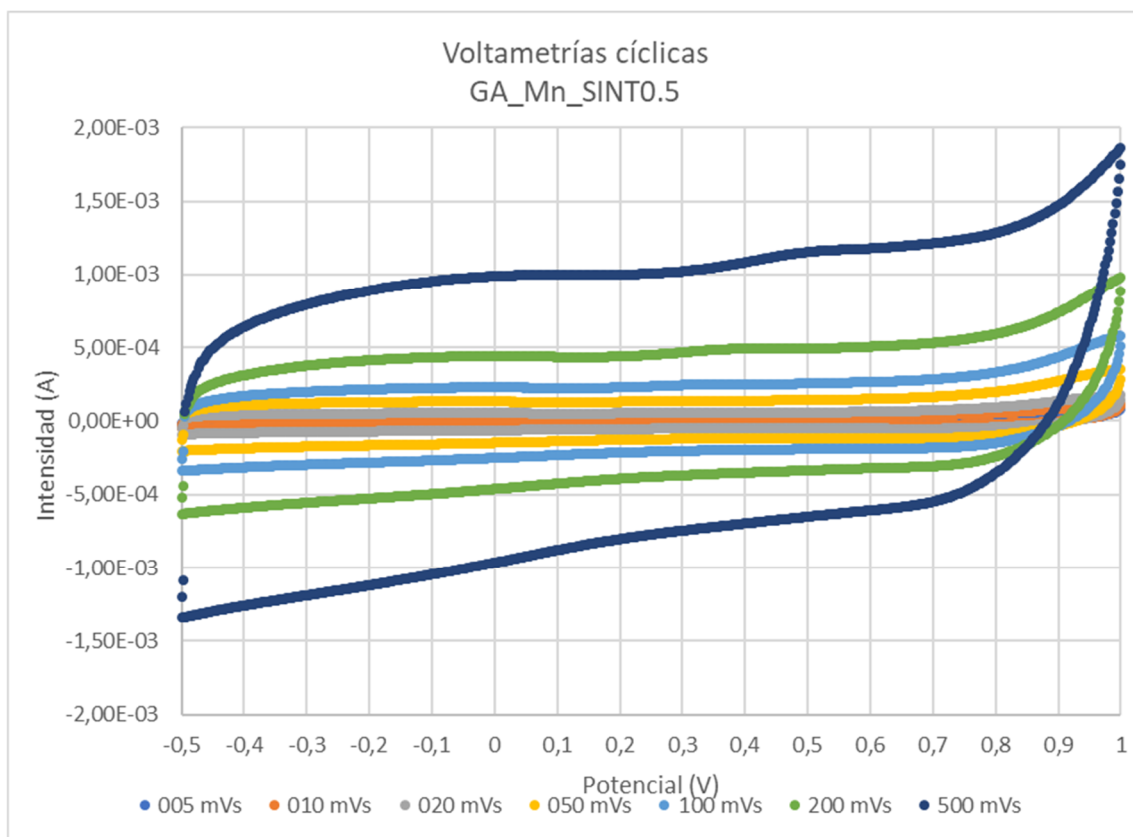


8. CON MANGANESO

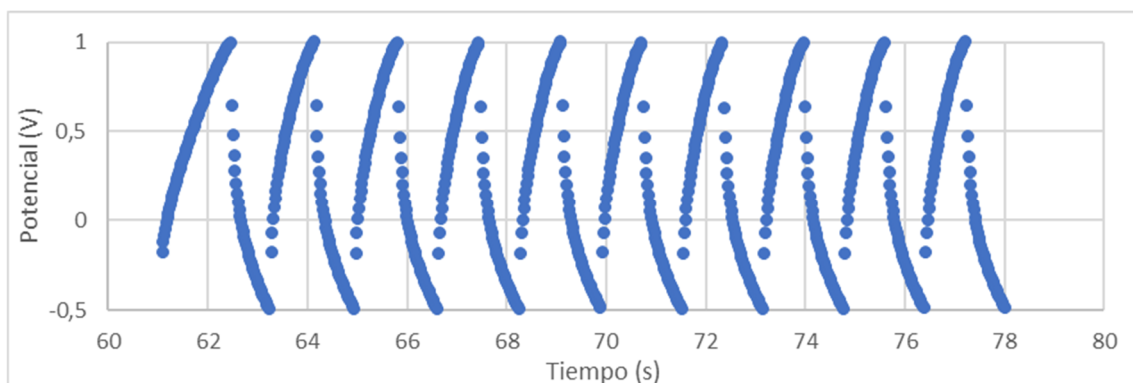
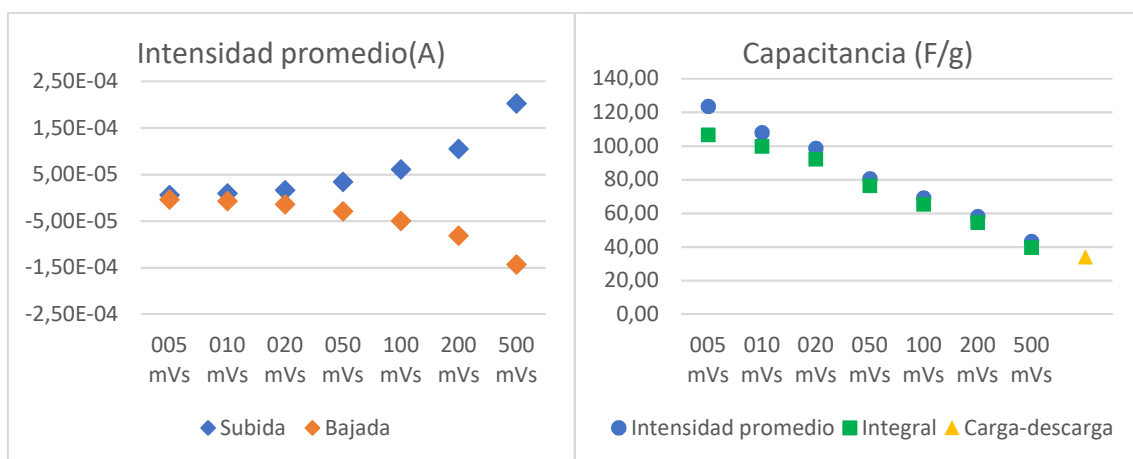
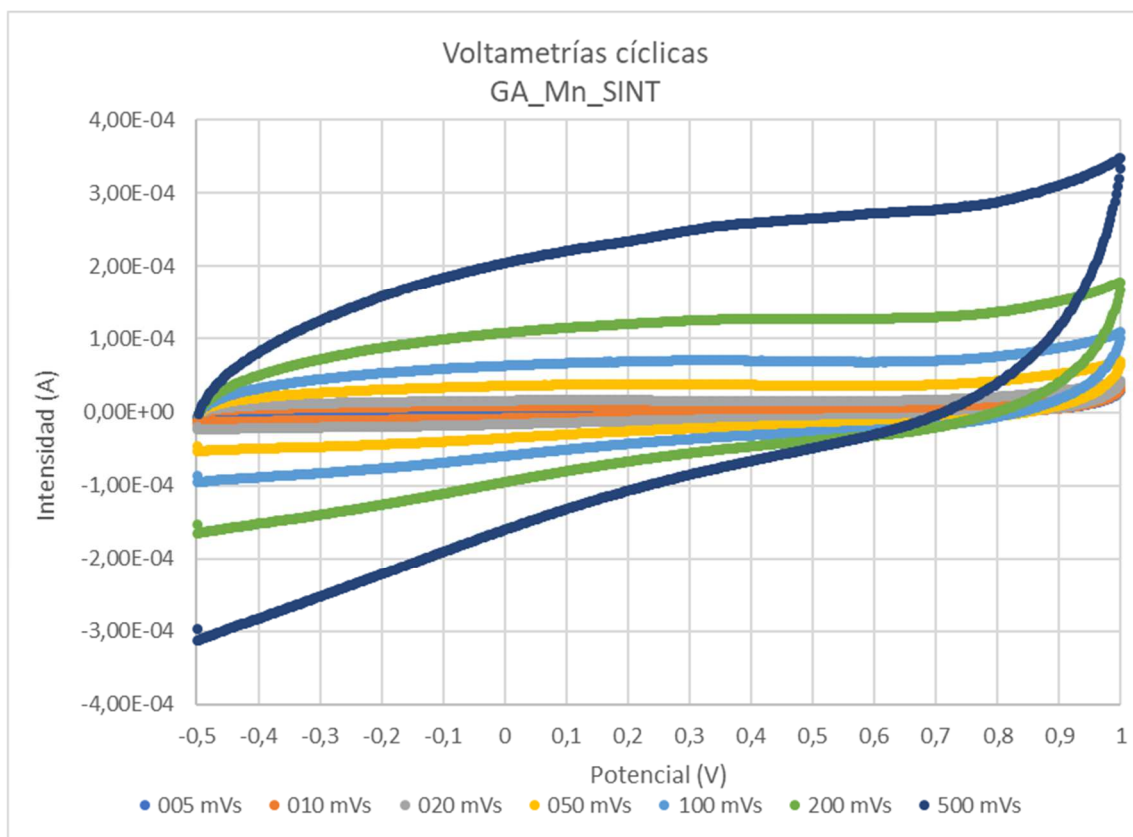
- GA_Mn: Aerogel de grafeno de composición original sin liofilizar sumergido en una disolución para la absorción del MnO_2 , congelado con N_2 líquido al azar y liofilizado.



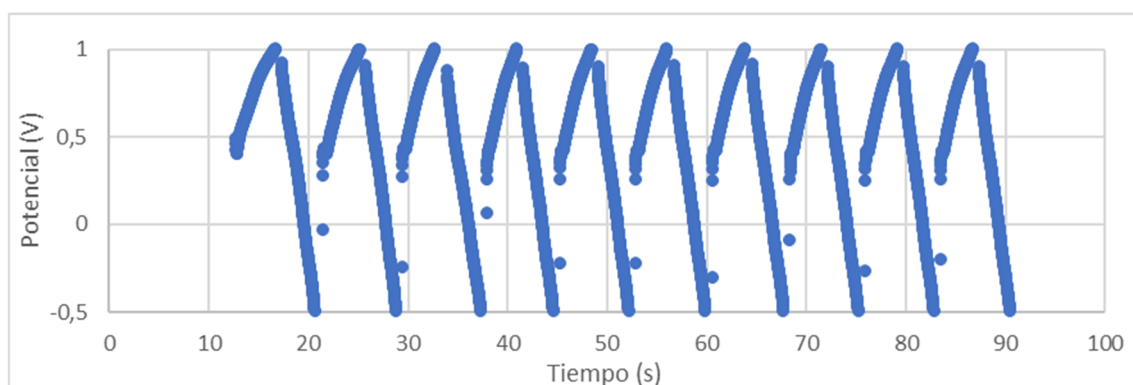
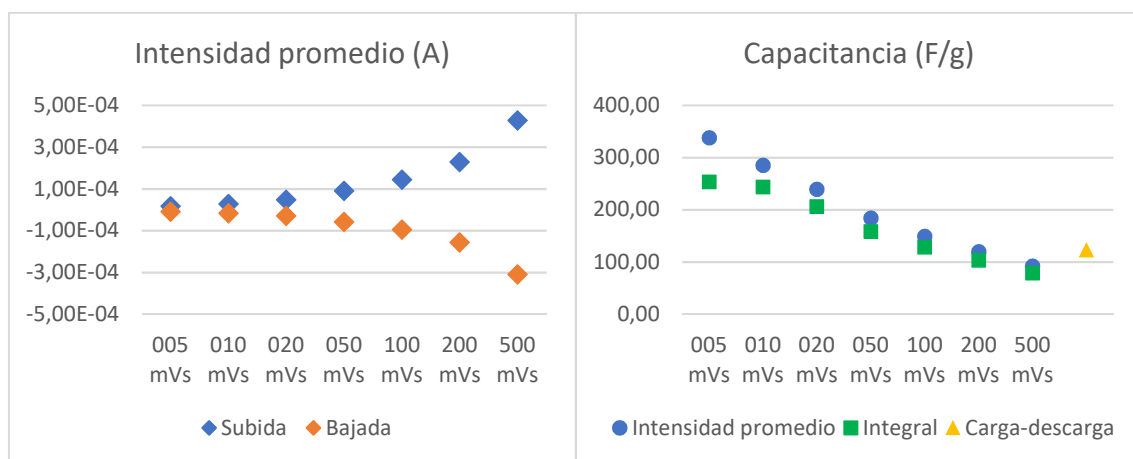
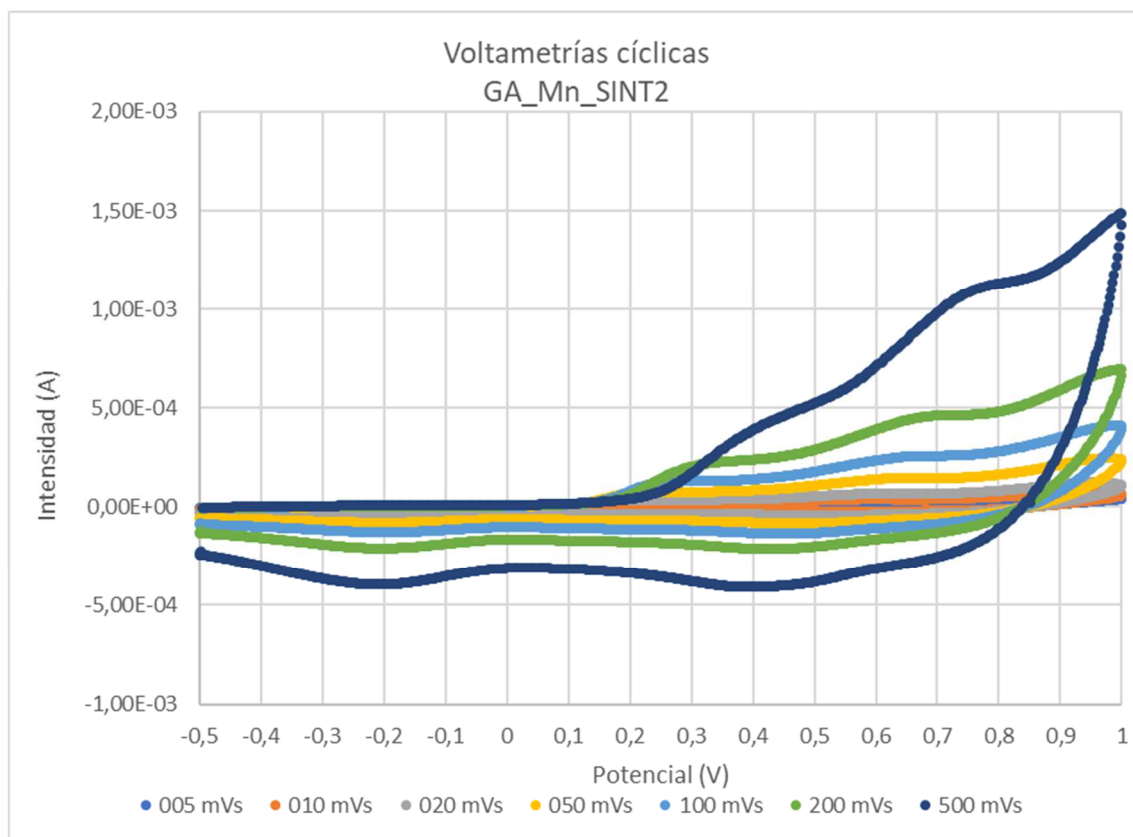
- GA_Mn_SINT0.5: Aerogel de grafeno con 0.05 mmol de Mn en síntesis y de 2 horas de autoclave.



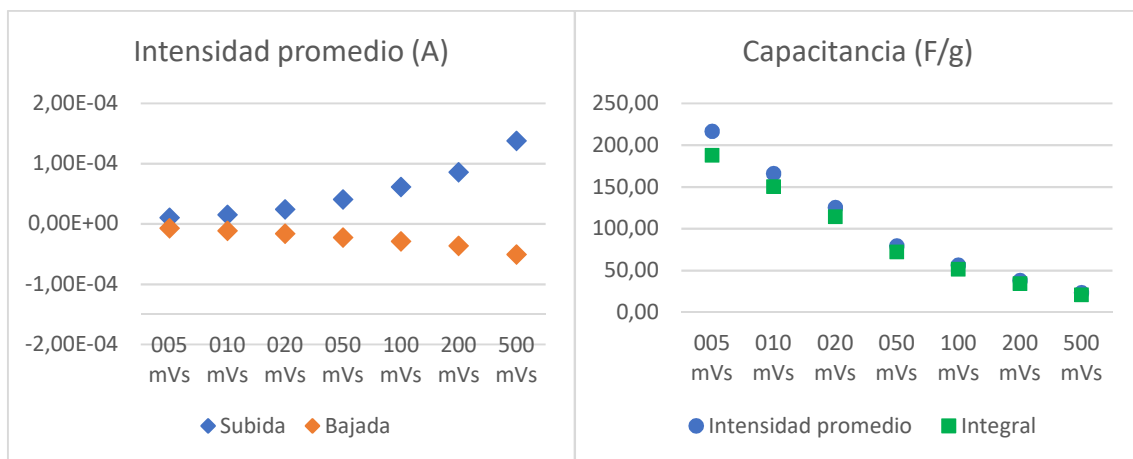
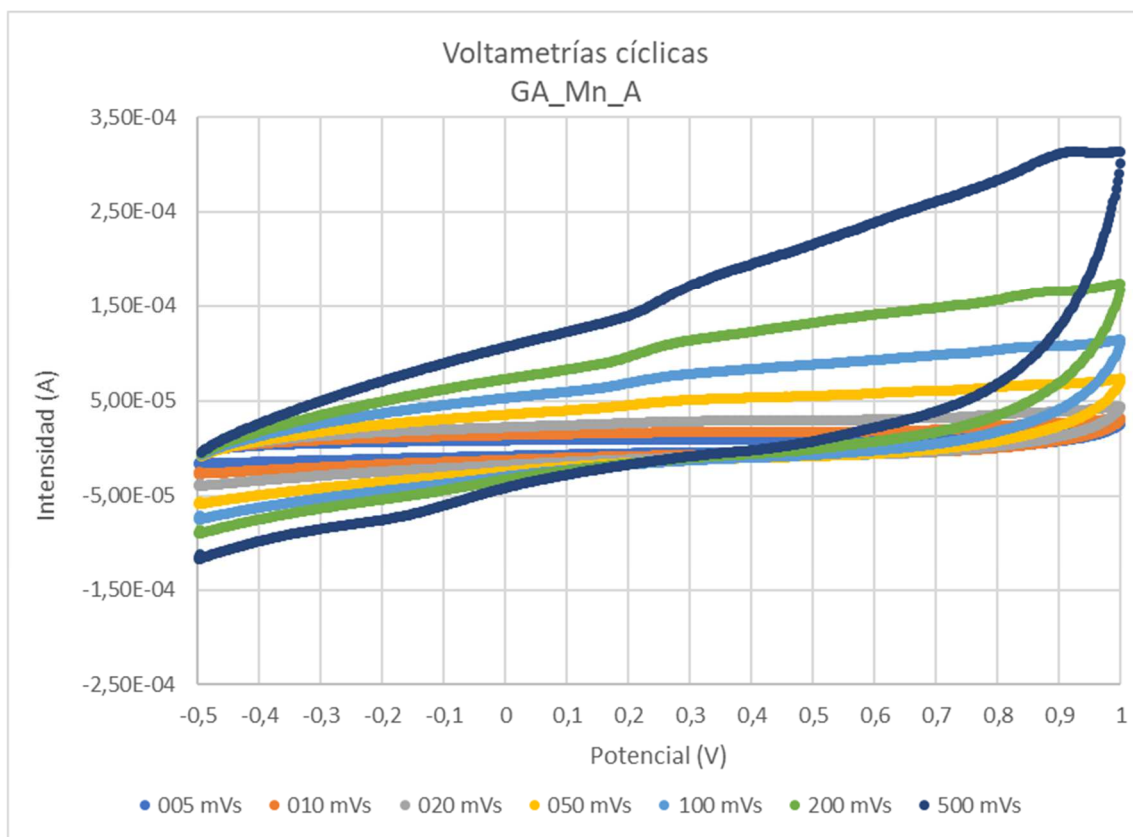
- GA_Mn_SINT: Aerogel de grafeno con 0.1 mmol de Mn en síntesis y de 2 horas de autoclave.



- GA_Mn_SINT2: Aerogel de grafeno con 0.2 mmol de Mn en síntesis y de 2 horas de autoclave.

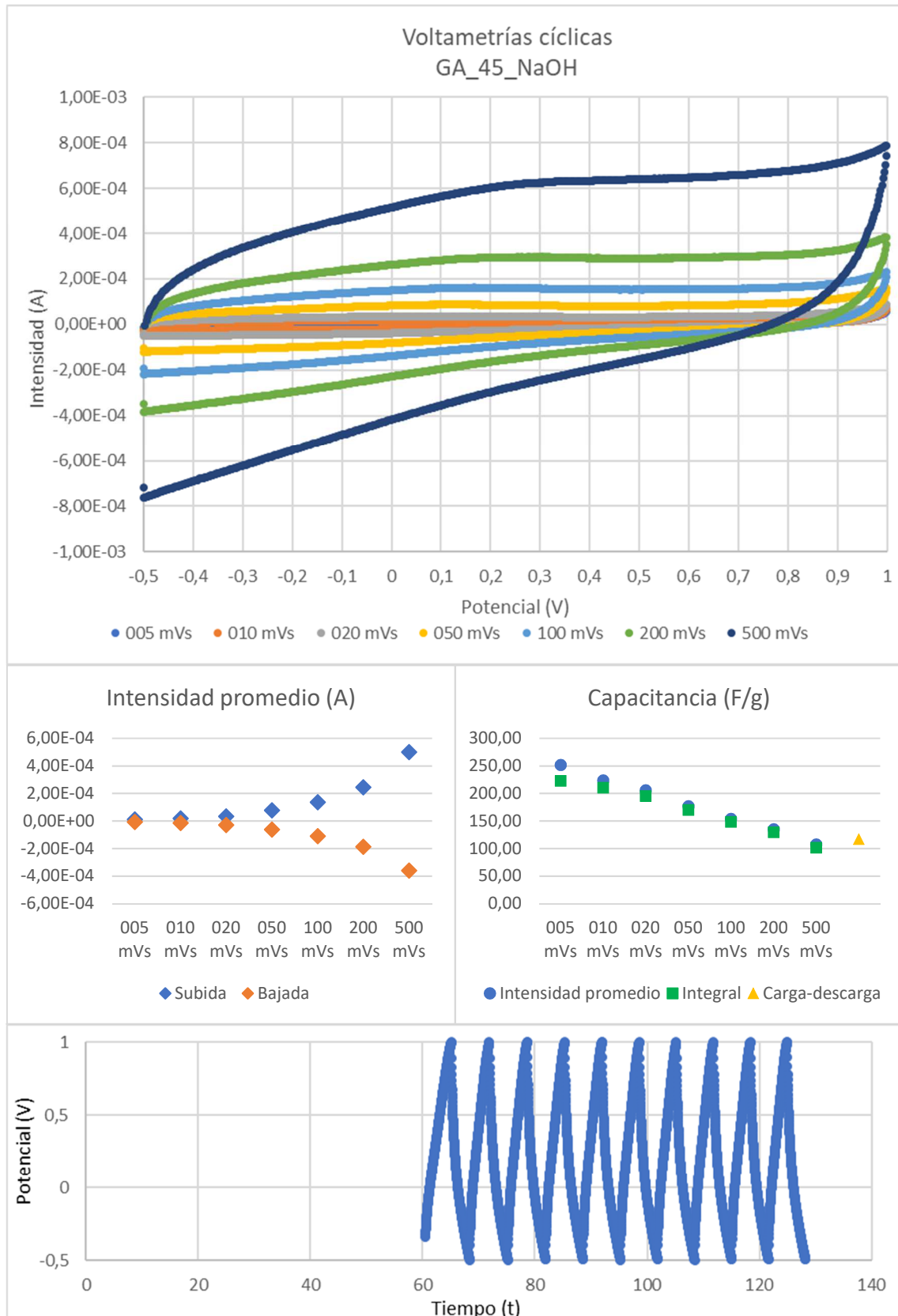


- GA_Mn_SINT_A: Aerogel de grafeno con 0.1 mmol de Mn en síntesis en medio ácido, y de 2 horas de autoclave.

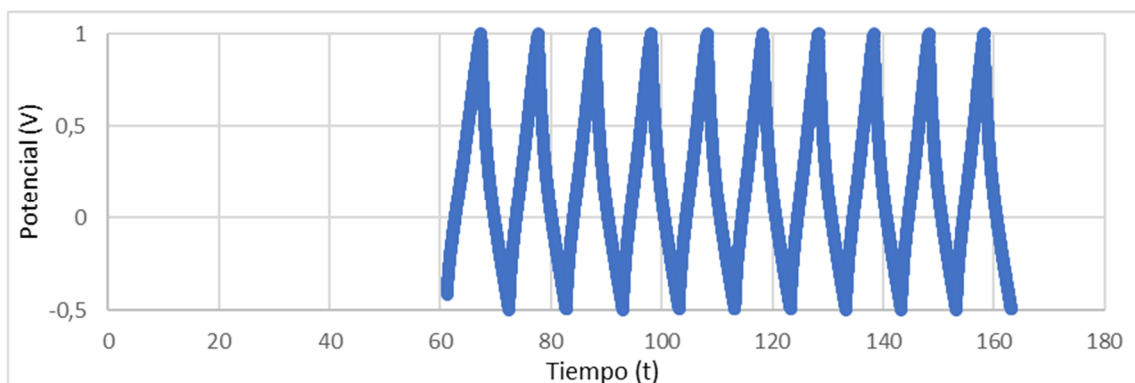
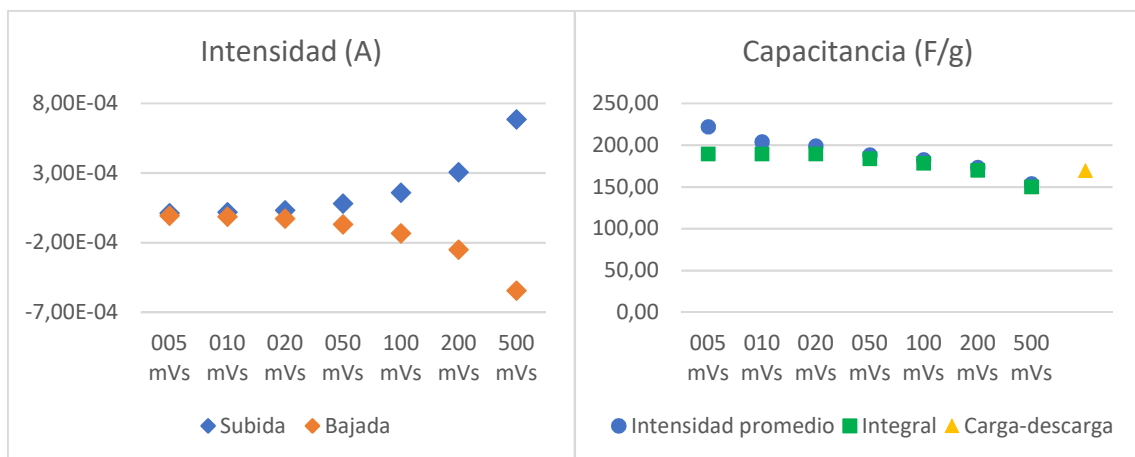
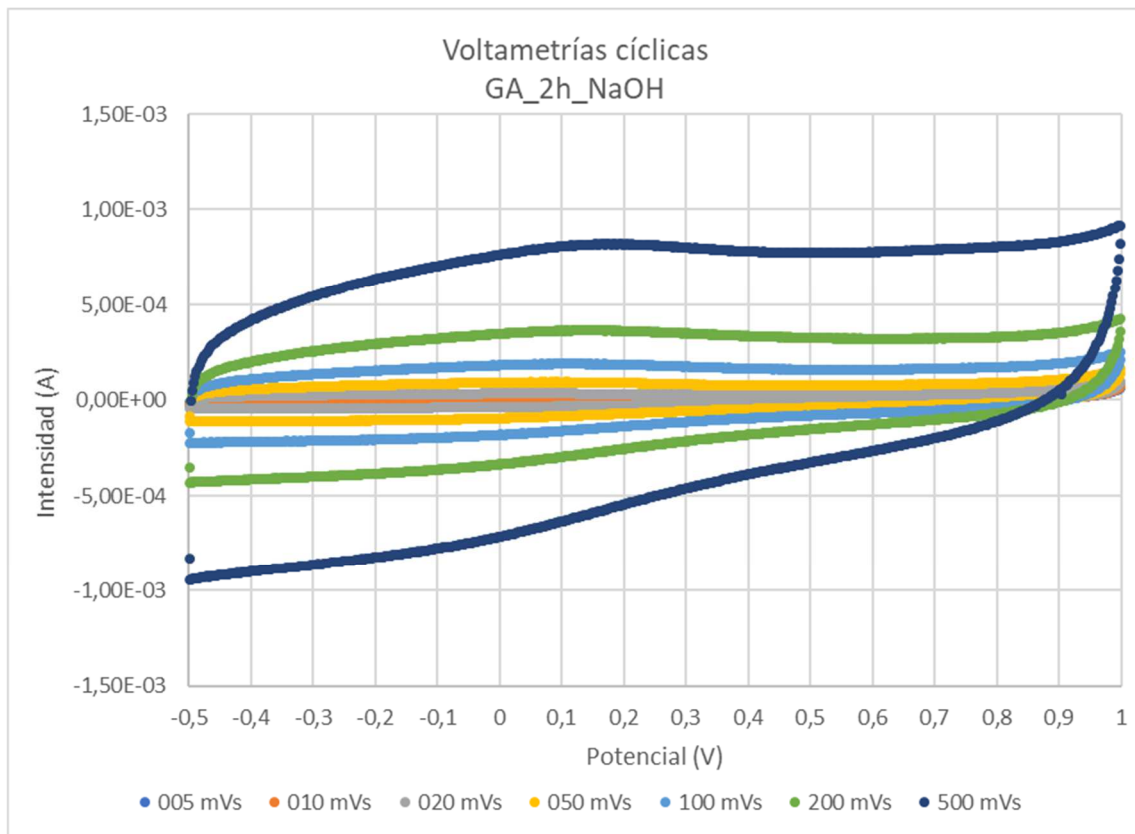


9. ACTIVACIÓN

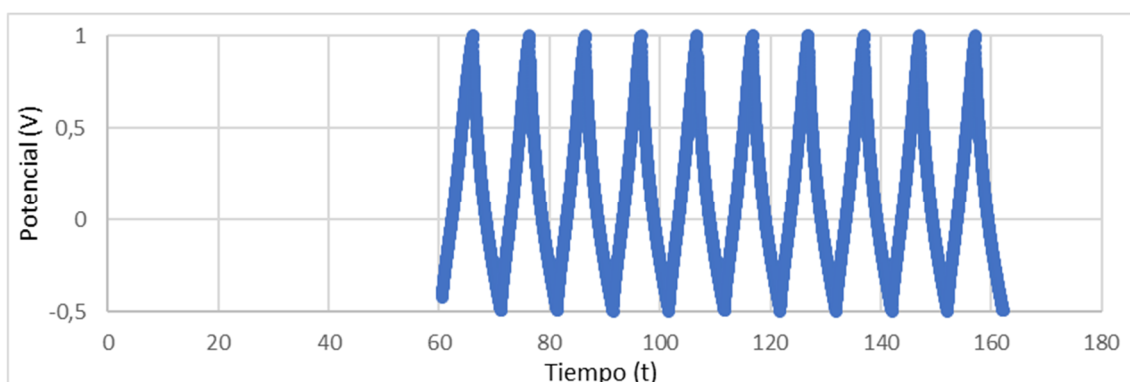
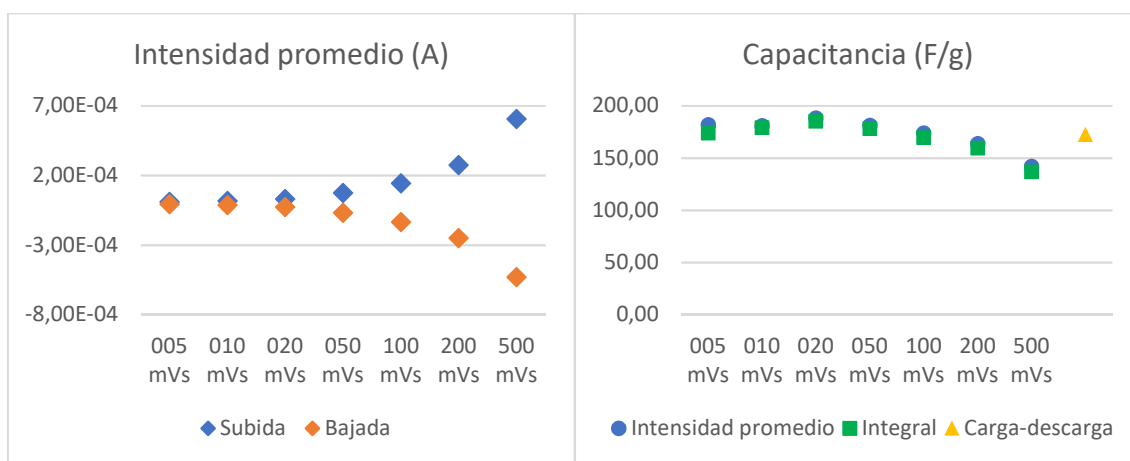
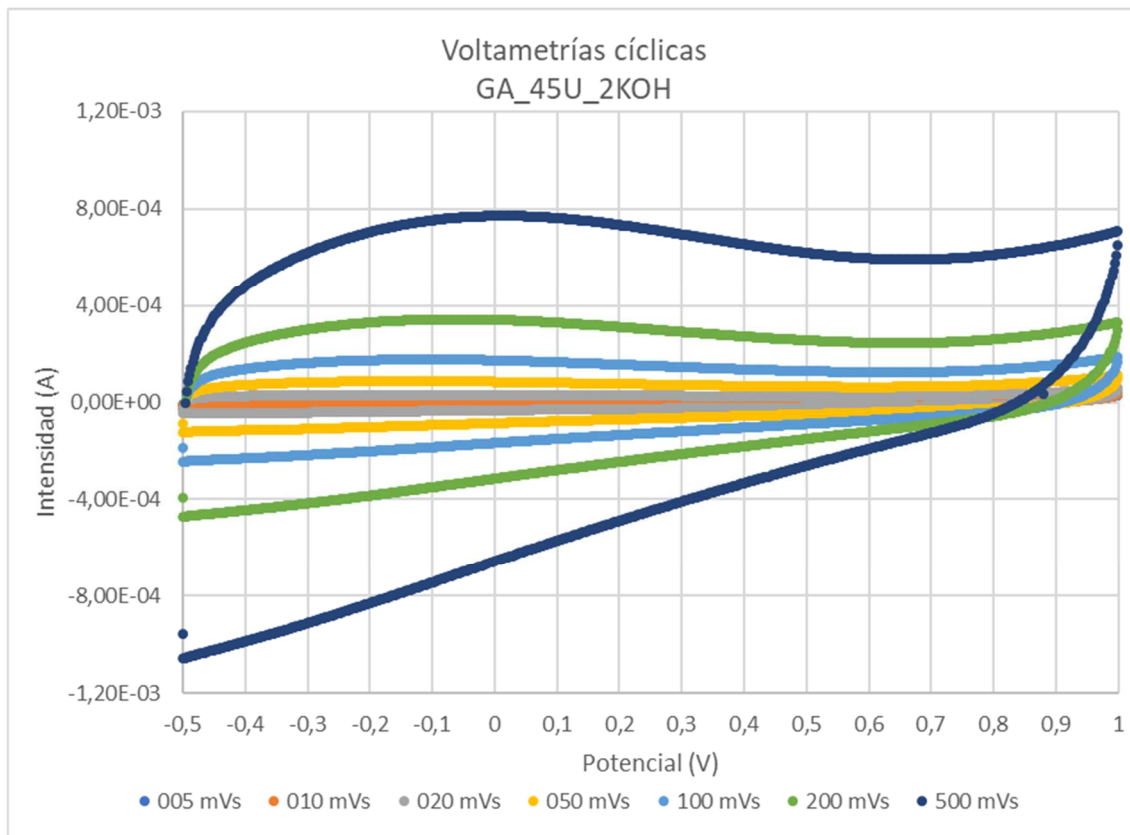
- GA_45_NaOH: Aerogel de grafeno sintetizado utilizando GO reducido con NaOH, y 45 minutos de autoclave.



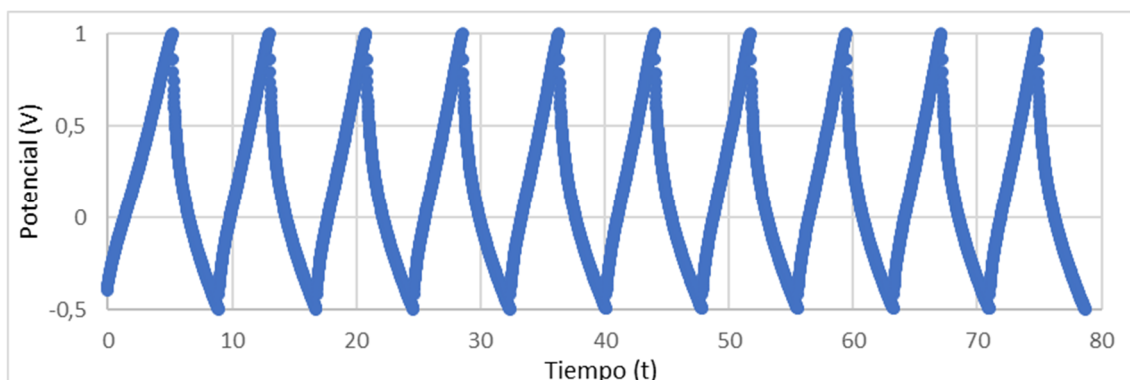
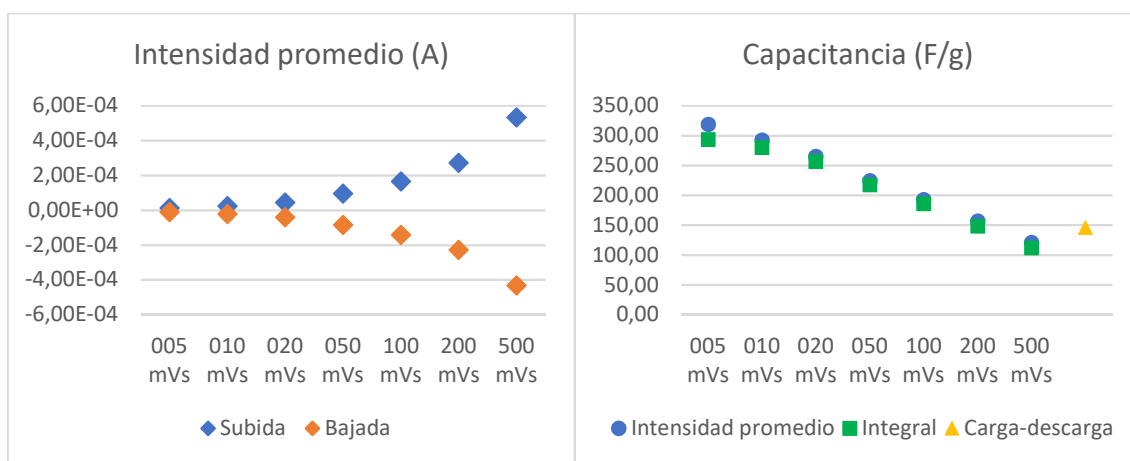
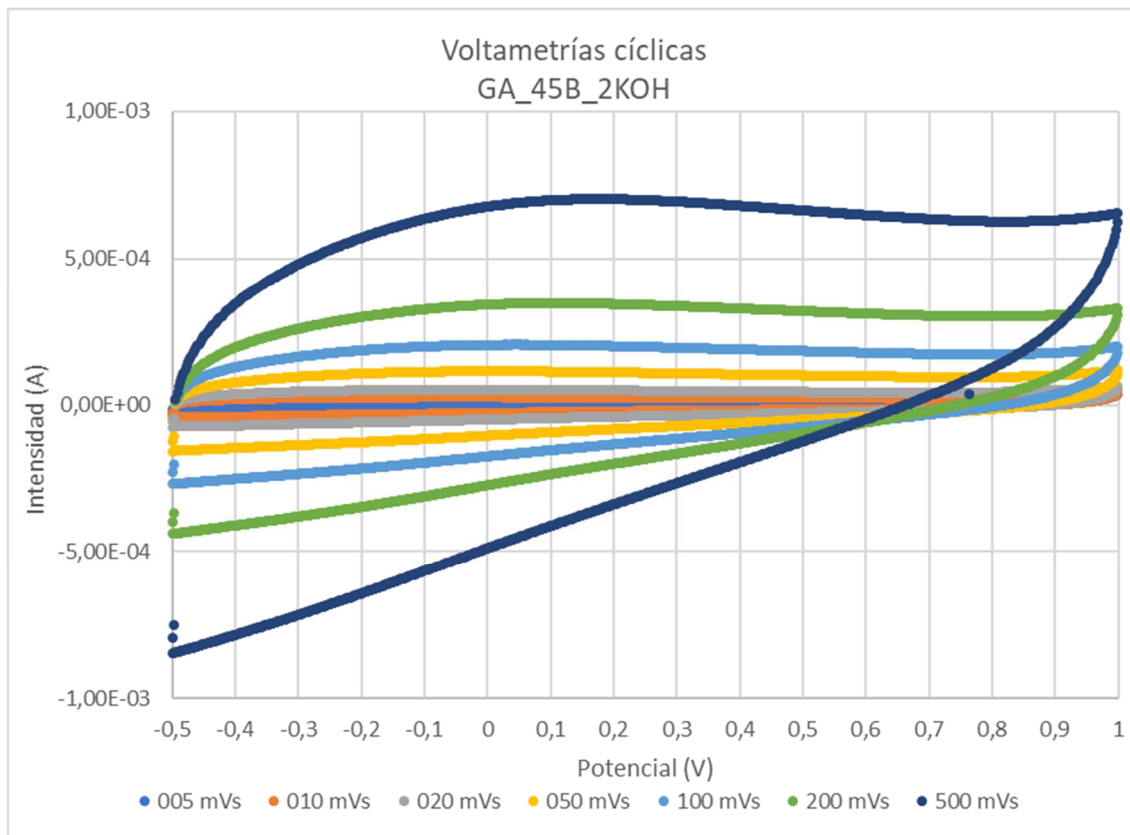
- GA_2h_NaOH: Aerogel de grafeno sintetizado utilizando GO reducido con NaOH, y 2 horas de autoclave.



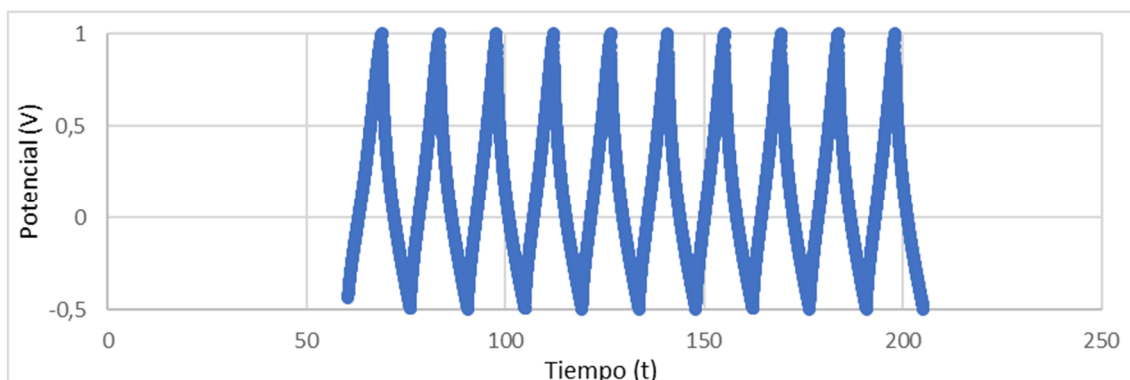
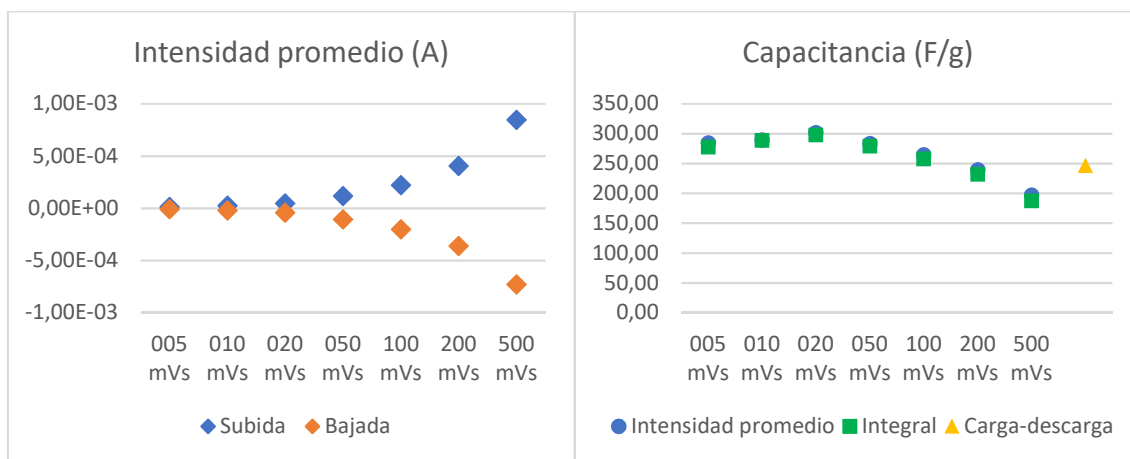
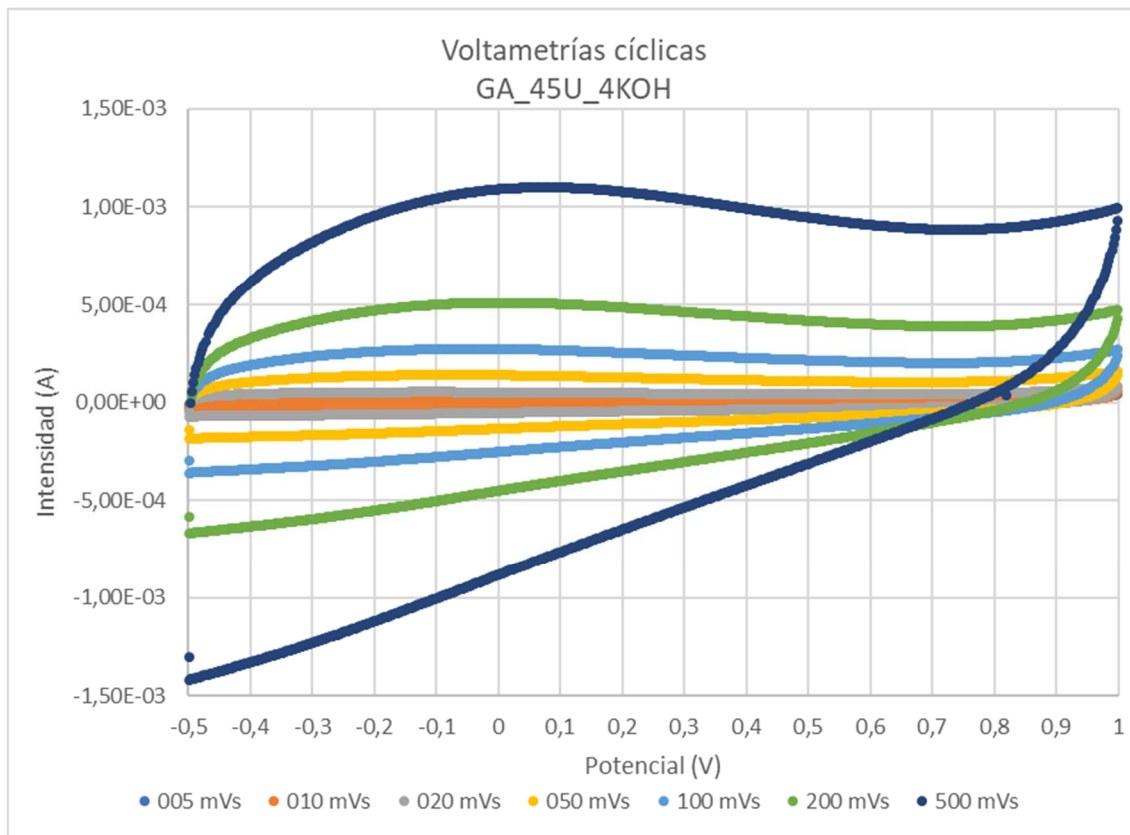
- GA_45U_2KOH: Aerogel de grafeno de composición original congelado unidireccionalmente, activado con 2 veces su peso en KOH por impregnación, calcinado a 500°C, con limpieza del K y secado.



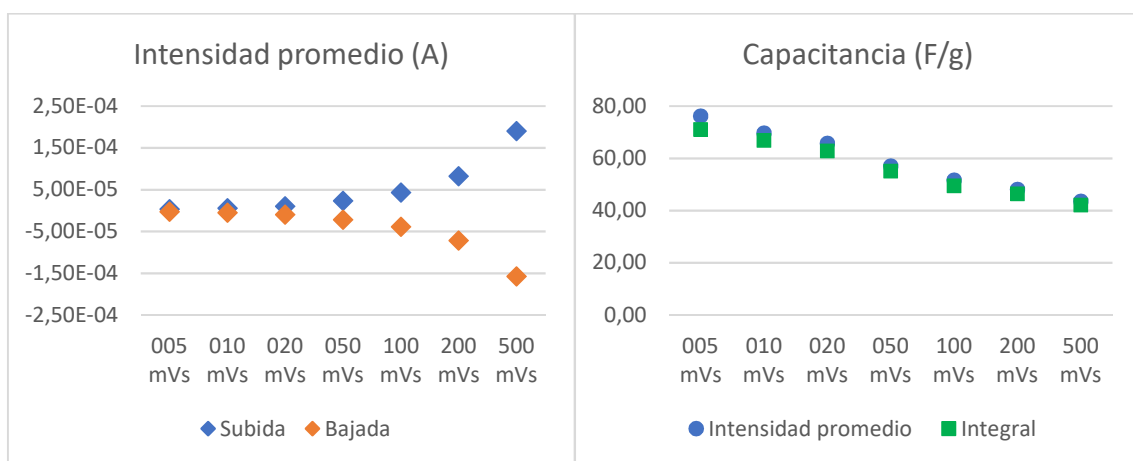
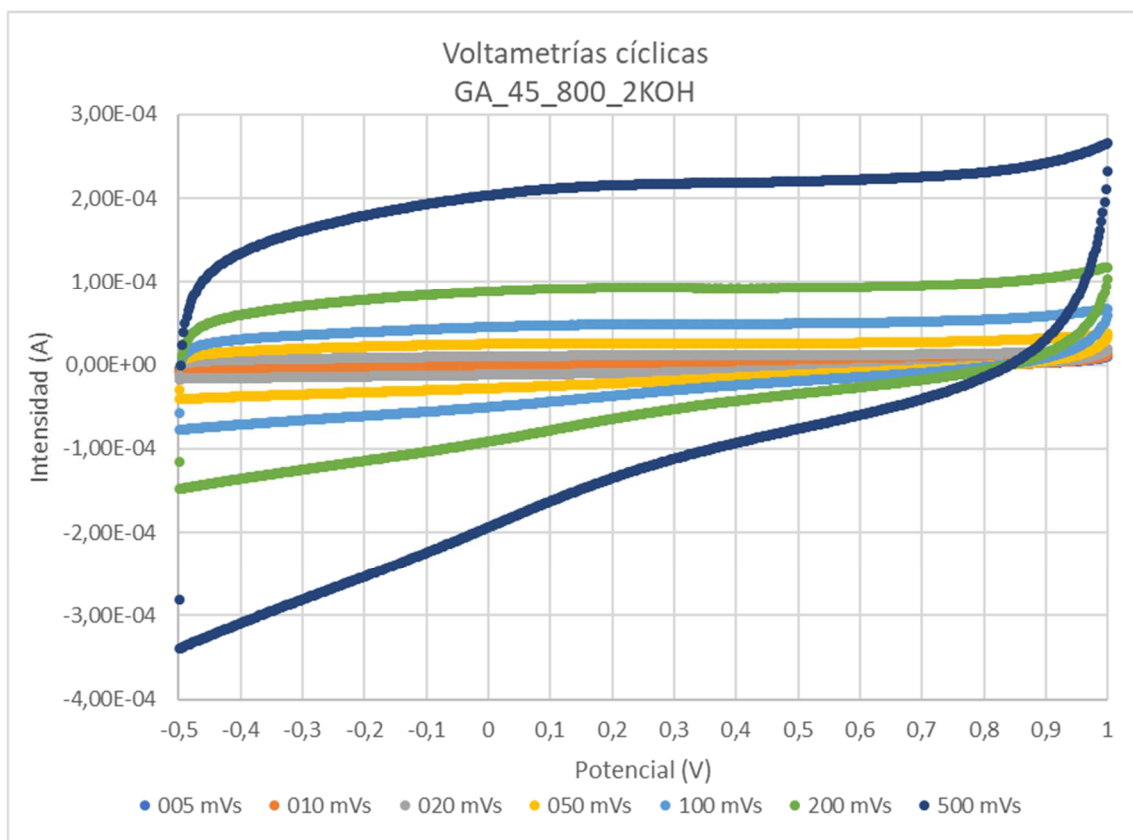
- GA_45B_2KOH: Aerogel de grafeno de composición original congelado al azar, activado con 2 veces su peso en KOH por impregnación, calcinado a 500°C, con limpieza del K y secado.



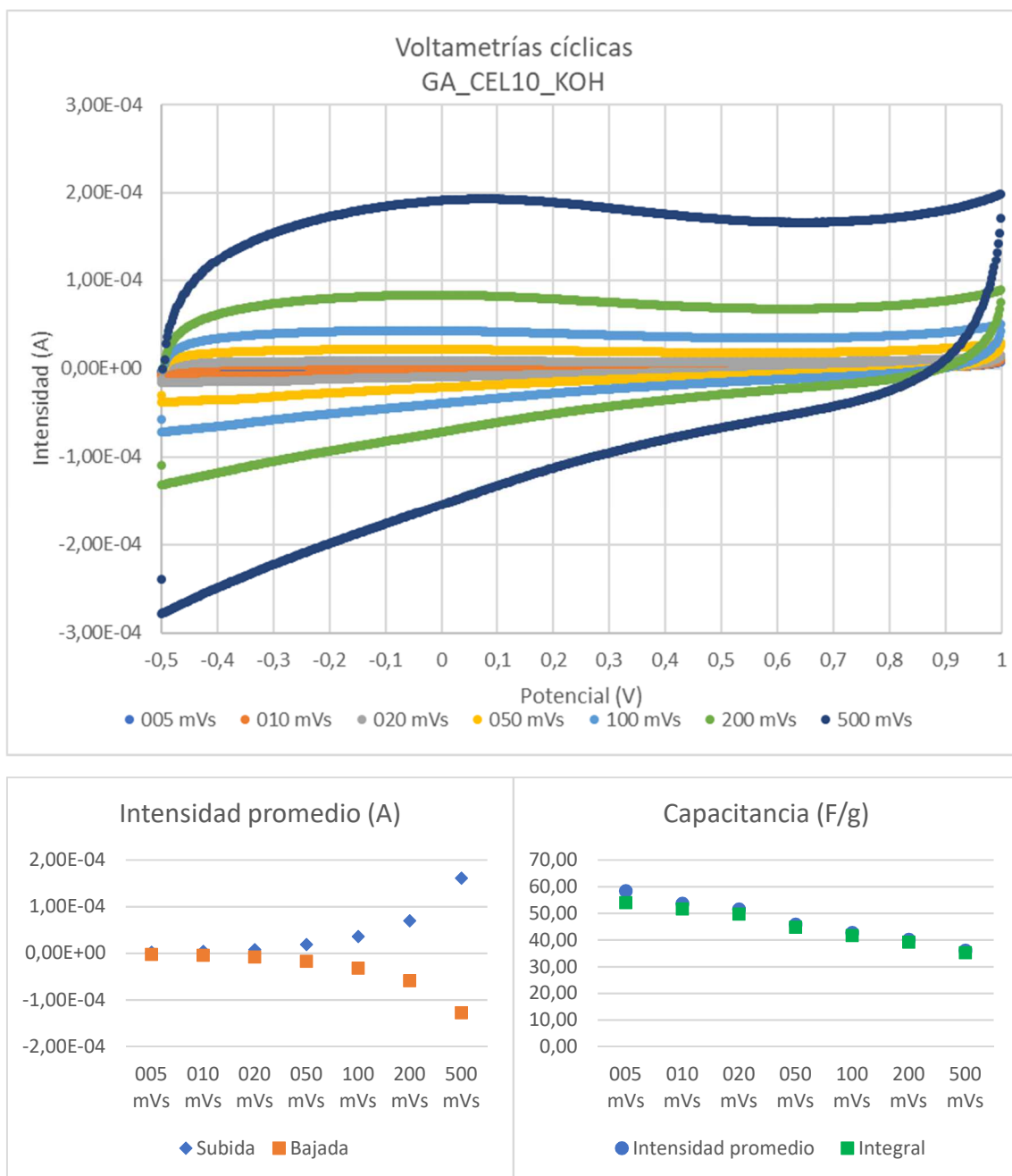
- GA_45U_4KOH: Aerogel de grafeno de composición original congelado unidireccionalmente, activado con 4 veces su peso en KOH por impregnación, calcinado a 500°C, con limpieza del K y secado.



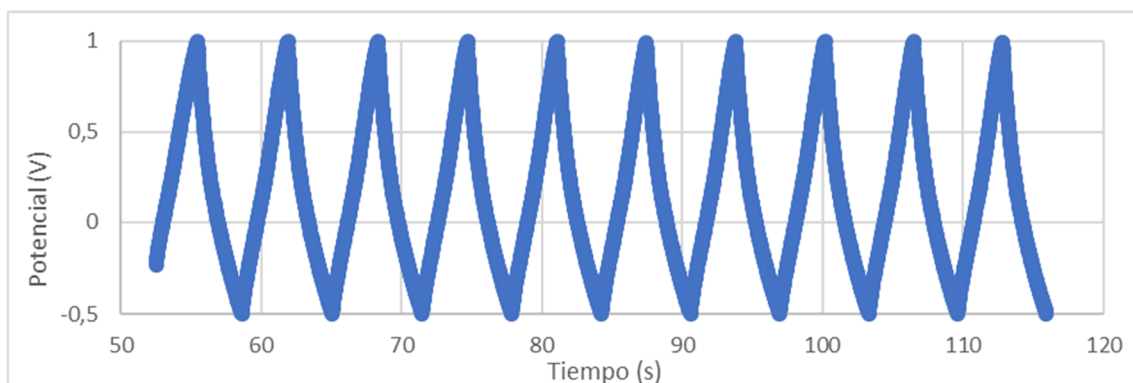
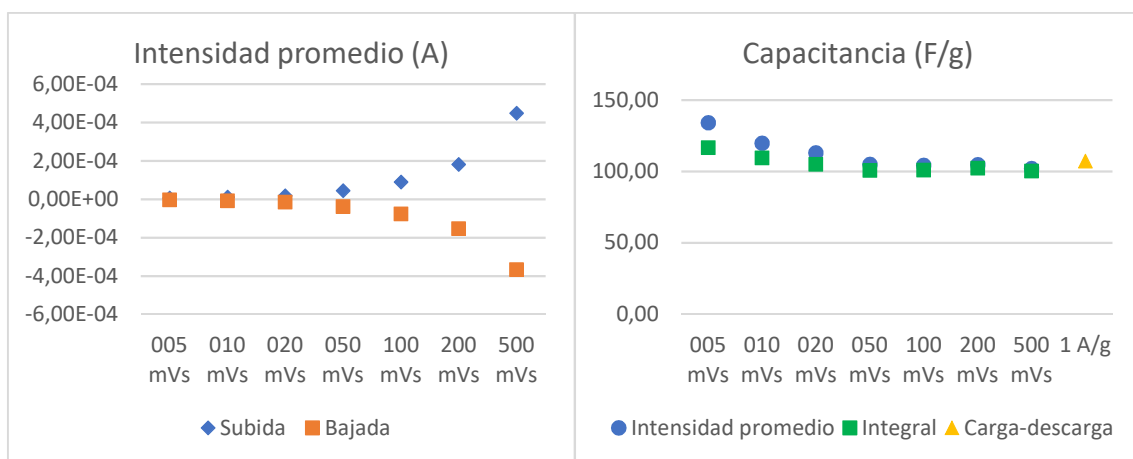
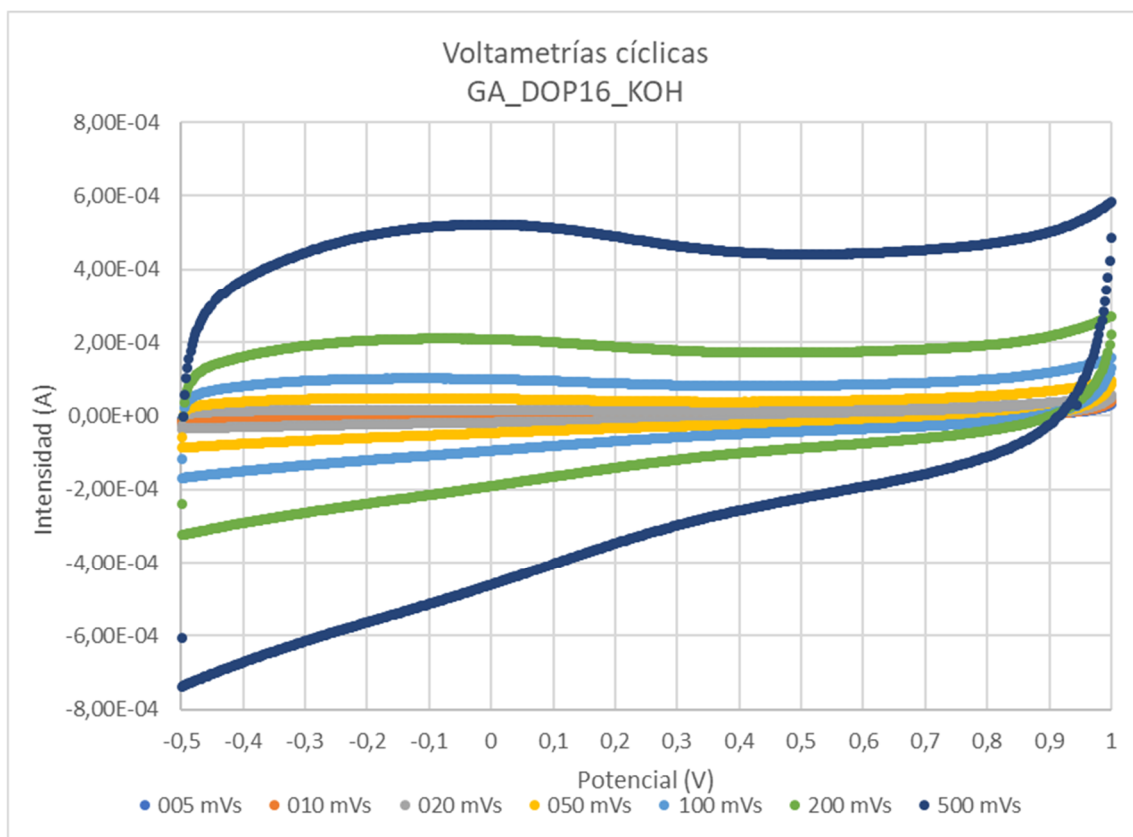
- GA_45B_800_2KOH: Aerogel de grafeno de composición original congelado al azar y calcinado a 800°C, activado con 2 veces su peso en KOH por impregnación, calcinado a 500°C, con limpieza del K y secado.



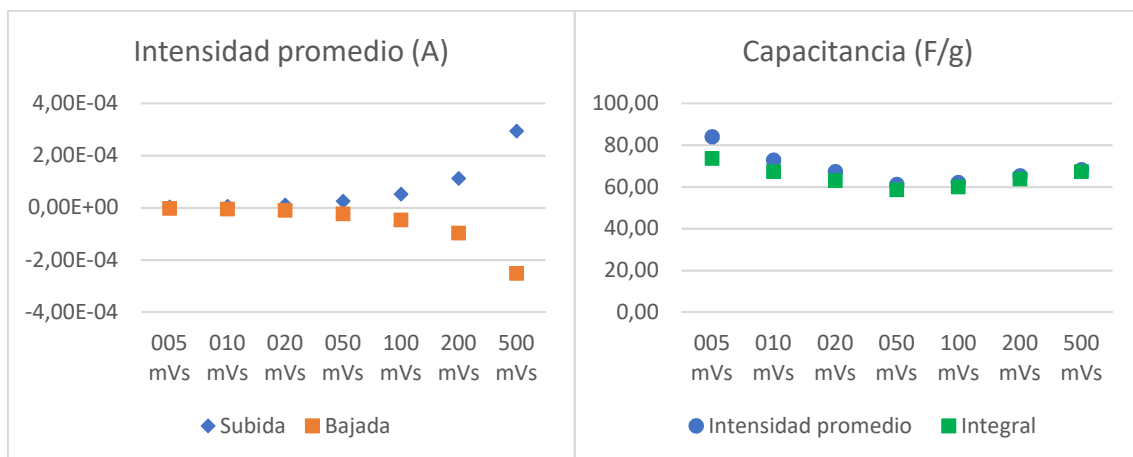
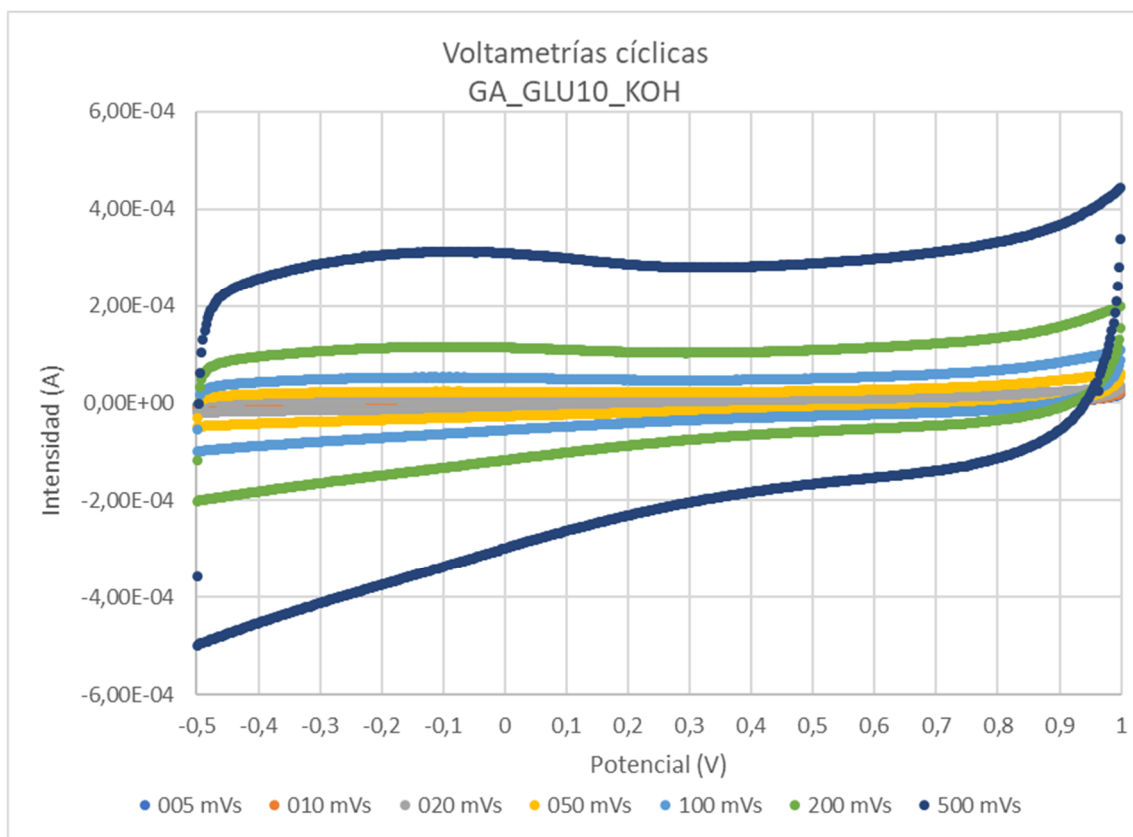
- GACEL10_800_KOH: Aerogel de grafeno con 10 mg de nanocelulosa en síntesis y tratamiento de activación con 2 veces su peso en KOH por impregnación.



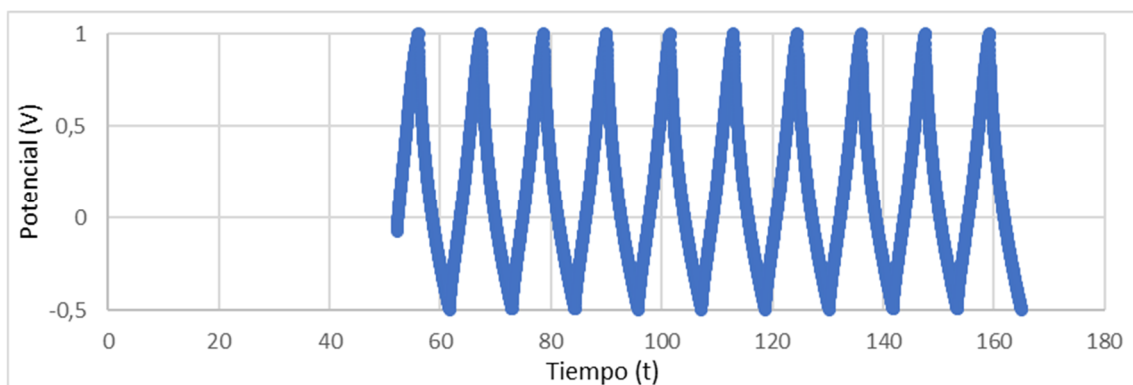
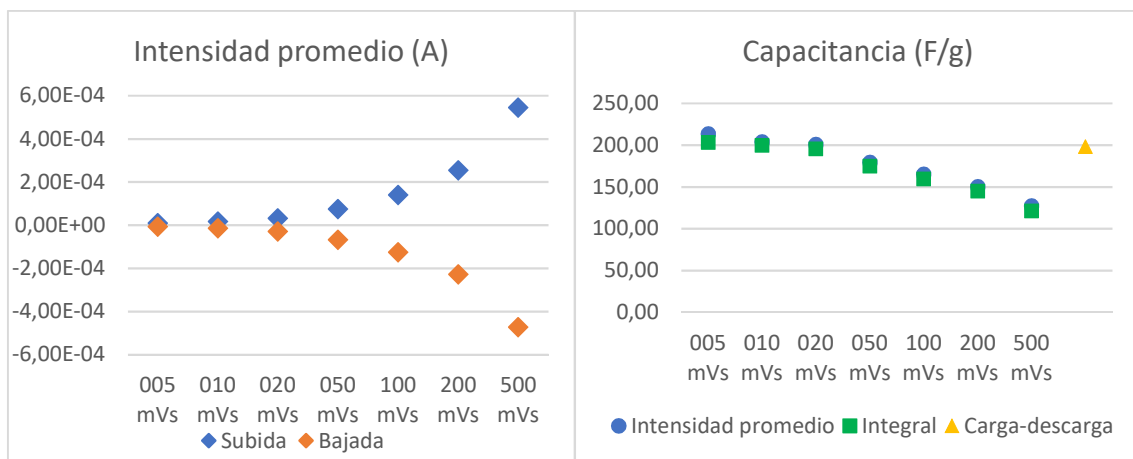
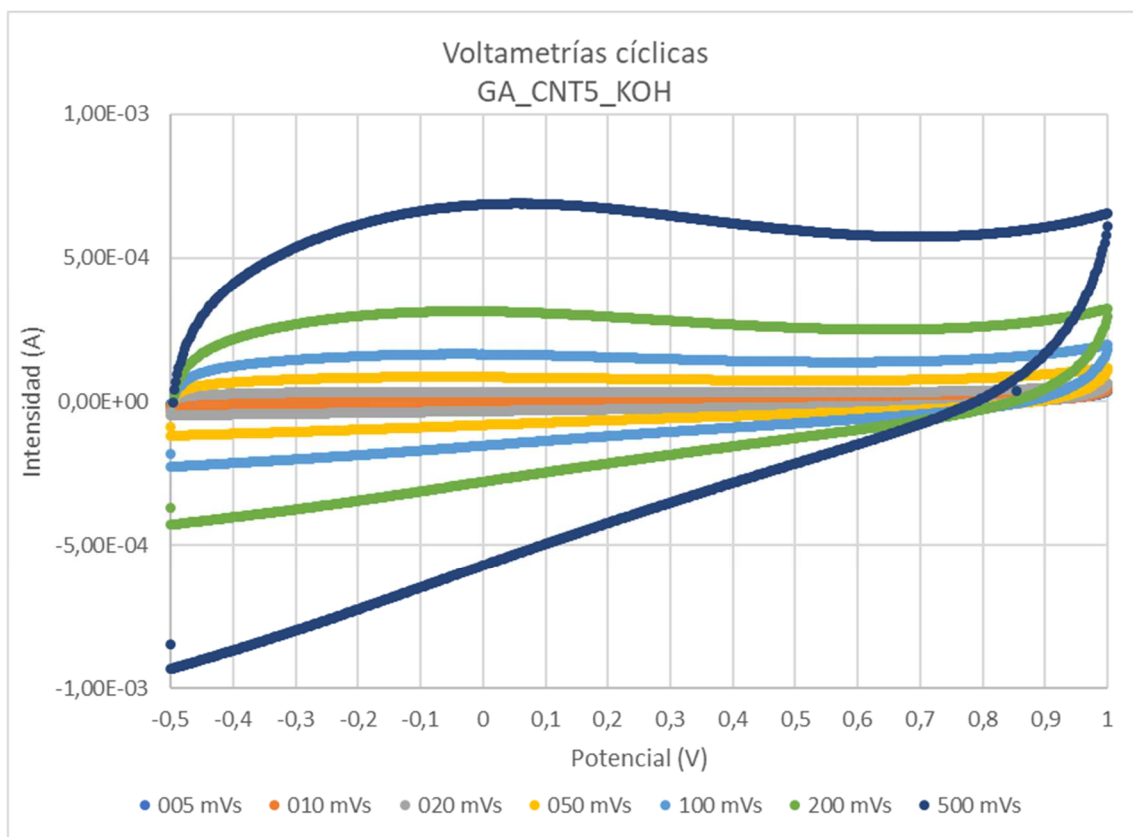
- GA_DOP16_KOH: Aerogel de grafeno con 16 mg de polidopamina en síntesis y tratamiento de activación con 2 veces su peso en KOH por impregnación.



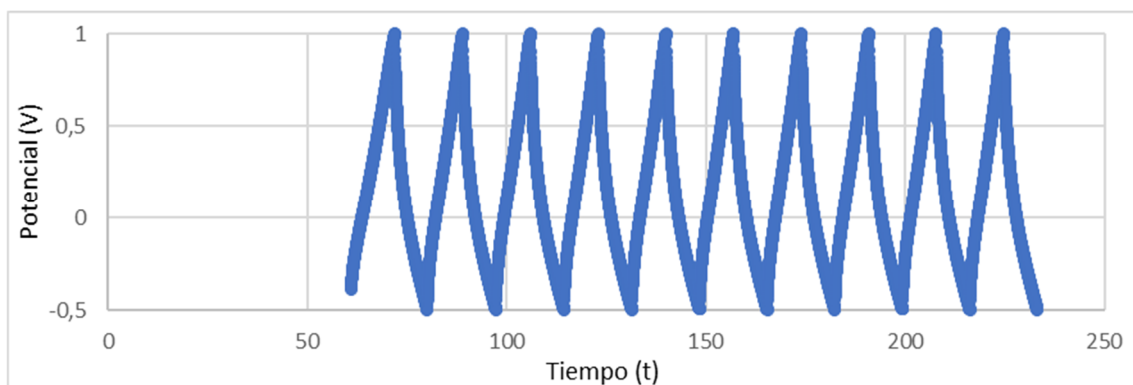
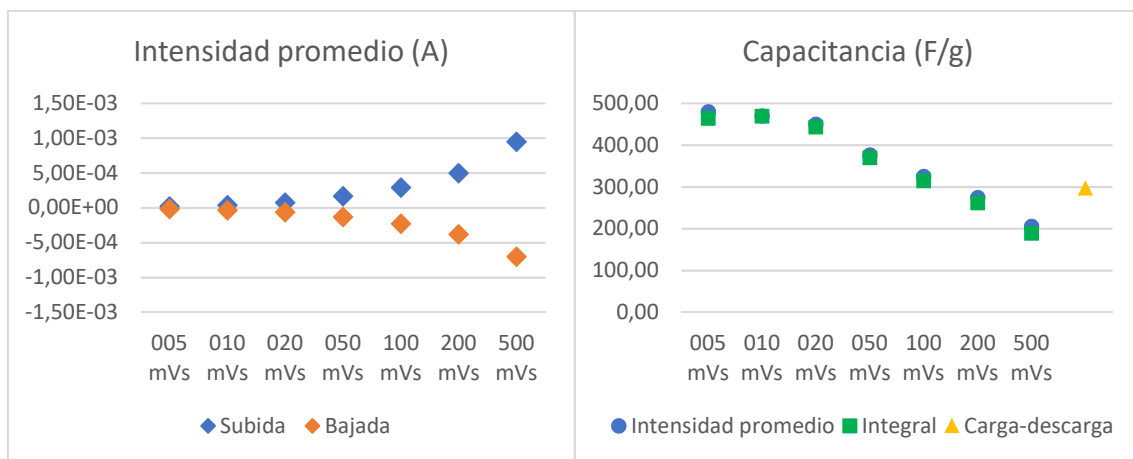
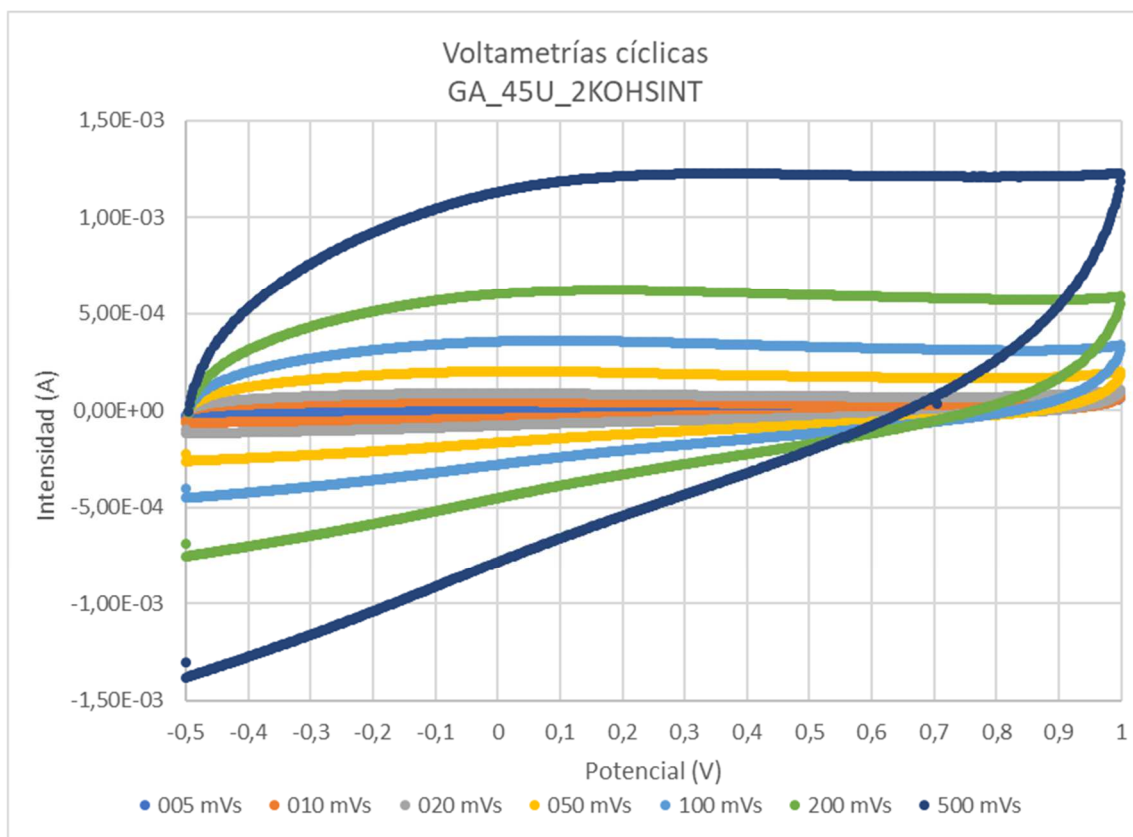
- GA_GLU10_KOH: Aerogel de grafeno con 10 mg de glucosa en síntesis, y tratamiento de activación con 2 veces su peso en KOH por impregnación.



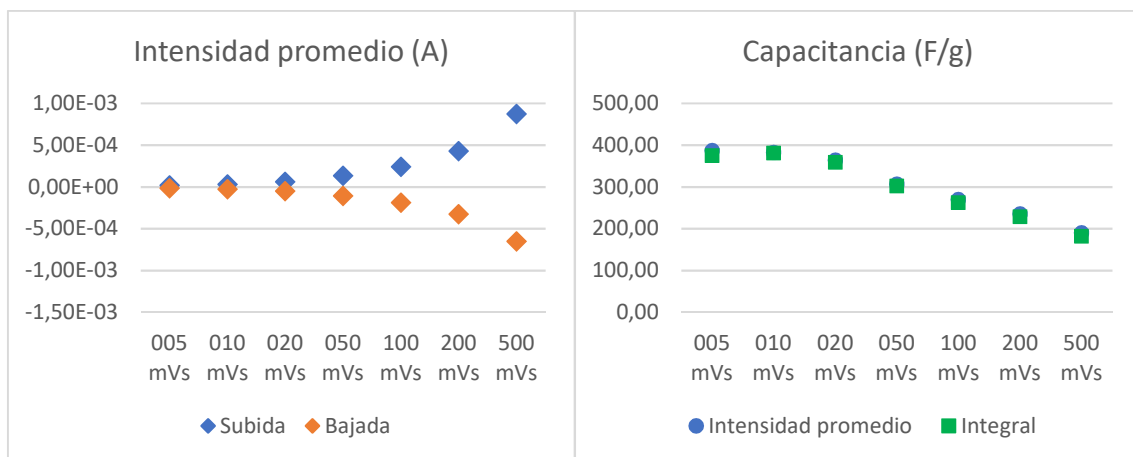
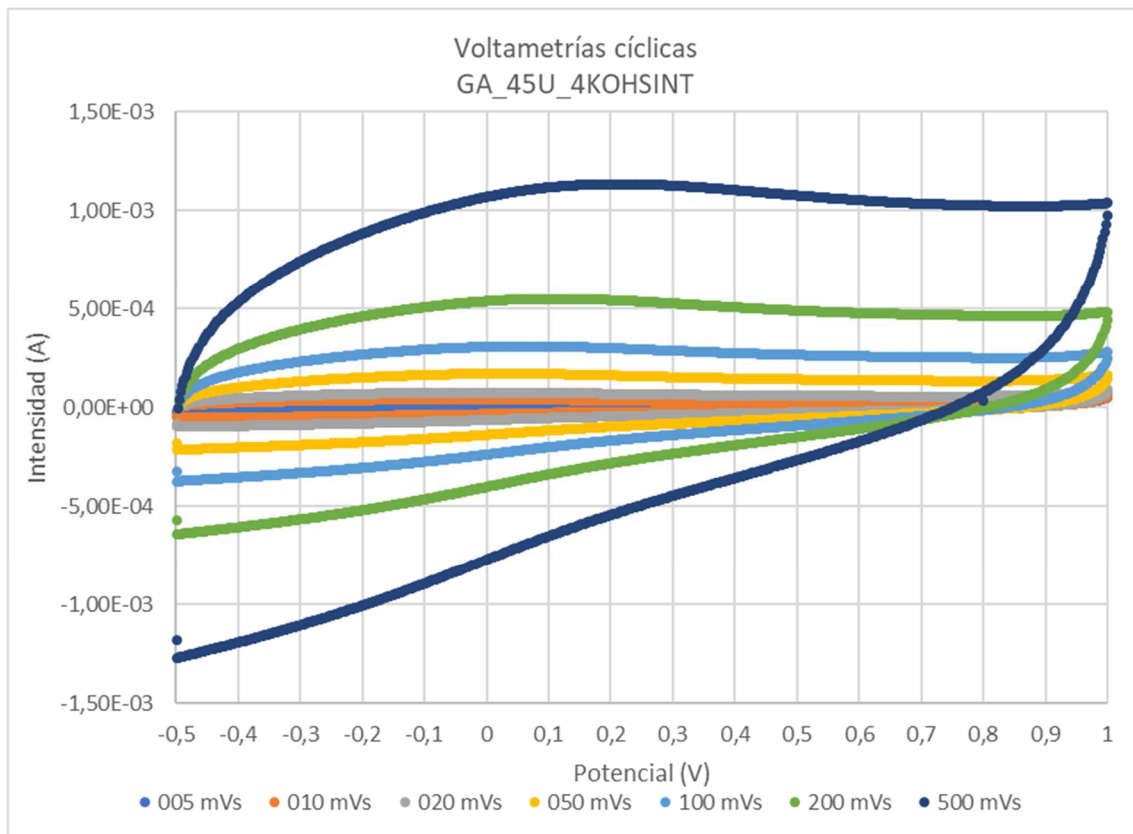
- GA_CNT5_KOH: Aerogel de grafeno con 5 mg de nanotubos de carbono en síntesis, y tratamiento de activación con 2 veces su peso en KOH por impregnación.



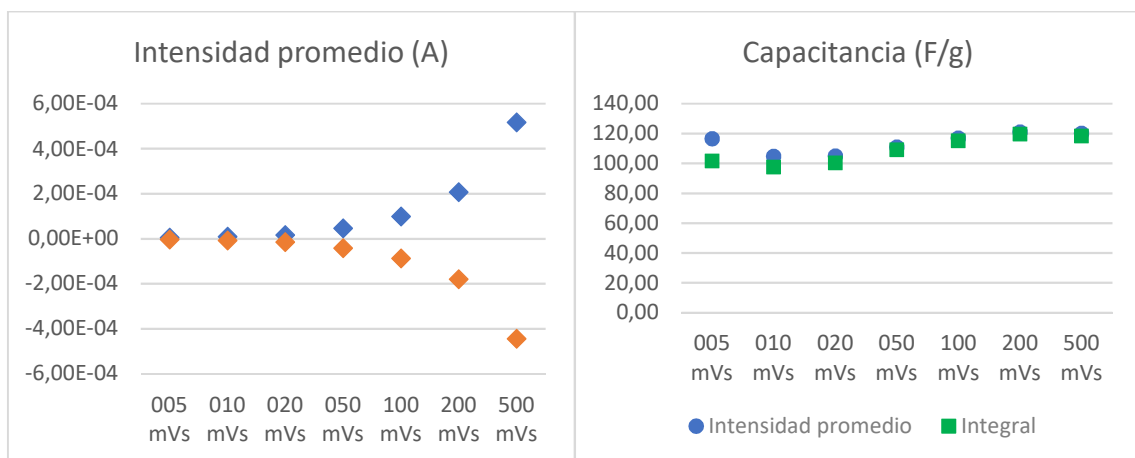
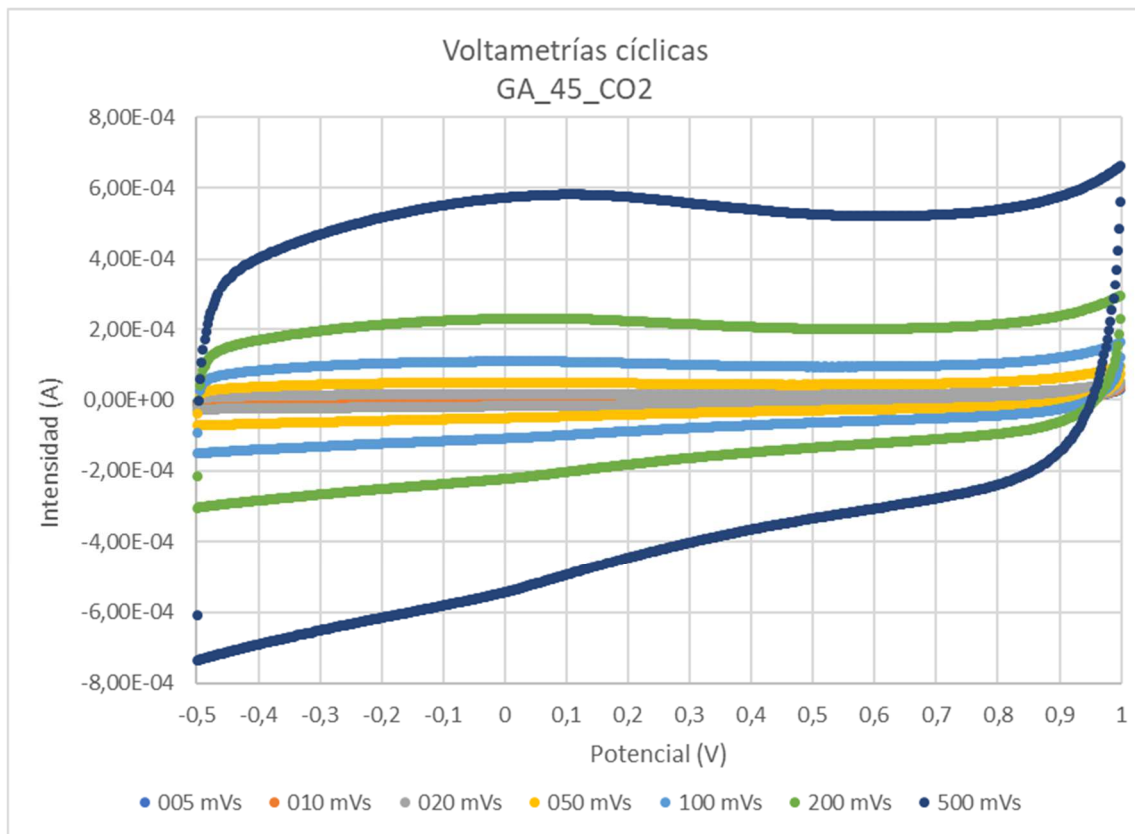
- GA_45U_2KOHsINT: Aerogel de grafeno activado con 2 veces en peso de GO con KOH en síntesis.



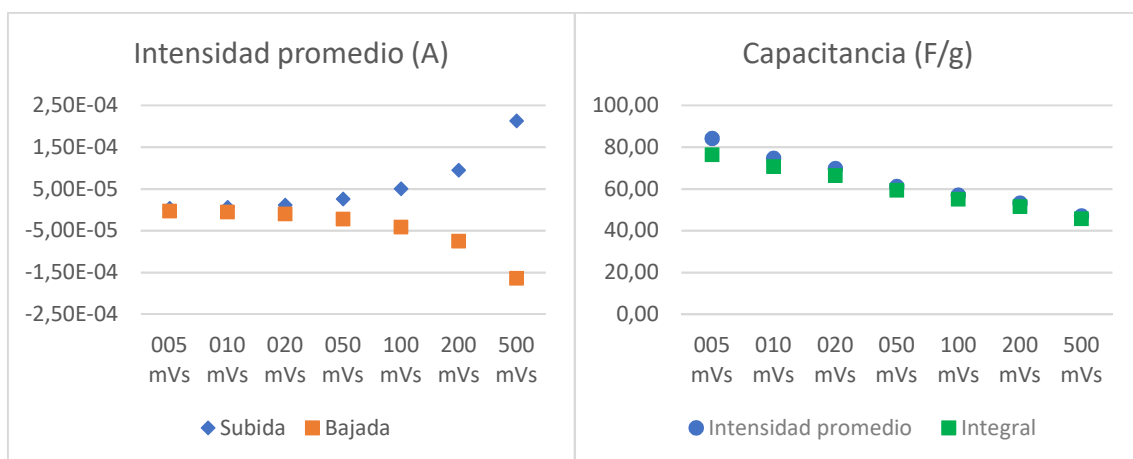
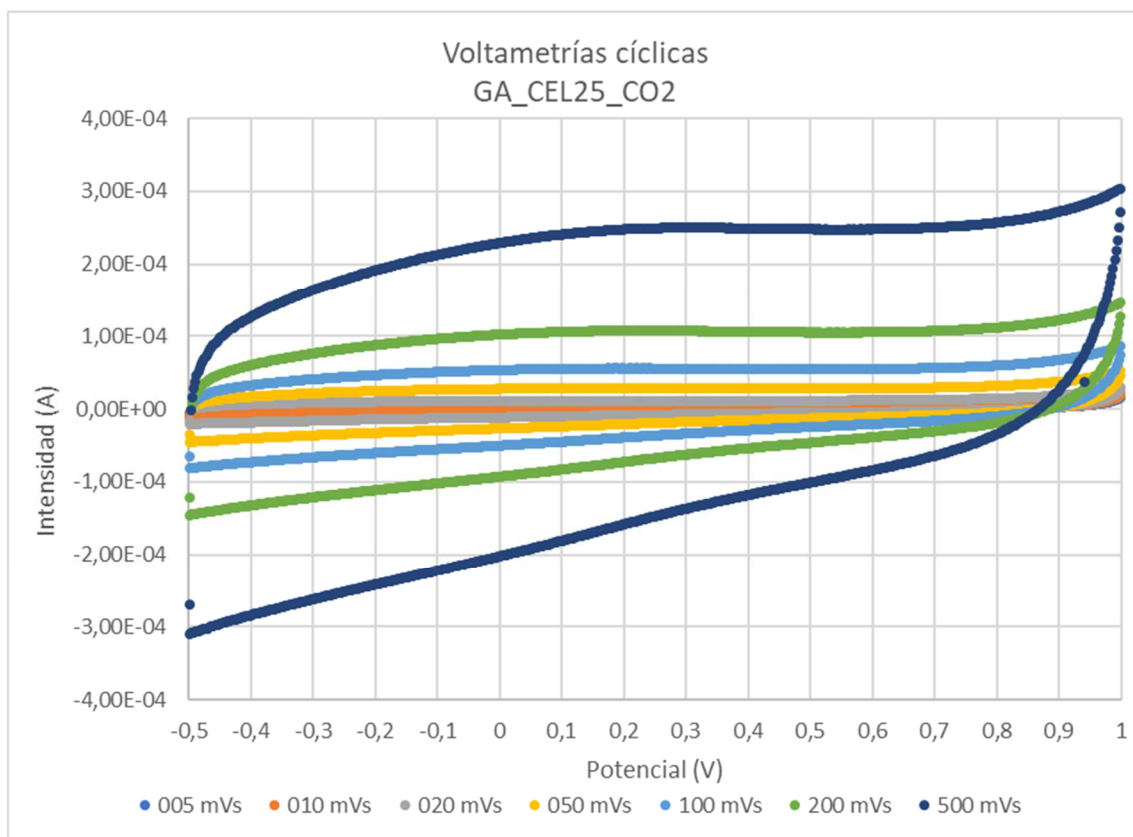
- GA_45U_4KOHsINT: Aerogel de grafeno activado con 4 veces en peso de GO con KOH en síntesis.



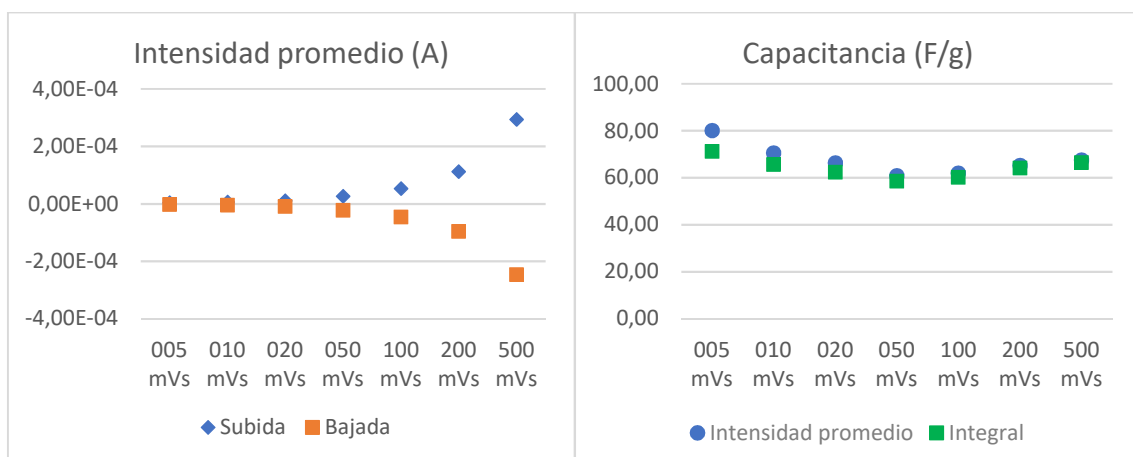
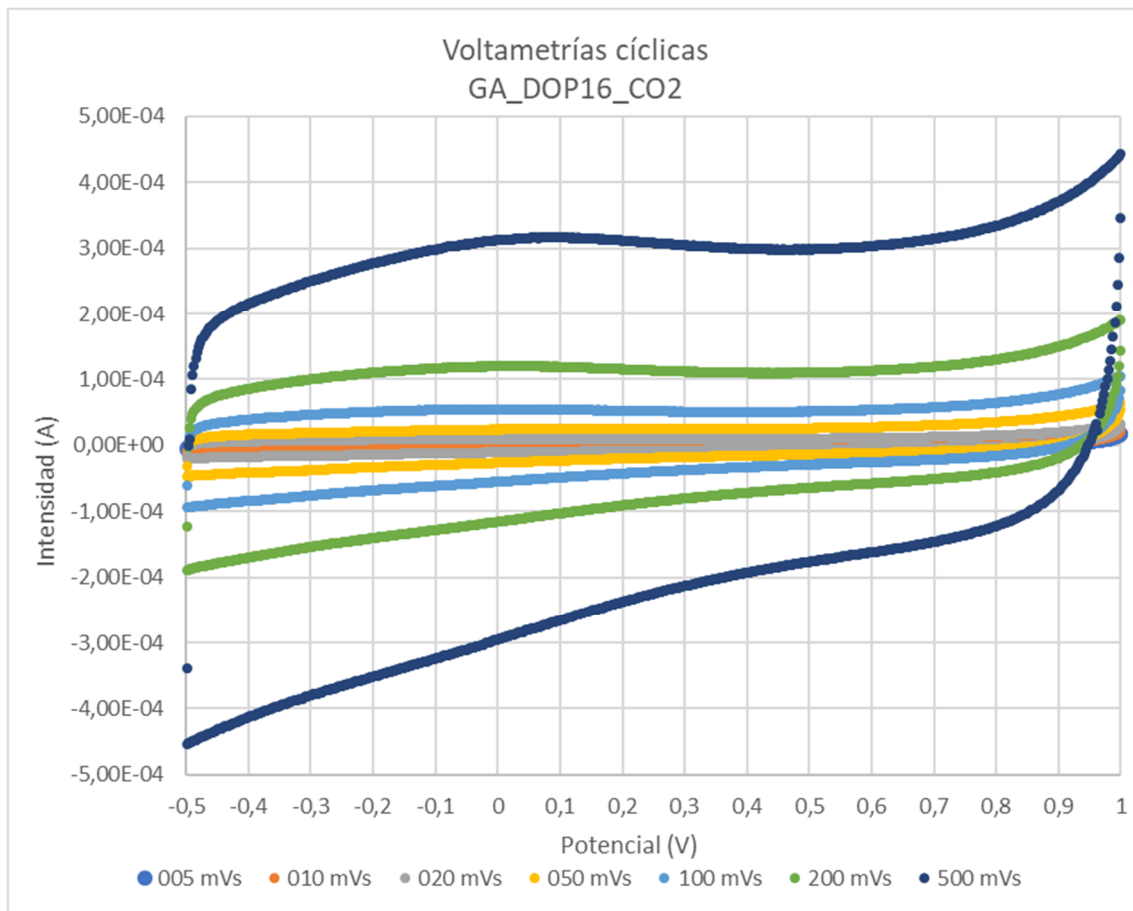
- GA_45_CO2: Aerogel de grafeno de composición original activado con CO₂.



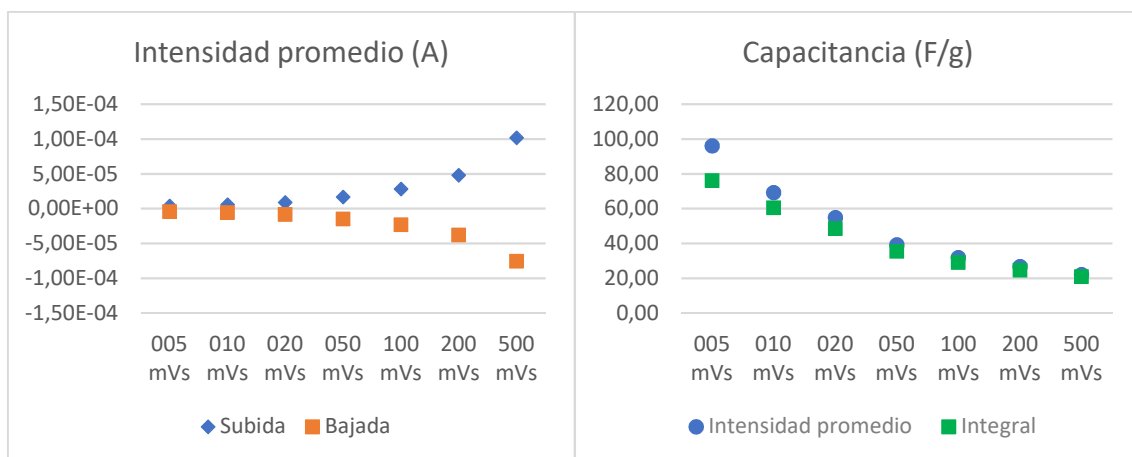
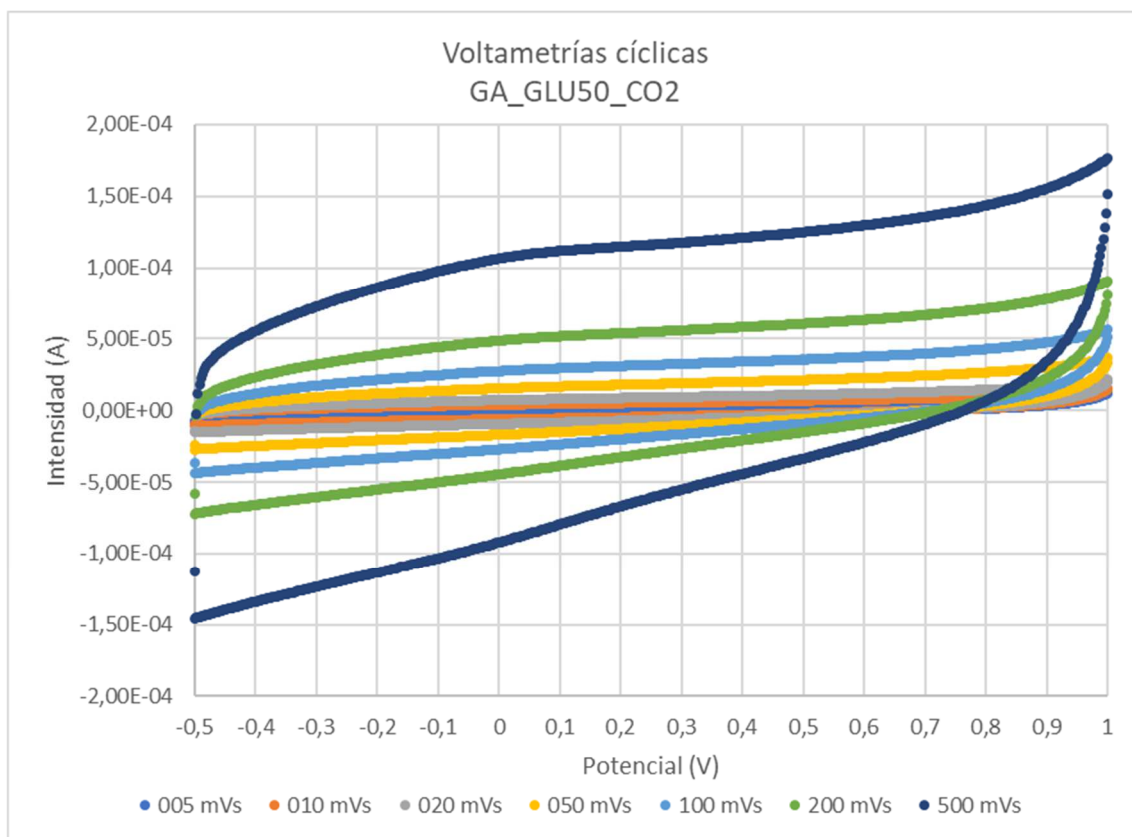
- GA_CEL25_CO2: Aerogel de grafeno con 25 mg de nanocelulosa en síntesis y tratamiento de activación con CO₂.



- GA_DOP16_CO2: Aerogel de grafeno con 16 mg de polidopamina en síntesis y tratamiento de activación con CO₂



- GA_GLU50_CO2: Aerogel de grafeno con 50 mg de glucosa en síntesis, y tratamiento de activación con CO₂



ANEXO II: RESULTADOS DE LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS EN CONFIGURACIÓN DE DOS ELECTRODOS.

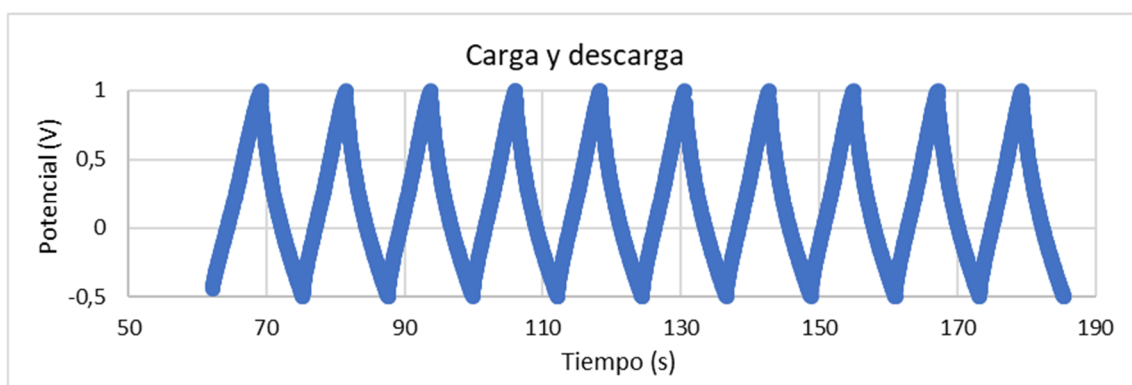
En el Anexo II se recogen los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica de los supercondensadores “caseros”, los dispositivos en configuración de dos electrodos que se han fabricado para el ensayo de los materiales de aerogel de grafeno sintetizados y seleccionados como los óptimos para esta aplicación, y su funcionamiento como electrodos de supercondensadores.

La caracterización se ha realizado nuevamente con un potenciostato de Metrohm Autolab 302N del Instituto de Carboquímica, mediante la realización de ciclos de carga y descarga galvanostática a los dispositivos, curvas que aparecerán a continuación.

1. Dispositivo #1

El primer dispositivo analizado se corresponde con el de electrodos con GA_45B, es decir, de aerogel de grafeno de composición original de 45 minutos en autoclave, y congelación al azar con N₂ líquido.

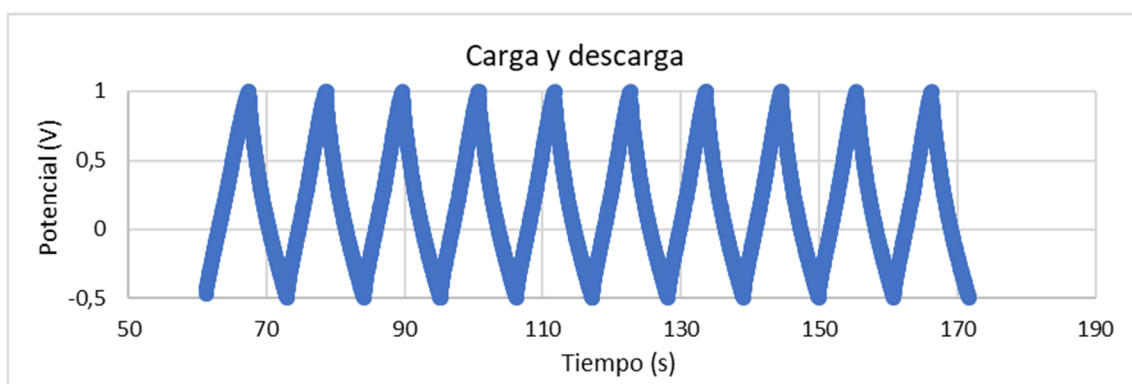
A continuación aparecen las curvas correspondientes a su ensayo de carga y descarga galvanostática con potenciostato, para las cuales se ha obtenido una capacitancia promedio de 104.42 F/g, con un tiempo de carga de 6.08 s y un tiempo de descarga de 6.03 s.



2. Dispositivo #2

El segundo dispositivo analizado se corresponde con el de la muestra GA_45U como electrodos, igual al anterior excepto en el método de congelación, que es unidireccional.

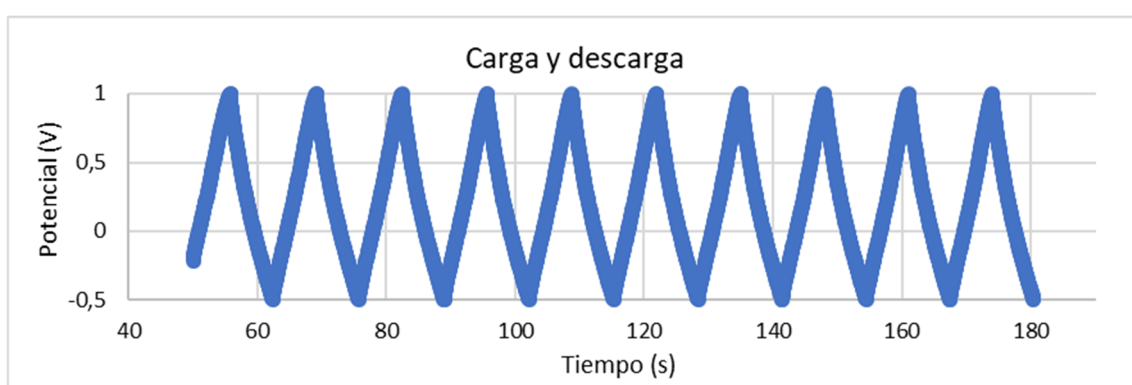
A continuación aparecen las curvas correspondientes a su ensayo de carga y descarga galvanostática con potenciostato, para las cuales se ha obtenido una capacitancia promedio de 93.45 F/g, con un tiempo de carga de 5.43 s y un tiempo de descarga de 5.37 s.



3. Dispositivo #3

Para el tercer dispositivo se han utilizado electrodos de la muestra GA_CNTOX10, correspondiente al aerogel de grafeno sintetizado con nanotubos de carbono, a los que se les realizó un tratamiento de oxidación en HNO_3 . El aerogel estuvo 45 minutos en autoclave a 180°C , y se congeló unidireccionalmente antes de su liofilización.

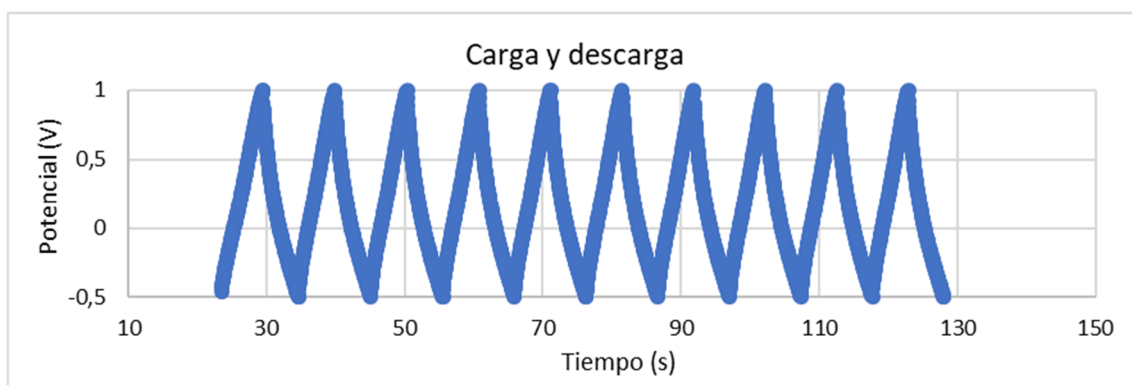
A continuación aparecen las curvas correspondientes a su ensayo de carga y descarga galvanostática con potenciostato, para las cuales se ha obtenido una capacitancia promedio de 109.70 F/g, con un tiempo de carga de 6.50 s y un tiempo de descarga de 6.46 s.



4. Dispositivo #4

El cuarto dispositivo analizado tiene como electrodo la muestra GA_Mn, elaborada mediante la inmersión de un aerogel de grafeno de composición original de 2 horas en autoclave sin liofilizar en una disolución de 1mg/mL de KMnO_4 en agua, y calentando a 80°C durante 6h para la absorción del MnO_2 , para después congelarlo con N_2 líquido al azar y liofilizarlo.

A continuación aparecen las curvas correspondientes a su ensayo de carga y descarga galvanostática con potenciostato, para las cuales se ha obtenido una capacitancia promedio de 109.70 F/g, con tiempos de carga y descarga simétricos de 5.12 s.



5. Dispositivo #5

Por último, el quinto dispositivo, presenta electrodos con la muestra GA_2KOHsint, aerogel de grafeno activado en la síntesis mediante la adición de KOH en una cantidad del doble en peso de GO, introducido en autoclave 45 minutos y congelado unidireccionalmente con N_2 líquido para su liofilización, tras la cual se somete a una calcinación a 500°C durante 1 hora, una limpieza del K en HCl y agua, y un nuevo secado.

A continuación aparecen las curvas correspondientes a su ensayo de carga y descarga galvanostática con potenciostato, para las cuales se ha obtenido una capacitancia específica de 61.75 F/g, con un tiempo de carga de 4.05 s y un tiempo de descarga de 4.03 s.

