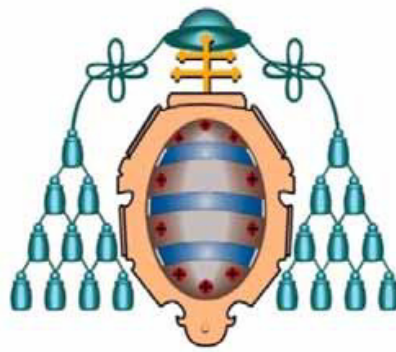


**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica**



**SUPERCONDENSADORES BASADOS EN  
ELECTROLITOS REDOX ACTIVOS**

**TESIS DOCTORAL**

**Silvia María Roldán Luna**

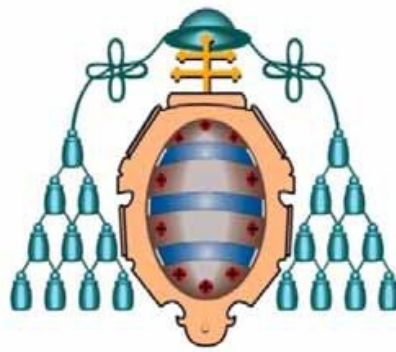
**2013**

 **CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica**



# **SUPERCONDENSADORES BASADOS EN ELECTROLITOS REDOX ACTIVOS**

Tesis presentada por la Licenciada  
Silvia María Roldán Luna para optar al  
grado de Doctor por la Universidad de  
Oviedo.

Septiembre, 2013





*“Mío Cid Rodrigo Díaz en Burgos la villa, entró;  
hasta sesenta pendones llevaba el campeador;  
salían a verle todos, la mujer como el varón;  
a las ventanas la gente burgalesa se asomó  
con lágrimas en los ojos, ¡que tal era su dolor!  
Todas las bocas honradas decían esta razón:  
Oh Dios, qué buen vasallo si hubiera buen señor”*

*Poema de Mio Cid*

*“Se ha dicho hartas veces que el problema de España es un problema de cultura. Urge, en efecto, si queremos incorporarnos a los pueblos civilizados, cultivar intensamente los yermos de nuestra tierra y de nuestro cerebro, salvando para la prosperidad y enaltecimiento patrios todos los ríos que se pierden en el mar y todos los talentos que se pierden en la ignorancia.”*

*S. Ramón y Cajal*

*Madrid, 1º de Mayo de 1922*



*A mi padre*



## ÍNDICE

<i>Agradecimientos</i> .....	<i>V</i>
<i>Resumen</i> .....	<i>VII</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>IX</i>
<i>Lista de símbolos y abreviaturas</i> .....	<i>XI</i>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. SISTEMAS DE CONVERSIÓN Y ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA</b> .....	<b>3</b>
1.1.1. Pilas de combustible.....	5
1.1.2. Baterías.....	8
1.1.3. Condensadores.....	11
<b>1.2. CONDENSADORES DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA</b> .....	<b>13</b>
<b>1.3. MECANISMOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA</b> .....	<b>16</b>
1.3.1. Mecanismo de doble capa eléctrica.....	16
1.3.2. Mecanismo de pseudocapacidad.....	19
<b>1.4. MATERIALES DE ELECTRODO</b> .....	<b>21</b>
1.4.1. Materiales de carbono.....	21
1.4.1.1. <i>Carbones activados</i> .....	22
1.4.1.2. <i>Nanotubos de carbono</i> .....	24
1.4.1.3. <i>Aerogeles de carbono</i> .....	26
1.4.2. Óxidos de metales de transición.....	27
1.4.3. Polímeros conductores.....	30

<b>1.5. ESTRATEGIAS PARA EL INCREMENTO DE LA DENSIDAD DE ENERGÍA DE LOS EDLCs.....</b>	<b>34</b>
1.5.1. Incremento de la capacidad.....	35
1.5.2. Ampliación de la ventana de potencial.....	39
1.5.2.1. <i>Electrolitos estables a altos valores de voltaje.....</i>	<i>39</i>
1.5.2.2. <i>Empleo de configuraciones asimétricas.....</i>	<i>40</i>
<b>1.6. APLICACIONES DE LOS SUPERCONDENSADORES.....</b>	<b>43</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>46</b>
<b>2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA.....</b>	<b>51</b>
2.1. OBJETIVOS.....	53
2.2. PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA.....	54
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>57</b>
3.1. MATERIAL DE ELECTRODOS Y ELECTROLITO.....	59
3.1.1. Material de electrodo.....	59
3.1.1.1. <i>Obtención de los carbones activados.....</i>	<i>59</i>
3.1.2. Electrolitos.....	60
3.2. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y FISICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES DE CARBONO.....	61
3.2.1. Caracterización textural.....	61
3.2.1.1. <i>Área superficial.....</i>	<i>61</i>
3.2.1.2. <i>Volumen de microporos.....</i>	<i>63</i>
3.2.1.3. <i>Volumen de mesoporos.....</i>	<i>64</i>

3.2.2. Caracterización fisicoquímica.....	64
3.2.2.1. Conductividad eléctrica.....	65
3.2.2.2. Análisis elemental.....	65
3.2.2.3. Desorción térmica programada.....	66
<b>3.3. SUPERCONDENSADORES: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>68</b>
3.3.1. Preparación de los electrodos y montaje de las celdas.....	68
3.3.1.1. Preparación de los electrodos.....	68
3.3.1.2. Montaje de las celdas.....	69
3.3.1.2.a. Configuración de dos electrodos.....	69
3.3.1.2.b. Configuración de tres electrodos.....	70
3.3.1.2.c. Configuración de dos y tres electrodos.....	71
3.3.2. Ensayos electroquímicos.....	72
3.3.2.1. Cronopotenciometría cíclica.....	72
3.3.2.2. Voltamperometría cíclica.....	76
3.3.2.3. Espectroscopía de impedancia.....	78
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>81</b>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>83</b>
<i>Artículo 1.- COMPARISON BETWEEN ELECTROCHEMICAL CAPACITOR BASED ON NaOH- AND KOH-ACTIVATED CARBONS.....</i>	<b>85</b>
Resumen.....	87
Artículo.....	91
<i>Artículo 2.- REDOX-ACTIVE ELECTROLYTE FOR CARBON NANOTUBE-BASED ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR.....</i>	<b>109</b>
Resumen.....	111

Artículo.....	115
<i>Artículo 3.- TOWARS A FURTHER GENERATION OF HIGH-ENERGY CARBON-BASED CAPACITORS BY USING REDOX ACTIVE ELECTROLYTES.....</i>	<b>129</b>
Resumen.....	131
Artículo.....	135
<i>Artículo 4.- MECHANISMS OF ENERGY STORAGE IN CARBON-BASED SUPERCAPACITORS MODIFIED WITH A QUINOID REDOX-ACTIVE ELECTROLYTES.....</i>	<b>147</b>
Resumen.....	149
Artículo.....	153
<i>Artículo 5.- SUPERCAPACITOR MODIFIED WITH METHYLENE BLUE AS REDOX-ACTIVE ELECTROLYTE.....</i>	<b>167</b>
Resumen.....	169
Artículo.....	173
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	<b>189</b>
<b>6. ANEXO</b> .....	<b>193</b>



## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a la Dra. Rosa María Menéndez por haberme permitido formar parte de su grupo de investigación y haber acogido el desarrollo del presente trabajo, así como a los Dres. Clara Blanco y Ricardo Santamaría, directores de esta Tesis Doctoral, y al resto del equipo científico del Grupo de Materiales Compuestos del Instituto Nacional del Carbón (perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas).

Al Ministerio de Ciencia e Innovación, por la concesión de una beca predoctoral FPI asociada al proyecto MAT2007-614672; al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), por autorizar la realización de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón, y al Director de este centro, el Dr. Juan Manuel Diez Tascón.

Al Dr. Jaime Aurelio Viña Olay, Catedrático del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Oviedo, por aceptar ser tutor de la presente Memoria.

Al Dr. John R. Miller, presidente de JME, INC. y profesor en Case Western Reserve University, por su acogida y apoyo constante, así como por demostrar ser un referente tanto a nivel científico como humano. Asimismo, quiero expresar mi gratitud a Sue Butler por su calurosa acogida y a todos los integrantes de JME por su simpatía y buen hacer. Al Dr. Ron Outlaw, profesor del Departamento de Ciencia Aplicada del College of William and Mary, por su apoyo y confianza.

A Ana, del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Oviedo, por su ayuda y calidad personal.

A todos aquéllos que han hecho posible este resultado; de forma especial a Natalia, David, Cristina, Belén, Noel, Ana, Dani, Patricia Álvarez, Patricia Blanco, Raquel y Bego.

A mis padres y a mi hermana y, muy especialmente, a Héctor, por todo.



## RESUMEN

El mayor desafío existente en la tecnología de los condensadores electroquímicos es la consecución de niveles de energía más elevados que permitan el empleo de estos dispositivos en un número creciente de aplicaciones. Las rutas desarrolladas para el incremento energético de estos sistemas están basadas en el aumento de la capacidad, la ampliación del voltaje o la mejora simultánea de ambos parámetros. Las más destacables han surgido del empleo de materiales pseudocapacitivos, electrolitos estables a altos voltajes y configuraciones asimétricas, las cuales han estado generalmente asociadas a limitaciones en su aplicación práctica al no satisfacer el requerimiento de alta energía y/o bajo coste y, en muchos casos, poseer un elevado poder contaminante. Asimismo, la necesidad del aumento de la densidad energética de los supercondensadores ha motivado la investigación sobre nuevos materiales de carbono capaces de promover paralelamente una alta capacidad y potencia.

En esta Tesis Doctoral se ha desarrollado una nueva estrategia para el incremento de la densidad de energía de los condensadores electroquímicos construidos con materiales de carbono basada en el aprovechamiento de las reacciones faradaicas de moléculas orgánicas electroquímicamente activas incorporadas en un electrolito acuoso. Este trabajo ofrece una ruta alternativa para la mejora de la densidad de energía de los supercondensadores a través del aumento de su capacidad, modificando simplemente para ello la composición del electrolito.

Se estudió el efecto de la incorporación de diversas especies redox (índigo carmín, hidroquinona y azul de metileno) en el electrolito de condensadores electroquímicos simétricos construidos con diferentes materiales de carbono (nanotubos de carbono de pared múltiple, un aerogel de carbono, y dos carbones activados). El efecto positivo de la adición de una molécula redox se demostró inicialmente añadiendo índigo carmín a un sistema de doble capa ideal constituido por electrodos de nanotubos de carbono en medio sulfúrico. El aumento de capacidad alcanzado con este sistema se optimizó mediante la utilización de hidroquinona, la cual condujo a incrementos significativos de capacidad con todos los materiales de carbono citados. En el caso del empleo de un carbón activado de alta área superficial obtenido en este trabajo, la presencia de hidroquinona permitió triplicar la capacidad original del condensador de partida alcanzando un valor de densidad energética de  $30 \text{ Wh kg}^{-1}$ , el cual constituye el objetivo marcado para la nueva generación de condensadores electroquímicos. El estudio de los mecanismos de almacenamiento de energía implicados reveló que el origen del aumento de capacidad y, por tanto, de energía, se encuentra en el comportamiento faradaico (tipo batería) del electrodo en el que evoluciona el proceso del aditivo redox. Asimismo, se demostró la relevancia de la capacidad de compensación de carga del electrodo de tipo condensador en el proceso de aumento de energía mediante el empleo de electrolitos redox.

Los dispositivos modificados con electrolitos redox mostraron un gran incremento de la capacidad del sistema de partida y, por tanto, de la densidad de energía almacenada, sin detrimento de la densidad de potencia debido a que la

resistencia del conjunto no se altera significativamente. Por el contrario, estos sistemas mostraron una respuesta en condiciones de ciclado prolongado peor que la de los supercondensadores no modificados, aunque claramente mejor que la de cualquier batería conocida.

## ABSTRACT

The main challenge in the supercapacitor technology is to achieve higher energy density levels that allow them to be applied in a growing number of applications. Routes developed for energy enhancing of these systems are based in capacity increasing, voltage opening or the simultaneous enhancing of both parameters. These have mainly arisen from the use of pseudocapacitive materials, high-voltage electrolytes and asymmetric configurations, which have usually been associated with limitations in their practical application due to their low energy, high cost or high contaminant power. Moreover, the need to achieve higher energy densities has motivated the research in carbon materials able to promote high capacitance and power density simultaneously.

In this Doctoral Thesis, a new strategy for the increase in energy density of the electrochemical capacitors built with carbon materials has been developed by the employ of the faradaic reactions of electrochemically active organic molecules incorporated in an aqueous electrolyte. This work provides an alternative route for enhancing of energy density of supercapacitors through the increase of capacitance, by simply modifying the composition of the electrolyte.

The effect of the incorporation of several redox molecules (indigo carmine, hydroquinone and methylene blue) in the electrolyte of supercapacitors built with different carbon materials (multiwalled carbon nanotubes, a carbon aerogel and two activated carbons) was studied. The positive effect of the addition of a redox molecule was initially demonstrated by the incorporation of indigo carmine into an ideal double layer system built with nanotube-based electrodes in sulphuric medium. The capacitance increase achieved with this system was optimized by the use of hydroquinone, which led to significant capacitance enhancements with all the aforementioned materials. With the employ of an activated carbon of high specific surface area, the presence of hydroquinone trebled the original capacitance of the initial capacitor, reaching an energy density value equal to  $30 \text{ Wh kg}^{-1}$ , which constitutes the target for the new generation of supercapacitors. The study of the energy storage mechanisms revealed that the battery-type behaviour of the electrode where the faradaic process of the redox additive takes place is the cause of the capacitance enhancement and, therefore, of the energy enhancement. Moreover, the relevance of the charge compensation ability of the capacitor type-electrode in the energy enhancement process by the employ of redox electrolytes was demonstrated.

Devices modified with redox electrolytes showed a significant increase in the capacitance of the starting system and, therefore, in the energy density, without an important detriment in the power density, as the resistance does not result significantly modified. On the contrary, the response shown by these systems under long-term cycling conditions was worse than that of the corresponding unmodified supercapacitors, although clearly better than that of any known battery.



## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

A	Superficie
A <sup>-</sup>	Anión
AC	Carbón activado ( <i>activated carbon</i> )
AC-KOH	Carbón activado con KOH
AC-NaOH	Carbón activado con NaOH
BET	Branauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
C	Capacidad del condensador
C <sup>+</sup>	Catión
°C	Grado Celsius
CA	Aerogel de carbono ( <i>carbon aerogel</i> )
C <sub>BET</sub>	Parámetro de la ecuación de BET
CBSC	Supercondensadores basados en materiales de carbono ( <i>carbon based-supercapacitors</i> )
C <sub>e</sub>	Capacidad de electrodo
C <sub>e,+</sub>	Capacidad de electrodo positivo
C <sub>e,-</sub>	Capacidad de electrodo negativo
C <sub>p</sub>	Polímero conductor
CV	Voltamperometría cíclica ( <i>cyclic voltammetry</i> )
d	Distancia entre las placas de un condensador/espesor de la doble capa
D <sub>avg</sub>	Tamaño medio de poro (ecuación de BJH)
DR	Dubinin-Radushkevich
e	Distancia (ecuación para el cálculo de la conductividad eléctrica)

$e^-$	Electrón
$E_0$	Energía característica de adsorción (ecuación de DR)
$E_1$	Entalpía de adsorción de la primera capa (ecuación del parámetro $C_{BET}$ )
$E_{max}$	Energía específica máxima
$E_L$	Energía de licuefacción del adsorbato (ecuación del parámetro $C_{BET}$ )
$E_{real}$	Densidad de energía real
EDLC	Condensador de doble capa eléctrica ( <i>electric double layer capacitor</i> )
ESR	Resistencia en serie equivalente ( <i>equivalent series resistance</i> )
f	Frecuencia
HQ	Hidroquinona ( <i>hydroquinone</i> )
I	Intensidad de corriente
IC	Índigo carmín ( <i>indigo carmine</i> )
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Grado Kelvin
MB	Azul de Metileno ( <i>methylene blue</i> )
$m_t$	Masa total activa del dispositivo
$m_e$	Masa activa del electrodo
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple ( <i>multiwalled carbon nanotubes</i> )
$N_A$	Número de Avogadro
$n^a$	Cantidad de gas adsorbido a una presión P (ecuación de BET)
$n^a_m$	Cantidad de gas adsorbido en la monocapa (ecuación de BET)
$L_0$	Anchura media de los microporos (ecuación de DR)
$L_p$	Longitud de poro (ecuación de BJH)
OCV	Voltaje a circuito abierto ( <i>open-circuit voltage</i> )



P	Presión
$P_{\max}$	Densidad de potencia máxima
$P_{\text{real}}$	Densidad de potencia real
$P^0$	Presión de saturación
$P/P^0$	Presión relativa
PVDF	Fluoruro de polivinilideno ( <i>polyvinylidene fluoride</i> )
q	Carga
Q	Quinona ( <i>quinone</i> )
$Q_{\text{CV}}$	Carga voltamperométrica
r	radio
R	Constante universal de los gases ideales
$R_c$	Resistencia interna de la celda
$S_{\text{BET}}$	Superficie específica obtenida aplicando la ecuación de BET
SC	Supercondensador ( <i>supercapacitor</i> )
t	Tiempo
TPD	Desorción térmica programada ( <i>Temperature Programmed Desorption</i> )
$V_{\max}$	Voltaje al final del proceso de carga
$V_{\min}$	Voltaje al final del proceso de descarga
$V_p$	Volumen de mesoporos (ecuación de BJH)
W	Volumen de adsorbato condensado en los microporos (ecuación de DR)
$W_0$	Volumen total de microporos accesibles al adsorbato (ecuación de DR)
X	Presión relativa $P/P^0$
Z	Impedancia
$Z'$	Parte real de la impedancia

$Z''$	Parte imaginaria de la impedancia
$\beta$	Coefficiente de afinidad (ecuación de DR)
$\Delta V$	Intervalo de voltaje
$\Delta V_d$	Intervalo de voltaje en la descarga de un supercondensador
$\Delta E$	Intervalo de potencial
$\Delta t_c$	Tiempo invertido en el proceso de carga de un supercondensador
$\Delta t_d$	Tiempo invertido en el proceso de descarga de un supercondensador
$\epsilon_r$	Constante dieléctrica
$\epsilon$	Eficiencia del supercondensador
$\phi$	Ángulo de fase
$\rho$	Resistividad eléctrica
$\sigma$	Área que ocupa una molécula de adsorbato (ecuación de BET)
$\omega$	Frecuencia angular

## ***1- Introducción***

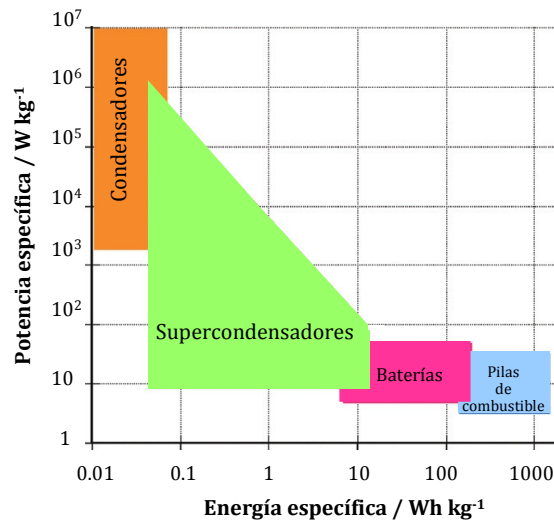


## 1.1. SISTEMAS DE CONVERSIÓN Y ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA

Las exigencias impuestas por los problemas medioambientales existentes en la actualidad, asociados con el agotamiento de los combustibles fósiles y el efecto invernadero, están acelerado el desarrollo de nuevos sistemas de almacenamiento de energía. Estos sistemas deben permitir, por una parte, realizar un aprovechamiento más eficaz de la energía de la actual red de distribución eléctrica, almacenándola durante los períodos de bajo consumo para ponerla a disposición durante los picos de demanda y, por otra, suplir el carácter discontinuo de las nuevas fuentes de energía renovable permitiendo un aumento progresivo en la cantidad de esta energía que se integra en la red. Por otra parte, la generalización en el uso de productos de electrónica de consumo y la creciente proliferación de nuevas aplicaciones (como vehículos eléctricos, sistemas de alimentación ininterrumpida o dispositivos de transformación de energía solar) cuyo funcionamiento exige el empleo de sistemas de almacenamiento de energía más pequeños, potentes y eficaces que los tradicionales pero, a la vez, contruidos a partir de componentes químicos de menor poder contaminante, ha motivado asimismo la investigación de nuevos dispositivos de almacenamiento de energía. Entre los sistemas más estudiados actualmente con estos fines se encuentran los condensadores, las baterías y las pilas de combustible.

En la Figura 1.1 aparecen representados estos dispositivos de conversión y almacenamiento de energía en el denominado “diagrama Ragone” [1,2], en términos de sus energías y potencias específicas. Como se observa, los condensadores electroquímicos o supercondensadores cubren el salto cualitativo existente entre los condensadores tradicionales y las baterías, ya que presentan simultáneamente altos valores de densidad de energía y potencia. Comparados con los condensadores convencionales, la energía específica de los supercondensadores es varios órdenes de magnitud mayor, siendo capaces de almacenar entre 10 y 1000 veces más energía que aquéllos, con menor peso y volumen, a costa de proporcionar menor densidad de potencia [3,4]. Comparados con las baterías y las pilas de combustible, los supercondensadores tienen mayor densidad de potencia, aunque su densidad de energía es algo menor. Por lo tanto, los condensadores electroquímicos pueden mejorar el comportamiento de una batería en términos de densidad de potencia, o

mejorar el comportamiento de un condensador convencional en términos de densidad de energía [1]. Estas características los hacen extremadamente versátiles tanto para trabajar como dispositivos de suministro de energía de forma aislada, como en combinación con baterías u otros sistemas de generación o almacenamiento de energía eléctrica, en sistemas híbridos.



**Figura 1.1.** Energía y potencia específicas para condensadores convencionales, condensadores electroquímicos, baterías y pilas de combustible.

En la Tabla 1.1 se muestra una comparación entre las propiedades de una batería, un condensador convencional y un condensador electroquímico [5].

**Tabla 1.1.** Comparación de las propiedades de las baterías, condensadores convencionales y supercondensadores.

	Condensador convencional	Supercondensador	Batería
Tiempo de carga	$10^{-3} - 10^{-6}$ s	0,3 - 30 s	1 - 5 h
Tiempo de descarga	$10^{-3} - 10^{-6}$ s	0,3 - 30 s	0,3 - 3 h
Densidad de energía (Wh kg <sup>-1</sup> )	< 0,1	1 - 10	10 ~ 150
Densidad de potencia (Wh kg <sup>-1</sup> )	> 10 000	~ 10 000	50 - 200
Eficiencia	~ 1,0	0,85 - 0,98	0,7 - 0,85
Ciclabilidad	> 500 000	> 100 000	500 - 2000

A continuación se resumen brevemente las principales características de los distintos sistemas de almacenamiento y generación de energía mostrados en el diagrama Ragone antes de pasar a hablar con detalle sobre los condensadores electroquímicos.

### 1.1.1. Pilas de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de transformar directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica. Están constituidas por varias partes principales: una capa difusora, una capa activa, los reactivos (un combustible y un comburente), los terminales del ánodo y del cátodo, y la membrana o electrolito que los separa, la cual permite la conducción iónica pero no la electrónica.

Estos sistemas se clasifican en función de su rango de temperatura de funcionamiento y del tipo de electrolito empleado. En la Tabla 1.2 se muestran los tipos más comunes de pilas de combustible utilizadas en la actualidad.

**Tabla 1.2.** Principales tipos de pilas de combustible.

	Baja T <sup>a</sup>		Media T <sup>a</sup>		Alta T <sup>a</sup>	
	PEMFC	DMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Electrolito</b>	Membrana de polímero sólido	Membrana de polímero sólido	Solución alcalina	Ácido fosfórico	Carbonato fundido	Óxido sólido
<b>Temperatura de trabajo (°C)</b>	60-80	50-120	100-120	200-250	600-700	800-1000
<b>Combustible</b>	Hidrógeno	Metanol	Hidrógeno	Hidrógeno Gas natural	Gas natural	Gas natural

En términos generales, el principio de funcionamiento en el que se basan estos dispositivos incluye dos reacciones químicas: la oxidación del combustible - generalmente hidrógeno- en el ánodo, que produce iones cargados positivamente y electrones, y la reducción del comburente -generalmente oxígeno- en el cátodo en una reacción que implica estos iones para generar agua y, en ocasiones, CO<sub>2</sub>.

En el caso típico de una celda con membrana intercambiadora de protones (PEMFC), el funcionamiento de la misma es el inverso al de la descomposición electrolítica del agua [6] (Figura 1.2). Comienza con el suministro de hidrógeno y oxígeno al ánodo y al cátodo, respectivamente, los cuales difunden atravesando la denominada capa difusora, que está constituida por un material poroso a través de cuyos canales se distribuye el gas hasta alcanzar el catalizador. Normalmente la capa difusora está constituida por un material de carbono, papel, tela o bien una espuma metálica. El catalizador se encuentra situado entre los electrodos y la membrana, y está formado por partículas de platino, níquel o perovskita soportadas sobre una fina capa de carbón. Esta combinación constituye la capa activa.

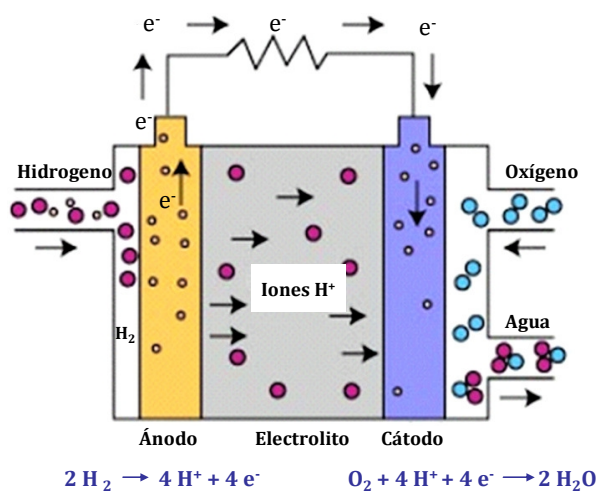


Figura 1.2. Esquema de una pila de combustible.

En el catalizador del ánodo se produce la electrólisis del hidrógeno originando protones, que difunden hacia el cátodo atravesando la membrana, y electrones, que circulan a través del circuito externo. En el lado catódico se produce la formación de agua, a la vez que se generan energía eléctrica y calor en la pila, a partir del oxígeno suministrado (generalmente procedente del aire circundante) y de los protones generados en la oxidación anódica (Figura 1.2). Por lo tanto, la pila de combustible PEMFC se basa en una reacción limpia en la que el único producto de reacción es el vapor de agua, que puede ser liberado a la atmósfera sin ningún perjuicio para el medio ambiente. No obstante, en el caso del empleo del hidrógeno contenido en otras



moléculas como combustible –como por ejemplo, el diésel, el metanol o el gas natural– en vez del hidrógeno puro, se genera, además de agua, CO<sub>2</sub> como producto de reacción.

Como se deduce de la exposición anterior, las pilas de combustible son sistemas de conversión de energía similares a las baterías, diferenciándose de éstas en que no necesitan ser recargadas y que permiten trabajar de manera continua mientras se realice el reabastecimiento continuo de los reactivos, por lo que tan sólo la degradación o el mal funcionamiento de sus componentes limitan la vida útil de este dispositivo. Se diferencian, asimismo, en que los electrodos empleados son catalíticos y, por tanto, mucho más estables, y en el hecho de que suelen emplearse en una combinación en serie con objeto de producir tensiones más elevadas, ya que su potencial nominal es de 1,2 V.

Dentro de las aplicaciones de las pilas de combustible se incluyen prácticamente todas las que requieren energía eléctrica y/o mecánica en cualquier rango de potencia, como pueden ser dispositivos portátiles (teléfonos móviles, ordenadores), vehículos de transporte (bicicletas, barcos, coches, naves espaciales), instalaciones remotas (estaciones meteorológicas) o cogeneración energética (uso combinado de calor y electricidad en hogares y grandes edificios). Sin embargo, las pilas de combustible constituyen una tecnología emergente no exenta de problemas. El principal desafío lo representa la producción y almacenamiento del hidrógeno necesario para su funcionamiento, lo cual supone un importante reto, tanto tecnológico como de seguridad [7], que hace que estos sistemas no puedan competir en la actualidad con las tecnologías convencionales. No obstante, la naturaleza ilimitada del hidrógeno como recurso, así como la emisión cero de contaminantes asociada al proceso, ha hecho de esta tecnología una de las alternativas potenciales a los combustibles fósiles [8].

### 1.1.2. Baterías

Una batería es un dispositivo electroquímico capaz de convertir en energía eléctrica la energía liberada por una reacción electroquímica [9].

La unidad básica de una batería es la celda, de forma que en las baterías varias celdas pueden estar conectadas en serie o en paralelo con el fin de conseguir una tensión y capacidad adecuadas para una determinada aplicación. Los elementos básicos de una celda son: un ánodo, un cátodo, un electrolito y un separador (Figura 1.3).

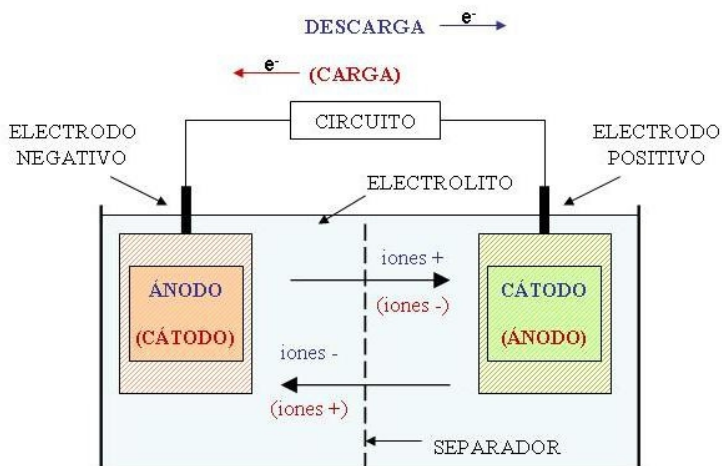


Figura 1.3. Esquema básico de una batería recargable.

El ánodo o electrodo negativo es el elemento que se oxida durante la descarga, aportando electrones al circuito exterior. Normalmente está formado por un metal base, como plomo, litio o cadmio. El cátodo o electrodo positivo se reduce durante la descarga, aceptando electrones del circuito exterior. Típicamente está compuesto por un óxido metálico como, por ej. dióxido de plomo u óxido de níquel. El electrolito es un conductor iónico que permite el desplazamiento de iones entre ambos electrodos. Suele ser una solución acuosa de un ácido, una base o una sal. Finalmente, el separador es un elemento fundamental en la celda, debido a que proporciona aislamiento eléctrico entre el ánodo y el cátodo, evitando cortocircuitos, a la vez que facilita la libre circulación de iones a su través.

En general, las baterías se clasifican en dos grupos: baterías primarias y baterías secundarias [10]. Las *baterías primarias*, también denominadas pilas, no permiten ser recargadas una vez que la batería se agota tras el proceso de descarga. Entre ellas cabe citar las baterías de Leclanché, las alcalinas y las de litio-óxido de manganeso. Poseen una alta densidad de energía por unidad de volumen, además de tener un bajo coste. El campo de aplicación de estas baterías se enmarca dentro de las aplicaciones que requieren baja potencia (audífonos, calculadoras, relojes de pulsera) [11]. Por el contrario, en las *baterías secundarias* el proceso de conversión de energía química en energía eléctrica es reversible, de manera que, una vez descargado, el dispositivo puede recargarse de nuevo mediante la aplicación de una corriente de signo contrario a la del proceso de descarga. Debido a esta característica también reciben el nombre de baterías recargables o acumuladores. En éstas la polaridad de los electrodos se invierte durante el proceso de recarga, comportándose el electrodo positivo como ánodo y el negativo como cátodo. Estas baterías se comercializan con un amplio margen de capacidades (desde cientos de mAh, hasta centenas de mAh) y están preparadas para trabajar en un rango extenso de temperaturas.

Los acumuladores comerciales más comunes en la actualidad son las baterías de plomo-ácido, las de níquel-cadmio (Ni-Cd), las de níquel-hidruro metálico (Ni-MH) y las de ión-litio (Li-ion), siendo las más recientes las baterías de litio con electrolito polimérico (LiPo) y las de metal-aire [12]. El sistema más antiguo, el acumulador de plomo-ácido, constituye una parte muy importante del mercado mundial de las baterías, siendo empleado en numerosas aplicaciones, entre las que destaca su uso en vehículos con motor de combustión. Sin embargo, presenta desventajas tales como un elevado peso (causado por la presencia de plomo), baja energía específica (menor de  $40 \text{ Wh kg}^{-1}$ ), reducida ciclabilidad (500 a 600 ciclos de carga-descarga), toxicidad del plomo y necesidad de un mantenimiento periódico. Esto ha dado lugar a la aparición de otros acumuladores con mejores prestaciones, como son las baterías de níquel-cadmio. Éstas presentan una energía específica superior, de unos  $50 \text{ Wh kg}^{-1}$ , y son las de mayor producción después de aquéllas, aunque también contienen un elemento altamente contaminante. Debido a la toxicidad del cadmio, las baterías de níquel-hidruro metálico se han propuesto como alternativa, las cuales presentan una mayor

energía específica ( $\sim 90 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) y son menos contaminantes. Sin embargo, hasta la fecha, las baterías de ion-litio constituyen la tecnología más avanzada que ha sido ampliamente comercializada en el campo de los acumuladores. Estos sistemas están basados en reacciones de inserción/intercalación en las que, durante la carga, los iones litio procedentes del cátodo ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiFeS}_2$ , etc.) se intercalan de forma reversible en el ánodo (normalmente grafito), regresando de nuevo al electrodo positivo durante la descarga [13] (Figura 1.4).

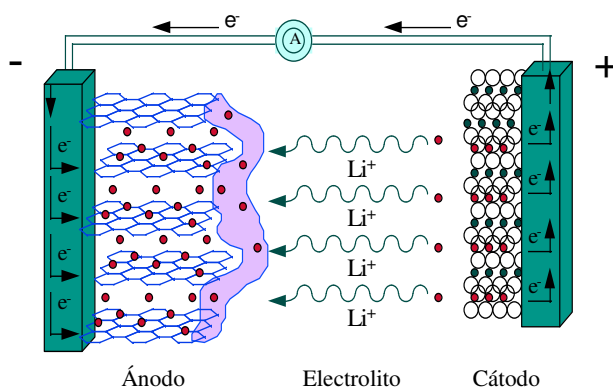


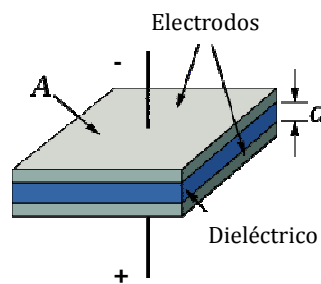
Figura 1.4. Esquema del proceso de carga en una batería de ión-litio.

Las baterías de ión-litio proporcionan una densidad de energía elevada ( $> 140 \text{ Wh kg}^{-1}$ ), la mayor tensión por celda alcanzada con una batería secundaria ( $4 \text{ V/celda}$ ) y una buena ciclabilidad. Sin embargo, debido a inconvenientes tales como la aparición de problemas de pasivado en la superficie del electrodo y a un precio inicial muy alto, hasta ahora tan sólo han sido introducidas con éxito en aplicaciones donde se requieren energías bajas, como cámaras digitales, ordenadores portátiles y teléfonos móviles.

Las baterías de metal-aire recargables representan el último tipo de acumulador que ha sido comercializado recientemente. Éstas tienen mayor densidad de energía que las baterías de ión-litio y, dependiendo del material empleado, también pueden tener menor coste que las baterías de plomo-ácido, que son las más económicas y utilizadas hasta el momento. No obstante, el empleo de las mismas en diferentes aplicaciones aún se encuentra bajo estudio.

### 1.1.3. Condensadores

Un condensador es un dispositivo que permite acumular energía eléctrica en el interior de campos electrostáticos. Los condensadores están constituidos por dos superficies conductoras, generalmente en forma de láminas o placas metálicas paralelas, que poseen cargas iguales y opuestas, separadas entre sí por el vacío o por cualquier otro dieléctrico y unidas a un circuito externo (Figura 1.5). Cuando se aplica una diferencia de potencial entre ambas placas se produce una transferencia de carga desde un conductor al otro hasta que la diferencia de potencial entre ambos conductores, debida a sus cargas iguales y opuestas, se hace igual a la diferencia de potencial entre los terminales del dispositivo de carga al que están conectados.



**Figura 1.5.** Esquema de un condensador de placas paralelas.

La carga almacenada en cada una de las placas del condensador es proporcional a la diferencia de potencial entre las mismas, siendo la constante de proporcionalidad la capacidad. Ésta se expresa en Faradios (F) en el Sistema Internacional de Unidades y está definida por la ecuación 1.1, en la que  $q$  es la magnitud de la carga sobre cada placa y  $\Delta V$ , la diferencia de potencial entre las mismas.

$$C = \frac{q}{\Delta V} \quad [1.1]$$

Los condensadores pueden ser clasificados en tres categorías: electrostáticos, electrolíticos y electroquímicos, en función del material empleado como dieléctrico, el cual determina la tensión máxima de funcionamiento y la capacidad total del dispositivo [14].

Un *condensador electrostático o de placas paralelas* emplea un material aislante (mica, cerámica, porcelana, teflón, etc.) como dieléctrico. El campo eléctrico entre las placas metálicas de este tipo de condensador es uniforme, por lo que la capacidad es proporcional a la constante dieléctrica del medio y a la superficie de las láminas, e inversamente proporcional a la distancia entre ellas, de acuerdo con la ecuación 1.2:

$$C = \epsilon_r \frac{A}{d} \quad [1.2]$$

en la que A es la superficie de cada placa, d la distancia que las separa y  $\epsilon_r$  la permitividad relativa del dieléctrico interpuesto [15].

Los *condensadores electrolíticos* son similares a los condensadores electrostáticos, con la diferencia de que presentan un electrolito conductor (generalmente, ácido bórico o borato de sodio) entre ambas placas metálicas (usualmente, láminas de aluminio), el cual mantiene la conexión en serie entre los dos condensadores, y una delgada capa de óxido sobre éstas, que actúa como dieléctrico. Esta configuración conduce a una mayor capacidad por unidad de volumen que en el caso de los condensadores electrostáticos. Sin embargo, estos sistemas presentan el riesgo de la posible disolución parcial o total de la capa aislante de óxido en el caso de que la polaridad del sistema se invierta, originando un cortocircuito y, en los casos más extremos, el calentamiento del electrolito y la explosión del dispositivo [14].

Finalmente, los *condensadores electroquímicos* se caracterizan por el empleo de electrodos porosos de elevada superficie, contruidos a partir de un material de carbono (normalmente, carbón activado), y aislados entre sí por un papel separador impregnado con un electrolito. Son los que mayor capacidad alcanzan por unidad de volumen, de 20-200 veces más que un condensador convencional [13] y, gracias al principio de funcionamiento que los rige, también son capaces de proporcionar esta energía de manera muy rápida. Por ello, estos sistemas electroquímicos representan una alternativa o complemento a sistemas de producción o almacenamiento de energía tales como pilas de combustible o baterías.

A continuación se describe con más detalle las características del modelo más simple de condensador electroquímico: el condensador de doble capa eléctrica.

## 1.2. CONDENSADORES DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA

Un condensador de doble capa eléctrica (EDLC) es un sistema que almacena energía directamente en campos eléctricos como consecuencia de la formación de la doble capa eléctrica en dos interfases electrodo/electrolito una vez que se establece una diferencia de potencial entre ellas [3]. Estos sistemas son también habitualmente denominados mediante los términos supercondensador (SC), ultracondensador y condensador electroquímico que, si bien han sido asimilados como sinónimos de EDLC, es necesario señalar que este uso es incorrecto. La terminología debe ser empleada en función del mecanismo de almacenamiento de energía que presente el dispositivo, el cual -como se comentará más adelante- puede ser puramente electrostático o incluir contribuciones faradaicas. En el primer caso, el nombre correcto de estos dispositivos es el de condensador de doble capa eléctrica, nombre que describe el principio fundamental de almacenamiento de carga en este tipo de condensadores; mientras en el segundo caso se hablaría de condensador electroquímico, supercondensador o ultracondensador, aunque los dos últimos términos son en realidad nombres comerciales -acuñados por Nippon Electric Company y Pinnacle Research Institute, respectivamente- que han sido utilizados con el mismo significado como términos equivalentes al primero citado [16,17].

Los EDLCs son sistemas de almacenamiento de energía de aparición relativamente reciente, ya que el primer condensador práctico de este tipo del que se tiene constancia fue patentado por General Electric en el año 1957 [16].

En la Figura 1.6 se muestra una representación esquemática de uno de estos dispositivos. Como se observa, un EDLC -y, en general, cualquier condensador electroquímico- está formado por dos electrodos impregnados con un electrolito y en contacto con un colector de corriente, el cual es químicamente inerte bajo las condiciones de trabajo. Entre los electrodos se interpone una lámina de un material poroso, denominado separador, el cual es aislante eléctrico y conductor iónico. De este

modo, el separador evita el contacto eléctrico entre ambos electrodos y, por tanto, un posible cortocircuito del sistema, a la vez que permite la libre circulación del electrolito a través de sus poros, cerrando el circuito.

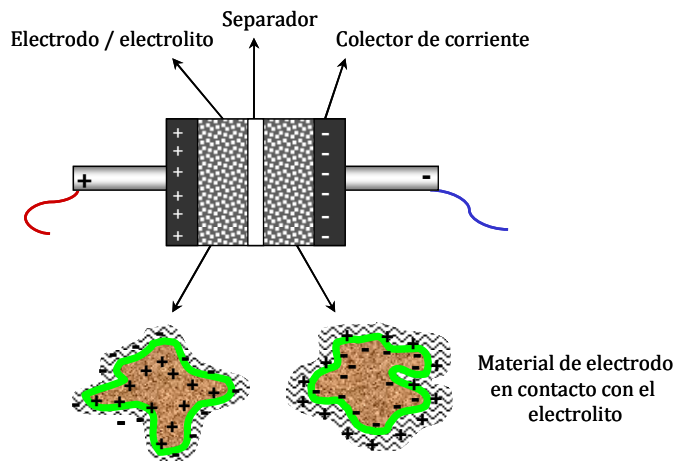


Figura 1.6. Esquema básico de un supercondensador.

La característica común de los EDLCs, que los diferencia del resto de condensadores electroquímicos, es el hecho de estar fabricados con electrodos equivalentes construidos con un material de carbono cuyo mecanismo de almacenamiento de energía es idealmente electrostático.

El electrolito de estos sistemas puede ser una disolución acuosa, habitualmente  $H_2SO_4$  o  $KOH$ , o una solución orgánica formada por sales de tetraalquilamonio disueltas en acetonitrilo o carbonato de polipropileno. Idealmente, el electrolito debe poseer una elevada conductividad iónica y solubilidad de la sal en el mismo, así como una baja viscosidad y una alta conductividad térmica y eléctrica. Es importante señalar que el electrolito juega un papel determinante en el diseño del condensador, ya que su potencial de descomposición electrolítica es el que determina el máximo voltaje de operación del dispositivo [4,18] y, como se verá más adelante, tanto la energía como la potencia del sistema presentan una dependencia cuadrática con este parámetro. De este modo, el empleo de electrolitos acuosos limita de manera muy importante la energía almacenada por el condensador debido a que restringe el potencial de la celda a 1 V (el potencial de descomposición del agua es 1,23 V). No



obstante, estos electrolitos también presentan ventajas asociadas, como una elevada conductividad iónica ( $> 1 \text{ S cm}^{-1}$ ), un menor tamaño de los iones solvatados y un bajo coste [19,20]. El empleo de un medio aprótico permite aumentar significativamente la densidad de energía ya que, en estos casos, el potencial de descomposición del electrolito varía de 2,5 a 5 V [21]. De hecho, gran parte de los EDLCs comercializados actualmente se construyen con electrolitos orgánicos preparados con carbonato de polipropileno debido a que, además de permitir operar a voltajes muy superiores al impuesto por la descomposición del medio acuoso -de 2,5 a 2,7 V-, presentan menor punto de inflamación y toxicidad que los preparados con acetonitrilo. Sin embargo, estos electrolitos también poseen desventajas, como su menor conductividad iónica, que provoca un aumento de la resistencia en serie equivalente (ESR) de la celda en un factor de 20 a 50, y la necesidad del empleo de medios anhidros o cajas secas para su ensamblaje, lo que incrementa su coste de producción. En cualquier caso, es importante indicar que el empleo de un electrolito u otro dependerá del uso concreto del dispositivo. En general, los electrolitos orgánicos son empleados en aplicaciones comerciales que requieren altas densidades de energía, mientras la selección de un electrolito acuoso está relacionada con requerimientos de elevada potencia.

Finalmente, la naturaleza del separador empleado en la construcción del condensador está determinada por el tipo de electrolito utilizado. Si se trata de una disolución acuosa, los separadores serán de un material cerámico o de fibra de vidrio, mientras que si el electrolito es orgánico, serán poliméricos o de papel [14]. Además, con objeto de optimizar el comportamiento del condensador, el separador debe tener una resistencia eléctrica alta, una conductividad iónica elevada y un espesor pequeño [20].

En los apartados siguientes se aborda de forma detallada la descripción de los mecanismos de almacenamiento de energía presentes tanto en los EDLCs como en los condensadores electroquímicos en general, así como la exposición de las características correspondientes a los materiales de electrodo más comúnmente usados en SCs y las estrategias desarrolladas para el aumento en la energía propia de los EDLCs.

### 1.3. MECANISMOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

En este apartado se describen en detalle los principales mecanismos de almacenamiento de energía presentes tanto en los EDLCs como en los condensadores electroquímicos; esto es, la formación de la doble capa eléctrica que, como se ha comentado en la definición previa de un EDLC, constituye el mecanismo de almacenamiento de energía de estos dispositivos; y la pseudocapacidad, la cual se emplea para el aumento de la densidad energética de los EDLCs, y está presente generalmente en la mayoría de los supercondensadores.

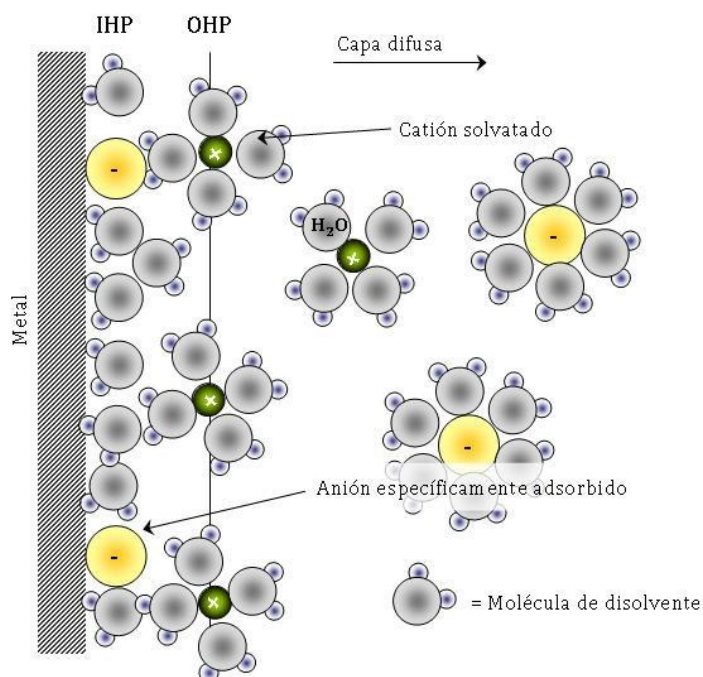
#### 1.3.1. Mecanismo de doble capa eléctrica

En los condensadores basados únicamente en el mecanismo de doble capa eléctrica (los EDLCs), la energía es almacenada mediante fuerzas electrostáticas en la interfase electrodo/electrolito como consecuencia de la separación de cargas que se establece al aplicar una diferencia de potencial en el dispositivo.

La formación de la doble capa eléctrica se produce en todas la interfaces electrónicas, y tiene valores típicos de entre 15-50  $\mu\text{F cm}^{-2}$  para electrodos porosos de alta superficie específica en electrolitos acuosos, descendiendo este valor en disolventes orgánicos y en presencia de surfactantes [22].

La interfase entre conductores iónicos y electrónicos ha sido estudiada desde el siglo XIX, en el que el concepto de la doble capa eléctrica fue formulado por primera vez por Helmholtz (en 1853) [23]. Se han propuesto desde entonces varios modelos para describir su estructura, siendo el desarrollado por Bockris, Devanathan y Muller en 1963 el más actual [24]. Este modelo está basado en uno propuesto previamente por Grahame [25], el cual considera la existencia de tres regiones en la interfase electrodo/electrolito. El avance introducido por Bockris y col. está relacionado con el importante papel que juega el disolvente en la formación de la doble capa; según estos autores, en el caso de disolventes polares como el agua, hay predominio de estas moléculas sobre la superficie del electrodo.

En la Figura 1.7 se muestra la representación de la doble capa según este modelo. Las moléculas de disolvente (agua, en este ejemplo) cubren la mayor parte de la superficie del electrodo, siendo reemplazadas, en ciertos sitios, por iones específicamente adsorbidos que han perdido su esfera de solvatación. El plano que se extiende desde el electrodo hasta el centro de estos iones se denomina *plano interno de Helmholtz (IHP)*, y constituye la primera de las tres regiones de la interfase electrodo/electrolito. La segunda, conocida como *plano externo de Helmholtz (OHP)*, representa la distancia más cercana a la que los iones hidratados pueden aproximarse al electrodo. La carga de estos iones es opuesta a la de los iones específicamente adsorbidos sobre el mismo y, a diferencia de éstos, son atraídos hacia el electrodo mediante interacciones principalmente electrostáticas. Debido a la agitación térmica de la disolución, los iones hidratados son distribuidos desde el OHP hacia el volumen de la misma, formando una capa difusa tridimensional cuyo espesor está determinado por la concentración total de iones en la disolución. Esta *capa difusa* constituye la tercera región de la interfase electrodo/electrolito.



**Figura 1.7.** Modelo de Bockris, Devanathan y Muller de la doble capa eléctrica.

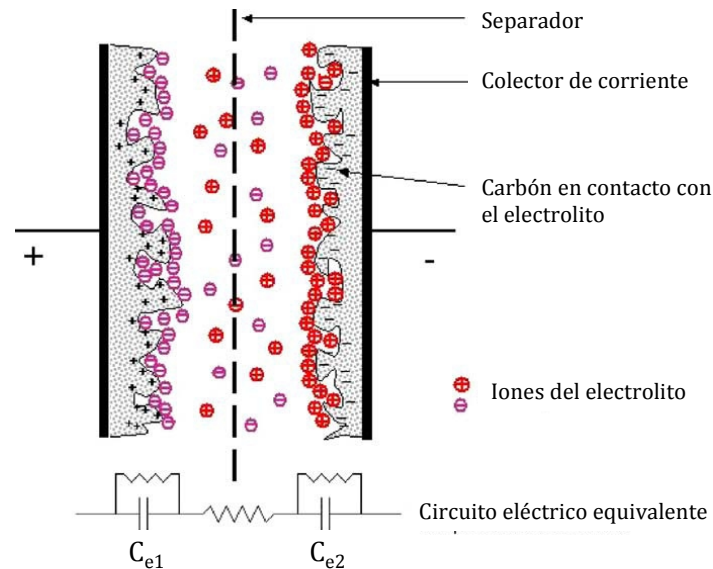
Del modelo de formación de la doble capa eléctrica expuesto se deduce que este tipo de mecanismo de almacenamiento de energía es puramente electrostático y similar al de un condensador convencional, ya que sólo implica el movimiento de los iones desde y hacia la superficie de los electrodos. Sin embargo, como se observa en la Figura 1.8, que recoge la representación esquemática del principio de operación de un EDLC, la formación de la doble capa ocurre en estos sistemas en ambos electrodos. Por ello, cada interfase electrodo/electrolito de un EDLC puede ser tratada como un condensador convencional, y la celda completa, como la asociación de dos condensadores conectados en serie. De este modo, la capacidad de la celda ( $C$ ) de un EDLC resulta relacionada con las capacidades de los electrodos individuales ( $C_{e1}$  y  $C_{e2}$ ) a través de la relación recíproca [19,22] siguiente:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{e1}} + \frac{1}{C_{e2}} \quad [1.3]$$

en la que la capacidad de cada electrodo está determinada por una expresión similar a la que define la capacidad de un condensador de placas paralelas (ecuación 1.2), si bien en este caso el parámetro  $A$  representa el área superficial de cada electrodo y  $d$ , el espesor de la doble capa eléctrica. Esta combinación de un área superficial alta con una separación de cargas extremadamente pequeña (5-10 Å para disoluciones concentradas, y de unos 1000 Å para el caso de las disoluciones diluidas) es la responsable de la elevada capacidad de este tipo de condensadores en relación a la capacidad almacenada por los condensadores convencionales [26]. Además, al igual que en estos últimos, la capacidad es idealmente constante e independiente del voltaje ( $C = q/\Delta V = \text{cte.}$ ) [3,4,18] como consecuencia de la independencia de la carga almacenada con este parámetro.

Finalmente, es importante señalar que es el mecanismo de almacenamiento de carga puramente electrostático de los EDLCs, inherentemente rápido y que no involucra cambios químicos de fase, el que determina sus principales ventajas de operación asociadas, entre las que se encuentran: una elevada capacidad de respuesta (típicamente, 60-120 s) -y, por tanto, un mejor comportamiento en cuanto a potencia que las baterías (con valores superiores a 10 kW kg<sup>-1</sup>)- , una excelente eficiencia (90-

95% o mayor), una elevada ciclabilidad ( $10^6$  ciclos o incluso superior) y un escaso mantenimiento. No obstante, también es el carácter electrostático del mecanismo de almacenamiento de carga el que determina la desventaja más destacable de estos dispositivos, esto es, una limitada densidad de energía asociada, inferior a los  $10 \text{ Wh kg}^{-1}$  para la mayoría de los condensadores comerciales [27].



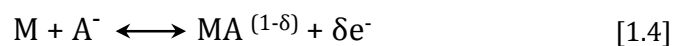
**Figura 1.8.** Principio de operación de un condensador de doble capa eléctrica

### 1.3.2. Mecanismo de pseudocapacidad

La pseudocapacidad surge como consecuencia de la existencia de reacciones redox rápidas que implican tanto al electrodo como al electrolito, en las cuales, debido a razones termodinámicas, la carga necesaria para el desarrollo del proceso electroquímico es dependiente del potencial, al contrario de lo que ocurre en los procesos Nerstianos de transferencia de carga ideales [22]. Como se comentó previamente, los condensadores que combinan simultáneamente la formación de la doble capa eléctrica con la existencia de reacciones faradaicas, o bien almacenan energía únicamente a través de procesos pseudocapacitivos, se denominan supercondensadores, ultracondensadores o condensadores electroquímicos.

Se distinguen tres tipos de procesos electroquímicos que pueden ser empleados en el desarrollo de fenómenos pseudocapacitivos [22]:

- a) Los debidos a reacciones redox de materiales electroactivos (p.e. RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, etc.) o de los grupos superficiales electroquímicamente activos presentes en la superficie de los electrodos de carbono.
- b) Los originados por procesos de electroadsorción, los cuales ocurren como consecuencia de la quimisorción de iones (generalmente aniones, p.e. Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>) o moléculas, según un proceso del tipo siguiente [5]:



en el que la cantidad  $\delta e^{-}$  (o  $1-\delta$ ) está relacionada con la denominada “valencia de electroadsorción” del anión [5,28], que caracteriza su comportamiento frente a procesos de quimisorción en electrodos.

- c) Los procesos de dopaje electroquímico que tienen lugar en los polímeros eléctricamente conductores.

Los dos primeros procesos ocurren a través de mecanismos que tienen lugar en la superficie del electrodo, por lo que dependen considerablemente de las características superficiales del mismo. Sin embargo, el tercer proceso implica todo el volumen del material polimérico y, aunque es mucho menos dependiente de las características superficiales del electrodo, requiere cierta proporción de mesoporos para facilitar la difusión iónica.

En general, ambos mecanismos de almacenamiento de energía, electrostático y faradaico, coexisten en un supercondensador, si bien siempre es uno de los dos el que determina su comportamiento global [29]. En el caso de los condensadores construidos con materiales de carbono, el mecanismo de doble capa eléctrica es el predominante, mientras que en el caso de los condensadores con electrodos de metales de transición o poliméricos, ocurre lo contrario, lo cual se desarrolla ampliamente en la siguiente sección.

Como se detallará en el apartado 1.5, la densidad de energía alcanzada por los supercondensadores es muy superior a la generada por un EDCL, representando los efectos pseudocapacitivos la vía principal para conseguir un aumento en la capacidad de este tipo de dispositivos.

#### **1.4. MATERIALES DE ELECTRODO**

Las propiedades electroquímicas de un supercondensador están fuertemente determinadas por la selección del material de electrodo ya que, generalmente, es el que determina el mecanismo de almacenamiento de energía del dispositivo global. En esta sección se ofrece una visión general de los materiales más comúnmente empleados como electrodos para supercondensadores. Éstos pueden ser divididos en tres categorías principales en función del material activo que presenten: los condensadores construidos con electrodos de materiales de carbono, los construidos con óxidos de metales de transición y los que emplean polímeros conductores.

##### **1.4.1. Materiales de carbono**

Los materiales de carbono son los más empleados y de mayor implantación tecnológica en la fabricación de electrodos para condensadores electroquímicos como consecuencia de una excelente combinación de propiedades físicas y químicas: (i) bajo coste, (ii) área superficial elevada, (iii) disponibilidad, (iv) fácil procesado, (v) buena estabilidad térmica y química, (vi) elevada conductividad y (vii) gran variedad de formas (polvos, fibras, fieltros, composites, nanotubos, etc.) [18].

El almacenamiento de carga en este tipo de condensadores es predominantemente capacitivo aunque, en general, pueden existir contribuciones pseudocapacitivas adicionales debidas a grupos funcionales polares presentes en la superficie del material de carbono [3,30-34].

Entre los materiales de carbono más ampliamente empleados como electrodos de supercondensadores destacan los carbones activados, los materiales mesoporosos

obtenidos a partir de plantillas, los nanotubos de carbono, los aerogeles y xerogeles, y las fibras de carbono.

A continuación se ofrece una visión global sobre los materiales de carbono que han sido empleados en el desarrollo de la presente memoria.

#### 1.4.1.1. Carbones activados

Bajo la denominación de carbón activado se engloba un conjunto de materiales de carbono porosos obtenidos mediante la carbonización y activación de precursores orgánicos. Esta definición no representa, por tanto, una entidad físico-química simple, sino que abarca una serie de productos con diferentes propiedades y una característica común: su elevado grado de porosidad y superficie específica asociada [35]. Estos materiales poseen una estructura microcristalina de tipo grafitico, representada como un conglomerado de láminas grafiticas planas y de hexágonos de carbono resultantes de la ruptura de las capas grafiticas, los cuales están orientados al azar, entrecruzados, con imperfecciones estructurales y numerosos huecos entre ellos que constituyen la porosidad del material [36] (Figura 1.9).



**Figura 1.9.** Representación esquemática de la estructura de un carbón activado.

La porosidad de los estos materiales representa el parámetro determinante en cuanto a su capacidad de almacenamiento de energía. En general, la estructura de los carbones activados convencionales presenta una distribución de tamaños de poro que abarca un amplio rango, el cual se divide en tres regiones, en función del ancho de poro [37], para facilitar su estudio: macroporos ( $> 50$  nm), mesoporos (50-2 nm) y microporos ( $< 2$  nm). Entre ellos, los microporos son los responsables de la mayor



parte de su capacidad de adsorción, si bien la meso- y macroporosidad son esenciales para que los microporos sean electroquímicamente accesibles a los iones y para permitir una propagación de carga eficiente por el volumen del material, así como una respuesta de potencia adecuada a altas frecuencias [19]. En general, se considera que el empleo de un carbón activado con un tamaño de poro adaptado al de los iones del electrolito, y con una relación de micro/mesoporosidad adecuadas, conduce a un comportamiento óptimo en cuanto a capacidad y potencia.

Las propiedades de los carbones activados dependen fundamentalmente de las condiciones utilizadas en el proceso de activación y de la naturaleza de los precursores empleados para su obtención.

Los procesos de activación pueden ser clasificados en dos categorías: la activación térmica o física, y la activación química. En la activación física se aprovecha el efecto oxidante de ciertos gases, como vapor de agua, CO<sub>2</sub>, aire o mezclas de los anteriores, a temperaturas elevadas, comprendidas entre los 700-1000 °C, sobre sustancias previamente carbonizadas [36]. Por su parte, la activación química aprovecha la acción deshidratante de ciertos agentes químicos, tales como el ácido fosfórico, el cloruro de cinc o el hidróxido potásico, a temperaturas ligeramente menores (~ 400-700 °C), requiriendo una etapa de lavado posterior a la activación con objeto de eliminar los restos de reactivos y las sales inorgánicas generadas durante la carbonización [30].

Por otra parte, los materiales de partida empleados en la obtención de carbones activados pueden ser de origen diverso: desde sustancias orgánicas de origen biológico, como materiales lignocelulósicos (semillas, cáscaras de coco, etc.), carbón o resinas, hasta residuos petroquímicos (breas de petróleo, breas de alquitrán de hulla, etc.).

Las formas físicas más comunes en las que se encuentran los carbones activados son el polvo y su compactado en forma de gránulos, existiendo también fibras, telas y fieltros de este material, los cuales son más útiles para procesos de adsorción de gases.

Desde el punto de vista de la aplicación de estos materiales para la fabricación de electrodos para supercondensadores, los carbones activados obtenidos a partir de breas de mesofase mediante activación química con KOH son los que presentan áreas superficiales más desarrolladas (superiores a los  $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y capacidades más altas (de hasta  $400 \text{ F g}^{-1}$ ) [38-40], además de ser los más atractivos desde el punto de vista económico. De hecho, éstos son los materiales que se emplean actualmente en dispositivos comercializados por compañías como Maxwell, Cap XX o Panasonic, los cuales alcanzan densidades de energía comprendidas entre los 5 y  $6 \text{ Wh kg}^{-1}$  trabajando en medio orgánico (a un voltaje aproximado de 3 V) [4,9].

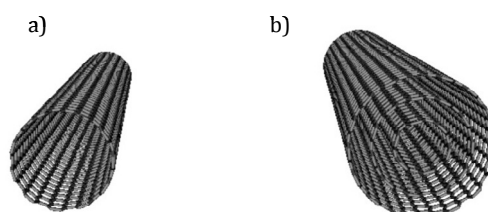
Debido al hecho de que los carbones activados son los materiales más utilizados en los supercondensadores comerciales, gran parte de la investigación en este campo se ha centrado en el incremento de las prestaciones de los dispositivos construidos empleando este tipo de material de electrodo.

#### *1.4.1.2. Nanotubos de carbono*

Los nanotubos de carbono han atraído mucha atención como materiales de electrodo para supercondensadores y otros dispositivos de almacenamiento de energía [41] desde su descubrimiento por Iijima en 1991 [42].

La estructura de los nanotubos está constituida por láminas de grafeno plegadas sobre sí mismas en forma de larguísimos cilindros de diámetro nanométrico cuyos extremos suelen estar cerrados por cápsulas de tipo fullereno (Figura 1.10). Debido a su estructura, forman un entramado mesoporoso con una distribución de tamaños de poro bastante estrecha, en torno a los 2 nm. En ella, la porosidad (Figura 1.11) está constituida por los huecos existentes en el entramado de nanotubos y, en algunos casos, por la presencia de canales centrales, originándose poros suficientemente pequeños como para proporcionar superficies específicas moderadamente elevadas, pero de tamaño adecuado para permitir la fácil difusión de los iones dentro de la red porosa. Esta última propiedad es especialmente interesante debido a que es clave para reducir la ESR y, consecuentemente, incrementar la potencia del dispositivo. Además, presentan otras ventajas a la hora de ser usados para

la preparación de electrodos porosos en supercondensadores, como buena estabilidad química y baja resistividad. Sin embargo, los valores de capacidad obtenidos con estos materiales son muy dependientes de su morfología y pureza [31,43] y, en general, no son muy elevados. Para los nanotubos purificados (sin restos de catalizador o carbón amorfo), los valores de capacidad específica varían desde 15 a 80 F g<sup>-1</sup>, con áreas superficiales comprendidas en el rango de ~ 120 a 400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [43,44].

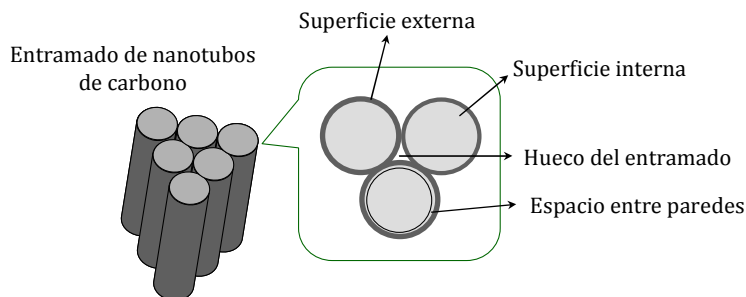


**Figura 1.10.** Ilustración de la estructura de: (a) un nanotubo de pared simple y (b) un nanotubo de pared múltiple.

La capacidad específica de los nanotubos puede ser incrementada sometiendo al material a procesos de oxidación o de activación química. El tratamiento oxidativo modifica las características texturales de los nanotubos a la vez que introduce funcionalidades superficiales capaces de aportar pseudocapacidad, llegándose a alcanzar valores de capacidad específica de hasta 130 F g<sup>-1</sup> [45]. Por otro lado, el proceso de activación química permite aumentar la capacidad suministrada por este material mediante un incremento sustancial de su superficie específica, la cual puede resultar duplicada o incluso triplicada [44]. Sin embargo, este tratamiento provoca efectos adversos, como la reducción de la longitud de los nanotubos, la introducción de grietas e irregularidades superficiales y la pérdida de conductividad eléctrica [46]. Alternativamente, las limitaciones en el área superficial activa de los nanotubos han sido abordadas mediante la formación de composites con polímeros eléctricamente conductores [47,48] o con óxidos metálicos [49,50] en un intento de aumentar la capacidad de los electrodos de nanotubos a través de la incorporación de contribuciones pseudocapacitivas externas.

No obstante, el principal inconveniente que presentan estos materiales es su producción a mayor escala sin una pérdida excesiva de calidad, ya que, hasta ahora,

estos procesos han estado asociados a un descenso importante de la pureza de las muestras, con el agravante de que los tratamientos de purificación a los que deben ser sometidos son de coste muy elevado.



**Figura 1.11.** Ilustración de los espacios disponibles para el almacenamiento de energía en un entramado de nanotubos de carbono.

De este modo, aunque los nanotubos pueden desarrollar densidades de potencia superiores a los  $8 \text{ kW kg}^{-1}$  cuando son empleados como materiales de electrodo en supercondensadores [51], sus energías específicas altamente dependientes del método de preparación -y generalmente inferiores a las obtenidas mediante el empleo de carbones activados convencionales-, junto con su elevado coste y limitada disponibilidad, han impedido el uso comercial de los mismos.

#### 1.4.1.3. Aerogeles de carbono

Patentados por Pekala en 1990 [52], los aerogeles de carbono son materiales de porosidad elevada obtenidos usualmente mediante la pirólisis de aerogeles orgánicos. Su síntesis se lleva a cabo mediante un proceso sol-gel de policondensación de resorcinol y formaldehído, seguido de pirólisis, que permite el control de las propiedades macroscópicas (densidad, tamaño de poro y forma) del material resultante mediante la variación de las condiciones de síntesis (composición del gel y temperatura de pirólisis) [53,54]. La matriz de los aerogeles así obtenidos está formada por nanopartículas de tamaño similar interconectadas entre sí, dando lugar a un material mesoporoso de textura uniforme (tamaños de poro entre 2-50 nm) y de área superficial específica de entre  $400\text{-}1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [30]. Su especial microtextura

confiere a estos materiales una conductividad eléctrica superior a la de la mayoría de los carbones activados [55]. Además, pueden ser usados en la construcción de un electrodo sin empleo de ligante gracias a la versatilidad del proceso sol-gel, que permite la obtención del material en una gran variedad de formas (monolitos, polvos, microesferas y láminas) [56]. No obstante, los aerogeles son materiales de baja densidad, lo cual representa la mayor desventaja para su aplicación en supercondensadores, ya que dan lugar a capacidades volumétricas limitadas. A pesar de ello, estos materiales están siendo actualmente comercializados por PowerStor en dispositivos que trabajan a 3 V, proporcionando una capacidad de 7,5 F [30].

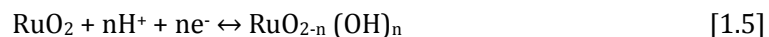
El comportamiento de los aerogeles en supercondensadores depende principalmente de las características del proceso de preparación, concretamente de la relación resorcinol/catalizador y de la temperatura de pirólisis, los cuales determinan la microtextura del producto final, especialmente el tamaño de partícula, la distribución de poros y la densidad. Se ha demostrado que los aerogeles que alcanzan una mayor capacidad específica son aquéllos con diámetros de poro comprendidos entre 3-13 nm, siendo las capacidades de electrodo asociadas de entre 70-150 F g<sup>-1</sup> [56,57].

La capacidad de estos materiales se ha intentado mejorar mediante procesos de activación térmica. Si bien este tratamiento conduce a un aumento de la superficie BET del material (hasta los 2500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), el incremento de capacidad alcanzado es relativamente bajo, lo cual se atribuye a que este tipo de procesos produce un aumento de la porosidad no accesible al electrolito [58].

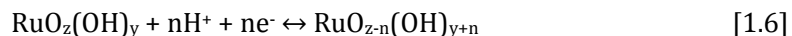
#### **1.4.2. Óxidos de metales de transición**

Los óxidos de metales de transición son considerados los mejores candidatos como materiales de electrodo para condensadores electroquímicos debido a que combinan una capacidad específica alta y una resistencia baja, lo que les dota de una elevada potencia específica, resultando muy interesantes en ciertas aplicaciones comerciales. El mecanismo de almacenamiento de energía de este tipo de materiales se basa en una reacción faradaica de tipo pseudocapacitivo.

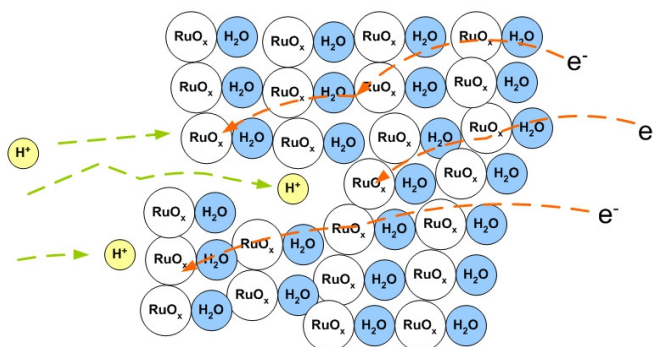
Entre los metales de transición más empleados, el RuO<sub>2</sub> ha sido considerado el material más prometedor debido a que presenta una elevada capacidad específica, de unos 380 F g<sup>-1</sup> [59], una reacción redox altamente reversible, una excelente ciclabilidad (~10<sup>6</sup> ciclos) y una amplia ventana de potencial de operación (1.2 V) [60,61]. El comportamiento capacitivo de este óxido ha sido objeto de estudio durante los últimos 30 años, describiéndose como una transferencia de electrones rápida y reversible, combinada con una electroadsorción de protones sobre la superficie de las partículas de RuO<sub>2</sub>. Esta reacción aparece reflejada en la ecuación 1.5, en la que los estados de oxidación del rutenio cambian de (II) a (IV):



y donde  $0 \leq n \leq 2$ . Alternativamente, Zheng y col. [62] propusieron la forma hidratada del RuO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O o RuO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (ecuación 1.6), como material de electrodo para supercondensadores, la cual alcanza valores de capacidad específica aún mayores, en torno a 720-900 F g<sup>-1</sup>, con el empleo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito [63]. Este aumento de capacidad es debido a que, en este caso, el proceso de carga-descarga ocurre en todo el volumen de material (Figura 1.12), mientras que en el RuO<sub>2</sub> anhidro tan sólo las capas superficiales del mismo participan en el proceso de transferencia de carga.



Pese a los elevados valores de capacidad que proporcionan, estos óxidos presentan una serie de desventajas importantes, entre las que destaca la elevada sensibilidad de su reacción faradaica hacia el grado de hidratación y cristalinidad del sólido [63], lo cual provoca que su respuesta como material de electrodo sea muy dependiente del método de síntesis empleado. Por ejemplo, la capacidad del óxido amorfo RuO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O es igual a 900 F g<sup>-1</sup>, mientras que el RuO<sub>2</sub> anhidro, altamente cristalino, presenta un valor de capacidad de tan sólo 0,75 F g<sup>-1</sup> [18]. Por otra parte, la escasa abundancia de estos materiales y, por ende, el elevado precio de este metal (Ru), han restringido su empleo únicamente a aplicaciones militares [64]. A esto hay que sumar el hecho de que estos materiales sólo son adecuados para trabajar con electrolitos acuosos, lo cual limita su ventana de potencial de trabajo a 1V y que, además, generan problemas medioambientales.



**Figura 1.12.** Ilustración del proceso de carga de un electrodo poroso de RuO<sub>2</sub> hidratado.

Debido a estos inconvenientes y, principalmente, al alto coste de los óxidos de rutenio, se han estudiado óxidos alternativos más económicos que proporcionan asimismo alta ciclabilidad y capacidad. Entre ellos, figuran los óxidos de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), manganeso (MnO<sub>2</sub>), hierro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), níquel (NiO) y cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [65-67]. De éstos, los más investigados han sido los óxidos de manganeso (MnO<sub>x</sub>) [68] debido al bajo coste del material de partida y al hecho de que el manganeso es más respetuoso con el medio ambiente que otros óxidos de metales de transición. Este material puede presentarse en varias fases y estados de oxidación, de las cuales la más frecuentemente estudiada es el MnO<sub>2</sub>, con un estado de oxidación +4. El mecanismo de almacenamiento de carga de este óxido está basado en la adsorción superficial de cationes electrolíticos C<sup>+</sup> (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> y Li<sup>+</sup>) así como en la incorporación de protones, de acuerdo con la siguiente reacción [68]:



donde los cambios en los estados de oxidación III/IV del manganeso constituye el origen de su comportamiento pseudocapacitivo [69].

Desafortunadamente, al igual que ocurre con los óxidos de rutenio, la capacidad proporcionada por este material es muy dependiente de la técnica de fabricación de los electrodos, llegándose a obtener capacidades específicas de hasta 1380 F g<sup>-1</sup> con películas ultrafinas de MnO<sub>2</sub>, mientras el empleo de películas más gruesas conduce a valores de capacidad drásticamente inferiores, de unos 150-250 F g<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup> [70]. A esto hay que sumar la baja conductividad eléctrica de los óxidos de manganeso, que limita en gran parte sus aplicaciones en el desarrollo de supercondensadores de alta potencia.

El  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es otro material de electrodo recientemente investigado como sustituto de los óxidos de rutenio. Proporciona una capacidad alentadora, de  $510 \text{ F g}^{-1}$  en solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , y es más atractivo económicamente que los óxidos de metales nobles. Sin embargo, al igual que ocurre con los materiales hasta ahora discutidos, su capacidad es muy dependiente del estado de dispersión de los óxidos cristalinos, así como de las especies aniónicas del electrolito [66].

En conclusión, a pesar de que los metales de transición son considerados los mejores materiales de electrodo para supercondensadores, su elevado coste ha hecho necesario abrir nuevas vías de investigación dirigidas hacia:

1. La reducción de la cantidad de los óxidos metálicos nobles mediante su mezcla con otros componentes metálicos, lo cual presenta la ventaja de aumentar la ventana electroquímica de trabajo y de mejorar la capacidad de los materiales de electrodo.
2. La sustitución de los óxidos de Ru e Ir por otros óxidos ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) más abundantes y menos perjudiciales para el medioambiente.
3. El estudio de electrodos híbridos formados por la combinación de óxidos metálicos con materiales poliméricos o de carbono.

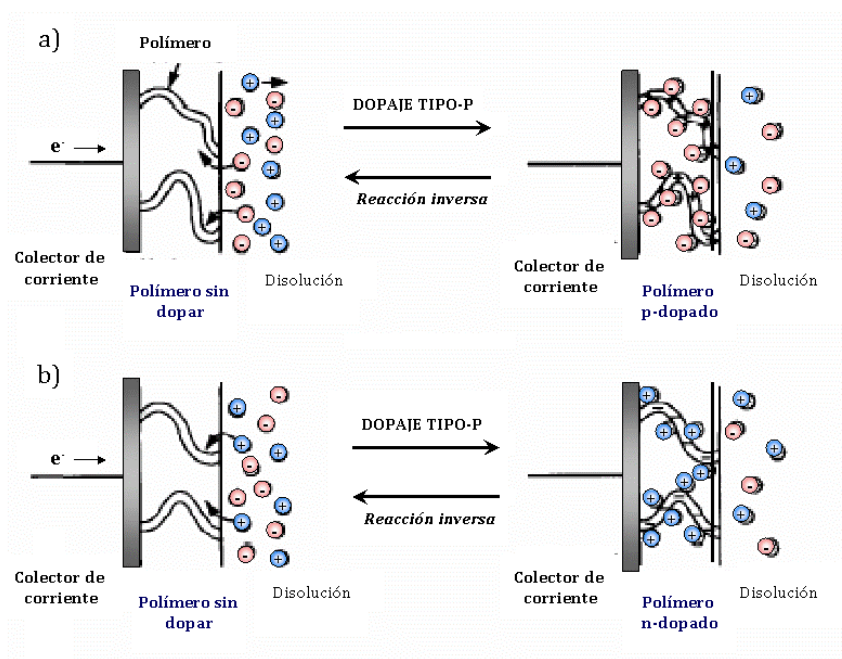
### 1.4.3. Polímeros conductores

Los polímeros conductores son materiales con estructuras conjugadas, en las cuales las cadenas carbonadas del polímero están formadas por una secuencia de enlaces sencillos y dobles o triples conjugados entre sí. En este tipo de materiales el almacenamiento de carga surge como consecuencia de procesos de oxidación y de reducción, rápidos y reversibles, relacionados con la presencia de orbitales  $\pi$



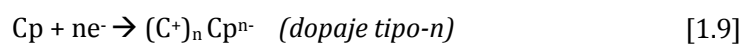
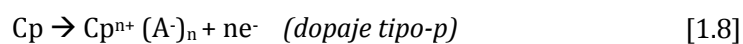
conjugados en su estructura [71]. Por lo tanto, el almacenamiento de energía en los supercondensadores basados en este tipo de materiales tiene un origen faradaico.

En la Figura 1.13 se ilustra el proceso de almacenamiento de carga de los polímeros conductores, consistente en procesos de dopaje electroquímico de tipo-p o de tipo-n en los que se produce la incorporación de aniones o cationes -procedentes de electrolito- en el polímero cuando éste es oxidado o reducido, respectivamente [72].



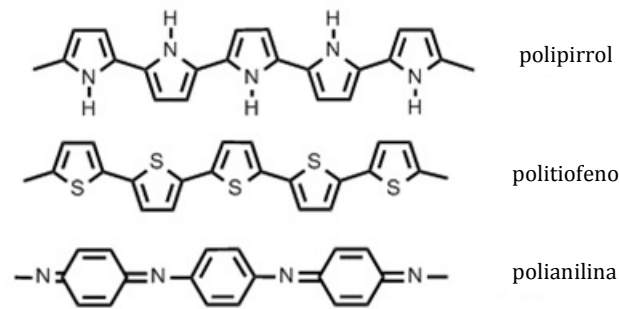
**Figura 1.13.** Representación de los procesos de carga-descarga de un polímero conductor: a) dopaje tipo-p, y b) dopaje tipo-n.

Los citados procesos de carga pueden ser representados a través de las dos ecuaciones siguientes:



en las que  $C_p$  representa el polímero conductor y  $A^-$  y  $C^+$ , un anión y un catión, respectivamente. Las reacciones correspondientes a los procesos de descarga coinciden con las reacciones inversas de las anteriores.

Entre los materiales poliméricos más estudiados para su uso en supercondensadores destacan el polipirrol, la polianilina y los derivados del politiofeno [73] (Figura 1.14). En la Tabla 1.3 aparecen detalladas las conductividades, capacidades específicas típicas y rangos de potencial de trabajo de estos materiales [74].



**Figura 1.14.** Estructuras del polipirrol, politiofeno y polianilina.

**Tabla 1.3.** Conductividad, rango de potencial de trabajo, y capacidades específicas teórica y experimental de la polianilina, el polipirrol y el politiofeno.

	Conductividad ( $S\text{ cm}^{-1}$ )	Rango de potencial (V)	Capacidad específica teórica ( $F\text{ g}^{-1}$ )	Capacidad específica medida ( $F\text{ g}^{-1}$ )
<b>Polianilina</b>	0,1-5	0,7	750	240
<b>Polipirrol</b>	10-50	0,8	620	530
<b>Politiofeno</b>	300-400	0,8	485	80-100

Los polímeros conductores representan una clase interesante de materiales de electrodo para supercondensadores debido a las siguientes características [5]:

1. Son materiales de alta capacidad específica debido a que el proceso de carga se produce en todo el volumen del polímero, y no sólo en su superficie [75].
2. Tienen una alta conductividad intrínseca en el estado cargado (desde unos pocos  $S\text{ cm}^{-1}$  hasta  $500\text{ S cm}^{-1}$ ), por lo que los supercondensadores construidos con electrodos de este material tienen una ESR baja [76].

3. Presentan propiedades plásticas que permiten obtener fácilmente electrodos en forma de láminas delgadas [77].
4. En general, su coste es más bajo que el de los carbones activados y los óxidos de los metales de transición [78].

Sin embargo, pese a las ventajas mencionadas, estos materiales presentan un inconveniente importante en lo que concierne a su estabilidad durante el ciclado, ya que durante los ciclos de carga-descarga sufren cambios volumétricos en su estructura, relacionados con procesos de hinchamiento y contracción, que provocan la degradación de los electrodos en menos de 1000 ciclos [79]. Además, otra desventaja de estos materiales es su relativa baja potencia causada por la lenta difusión de los iones dentro del volumen del electrodo.

Como consecuencia de estas limitaciones, numerosas investigaciones han sido dirigidas hacia la mejora de las propiedades de este tipo de supercondensadores, principalmente en lo que respecta a su ciclabilidad. Para ello, se ha planteado el empleo de composites de polímero conductor con otro material, como un óxido inorgánico o un hidróxido [80], un compuesto metálico [81] o un material de carbono (p.ej. nanotubos de carbono) [82], consiguiéndose de este modo no sólo una mejora de la ciclabilidad, sino también de la conductividad, la estabilidad mecánica y la energía específica.

## 1.5. ESTRATEGIAS PARA EL AUMENTO DE LA DENSIDAD DE ENERGÍA DE LOS EDLCs

Como ya se ha comentado, los EDLCs presentan una densidad de energía limitada como consecuencia de su mecanismo electrostático de almacenamiento de carga. Por ello, el reto más importante en la tecnología de los EDLCs, el cual ha determinado además la evolución de los mismos, es el diseño de estrategias que permitan el aumento de la limitada densidad de energía que los caracteriza con objeto de adaptarlos a la demanda energética de sus aplicaciones potenciales [1]. Actualmente, éstas se centran en el empleo de estos sistemas en el campo de la automoción [83], para lo cual es necesario el incremento de su energía asociada hasta el orden de los 20-30 Wh kg<sup>-1</sup> [21,84], lo que implica duplicar o triplicar la energía propia de los EDLCs convencionales (5-10 Wh kg<sup>-1</sup>) manteniendo, idealmente, la elevada densidad de potencia y la extensa ciclabilidad que los caracteriza [21,84].

Dado que la densidad de energía almacenada por un EDLC -y, en general, por un condensador electroquímico- es directamente proporcional tanto al voltaje de operación como a la capacidad del condensador (ecuación 1.8, en la que  $E_{\max}$  representa la energía específica máxima;  $V_{\max}$ , el voltaje de trabajo, y  $m_t$ , la masa total activa del sistema), el aumento de la energía de los EDLCs y, en consecuencia, el diseño de los mismos, es abordado a través de dos rutas principales: el incremento de la capacidad y la ampliación del voltaje de trabajo.

$$E_{\max} = CV_{\max}^2 / (2m_t) \quad [1.8]$$

A continuación se describe el estado del arte de las estrategias desarrolladas para aumentar la densidad de energía de los EDLCs debido a que el objetivo último de esta Memoria es el desarrollo de una nueva ruta para la obtención de supercondensadores de alta densidad energética. Éstas han sido divididas en función del parámetro que se optimice, capacidad o voltaje, para conseguir el incremento de energía buscado.

### 1.5.1. Incremento de la capacidad

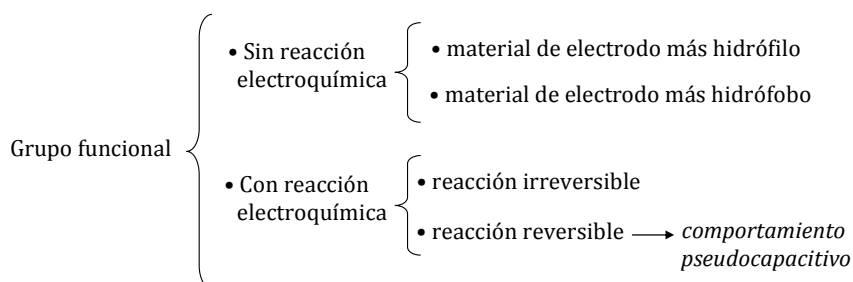
Al considerar la expresión que determina la capacidad de un electrodo de un EDLC (ec. 1.2) es inmediato deducir que, teóricamente, la clave para incrementar este parámetro mediante la carga de la doble capa es el empleo de electrodos de materiales de carbono de alta área superficial específica y alta conductividad eléctrica. Este objetivo ha promovido el desarrollado de numerosos materiales de carbono que intentan satisfacer todos los requerimientos para esta aplicación, incluyendo el poseer además estabilidad química y porosidad abierta accesible al electrolito [68]; entre estos se encuentran telas de carbono, fibras de carbono, nanotubos, *nano-onions*, *templates*, carbones activados, etc. No obstante, en la práctica no existe una correspondencia directa entre el área superficial de un material de carbono y el valor de capacidad alcanzado, siendo necesario tener en cuenta otros factores a la hora de estimar la capacidad, entre los que destaca la accesibilidad de los iones a la red porosa. Como ya se ha comentado, en general se acepta que la selección de un material de carbono con un tamaño de poro adaptado al de los iones del electrolito, así como una proporción adecuada de micro- y mesoporosidad, es la mejor forma de optimizar el empleo de la superficie de los electrodos en el proceso de formación de la doble capa eléctrica [19,85]. En la actualidad, los carbones activados continúan siendo los materiales más empleados como electrodos de EDLCs comerciales debido a sus excelentes propiedades, entre las que destacan una elevada área superficial y un bajo coste, no existiendo otros materiales que compitan con las prestaciones de los mismos.

Debido a la limitada energía de los condensadores construidos con electrodos de carbón activado, el incremento de la capacidad de los EDLCs se ha abordado de forma mayoritaria mediante la incorporación de procesos adicionales de almacenamiento de carga consistentes en reacciones redox rápidas dependientes del potencial, es decir, de procesos pseudocapacitivos. Son muchos los ejemplos existentes de condensadores que incorporan, de una forma u otra, dichos procesos. En el caso de la modificación de los EDLCs en la que se preserva la naturaleza de sus materiales de electrodo, la incorporación de pseudocapacidad ha sido extensamente estudiada a través de alguna de las siguientes vías:

1. Sometiendo al material a un proceso oxidativo con objeto de incrementar sus funcionalidades superficiales. Para ello se lleva a cabo un tratamiento químico (p. ej. oxidación con  $O_2$ ,  $HNO_3$  o  $H_2SO_4$ ), una polarización electroquímica o un tratamiento con plasma; de entre ellos, la oxidación química ha sido el tratamiento más ampliamente estudiado [18].

El tratamiento químico enriquece significativamente las funcionalidades superficiales, aumentando a su vez el área específica y la mojabilidad, lo cual facilita el acceso del electrolito a la superficie del electrodo poroso. Sin embargo, estos tratamientos alteran simultáneamente muchas propiedades del material ya que, junto con las modificaciones químicas, el material de carbono sufre cambios texturales y pérdida de conductividad eléctrica [86], lo que lleva asociado un aumento de la ESR y, por tanto, un peor comportamiento en cuanto a potencia. La pérdida de conductividad se atribuye a que las funcionalidades oxigenadas, situadas preferentemente en los bordes de los planos grafiticos, dificultan la transferencia de electrones entre planos [87]. Además, estas funcionalidades en muchas ocasiones se desactivan con los procesos sucesivos de carga-descarga, conduciendo a un empeoramiento de la ciclabilidad y a fenómenos de autodescarga. Esto último es debido a que no todos los grupos funcionales presentes en un carbón activado son activos y estables electroquímicamente. Según Cazorla-Amorós y col. [88], únicamente las funcionalidades que evolucionan como grupos CO en experimentos de desorción térmica programada (principalmente hidroxilo, carbonilo y quinona) son las responsables del aumento de capacidad observado en los materiales de carbono sometidos a este tipo de tratamientos. Sin embargo, el papel de las funcionalidades que evolucionan como grupos  $CO_2$  aún no está del todo claro, considerándose que desarrollan un papel negativo en el almacenamiento de energía eléctrica debido a que son inestables [89] y retiran una alta densidad electrónica, que causa un descenso de la conductividad eléctrica [90].

En general, la influencia de las funcionalidades superficiales sobre el comportamiento electroquímico de los supercondensadores puede resumirse en el siguiente esquema [91]:



De este modo, si los grupos funcionales superficiales presentes en un material de carbono son inertes electroquímicamente en el rango de potencial de operación de la celda pueden, bien aumentar el carácter hidrófilo del material y, en consecuencia, mejorar su mojabilidad y capacidad o, en caso contrario, ejercer un efecto negativo sobre la misma. Si los grupos funcionales participan en una reacción redox, sólo aparecerá un aporte pseudocapacitivo en el caso de que ésta sea reversible. Si la reacción es irreversible, el comportamiento electroquímico del condensador sufrirá un empeoramiento progresivo, reflejándose en reducciones drásticas de capacidad y ciclabilidades pobres.

2. La formación de composites carbón/polímero conductor mediante electropolimerización de un monómero adecuado (anilina, pirrol) sobre la superficie del material de carbono o usando un método químico de polimerización [92].

Un material ampliamente utilizado para la construcción de este tipo de composites son los nanotubos de carbono, debido a que su red mesoporosa permite una fácil difusión de los iones hacia el volumen del polímero, consiguiéndose aumentos de capacidad considerables. Por ejemplo, con el empleo de composites polipirrol/nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y polianilina/MWCNTs como electrodos se han alcanzado capacidades de 190 y 360 F g<sup>-1</sup> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente, siendo la capacidad

de los MWCNTs igual a tan sólo  $20 \text{ F g}^{-1}$  en este electrolito [93]. Sin embargo, este tipo de composites padece las mismas limitaciones que caracterizan a los electrodos basados en polímeros eléctricamente conductores, esto es, procesos de hinchamiento y contracción que provocan una degradación rápida del comportamiento electroquímico de los electrodos.

3. La inserción de partículas electroactivas de óxidos de metales de transición (como  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , etc.) en el material de carbono.

Entre los óxidos metálicos empleados para este fin, el óxido de rutenio hidratado es el más representativo, permitiendo alcanzar capacidades de hasta  $620 \text{ F g}^{-1}$  cuando es dispersado en materiales de carbono de alta superficie específica [94]. El aumento observado en la capacidad del material de carbono es proporcional a la cantidad de óxido metálico empleado en la fabricación del electrodo [18]. Por ello, pese al excelente comportamiento capacitivo de este óxido, su alto coste ha obligado a la obtención de dichos composites a partir de otras fuentes de Ru, como la hidrólisis de  $\text{RuCl}_3$  [95] o el depósito químico de Ru en fase vapor [96]. Alternativamente, también se ha estudiado el comportamiento electroquímico de composites de materiales de carbono y otros óxidos de metales de transición más económicos, como el  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$ , aunque en estos casos los valores de capacidad específica alcanzados son más bajos [19].



## 1.5.2. Ampliación de la ventana de potencial

El aumento de la densidad energética de los EDCLs convencionales puede ser también abordado a través de la ampliación del voltaje de operación del dispositivo, el cual, al presentar una dependencia cuadrática con el valor de la energía, permite conducir a incrementos superiores en el valor de este parámetro que los conseguidos mediante el aumento de la capacidad. Las estrategias desarrolladas para la ampliación del voltaje de celda abarcan el empleo de electrolitos estables a elevados voltajes y el uso de configuraciones asimétricas, las cuales se detallan a continuación.

### 1.5.2.1. Electrolitos estables a altos valores de voltaje

El desarrollo de electrolitos capaces de trabajar a valores de voltaje superiores a los correspondientes a los electrolitos orgánicos empleados actualmente en los dispositivos comerciales (tetrafluoroborato de tetraetilamonio disuelto en carbonato de polipropileno o acetonitrilo), cuyo valor de voltaje de operación máximo está limitado a 2,7 V, constituye otra vía para el aumento energético de los EDLCs que aún se encuentra bajo estudio.

Esta estrategia ha sido explorada, por un lado, mediante la sustitución de la sal y/o el disolvente de los electrolitos orgánicos de los dispositivos comerciales por otros disolventes y/o sales de naturaleza similar pero con mejores propiedades fisicoquímicas [84]. Esto ha permitido alcanzar elevados voltajes de operación de hasta 3,3 V con el empleo de carbonatos orgánicos de menor viscosidad que el carbonato de polipropileno (concretamente, con una mezcla de sulfolano y etilmetilcarbonato) [97]. No obstante, estos electrolitos presentan una elevada volatilidad que actualmente impide su aplicación comercial.

El empleo de líquidos iónicos constituye la línea de investigación que ha sido más desarrollada en este aspecto hasta el momento [68]. El uso de los mismos como electrolitos permite un aumento considerable del voltaje de trabajo del supercondensador, ya que pueden operar en una ventana de potencial superior a 4 V. Los líquidos iónicos son sales térmicamente estables obtenidas por combinación de un

cación orgánico voluminoso con diferentes aniones [98,99], siendo los más destacados las sales de amonio cuaternarias, las de imidazolio y las de piridinio. Son generalmente líquidos a temperatura ambiente ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y sus propiedades varían considerablemente en función de la naturaleza del catión y del anión que los componga, así como de la longitud del grupo alquílico de la parte orgánica de su estructura. Tienen, además, una elevada presión de vapor y una excelente estabilidad térmica y electroquímica asociadas. Sin embargo, su conductividad a temperatura ambiente es muy baja (de unos pocos  $\text{mS cm}^{-1}$ ) y su viscosidad alta, lo cual dificulta la mojabilidad del electrolito en los materiales de carbono con una microporosidad muy desarrollada [68]. Con objeto de mejorar esta limitación, los supercondensadores basados en líquidos iónicos suelen emplearse a temperaturas moderadamente más altas, en general por encima de los  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lo que conduce simultáneamente a un aumento de la conductividad y a una reducción de la viscosidad y, en consecuencia, a valores de capacidad más elevados. Frackowiak y col. [100] señalan un incremento de capacidad de 40 a  $140\text{ F g}^{-1}$  al aumentar la temperatura hasta  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  cuando emplean un líquido iónico tricatiónico como electrolito en un supercondensador construido con electrodos de carbón activado ( $2070\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ). Sin embargo, en el rango de temperatura de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que es el intervalo común de operación de las baterías y supercondensadores, los líquidos iónicos aún no resultan competitivos debido a su baja conductividad.

#### *1.5.2.2. Empleo de configuraciones asimétricas*

El empleo de electrodos de diferente naturaleza o, lo que es lo mismo, de configuraciones asimétricas, ofrece una alternativa para el aumento de la energía de los EDLCs que permite la ampliación del voltaje de la celda a través de una combinación apropiada de electrodos. Como se verá a continuación, estos sistemas son también de naturaleza híbrida al existir un mecanismo de almacenamiento de carga diferente en cada electrodo. Las configuraciones estudiadas con este fin pueden ser clasificadas en dos tipos [68]:

- a) La asociación de un electrodo de tipo doble-capa con uno constituido por un óxido de un metal de transición, la cual representa la configuración más investigada.

Estos sistemas operan en medio acuoso, siendo los electrolitos más utilizados los que incorporan sulfatos alcalinos ( $X_2SO_4$ ) y nitratos ( $XNO_3$ ), donde X= Na o K, en un rango de concentraciones de 0,1 a 6 M. De las combinaciones de este tipo existentes, la más estudiada ha sido la que emplea  $MnO_2$  como material de electrodo positivo y un carbón activado como electrodo negativo [101-103] debido, por una parte, al bajo coste del óxido metálico y a su elevada capacidad específica ( $1370 F g^{-1}$ ) [104] y, por otra, a que esta asociación permite un voltaje de operación de 2 V en medio acuoso como consecuencia de la existencia de un sobrepotencial para la descomposición del agua sobre ambos materiales [68]. Por sus características, estos sistemas son considerados una alternativa menos contaminante a los EDLCs con electrolitos orgánicos. No obstante, la densidad de energía alcanzada por los mismos es considerablemente inferior a los  $20 Wh kg^{-1}$  [101,102], por lo que los trabajos recientes se han centrado en el incremento la misma a través de la modificación de las propiedades fisicoquímicas del electrodo de  $MnO_2$  [105,106].

- b) La combinación de un electrodo negativo de inserción de litio con un electrodo capacitivo de carbono.

El primer dispositivo de este tipo fue propuesto por Amatucci y col. en el año 1999, y consistió en un sistema construido empleando un electrodo negativo de  $Li_4Ti_5O_{12}$  y un electrodo positivo de carbón activado, capaz de trabajar a 2,8 V en medio orgánico ( $LiBF_4$  en acetonitrilo) y exceder los  $10 Wh kg^{-1}$  de energía [107]. La espinela de Li de este sistema permite, además, la consecución de una elevada densidad de potencia sin la formación de interfases sólidas, así como una prolongada ciclabilidad (gracias al reducido cambio de volumen de este electrodo durante el proceso de carga-descarga) y una elevada capacidad. De hecho, en estos sistemas es la oxidación de la

superficie del carbón activado la que constituye la principal limitación del dispositivo, llegando a causar su autodescarga de una forma similar a la que ocurre en los EDLCs.

A partir de este trabajo pionero han sido muchos los estudios en los que se ha tratado de incrementar la densidad de energía y superar las limitaciones del dispositivo anterior modificando, para ello, tanto el electrodo de titanato como el electrodo capacitivo de carbón activado. Entre estos cabe citar el empleo de otros óxidos en sustitución de la espinela citada, como el  $\text{TiO}_2$ , [108] o la espinela  $\text{Li Mn}_2\text{O}_4$  [109], con los que se ha elevado la densidad de energía hasta valores de 45 y 56  $\text{Wh kg}^{-1}$ , respectivamente; o el empleo de polímeros conductores en sustitución al electrodo capacitivo, con los que se han alcanzado hasta 20  $\text{Wh kg}^{-1}$  [110]. Asimismo, también han sido explorados diseños consistentes en configuraciones asimétricas con electrodos de materiales de carbono, que permiten prescindir del empleo del electrodo del óxido metálico operando, igualmente, con electrolitos litiados. Éstas están constituidas por la asociación de un electrodo negativo de grafito, en el que el  $\text{Li}^+$  procedente típicamente de una disolución 1 M de  $\text{LiPF}_6$  (en EC/DMC) se intercala durante la carga de la celda a un valor de 0,01 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ , y un electrodo positivo de carbón activado [111]. Con esta configuración se llegan a alcanzar los 30  $\text{Wh kg}^{-1}$  (a 5  $\text{kW kg}^{-1}$ ) trabajando a un voltaje de 4 V y exhibiendo un buen comportamiento a elevada temperatura (60 °C) [111]. No obstante, estos sistemas aún se encuentran en desarrollo debido a problemas relacionados con el dopaje del electrodo negativo con  $\text{Li}^+$ , que es necesario realizar antes del ensamblaje de la celda, así como al pobre comportamiento de estos dispositivos a baja temperatura causado por el depósito de Li sobre el electrodo de grafito [112].

Como se comentará con detalle en la parte de los Objetivos, en esta Tesis Doctoral se abre una nueva línea de investigación para el aumento de la densidad de energía de los EDLCs basada en el aprovechamiento de las reacciones redox de sustancias electroquímicamente activas incorporadas en el electrolito acuoso de

supercondensadores simétricos contruidos con electrodos de materiales de carbono. Con este estudio se pretende abordar una estrategia alternativa a las anteriormente expuestas que permita satisfacer los requerimientos energéticos actuales respetando, al mismo tiempo, la configuración de los supercondensadores comercializados en la actualidad con la ventaja adicional que el empleo de un electrolito acuoso supone a nivel industrial.

## **1.6. APLICACIONES DE LOS SUPERCONDENSADORES**

Como ya se ha comentado, los supercondensadores son dispositivos de almacenamiento de energía particularmente útiles debido a que sus propiedades complementan las deficiencias de otros sistemas electroquímicos, como las baterías y las pilas de combustible. Gracias a ello, los supercondensadores constituyen una tecnología emergente que ha sido rápidamente admitida, despertando un gran interés en lo que respecta a su empleo en un amplio y creciente campo de aplicaciones [1,113,114].

La mayor parte de los supercondensadores comerciales se utilizan en productos electrónicos de consumo, donde actúan como *fente de apoyo*. En estos sistemas existe una fuente de energía primaria, que es la que suple la demanda energética. Sin embargo, en el caso de que se produzca cualquier problema en el suministro eléctrico, la desconexión de la fuente de energía primaria, o problemas de contacto causados por vibraciones o golpes, el supercondensador proporciona pulsos de potencia hasta que se restablece el funcionamiento normal del dispositivo. Una aplicación típica en este sentido es la protección de los datos de sistemas electrónicos que incorporan memorias digitales, como relojes, taxímetros, máquinas de café, calculadoras o agendas electrónicas, frente a fallos en el suministro eléctrico, en cuyo caso el supercondensador actúa como fuente de energía durante un breve período (desde segundos hasta días) protegiendo, de este modo, los datos almacenados.

La alternativa más común al supercondensador en esta aplicación es la batería recargable. Sin embargo, la corta ciclabilidad de las mismas hace necesaria su sustitución regular. El empleo de un supercondensador evita este inconveniente

gracias a su elevada ciclabilidad ( $> 10^6$  ciclos de carga-descarga) presentando, además, ventajas adicionales como un corto período de recarga, la presencia de elementos menos contaminantes en su composición y un coste similar o menor al de las baterías.

Otra aplicación destacable de los supercondensadores cuando son usados como fuentes de apoyo en combinación con baterías es la de suministrar los picos de potencia característicos de dispositivos como ordenadores portátiles o cámaras de fotos. En estos casos, el supercondensador permite reducir tanto el tamaño medio de la batería como su demanda energética, consiguiendo asimismo aumentar su vida media gracias a que el condensador opera en las situaciones de elevada corriente que sobrecargan la batería.

Finalmente es necesario mencionar otra vez la prometedora inclusión de los supercondensadores en el campo de la automoción debido a la posibilidad que ofrecen, cuando son combinados con motores eléctricos, de almacenar la energía liberada durante el frenado de un vehículo para emplearla en los procesos de arranque y aceleración posterior. Los más beneficiados de esta tecnología, denominada “frenado regenerativo”, son los vehículos como autobuses, camiones de reparto o automóviles que circulan por áreas urbanas en las que se realizan numerosas paradas y arranques.

En otro tipo de aplicaciones los supercondensadores pueden actuar como *fuerza principal de energía* sustituyendo a las baterías en equipos electrónicos portátiles, como juguetes o herramientas, con demandas moderadas de energía. La principal ventaja del empleo de los supercondensadores en estos dispositivos es que, a diferencia de las baterías, permiten una recarga rápida, de unos pocos segundos, además de presentar un tiempo de vida útil superior al de la propia herramienta. Un ejemplo característico lo constituyen los coches de juguete con “motores recargables”, los cuales contienen un supercondensador que puede ser cargado en unos 45 s, permitiendo un tiempo de descarga de 3 min, además de una aceleración muy rápida gracias al bajo peso del dispositivo.

En un tercer tipo de aplicaciones, los supercondensadores pueden ser usados como *fuerza alternativa de energía* en los denominados “sistemas libres de

mantenimiento". Este es el caso de los sistemas de líneas de boyas marinas y los sistemas empleados para la iluminación de parquímetros y señales luminosas de tráfico. En estos sistemas el supercondensador trabaja en combinación con un panel solar, de tal forma que, durante el día, la energía necesaria es suministrada por las células solares, las cuales recargan a su vez el condensador, mientras que por la noche es éste el que actúa como fuente de energía principal. La presencia del supercondensador en estos dispositivos da lugar a sistemas seguros, de larga vida útil y que no requieren mantenimiento alguno.

## Referencias

- [1] R. Kötz, M. Carlem, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483.
- [2] T. Christen, M. W. Carlen, *J. Power Sources* 91 (2000) 210-216.
- [3] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academia/Plenum, New York, 1999.
- [4] A. Burke, *J. Power Sources* 91 (2000) 37.
- [5] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, *Internacional Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 4889.
- [6] H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 1221.
- [7] B. Johnston, M. C. Mayo, A. Khare, *Technovation* 25 (2005) 569.
- [8] M. Conte, A. Iocobazzi, M. Ronchetti, R. Vellone, *J. Power Sources* 100 (2001) 171.
- [9] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, 1993.
- [10] P. Lavela, J. L. Tirado, *Baterias Avanzadas*, Servicio de Publicaciones Universidad de Córdoba, 1999.
- [11] E. J. Cairns, *Batteries Overview*, Encyclopedia of Energy, Volume 1.
- [12] F. Beck, P. Rüetschi, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2467.
- [13] M. S. Whittingham, *Prog. Solid State* 12 (1978) 41.
- [14] P. Sharma, T. S. Bhatti, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 2901.
- [15] P. Kurzweil, *Electrostatic solid-state capacitors*, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Pag. 600, Volumen 2, 2009.
- [16] P. Kurzweil, *History: Electrochemical capacitors*, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Pag. 596, Volumen 3, 2009.
- [17] J. R. Miller, *Course: "Operation and Exploitation of Electrochemical Capacitor Technology"*. Prime Pacific Rim Meeting on electrochemical and solid-state science, 2012.
- [18] E. Frackowik, F. Béguin, *Carbon* 39 (2001) 937.
- [19] E. Frackowik, *Phys. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774.
- [20] A. Schneuwly, R. Gallay, *Properties and applications of supercapacitors: from state-of-the-art- to future trends*, Presented at PCIM, 2000.
- [21] A. Burke, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1083.
- [22] B. E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, *J. Power Sources* 66 (1997) 1.
- [23] H. Heemholtz, *Ann. Phys. (Leipzig)* 243 (1982) 337.
- [24] J. O'M. Bockris, M. A. Devanathan, K. Muller, *Proc. R. Soc.* 55 (1963) A274.



- [25] D. C. Grahame, *Chem. Rev.* 41 (1947) 441.
- [26] A. K. Shukla, S. Sampath, K. Vijayamohanan, *Curr. Sci.* 79 (2000) 1656.
- [27] V. V. N. Obreja, *Physica E40* (2008) 2596.
- [28] J. W. Schultze, E. Koppitz, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 337.
- [29] P. Delahay, K. Holub, *J. Electroanal. Chem.* 16 (1968) 131.
- [30] A. Pandolfo, A. F. Hillekamp, *J. Power Sources* 157 (2006) 11.
- [31] S. Mitra, S. Sampath, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A264.
- [32] V. Ruíz, S. Roldán, I. Villar, C. Blanco, R. Santamaría, *Electrochim. Acta* 95 (2013) 225.
- [33] H. Malmberg, V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaría, A. Lundblad, P. Björnbom, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2320.
- [34] V. Ruiz, R. Santamaría, M Granda, C. Blanco, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4481.
- [35] Tesis: A. Marcilla Gómis. Universidad de Alicante, 1982.
- [36] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, *Carbon* 30 (1992) 1111.
- [37] IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry: IUPAC Compendium of Chemical Terminology – The Gold Book. North Carolina (USA): Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, 2009.
- [38] E. Mora, V. Ruiz, R. Santamaría, C. Blanco, M Granda, R. Menéndez, J. M. Juárez-Galán, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Power Sources* 156 (2006) 719.
- [39] H. Shi, *Electrochim. Acta* 41 (1633) 1996.
- [40] A. Alonso, V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menendez, S. G. E. de Páger, *Carbon* 44 (2006) 441.
- [41] E. Frackowiak, K. Jurewicz, S. Delpeux, L. M. Liz-Marzán, M. Giersig (Eds.), *Low-dimensional Systems: Preparation and some applications*, Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [42] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [43] E. Frackowiak, K. Jurewicz, K. Szostak, S. Delpeux, F. Béguin, *Fuel Process. Technol.* 77/78 (2002) 213.
- [44] E. Frackowiak, S. Depeux, K. Jurewicz, K. Szostak, D. Cazorla-Amoros, F. Béguin, *Chem. Phys. Lett.* 361 (2002) 35.
- [45] E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, F. Béguin, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2421.
- [46] Q. Jiang, M. Z. Qu, G. M. Zhou, B. L. Zhang, Z. L. Yu, *Mater. Lett.* 57 (2002) 988.
- [47] M. Hughes, G.Z. Chen, M S Shaffer, D J Fray, A. H. Windle, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1610.
- [48] A. Laforgue, P. Simon, Ch. Sarrazin, J.-F. Fauvarque, *J. Power Sources* 80 (1999) 142.
- [49] N. L. Wu, *Mater. Chem. Phys.* 75 (2002) 6.

- [50] J. M. Miller, B. Dunn, T. D. Tran, R. W. Pekala, *Langmuir* 15 (1999) 799.
- [51] K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, J.-M. Moon, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. S. Lee, Y. H. Lee, *Adv. Func. Mater.* 11 (2001) 387.
- [52] R. W. Pekala, J. C. Farmer, C. T. Alviso, T. D. Tran, S. T. Mayer, J. M. Miller, *J. Non-Crystal Solids* 225 (1998) 74.
- [53] R. W. Pekala, *J. Material Science* 24 (1989) 3221.
- [54] H. Pröbstle, M. Wiener, J. Fricke, *J. Porous Mater.* 10 (2003) 213.
- [55] U. Fisher, R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, J. Fricke, *J. Porous Mater.* 4 (1997) 281.
- [56] S. Escribano, S. Berthon, J. L. Ginoux, P. Achard. Extended abstracts, Eurocarbon 98´Strasbourg (France), 1998, p. 841.
- [57] W. Li, G. Reichenaur, J. Fricke, *Carbon* 40 (2002) 2955.
- [58] H. Pröbstle, M Wiener, J Fricke, *J Porous Mater.* 10 (2003) 213.
- [59] J. McHardy, F. Luduig, *Electrochemistry of Semiconductors and Electronic-Processes and Devices*, Editors, Noyes, Park Ridge, NJ, 1992, p. 297.
- [60] C-C Hu, M-J Liu, K-H Chang, *J. Power Sources* 163 (2007) 1126.
- [61] I-H Kim, K-B Kim, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A383.
- [62] J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699.
- [63] D. A. McKeown, P. L. Hagans, L. P. L. Carette, A. E. Russell, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4825.
- [64] G. L. Bullard, H. B. Sierra-Alcázar, H. L. Lee, J. L. Morris, *IEEE Transactions on Magnetics* 25 (1998) 102.
- [65] E. B. Castro, S. G. Real, L. F. Pinheiro Dick, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 255.
- [66] Z. J. Zhang, X. Y. Chen, B. N. Wang, C. W. Shi, *J. Cryst Growth* 310 (2008) 5453.
- [67] S-Y Wang, K-C Ho, S-L Kuo, N-L Wu, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A75.
- [68] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature Materials* 7 (2008) 845.
- [69] M. Toupin, T. Brousse, D. Belanger, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3184.
- [70] L-L Zhang, T. Wei, W. Wang, X. S. Zhao, *Microporous and Mesoporous Materials* 123 (2009) 260.
- [71] B.C. Kim, J. M. Ko, G. G. Wallance, *J. Power Sources* 177 (2008) 665.
- [72] J. P. Ferraris, *J. Power Sources* 47 (1994) 89.
- [73] S. R. Sivakkumar, R. Saraswathi, *J. Power Sources* 137 (2004) 322.
- [74] A. G. Snook, P. Kao, A. S. Best, *J. Power Sources*, 196 (2011) 1.
- [75] S. Ghost, O. Inganäs, *Advanced materials* 11 (1214) 1999.
- [76] K. Lota, V. Khomenko, E. Frackowiak, *J. Phys Chem. Solids* 65(2004) 295.
- [77] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 812.

- [78] K. S. Ryu, K. M. Kim, N. G. Park, Y. J. Park, S. H. Chang, *J. Power Sources* 103 (2002) 305.
- [79] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, *Solid State Ionics* 148 (2002) 493.
- [80] L. M. Huang, T. Wen, A. Gopalan, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3469.
- [81] P. J. Kulesza, M. Skunik, B. Baranowska, K. Miecznikowski, M. Chojak, K. Karnicka, E. Frackowiak, F. Beguin, A. Kuhn, M. H. Delville, B. Starobrzynska, A. Ernst, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2373.
- [82] D. Peng, S. W. Zhang, D. Jewell, G. Z. Chen, *Prog. Nat. Sci.* 18 (2008) 777.
- [83] C. Porter, P. L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, C. Laberty-Robert, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4174.
- [84] K. Naoi, *Fuel Cells* 10 (2010) 825.
- [85] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Angewandte Chemie Int. Edition*, 47 (18) (2008) 3392.
- [86] S. Binia, A. Swiatkowski, M. Pakula, L. R. Radovic (Eds.), *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York, 27, 2001.
- [87] K. H. Radeke, K. O. Backhaus, A. Swaitkowski, *Carbon* 29 (1991) 122.
- [88] M. J. Bleda-Martínez, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla- Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* 44 (2006) 2642.
- [89] M. J. Bleda-Martínez, J. A. Maciá-Agulló, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, A. Linares- Solano, *Carbon* 43 (2005) 2677.
- [90] C. A. Leon y Leon, L. R. Radovic. *Chemistry and physics of carbon*, Thrower PA, editor, New York, Dekker, 24, 1994.
- [91] D. Qu, *J. Power Sources* 109 (2002) 403.
- [92] K. Jurewicz, E. Frackowiak, *Mol. Phys. Reports* 27 (2000) 36.
- [93] V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2499.
- [94] B. C. Kim, G. G. Wallace, Y. I. Yoon, J. M. Ko, C. O. Tôo, *Synthetic Metals* 159 (2009) 1389.
- [95] Y. Sato, K. Yonogida, T. Nanaumi, K. Kobayakawa, Y. Ohsawa, M. Kawai, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (2000) 113.
- [96] J. M. Miller, B. Dunn, T. D. Tran, R. W. Pekala, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L309.
- [97] W. G. Baldsing, N. W. Puffy, R. H. Newnham, A. G. Pandolfo, Proc. Advances Automotive Battery and Ultracapacitor Conference, Long Beach, USA, 2007.
- [98] J. Dupont, P. A. Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2441.
- [99] M. Ue, in *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, H. Ohno, editor, John Wiley & Sons, Inc., 2005.

- [100] J. Pernak, A. Skrzypczak, G. Lota, E. Frackowiak, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 3106.
- [101] T. Brousse, P.-L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger, P. Simon, *J. Power Sources* 173 (2007) 633.
- [102] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *J. Power Sources* 153 (2006) 183.
- [103] T. Brousse, M Toupin, D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A614.
- [104] L. Deng, G. Zhu, J. Wang, L. Kang, Z-H Liu, Z. Yang, Z. Wang, *J. Power Sources* 196 (2011) 10782.
- [105] A. E. Fisher, K. A. Pettigrew, D. R. Rolinson, R. M. Stroud, *Nano Lett.* 7 (2007) 281.
- [106] Q. Qu, P. Zhang, B. Wang, Y. Chen, S. Tian, Y. Wu, R. Holze, *J. Phys. Chem C* 113 (2009) 14020.
- [107] G. G. Amatucci, F. Bzdway, A. Du Pasquier. *Intercalation compounds for battery materials* (ESC Proc. Vol. 99) 344-359, Electrochemical Society, 2000.
- [108] T. Brousse, R. Marchand, P.-L. Taberna, P. Simon, *J. Power Sources* 158 (2006) 571.
- [109] D. Cericola, P. Novák, A. Wokaun, R. Kötz, *J. Power Sources* 196 (2011) 10305.
- [110] A. Pasquier, A. Laforgue, P. Simon, G. Amatucci, J-F Fauvarque. *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A302.
- [111] K. Naoi, S. Ishimoto, J-i Miyamoto, W. Naoi, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9363.
- [112] M. Yoshida, *Nikkei Electronics* 991 (2008) 77.
- [113] J. R. Miller, A. Burke. *Electrochem. Soc. Interf.* 17 (2008) 53.
- [114] J. R. Miller, P. Simon, *Science* 321 (2008) 651.

## ***2- Objetivos y Planteamiento de la memoria***



## 2.1. OBJETIVOS

En este trabajo se plantea como **objetivo general** el desarrollo de una nueva estrategia para el aumento de la densidad energética de los condensadores electroquímicos -construidos con electrodos de carbono- basada en la incorporación de compuestos electroquímicamente activos en un electrolito acuoso con el fin de aprovechar la actividad redox generada por los mismos como una fuente de capacidad adicional.

Se plantean, asimismo, los siguientes **objetivos específicos**:

- Desarrollo de materiales de carbono de alta superficie mediante activación química de coques para su empleo como electrodos en condensadores electroquímicos.
- Estudio de la respuesta electroquímica de un condensador de doble capa eléctrica tras la incorporación de distintos compuestos redox en el electrolito acuoso.
- Dilucidación de los mecanismos de almacenamiento de energía implicados en los condensadores modificados con electrolitos redox.
- Evaluación del efecto de los diferentes aditivos redox estudiados sobre el comportamiento de los condensadores electroquímicos bajo condiciones de ciclado prolongado.

## 2.2. PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA

Esta Memoria, realizada como compendio de publicaciones, comienza con una Introducción, presentada en el capítulo 1, seguida de la exposición de los Objetivos y planteamiento del trabajo, que se recogen en el presente capítulo. A continuación, en el capítulo 3 se detalla la parte Experimental, en la que se incluye una descripción sobre los materiales, electrolitos y técnicas de caracterización fisicoquímica y análisis electroquímicos empleados.

En el capítulo 4 se exponen tanto los resultados que constituyen esta Tesis Doctoral como la discusión de los mismos en forma de compendio de publicaciones. De este modo, dicho capítulo está integrado por una selección de artículos precedidos de sus correspondientes resúmenes en los que se contextualiza el trabajo correspondiente dentro del marco general de la Tesis, así como los objetivos, resultados más relevantes y conclusiones. Se detallan, a continuación, las referencias bibliográficas de las publicaciones que constituyen esta Memoria:

- *Comparison between electrochemical capacitors based on NaOH- and KOH-activated carbons.* Silvia Roldán et al., **Energy Fuels** 24 (2010) 3422-3428.
- *Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors.* Silvia Roldán et al., **Electrochimica Acta** 56 (2011) 3401-3405.
- *Towards a further generation of high-energy carbon-based capacitors by using redox-active electrolytes.* Silvia Roldán et al., **Angewandte Chemie International Edition** 50 (2011) 1699-1701.
- *Mechanisms of energy storage in carbon-based supercapacitors modified with a quinoid-redox active electrolyte.* Silvia Roldán et al., **The Journal of Physical Chemistry C** 115 (2011) 17606-17611.



- *Supercapacitor modified with Methylene Blue as redox-active electrolyte.*  
Silvia Roldán et al., **Electrochimica Acta** 83 (2012) 241-246.

En la tabla siguiente se especifican los índices de impacto de las revistas en las que han sido publicados los artículos que constituyen esta Tesis Doctoral, así como la posición de éstas en relación al número total de revistas existentes en el área al que pertenecen.

Tabla 1. Índices de calidad de las revistas en las que se han publicado los artículos que constituyen esta Tesis Doctoral, correspondientes al año 2011.

<i>Revista</i>	<i>Índice de impacto</i>	<i>Área</i>	<i>Puesto/nº total de revistas</i>
<i>Energy &amp; Fuels</i>	2,72	Engineering, Chemical	18/132
<i>Electrochim. Acta</i>	3,83	Electrochemistry	7/27
<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>	13,46	Chemistry, Multidisciplinary	7/151
<i>J. Phys. Chem. C</i>	4,81	Materials Sci., Multidisciplinary	23/230

Fuente: [www.isiknowledge.com](http://www.isiknowledge.com)

La Memoria finaliza con un capítulo dedicado a las conclusiones generales (capítulo 5) y un anexo en el que se recoge una lista de trabajos complementarios derivados del período de investigación predoctoral que comprende otros artículos publicados, una patente en la que se recoge la invención desarrollada en el presente estudio y las contribuciones realizadas en congresos de ámbito nacional e internacional.



### ***3- Experimental***



### 3.1. MATERIALES DE ELECTRODO Y ELECTROLITOS

#### 3.1.1. Materiales de electrodo

En la realización de este trabajo se han empleado cuatro materiales de carbono distintos para la preparación de los electrodos de los condensadores electroquímicos: nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), un aerogel de carbono (CA) y dos carbones activados (AC-KOH y AC-NaOH). Los nanotubos y el aerogel de carbono fueron suministrados por Sigma-Aldrich y Marketech International, respectivamente, mientras los carbones activados fueron obtenidos mediante un proceso de activación química a partir de un coque verde provisto por la empresa Chemcity.

A continuación se detalla el método de preparación de ambos carbones activados.

##### 3.1.1.1. Obtención de los carbones activados

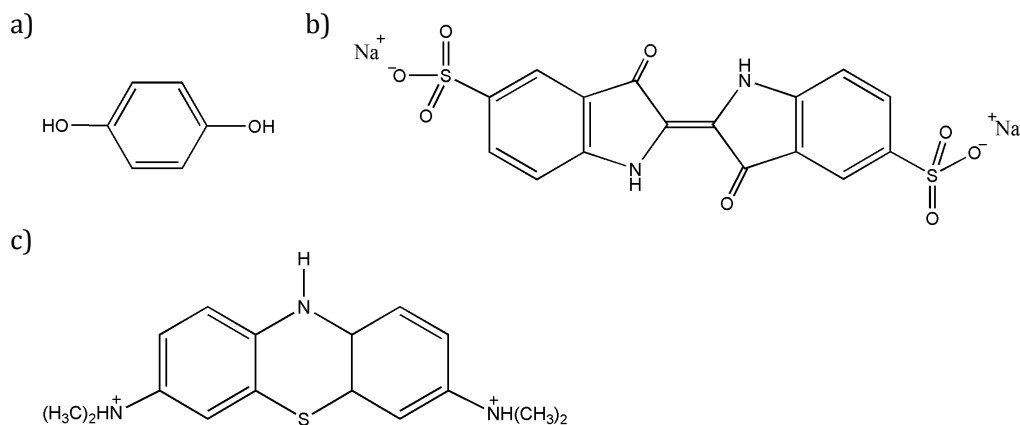
El procedimiento general empleado en la activación química del material de partida [1-3] comenzó con la mezcla en seco del agente activante con el coque verde -tamizado por debajo de 400  $\mu\text{m}$ - en un molino de bolas y en una proporción agente activante:coque 2:1. Como agentes activantes se usaron KOH y NaOH para la obtención de los carbones denominados AC-KOH y AC-NaOH, respectivamente. La carbonización de la mezcla se realizó en un horno Carbolite CTF12/65 a una temperatura de 700 °C durante una hora de tiempo de residencia y bajo atmósfera de nitrógeno. La rampa de calentamiento fue de 2,3 °C  $\text{min}^{-1}$  y el flujo de gas inerte, 62 ml  $\text{min}^{-1}$ . La mezcla activada fue sometida a un proceso de lavado a reflujo con HCl 3M durante una hora para eliminar las sales formadas durante el proceso de activación y la cantidad residual de agente activante presente en el sólido. Tras el proceso de neutralización, la mezcla se filtró en una placa cerámica del número 4 y se sometió a lavados sucesivos con agua destilada hasta alcanzar un pH del agua de lavado de entre 6 y 7. Finalmente, el carbón activado se secó en una estufa de vacío a 110 °C durante 24 horas, tras lo cual se tamizó por debajo de 200  $\mu\text{m}$  para ser utilizado en la preparación de electrodos.

### 3.1.2. Electrolitos

Los estudios electroquímicos desarrollados en esta memoria se llevaron a cabo empleando diversas disoluciones electroquímicamente activas como electrolito, las cuales fueron obtenidas por disolución de un compuesto químico con actividad redox en ácido sulfúrico. Las moléculas para ello seleccionadas fueron: la hidroquinona (HQ), el índigo carmín (IC) y el azul de metileno (MB), cuyas estructuras aparecen representadas en la Figura 3.1. Estos sistemas redox fueron estudiados en concentración 0,4 M, 0,05 M y 0,7 M, respectivamente, según la solubilidad exhibida por cada molécula en ácido sulfúrico 1 M.

La elección de estas moléculas como aditivos redox ha estado motivada por dos razones generales: su potencial normal de reducción y su rápida respuesta electroquímica en los materiales de carbono empleados como electrodos en esta Memoria.

Además de la disolución sulfúrica electroquímicamente activa, la disolución de ácido sulfúrico 1 M (o electrolito soporte) fue también estudiada en cada caso con propósitos comparativos.



**Figura 3.1.** Estructura química de: a) hidroquinona, b) índigo carmín y c) azul de metileno.

## 3.2. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES DE CARBONO

Debido a que las características superficiales de los materiales de carbono son determinantes en la aplicación de los mismos como electrodos de dispositivos de almacenamiento energético, los materiales empleados en esta memoria fueron caracterizados atendiendo a sus propiedades texturales y fisicoquímicas.

### 3.2.1. Caracterización textural

La caracterización textural de los materiales de carbono empleados en este estudio se realizó a través de la determinación del área superficial, el volumen de poros y el tamaño medio de poro a partir del análisis de los mismos mediante adsorción física de N<sub>2</sub> a 77 K [4] en un sistema volumétrico *Micromeritics ASAP 2020*.

En cada ensayo se emplearon unos 50 mg de muestra, la cual fue desgasificada a 350 °C durante 4 horas antes de empezar el análisis con el objetivo de eliminar la humedad y/o las especies adsorbidas que pudiese contener. Para el cálculo de la isoterma de adsorción se empleó un método volumétrico en el que el volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio se calcula por diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a una determinada presión. Introduciendo sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, la isoterma se construye punto a punto en el rango de presiones adecuado.

A continuación se describen las distintas ecuaciones aplicadas a las isotermas de adsorción-desorción para llevar a cabo la caracterización textural de los materiales de carbono.

#### 3.2.1.1. Área superficial

El área superficial se calculó aplicando la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (BET) a las isotermas de adsorción de nitrógeno. Este modelo amplía

el concepto desarrollado por Langmuir sobre el mecanismo de evaporación-condensación [5] considerando la posibilidad de formación de multicapas con calores de adsorción iguales entre sí –a partir de la primera- y coincidentes con el calor latente de condensación.

La ecuación BET permite obtener el volumen de la monocapa adsorbida (es decir, la cantidad adsorbida por gramo de sólido que cubre completamente la superficie con una capa de una única molécula de espesor) y, por tanto, el valor del área superficial, a partir de los datos de presión relativa y volumen adsorbido procedentes de la isoterma de nitrógeno. Para ello se empleó la siguiente expresión lineal de la ecuación BET clásica:

$$\frac{X}{n^a(1-X)} = \frac{1}{n_m^a} + \frac{C_{BET} - 1}{n_m^a} X \quad [3.1]$$

donde X representa la presión relativa P/P<sup>0</sup>, n<sup>a</sup> es la cantidad de gas adsorbido a la presión P, n<sup>a</sup><sub>m</sub> es la cantidad de gas requerido para formar una monocapa en la superficie del adsorbente a la presión P, P<sup>0</sup> es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción y C<sub>BET</sub> es un parámetro relacionado con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida. Éste viene dado por la ecuación 3.2 [6]:

$$C_{BET} = \exp\left(\frac{(E_1 - E_L)}{RT}\right) \quad [3.2]$$

donde E<sub>1</sub> es la entalpía media de adsorción de la primera capa, E<sub>L</sub> es la entalpía de licuefacción del adsorbato, R es la constante de los gases y T la temperatura. El rango de linealidad de la ecuación BET abarca una zona limitada de la isoterma, generalmente dentro del intervalo de presión relativa entre 0,05 y 0,3 [6].

De la representación gráfica de X/[n<sup>a</sup> (1-X)] frente a X se obtiene, para un determinado rango de presiones, una línea recta que permite obtener la capacidad de la monocapa. Conocida ésta y la superficie ocupada por una molécula de N<sub>2</sub> adsorbida, se determinó el área superficial específica del sólido aplicando la ecuación siguiente:

$$S_{BET} = n_m^a \sigma N_A \quad [3.3]$$



donde  $\sigma$  es el área que ocupa una molécula de adsorbato en la superficie de un sólido a la temperatura de adsorción (0.162 nm<sup>2</sup> para N<sub>2</sub> a 77 K) y N<sub>A</sub> es el número de Avogadro.

### 3.2.1.2. Volumen de microporos

El cálculo del volumen de microporos se realizó mediante la aplicación de la ecuación correspondiente a la teoría de Dubinin-Radushkevich (DR) [3.4] a la isoterma de adsorción [7,8]:

$$\log W = \log W_0 - D \log^2 \left( \frac{P^0}{P} \right) \quad [3.4]$$

en la que  $W$  es el volumen de adsorbato condensado en los microporos para un valor de temperatura  $T$  y presión relativa  $P^0/P$ , mientras que  $W_0$  representa el volumen total de microporos accesibles al adsorbato.  $D$  es una constante que viene dada por la siguiente expresión:

$$D = (RT / \beta E_0)^2 \quad [3.5]$$

donde  $E_0$  es la energía característica de adsorción y  $\beta$ , una constante denominada por Dubinin "coeficiente de afinidad", cuyo valor es igual a 0.34 en el caso de la adsorción de N<sub>2</sub> [9]. Ambos parámetros,  $E_0$  y  $\beta$ , son característicos del sistema adsorbato-adsorbente.

De acuerdo con la ecuación 3.4, la representación gráfica de  $\log W$  frente a  $\log^2 (P^0/P)$  es una línea recta cuya intersección con el eje de ordenadas permite obtener el valor del volumen de microporos  $W_0$ , el parámetro más importante y que mejor caracteriza a un sólido microporoso, según Dubinin [10]. Por otra parte, a partir de la pendiente de la recta obtenida en la representación de  $\log W$  frente a  $\log^2 (P^0/P)$  se deduce el valor de  $E_0$ , el cual está inversamente relacionado con la anchura media de los microporos ( $L_0$ ). Una de las ecuaciones empíricas que permite relacionar ambos parámetros es la propuesta por Stoeckli [11,12]:

$$L_0 = \frac{10,8}{(E_0 - 11,4)} \quad [3.6]$$

la cual se considera válida para materiales con una energía característica comprendida entre 42-20 kJ mol<sup>-1</sup>. Para valores de E<sub>0</sub> menores se emplea la ecuación de Dubinin:

$$L_0 = \frac{24}{E_0} \quad [3.7]$$

### 3.2.1.3. Volumen de mesoporos

El análisis de mesoporosidad se aplica únicamente a isothermas de tipo IV, que son las que se obtienen a partir de sólidos mesoporosos, por lo que en el caso del presente trabajo se empleó tanto en el análisis de los MWCNTs como en el del aerogel de carbono. Para el cálculo del volumen de mesoporos se aplicó el método propuesto por Barret, Joyner y Halenda (BJH). La expresión utilizada para este cálculo es la siguiente:

$$V_p = \pi(L_p) \left( \frac{D_{avg}}{2} \right)^2 10^6 \quad [3.8]$$

en la que L<sub>p</sub> es la longitud del poro y D<sub>avg</sub> es el tamaño medio de poro.

Es importante señalar que, en todos los casos, el valor del volumen total se consideró igual al volumen adsorbido al valor de presión relativa máxima alcanzada.

### 3.2.2. Caracterización fisicoquímica

La caracterización fisicoquímica de los materiales de carbono empleados en esta Memoria se abordó a través de la medida de la conductividad eléctrica de las muestras y de la caracterización de su química superficial debido a que estos dos parámetros son determinantes para su aplicación como electrodos de supercondensadores. Por una parte, la conductividad eléctrica del material es uno de los factores que condicionan la ESR y, por lo tanto, las prestaciones del dispositivo en cuanto a potencia [13,14]. Por otra, los materiales de carbono pueden contener funcionalidades superficiales, originadas como consecuencia de un proceso de carbonización o debido a procesos de quimiadsorción u oxidación en átomos de carbono con valencia insaturada, cuya naturaleza determina la reactividad y

estabilidad química del material [15,16]. Por tanto, los grupos funcionales superficiales influyen en el comportamiento electroquímico y catalítico, así como en la mojabilidad del material de carbono [15,17], propiedades todas ellas que condicionan la capacidad de carga de los electrodos.

### 3.2.2.1. Conductividad eléctrica

La determinación de la conductividad eléctrica de los materiales de carbono se realizó mediante una modificación del método de Van der Pauw [18]. Este procedimiento comienza con la colocación de unos 100 mg de muestra, previamente tamizada por debajo de 400  $\mu\text{m}$ , en un cilindro de teflón provisto de dos pistones metálicos conectados en serie con un amperímetro, los cuales presionan directamente sobre la misma. Desde una fuente de alimentación se fija una intensidad de corriente constante de 0,5 amperios y, mediante el empleo de una célula de carga, se aplican fuerzas constantes desde 0 hasta 450 kgf y se mide la caída de potencial entre dos puntos de medida establecidos. Con los datos obtenidos se calcula la resistividad eléctrica mediante la ecuación 3.9:

$$\rho = \frac{V\pi r^2}{Ie} \quad [3.9]$$

en la cual  $\rho$  es la resistividad eléctrica ( $\Omega \text{ cm}$ ),  $V$  es la diferencia de potencial (V),  $\pi r^2$  es el área de la sección transversal del cilindro que contiene la muestra ( $\text{cm}^2$ );  $I$ , la intensidad de corriente (A) y  $e$  es la distancia entre los puntos de medida (cm). La conductividad eléctrica ( $\text{S cm}^{-1}$ ) de la muestra es la inversa de los valores de resistividad calculados.

### 3.2.2.2. Análisis elemental

Una de las técnicas empleadas para llevar a cabo la caracterización de la química superficial de los materiales estudiados fue el análisis elemental, el cual permite determinar el porcentaje de los diferentes elementos que componen una muestra; estos son: carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno. El contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se determinó en un microanalizador comercial

LECO CHN-932 mediante combustión de 1 mg de muestra a 1050 °C. El carbono forma, en estas condiciones, CO<sub>2</sub>; el hidrógeno forma H<sub>2</sub>O; y el azufre, SO<sub>2</sub>, cuantificándose cada uno de estos elementos mediante la determinación previa de los compuestos resultantes de la combustión a partir de su absorción en el infrarrojo. El nitrógeno forma distintos óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), los cuales son reducidos con Cu a nitrógeno gas, siendo cuantificada esta especie con un detector de conductividad térmica. El contenido en oxígeno se determinó directamente mediante microanálisis en un equipo LECO VTF-900, consistente en un horno especial de alta temperatura (hasta 1350 °C) en cuyo interior se sitúa un tubo de combustión relleno de polvo de grafito y carbón. En este caso, el oxígeno liberado por la muestra se combina con el carbón para formar CO, el cual es llevado al interior del LECO CHN-932, donde es cuantificado según el procedimiento anterior tras ser convertido en CO<sub>2</sub>.

### 3.2.2.3. Desorción térmica programada

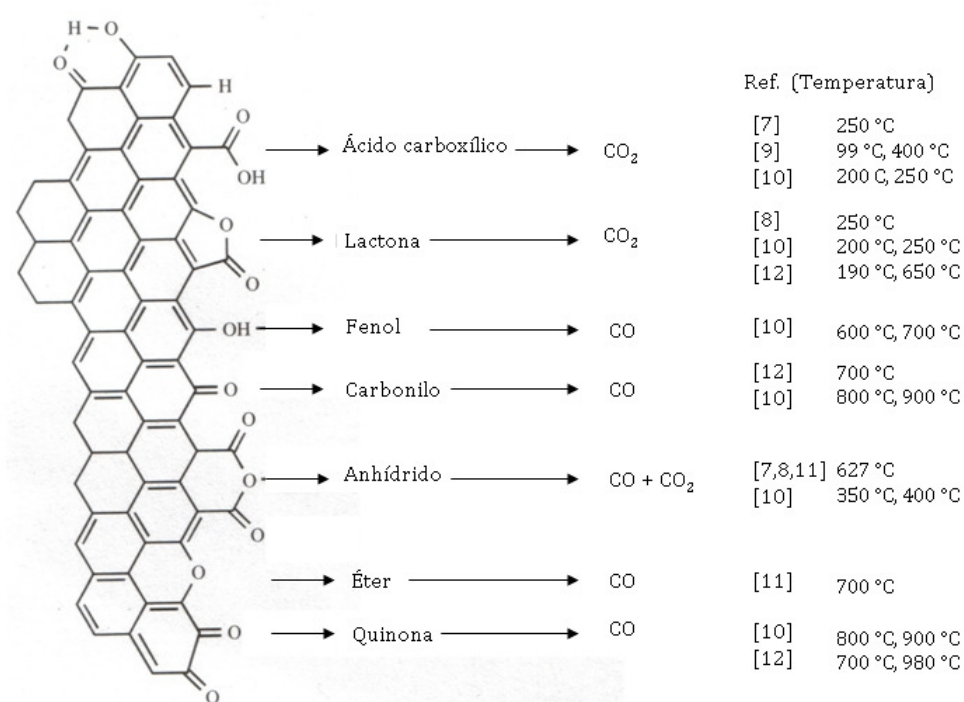
La desorción térmica programada (TPD) fue desarrollada inicialmente por Amenomiya y Cvetnovic en 1963, y ha sido la técnica empleada en esta Memoria para completar la caracterización de la química superficial de los materiales de carbono.

Esta técnica consiste básicamente en tres etapas: en primer lugar, se satura la muestra a estudiar con un gas a una determinada temperatura; a continuación, se hace pasar un gas inerte, a temperatura ambiente, para arrastrar el gas de saturación y los restos del mismo que hayan podido quedar adsorbidos reversiblemente sobre la muestra; y, finalmente, el mismo gas inerte se emplea como gas de arrastre mientras se somete a la muestra a una rampa de calentamiento, lo cual provoca la generación de una serie de gases característicos de los grupos funcionales que han sido desorbidos. Estos son transferidos a un sistema analítico acoplado para ser analizados, generalmente un cromatógrafo de gases o un espectrómetro de masas. La curva de TPD consiste, por tanto, en el registro de la concentración de gas desorbido en función de la temperatura.

En esta Memoria, para llevar a cabo el análisis de los materiales de carbono mediante TPD se empleó un reactor de cuarzo provisto de unos 50 mg de muestra, y se

usó como gas de arrastre un flujo de He de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . La muestra se calentó hasta  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , con una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , y se mantuvo a dicha temperatura durante 1 hora.

El análisis de los gases desorbidos, principalmente  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2$  se llevó a cabo mediante un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum acoplado a la salida del reactor. El espectrómetro estuvo controlado por un sistema informático de adquisición de datos, que registró los fragmentos iónicos correspondientes a los gases desorbidos. Previamente al análisis cuantitativo, se llevó a cabo una calibración de los gases a analizar utilizando mezclas patrón de concentración conocida. La identificación de los grupos funcionales desorbidos en el análisis mediante TPD se realiza atendiendo a su temperatura aproximada de desorción [19-25] (Figura 3.2).



**Figura 3.2.** Grupos funcionales oxigenados del carbono, y sus temperaturas de descomposición en TPD.

### 3.3. SUPERCONDENSADORES: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

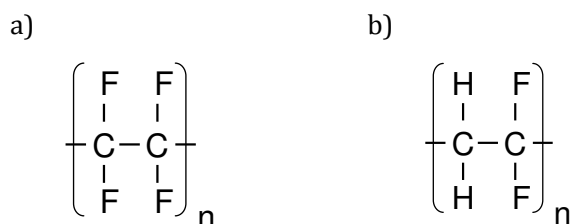
En este apartado se detalla el procedimiento de preparación de los electrodos usados en los dispositivos estudiados en esta Memoria, así como la descripción de los diferentes tipos de celdas empleadas y las técnicas electroquímicas aplicadas en la caracterización de los mismos.

#### 3.3.1. Preparación de los electrodos y montaje de las celdas

##### 3.3.1.1. Preparación de los electrodos

Los electrodos empleados en esta Memoria se prepararon en forma de discos mediante la mezcla manual del material activo y una cierta cantidad de polímero ligante, necesario para compactar el material de carbono y conseguir un buen contacto eléctrico entre sus partículas.

Debido a las diferentes características de los materiales de electrodo estudiados, tanto el porcentaje de material activo como la naturaleza y cantidad de polímero ligante tuvieron que ser optimizados en cada caso con objeto de conseguir la mejor respuesta electroquímica posible. Los polímeros empleados fueron el tetrafluoroetileno o Teflón® -suministrado por Sigma-Aldrich- y el fluoruro de polivinilideno (PVDF) -suministrado por Fluka-, cuyos monómeros aparecen representados en la Figura 3.3.



**Figura 3.3.** Fórmulas correspondientes a los monómeros de los polímeros ligantes empleados para la compactación de los materiales de carbono empleados en este estudio: a) tetrafluoroetileno y b) fluoruro de polivinilideno.

En la preparación de los electrodos de los carbones activados se empleó un 8 % de Teflón®, y para la preparación de los electrodos del aerogel se optó por la incorporación de un 31 % de PVDF. En el caso de los MWCNTs se trabajó con ambos polímeros, empleando uno u otro en función de la respuesta electroquímica exhibida por el aditivo redox en cada caso, lo cual será detallado en la parte correspondiente a la discusión de resultados.

La preparación de los electrodos se realizó siguiendo el mismo procedimiento en todos los casos. Éste comienza con el secado de la muestra a 110 °C durante 24 horas en una estufa de vacío con objeto de eliminar cualquier vestigio de humedad. A continuación, ésta se mezcla manualmente con el polímero ligante en un mortero de ágata hasta su total homogeneidad. Los electrodos se obtienen por prensado de la mezcla en un molde de acero inoxidable de 12 mm de diámetro, empleando para ello una fuerza de 450 kgf medidas con una célula de carga. En el caso de que los electrodos fueran a ser empleados para medidas electroquímicas en configuración de tres electrodos, el diámetro del molde a utilizar es de 8 mm. La masa de la mezcla empleada para la obtención de los electrodos es de unos 30 mg si éstos son empleados en SCs, y de unos 10 mg si están destinados a estudios en configuración de tres electrodos. Finalmente, los electrodos resultantes se secan en una estufa de vacío a 110 °C durante 24 horas antes del ensamblaje de cada celda para eliminar la humedad que el material pudiera haber adquirido durante su manipulación.

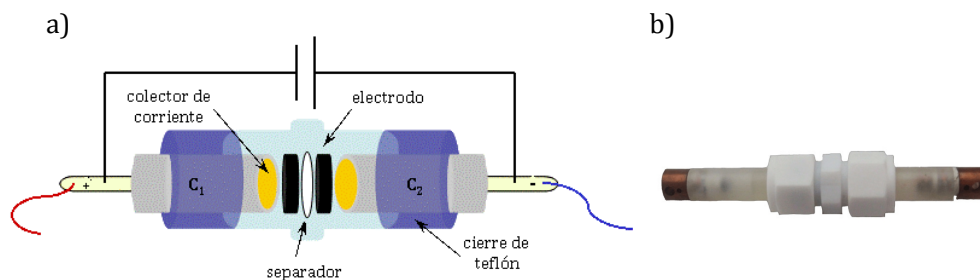
### *3.3.1.2. Montaje de las celdas*

#### *- 3.3.1.2.a. Configuración de dos electrodos*

En la configuración de dos electrodos los supercondensadores se ensamblan en celdas de tipo Swagelok® fabricadas en Teflón®, las cuales son los sistemas comúnmente usados para el estudio de los condensadores electroquímicos a nivel de laboratorio debido a que permiten un buen contacto eléctrico y una alta reproducibilidad en los resultados [26]. En el ensamblaje de la celda se emplearon dos electrodos de carbono; dos discos de papel separador de fibra de vidrio –suministrados por Whatman-, los cuales evitan el contacto directo

entre los electrodos a la vez que permiten el transporte iónico a su través, y dos colectores de corriente dispuestos según se esquematiza en la Figura 3.4, en la que se refleja asimismo el aspecto del dispositivo real. Como colectores se usaron discos de oro para evitar posibles reacciones parásitas, ya que en todo momento se trabajó con disoluciones fuertemente ácidas.

El procedimiento para el montaje del SC requiere, en primer lugar, la impregnación de los electrodos con el electrolito durante unos quince minutos aproximadamente. Esta etapa se lleva a cabo directamente en la celda Swagelok®. A continuación se elimina el exceso de electrolito y se colocan dos filtros de papel separador, tras lo cual se procede a la impregnación del segundo electrodo. La celda se cierra después de la eliminación del electrolito sobrenadante, debido a que éste conduciría a un aumento de la ESR del dispositivo [27].



**Figura 3.4.** a) Esquema del montaje de un supercondensador en una celda Swagelok® y b) fotografía del sistema real en dicha celda.

- 3.3.1.2.b. Configuración de tres electrodos

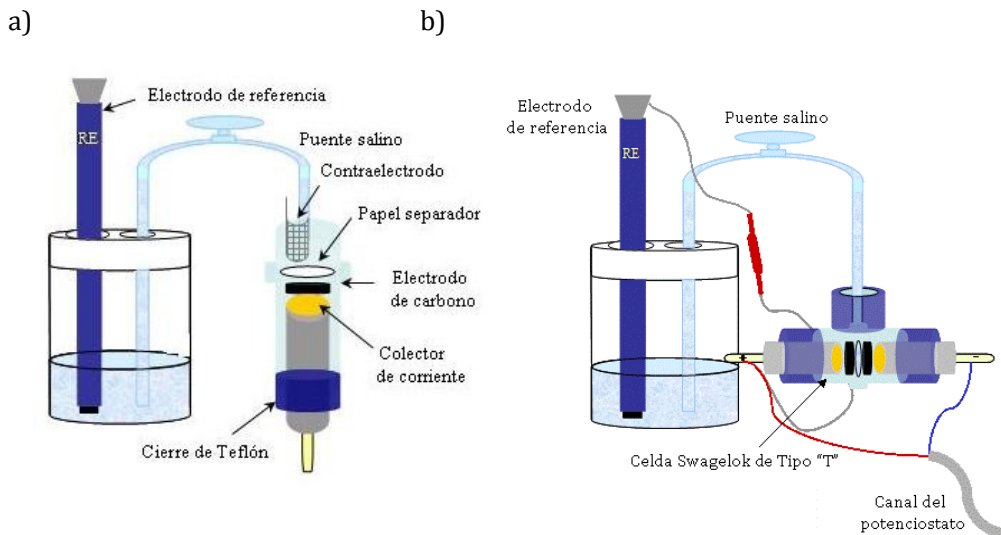
Una celda electroquímica de tres electrodos se compone de un electrodo de trabajo, un electrodo auxiliar y un electrodo de referencia. En la Figura 3.5.a aparece representada la celda de tres electrodos que ha sido empleada en esta Memoria. Como se observa en la figura ésta está constituida por una semicelda Swagelok® que alberga el disco del material de carbono bajo estudio, que obviamente es el electrodo de trabajo, y una malla de platino, empleada como electrodo auxiliar. El electrodo de referencia usado fue el



Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en todos los casos, ya que se trabajó únicamente con electrolitos ácidos durante todo el estudio. El contacto eléctrico entre la celda y el electrodo de referencia se estableció mediante un puente salino formado por un tubo de vidrio relleno de electrolito (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M), el cual impide la migración rápida de las sustancias de un compartimento a otro permitiendo, no obstante, el contacto eléctrico necesario entre los mismos para que se cierre el circuito.

- 3.3.1.2.c. *Configuración de dos y tres electrodos*

En esta configuración los dispositivos se preparan de forma similar a la configuración de dos electrodos, con la diferencia de que las celdas Swagelok® empleadas en este caso son de tipo "T" (Figura 3.5.b). Estas celdas presentan una abertura superior que posibilita la incorporación de un electrodo de referencia (el Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en los estudios desarrollados en este trabajo) a la configuración de dos electrodos, lo cual permite determinar el perfil de potencial de evolución del ánodo y del cátodo cuando se aplica un voltaje determinado al condensador. Esto se consigue mediante la conexión del cable auxiliar del electrodo de trabajo de la celda de dos electrodos en el electrodo de referencia, según se muestra en la figura, de forma que mientras ésta se somete a una cronopotenciometría cíclica –la cual se detalla en el apartado 3.3.2.1.-, se registran de forma simultánea los cambios de potencial de ambos electrodos a circuito abierto. Mediante esta configuración es posible conocer, por tanto, el intervalo de potencial de operación del ánodo y del cátodo y, en consecuencia, el intervalo de potencial en el que opera el supercondensador.



**Figura 3.5** Esquemas correspondientes a: a) la configuración de tres electrodos y b) la configuración sincrónica de dos y tres electrodos empleadas en esta Memoria.

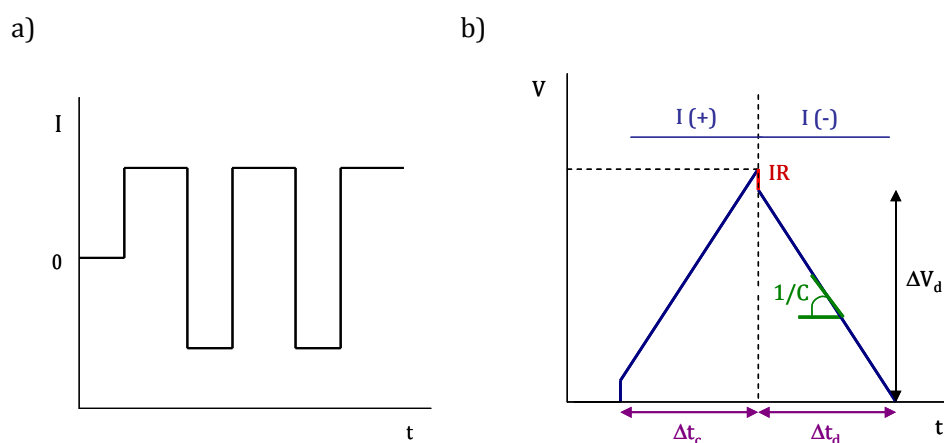
### 3.3.2. Ensayos electroquímicos

El análisis del comportamiento electroquímico de los sistemas bajo estudio se llevó a cabo mediante la aplicación de las siguientes técnicas electroquímicas: cronopotenciometría cíclica, voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia, empleando un potenciostato VMP2 BIOLOGIC. Estas técnicas se describen con detalle a continuación.

#### 3.3.2.1. Cronopotenciometría cíclica

La cronopotenciometría es una técnica electroquímica en la que se aplica una señal de excitación en forma de corriente constante a la celda (Figura 3.6.a). La señal de respuesta es el potencial del electrodo de trabajo que, en configuración de dos electrodos, viene dado como la diferencia entre el potencial de los electrodos que componen la celda, esto es, como voltaje. La medida de esta diferencia de potencial en función del tiempo da lugar al cronopotenciograma.

La cronopotenciometría cíclica es una modalidad de esta técnica en la que la polaridad de la corriente aplicada se invierte continuamente durante el registro del cronopotenciograma. En el caso de un condensador puramente electrostático, el cronopotenciograma cíclico presenta perfiles de carga-descarga de forma triangular [28], tal como se muestra en la Figura 3.6.b. Es frecuente observar desviaciones de la forma triangular ideal, las cuales suelen ser debidas a pérdidas óhmicas, a una distribución no uniforme del potencial a lo largo del electrodo poroso [29] o a la presencia de fenómenos de oxido-reducción [15]. En este último caso, la aparición de ondas cronopotenciométricas de potencial constante revelaría un comportamiento de “tipo-batería” de los grupos funcionales superficiales o de los compuestos redox responsables de la contribución faradaica [30].



**Figura 3.6.** a) Señal de excitación de corriente en cronopotenciometría cíclica y b) representación esquemática del cronopotenciograma obtenido para un supercondensador.

Esta técnica es la más adecuada y fiable para llevar a cabo el cálculo de la capacidad de un condensador electroquímico [31]. La capacidad se determina a partir del valor de la pendiente de la rama de descarga del cronopotenciograma, siendo ésta igual al inverso de éste valor, de acuerdo con la ecuación 3.10:

$$C = \frac{I\Delta t_d}{\Delta V_d} \quad [3.10]$$

donde  $\Delta t_d$  es el tiempo de descarga (s),  $\Delta V_d$  es el voltaje en la descarga (V) –restando la caída óhmica-, e  $I$  es la corriente aplicada (A). Estrictamente, esta ecuación se deduce para sistemas puramente electrostáticos, en los cuales la capacidad es constante e independiente del voltaje y que, obviamente, presenten procesos de descarga a corriente constante. No obstante, ésta es la expresión universalmente aceptada para la determinación de la capacidad en la práctica totalidad de los estudios sobre SCs.

Como se comentó previamente en la introducción, la evaluación de las densidades de energía y potencia es uno de los aspectos más importantes en el análisis del comportamiento de los condensadores electroquímicos como sistemas de almacenamiento de energía. En la discusión de este trabajo se proporcionan valores de densidad de potencia y energía reales obtenidos a partir de las siguientes expresiones [32]:

$$P_{real} = I\Delta V_d / m_t \quad [3.11]$$

$$E_{real} = P_{real}\Delta t_d \quad [3.12]$$

en las que  $\Delta V_d = (V_{max}+V_{min})/2$ , siendo  $V_{max}$  y  $V_{min}$  el voltaje al final de la carga y al final de la descarga (V), respectivamente;  $I$ , la corriente aplicada (A);  $m_t$ , la masa total de material activo presente en los electrodos (kg) y  $\Delta t_d$ , el tiempo de descarga (h). Asimismo, en esta Memoria se proporcionan valores de potencia (3.13) y energía máximos (3.14) [32]:

$$E_{max} = CV_{max}^2 / (2m_t) \quad [3.13]$$

$$P_{max} = V_0^2 / (4R_c m_t) \quad [3.14]$$

donde  $E_{max}$  es la energía específica máxima y  $P_{max}$ , la potencia específica máxima del sistema,  $C$  es la capacidad del dispositivo,  $V_{max}$  es el voltaje al final de la carga,  $m$  es el peso total de material activo en ambos electrodos,  $V_0$  es el voltaje al comienzo de la descarga (tras la caída óhmica) y  $R_c$  es la resistencia interna de la celda.

Otro parámetro determinante en las prestaciones de los SCs es el valor de la ESR [13]. Éste puede ser también estimado a partir de los ciclos galvanostáticos de

carga-descarga mediante el valor de la caída óhmica correspondiente al inicio del proceso de descarga o al comienzo de la carga [33], de acuerdo con la ecuación 3.13:

$$ESR = IR / I \quad [3.13]$$

en la que  $IR$  representa la caída óhmica, expresada en voltios. En el caso de los condensadores construidos con electrodos de carbono, la ESR puede ser considerada como la suma de dos términos principales: una contribución electrónica y una contribución iónica. La primera comprende la resistencia intrínseca del material activo de electrodo, así como las resistencias de contacto entre las partículas de carbón, y entre el electrodo y el colector de corriente [34]; mientras que la contribución iónica puede desglosarse, a su vez, en tres componentes: el transporte iónico en los poros del material de electrodo, dentro de la doble capa y en la solución electrolítica. De estos tres últimos, los dos primeros son los más importantes, ya que la conductancia en el seno de la disolución es mucho mayor que en los poros o en la doble capa [35]. Obviamente, la minimización de las resistencias asociadas al transporte electrónico y/o iónico conduce a la mejora de la potencia del condensador.

Finalmente, es también posible evaluar la eficiencia del dispositivo en el proceso de almacenamiento energético mediante esta técnica, a partir de la relación de los tiempos invertidos en los procesos de carga ( $\Delta t_c$ ) y descarga ( $\Delta t_d$ ), según se refleja en la ecuación 3.14. Este parámetro informa acerca de la cantidad de energía eléctrica almacenada durante la carga que es posible recuperar durante la descarga. Normalmente se expresa como porcentaje.

$$\varepsilon(\%) = \Delta t_d / \Delta t_c \quad [3.14]$$

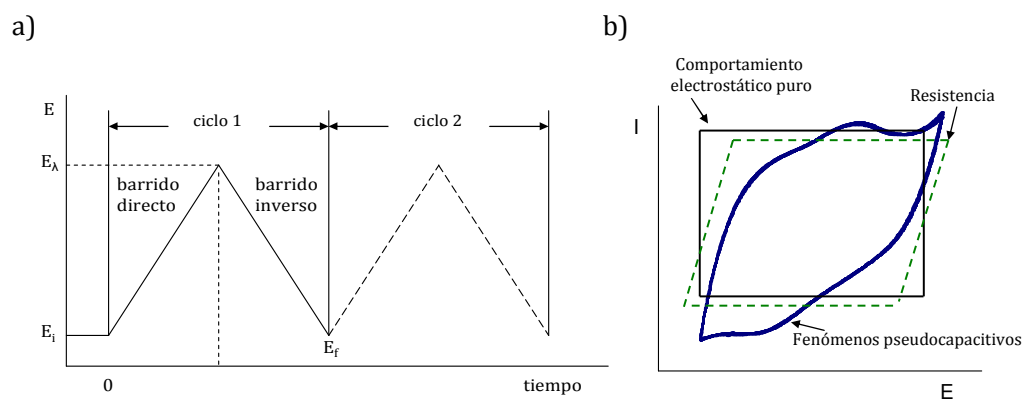
En esta memoria se emplearon ensayos de cronopotenciometría cíclica a intensidades variables entre 1 y 100 mA como parte de la caracterización electroquímica de los dispositivos estudiados. En todos los casos se trabajó a un voltaje máximo de 1 V debido al empleo de disoluciones acuosas [17].

### 3.3.2.2. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroanalítica que se basa en el concepto de variar de manera continua el potencial que se aplica a través de la interfase electrodo-disolución y medir la corriente resultante en el electrodo de trabajo [36]. La señal de excitación aplicada es triangular, tal como se muestra en la Figura 3.7.a, en la que el potencial se barre linealmente con el tiempo desde un valor inicial  $E_i$  hasta un valor  $E_\lambda$ , al cual se invierte la dirección de barrido hasta alcanzar un potencial final  $E_f$ .

Esta técnica es complementaria a la cronopotenciometría cíclica, ya que el análisis de la forma de los voltamperogramas permite discernir el tipo de fenómenos que contribuyen a la capacidad del condensador. En concreto, la voltamperometría cíclica desarrollada en una configuración de tres electrodos es especialmente útil en el estudio de las contribuciones pseudocapacitivas inherentes al material de electrodo, así como en el análisis de las reacciones de óxido-reducción generadas por una molécula electroquímicamente activa presente en el electrolito; en otras palabras, ésta es la técnica más adecuada para el estudio de cualquier contribución de origen faradaico presente en el sistema [15].

En la Figura 3.7.b aparecen diferentes características que pueden ser observadas en los voltamperogramas de los condensadores electroquímicos, tales como la presencia de fenómenos pseudocapacitivos, resistencia en la celda o un comportamiento puramente electrostático. Como se observa en dicha figura, los perfiles voltamperométricos cambian sustancialmente con las características concretas de la celda. Mientras un condensador de doble capa eléctrica ideal se caracteriza por dar lugar a voltamperogramas cíclicos de forma rectangular perfecta, la presencia de reacciones faradaicas causa la aparición de picos capacitivos que provocan una distorsión de los perfiles voltamperométricos rectangulares.



**Figura 3.7.** a) Señal de excitación potencial-tiempo en voltamperometría cíclica y b) ejemplos de curvas voltamperométricas de supercondensadores.

El análisis de un condensador electroquímico mediante voltamperometría cíclica permite, asimismo, la determinación de la capacidad del dispositivo. Ello requiere el cálculo previo de la denominada carga voltamperométrica ( $Q_{cv}$ ) mediante la integración del voltamperograma correspondiente. La capacidad del sistema se obtiene, entonces, dividiendo dicha carga por el peso del material total activo en la celda ( $m_t$ ) y por el voltaje de trabajo ( $\Delta V$ ) (ecuación 3.15). De igual forma es posible estimar la capacidad de un material de electrodo cuando esta técnica se lleva a cabo en una configuración de tres electrodos. En este caso la masa correspondería al peso del material activo de electrodo ( $m_e$ ), y se emplearía el valor del intervalo de potencial en el que se desarrolló el ensayo ( $\Delta E$ ) en lugar del voltaje (ecuación 3.16). Si bien la determinación de esta capacidad mediante la aplicación de la voltamperometría cíclica es una práctica habitual en el análisis electroquímico de SCs, en especial en estudios con balance de masa [32,37], el cálculo de la capacidad del sistema global se realiza comúnmente a partir de la rama de descarga del cronopotenciograma cíclico.

$$C = \frac{Q_{cv}}{m_t \Delta V} \quad [3.15]$$

$$C_e = \frac{Q_{cv}}{m_e \Delta E} \quad [3.16]$$

Los estudios voltamperométricos realizados a lo largo de esta Memoria se llevaron a cabo aplicando velocidades de barrido comprendidas entre 1 y 50 mV s<sup>-1</sup> en diversos rangos de potencial, dependiendo de la configuración de celda empleada en cada caso particular.

### 3.3.2.3. Espectroscopía de impedancia

La espectroscopía de impedancia es una técnica electroquímica que se basa en aplicar un potencial de frecuencia variable y medir la corriente alterna de respuesta a través de la celda. La principal ventaja de esta técnica es que permite distinguir y separar todos los procesos que tienen lugar en el sistema electroquímico. Las expresiones que definen las señales de excitación y respuesta aparecen detalladas en las ecuaciones 3.17 y 3.18, respectivamente, en las que  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ );  $\phi$ , la fase;  $t$ , el tiempo;  $E$ , el potencial;  $f$ , la frecuencia e  $I$ , la intensidad.

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad [3.17]$$

$$I = I_0(\omega t + \phi) \quad [3.18]$$

A partir de las señales de excitación y respuesta es posible calcular la impedancia del sistema ( $Z$ ) para cada frecuencia mediante la aplicación de una expresión análoga a la ley de Ohm:

$$Z(\omega) = V / I = Z_0(\cos \phi + j \sin \phi) \quad [3.19]$$

en la que  $j$  es igual a la raíz de -1. La expresión de  $Z(\omega)$  está compuesta por una parte real ( $Z'$ ) y por otra imaginaria ( $Z''$ ). De la representación de la parte imaginaria frente a la parte real ( $-Z''$  vs  $Z'$ ) se obtiene el espectro de impedancia o “espectro Nyquist”, en el cual cada punto se corresponde con una frecuencia.

La capacidad de un condensador electroquímico también puede ser calculada a partir de la medida de la respuesta de impedancia del sistema mediante la aplicación de la ecuación 3.20.



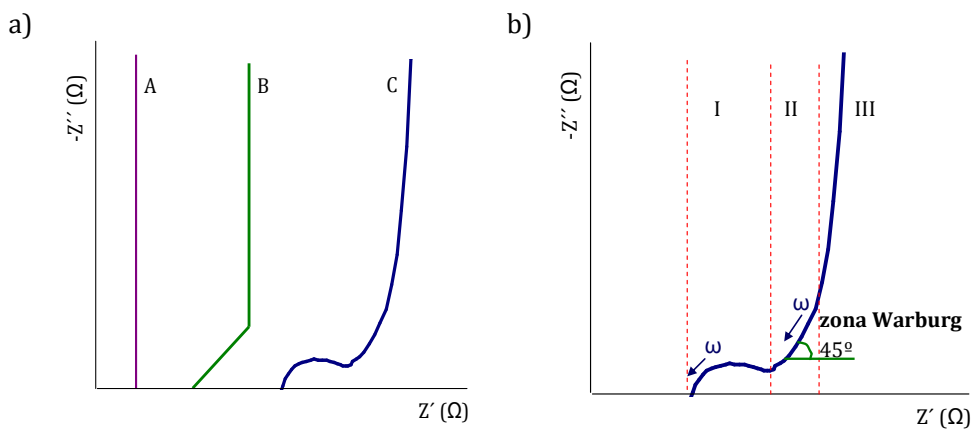
$$C = \frac{-1}{\omega Z''(f)} \quad [3.20]$$

En la Figura 3.8.a se muestra la representación Nyquist de un condensador ideal junto con los espectros de impedancia teórico y real de un condensador electroquímico. Como se observa en esta figura, el comportamiento de los condensadores electroquímicos difiere en gran medida del comportamiento de un condensador ideal. El condensador ideal manifiesta un comportamiento totalmente vertical, tanto a altas como a bajas frecuencias; sin embargo, el espectro de impedancia de un SC puede ser dividido, en términos de frecuencias, en tres regiones: (I) zona de altas frecuencias, (II) zona de frecuencias medias-altas y (III) zona de bajas frecuencias (Figura 3.8.b). En la zona de frecuencias bajas (zona III) los datos de impedancia crecen bruscamente dando lugar a una línea casi vertical representativa del comportamiento capacitivo del material. Para un condensador ideal esta rama es totalmente vertical, paralela al eje y. Sin embargo, los condensadores electroquímicos reales manifiestan cierta desviación respecto a los 90° ideales, presentado una pendiente finita en este tramo del espectro de impedancia. Este fenómeno se considera asociado a la existencia de una distribución ancha del tamaño de poro en el material de carbono [38].

En la zona de frecuencias medias-altas (zona II), también denominada “zona Warburg”, los condensadores electroquímicos reales presentan una inclinación de los valores de impedancia de unos 45° respecto al eje de abscisas. Según De Levi, este comportamiento está relacionado con la difusión de los iones dentro de la red porosa [39].

Finalmente, a valores altos de frecuencia la parte imaginaria de la impedancia tiende a cero, siendo en esta región donde se manifiesta principalmente el comportamiento resistivo del material. En algunos condensadores reales es destacable la aparición de un semicírculo en esta zona del espectro, cuya presencia es atribuida a diferentes motivos, tales como la participación de reacciones faradaicas, la estructura porosa del material de electrodo [40], su resistencia electrónica interparticular [41], o

la resistencia de contacto entre el electrodo y el colector de corriente [39], no estando, en cualquier caso, las razones de su existencia totalmente esclarecidas.



**Figura 3.8.** a) Espectro Nyquist de un condensador ideal (A), de un condensador electroquímico teórico (B) y de un condensador electroquímico real (C). b) Representación de las diferentes regiones de frecuencia del espectro de impedancia de un supercondensador real.

El análisis del espectro de impedancia también permite cuantificar las diferentes resistencias de la celda electroquímica, siendo posible determinar la ESR a partir de la intersección de la curva de impedancia en el plano complejo con el eje real en la zona de frecuencias más altas [39,43,44], así como la resistencia total de la misma mediante la intersección de la extrapolación de la curva de impedancia en su parte recta (que generalmente se corresponde con la zona de frecuencias medias-altas) hasta el eje de abscisas [43].

Los ensayos de espectroscopía de impedancia llevados a cabo en esta Memoria se realizaron a 0 V, con una señal de amplitud sinusoidal de + 10 mV en un rango de frecuencias 1 mHz hasta 100 kHz.

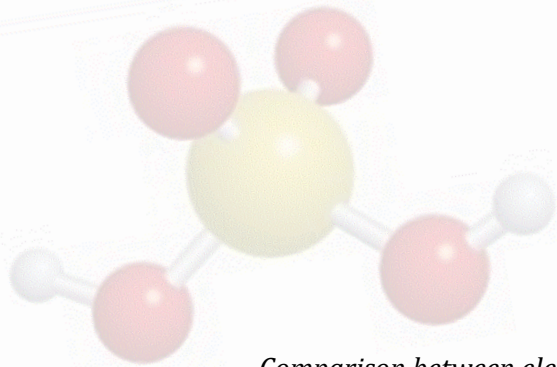
## Referencias

- [1] E. Mora, C. Blanco, J. A. Pajares, R. Santamaría, R. Menéndez, *J. Colloid Interface Science* 298 (2006) 341.
- [2] E. Mora, V. Ruíz, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, J. M. Juárez-Galán, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Power Sources* 156 (2006) 719.
- [3] A. Alonso, V. Ruíz, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, S. G. E. de Jager, *Carbon* 44 (2006) 441.
- [4] J. M. M. Martínez. “*Adsorción física de gases y vapores por carbones*”. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1990.
- [5] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1368.
- [6] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [7] M. M. Dubinin en D. A. Cadenhead (Ed.): “*Progress in Surface and Membrane Science*”, vol. 9, Academic Press, London, 1975.
- [8] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, L. V. Raduskevich, *J. Phys. Chem. (USSR)* 21 (1947) 1351.
- [9] A. Guillot, F. Stoeckli, *Carbon* 39 (2001) 2059.
- [10] J. M. Martín Martínez. “*Adsorción física de gases y vapores por carbones*”. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante.
- [11] H. F. Stoeckli, L. Balleri, *Fuel* 70 (1991) 557.
- [12] H. F. Stoeckli en “*Porosity in carbons: characterization and applications*”, J. W. Patrick, Editor.: Halsted Press, London, 1995.
- [13] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources* 157 (2006) 11.
- [14] X. Andrieu, *Energy Storage Syst. Electron.: New trends electrochem. Technol.* 1 (2000) 521.
- [15] B. E. Conway, “*Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*”, Kluwer Academia/Plenum, New York, 1999.
- [16] Tesis A. Marcilla Gómis. Universidad de Alicante. 1982.
- [17] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* 39 (2001) 937.
- [18] L. J. Van der Pauw, *Philips Tech. Rev.* 20 (1958) 220.
- [19] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, *Recent Patents on Chemical Engineering* 1 (2008) 27.
- [20] H. P. Boehm, *Carbon* 32 (1994) 759.
- [21] H. P. Boehm, *High Temp-High Pressures* 22 (1990) 275.
- [22] H. Tamon, M. Okazaki M, *Carbon* 34 (1996) 741.
- [23] E. Papier, S. Li, J. Donnet J, *Carbon* 25 (1987) 243.

- [24] Y. Otake, R. G. Jenkins RG, *Carbon* 31 (1993) 109.
- [25] Q. L. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, *Carbon* 32 (1994) 539.
- [26] K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 515.
- [27] A. G. G. Pandolfo, A. F. Hollekamp, *J. Power Sources* 157 (2006) 11.
- [28] S. Shiraishi, H. Kurihara, A. Oya, *Carbon Science* 1 (3&4) (2001) 133.
- [29] Y. M. Vol'fkovich, T. M. Serdyuk, *Russian Journal of Electrochemistry* 38 (2002) 935.
- [30] D. Qu, *J. Power Sources*, 109 (2002) 403.
- [31] B.O. Agbooble, K. I. Ozoemena, *J. Power Sources* 195 (2010) 3841.
- [32] T Brousse, M Toupin, D Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A614.
- [33] A. Burke, M Miller, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7538.
- [34] A. Celzard, F. Collas, J. F. Marêché, G. Furdin, I. Rey, *J. Power Sources* 108 (2002) 153.
- [35] S. Yoon, J. H. Jang, B. H. Ka, S. M. Oh, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2255.
- [36] J. Wang, "*Analytical Electrochemistry*", a John Wiley & sons, Inc., New Jersey, 1948.
- [37] H. Wang, M. Yoshio, A. Kumar, H. Makamura, *J. Power Sources* 169 (2007) 375.
- [38] H. K.Song, H. Y. Hwang, K. H. Lee, L. H. Dao, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2241.
- [39] R. Kötz, M. Carlen, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483.
- [40] M. Toupin , D. Bélanger, I. R. Hill, D. Quinn, *J. Power Sources*, 140 (2005) 203.
- [41] W.-C. Chen, T.-C. Wen , H. Teng, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 641.
- [42] C. Porter, P. L. Taberna, P. Simon, C. Alberti-Robert, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 905.
- [43] J. R. Miller, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1703.
- [44] K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 515.

## ***4- Resultados y Discusión***





***Artículo 1***

*Comparison between electrochemical capacitors  
based on NaOH- and KOH-activated carbons*

**Energy Fuels** 24 (2010) 3422-3428





La parte de Resultados y Discusión de la presente Memoria comienza con el trabajo expuesto en el artículo titulado "*Comparison between electrochemical capacitors based on NaOH- and KOH-activated carbons*", en el que se recoge la descripción del proceso de obtención y la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los materiales no comerciales que han sido empleados en el estudio que constituye esta Tesis Doctoral: dos carbones activados obtenidos a partir de la activación química de un coque verde con KOH y NaOH a 700 °C. El análisis de ambos materiales se enmarca dentro del estudio del efecto que la temperatura de activación ejerce sobre las propiedades últimas de los mismos como electrodos de condensadores electroquímicos.

El desarrollo de este trabajo comenzó con la activación química del coque de partida a tres temperaturas diferentes (600, 650 y 700 °C) empleando los dos agentes activantes citados en una proporción 1:2 (coque:agente activante) bajo atmósfera de nitrógeno. Las 6 muestras obtenidas (NaOH-600, NaOH-650, NaOH-700, KOH-600, KOH-650, KOH-700) fueron caracterizadas estudiando su porosidad, química superficial y conductividad mediante adsorción física de N<sub>2</sub>, análisis elemental y de TPD, y medida de la conductividad eléctrica, respectivamente, una vez secas (a 110 °C, 24 h), tras ser sometidas a un proceso de lavado con HCl y agua destilada. Los resultados obtenidos en estos análisis pusieron de manifiesto un descenso de la cantidad de grupos oxigenados y un incremento del área superficial y de la conductividad eléctrica con el aumento de la temperatura de activación para ambas series de muestras. No obstante, y como era de preveer, las tendencias observadas en ambas series no fueron equivalentes. Los carbones activados con KOH mostraron un mayor desarrollo del área superficial (> 1200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y características texturales correspondientes a isothermas esencialmente microporosas (de tipo I), además de un menor contenido de grupos funcionales oxigenados que evolucionan como CO en el análisis de TPD. Por su parte, la serie de muestras obtenidas empleando NaOH se caracterizó por el desarrollo de áreas superficiales menores (~ 920 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y texturas con una mayor proporción de mesoporos. Estos carbones activados exhibieron, además, valores de conductividad superiores a los correspondientes a las muestras obtenidas con KOH a todas las temperaturas ensayadas.

El estudio del efecto de la temperatura de activación sobre el comportamiento de los carbones activados como electrodos de EDLCs se abordó a través del análisis de las respuestas obtenidas mediante cronopotenciometría y voltamperometría cíclicas para los condensadores construidos empleando los citados materiales y una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M como electrolito.

El cálculo de la capacidad a partir de la descarga de los ciclos galvanostáticos puso de manifiesto capacidades elevadas ( $> 200 \text{ F g}^{-1}$ ) para ambas series de muestras, aunque significativamente mayores para los carbones activados con KOH. Estos alcanzaron valores de capacidad superiores a los  $300 \text{ F g}^{-1}$ , ascendiendo este valor hasta los  $350 \text{ F g}^{-1}$  para las muestras activadas a menor temperatura (KOH-650 y KOH-600). No obstante, estas muestras también fueron las que presentaron una mayor dependencia de este parámetro con la densidad de corriente, registrándose para las mismas una disminución de la capacidad de cerca del 90 % dentro del intervalo de densidades de corriente ensayadas, frente al descenso del 40 % experimentado por el resto de los condensadores electroquímicos bajo estudio.

Los perfiles obtenidos mediante voltamperometría cíclica permitieron relacionar el comportamiento observado para los carbones activados con KOH a 600 y 650 °C con la presencia de una alta contribución pseudocapacitiva, la cual fue confirmada mediante el estudio posterior de la respuesta electroquímica de los mismos en una configuración de tres electrodos. Este ensayo reveló, además, la existencia de procesos faradaicos para el resto de los materiales bajo estudio, aunque en una extensión menor.

Las tendencias de capacidad observadas para ambas series de muestras pudieron ser explicadas considerando tanto la concentración de grupos funcionales electroquímicamente activos como el área superficial específica de las mismas. Para ello, se correlacionó la evolución de la capacidad específica en cada serie con el contenido de los grupos funcionales que evolucionan como CO en el análisis de TPD (es decir, los que aportan una contribución positiva a la capacidad), dividiendo ambos parámetros por el valor correspondiente del área BET de cada muestra.

Finalmente, la caracterización de los condensadores se completó mediante el estudio del comportamiento de los mismos bajo ciclado prolongado y a través de las respuestas obtenidas mediante espectroscopía de impedancia. De acuerdo con los resultados previos, las muestras KOH-650 y KOH-600 exhibieron ciclos de vida pobres caracterizados por reducciones de capacidad del 60 y el 75 % tras 6000 ciclos de carga-descarga, mientras los carbones activados con menor contribución pseudocapacitiva sólo sufrieron un descenso de capacidad del 17 % tras el mismo número de ciclos. Por su parte, los espectros Nyquist obtenidos a partir del análisis de impedancia permitieron relacionar las tendencias de conductividad eléctrica observadas con la resistencia existente en cada condensador.



## Comparison between Electrochemical Capacitors Based on NaOH- and KOH-Activated Carbons<sup>†</sup>

Silvia Roldán, Isabel Villar, Vanesa Ruíz, Clara Blanco, Marcos Granda, Rosa Menéndez, and Ricardo Santamaría\*

*Instituto Nacional del Carbón, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Post Office Box 73, Oviedo 33080, Spain*

*Received December 15, 2009. Revised Manuscript Received January 29, 2010*

This work describes the chemical activation of a coke using two different activating agents to investigate their behaviour as electrodes in supercapacitors. A coke was chemically activated with two hydroxides (KOH and NaOH) under nitrogen flow, at a constant mass hydroxide/coke ratio of 2 and temperatures of 600, 650 and 700 °C. All the samples were characterized in terms of porosity by N<sub>2</sub> sorption at 77 K, surface chemistry by temperature programmed desorption (TPD) and electrical conductivity. Their electrochemical behaviour as electric double layer capacitors was determined using galvanostatic, voltammetric and impedance spectroscopy techniques, in an aqueous medium with 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as electrolyte. Large differences in capacitive behaviour with the increase in current density were found between the two series of activated samples. The different trends were correlated with the results obtained from the TPD analysis of the CO-type oxygen groups. It was found that these oxygen groups make a positive contribution to capacitance, finding a good correlation between the specific capacitance values and the amount of these oxygen groups for both series.

<sup>†</sup> This paper has been designated for the special section Carbon for Energy Storage and Environment Protection.

\*To whom correspondence should be addressed. E-mail: riqui@incar.csic.es.

## **1. Introduction**

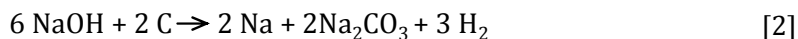
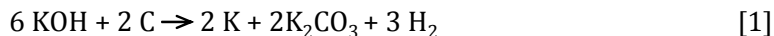
Chemical activation is now considered as an efficient technique for preparing microporous active carbons. Several advantages make it better than physical activation for this purpose: namely, it is a single-step process; high burn-offs can be reached in a short time; it gives rise very high specific surface areas and a well-developed microporosity with a controlled micropore size distribution. However, chemical activation shows some disadvantages of physical activation, such as the corrosiveness of the process and the washing stage [1].

Among the classical reagents which can be used for chemical activation [2], alkali hydroxides seem to be those in which the microporosity of the as-prepared materials is the most developed. For this reason, the number of studies related to the preparation of activated carbons by chemical activation with KOH [3-7] and, more recently, with NaOH [3,5,7,8] is increasing. This last hydroxide, an activating agent scarcely referred to the literature, has some advantages over KOH. The most important are its low price, simple handling procedure, and less corrosive behaviour, all of which are of interest especially from an industrial point of view.

It has been shown that some experimental variables have a strong influence on the porosity of the activated carbons prepared by chemical activation with hydroxides: the activating agent/carbon ratio, the method of mixing the activating agent and carbon, the temperature, and flow of gas during carbonization, etc.

As far as we know, the number of studies that employ NaOH as activating agent is still relatively low. In particular, no detailed study of the effect of heat treatment on the electrochemical properties of the resultant activated carbons has yet been reported. Only studies employing activation with KOH have been published [4]. Even though NaOH and KOH are related compounds, the direct transfer of results from KOH to NaOH activation is not a simple matter. This is because the reaction mechanisms of these two hydroxides are different. KOH intercalates between carbon layers [9], while NaOH reacts with the most energetic sites of the surface, thus displaying a reactivity that strongly depends on the aromaticity and cristallinity of the carbonaceous

precursor [10-12]. Nevertheless, the overall reactions of these precursors with carbonaceous materials are similar as can be seen from equations eqs. 1 and 2 [10].



In the present paper, a coke was activated with KOH and NaOH, following a procedure in which the only parameter allowed to vary was the temperature of activation. The objective of this work is to study the effect of temperature on the resultant activated materials to compare and optimize their behaviour as electrodes of supercapacitors.

## 2. Experimental Section

### 2.1. Preparation of the Activated Carbons

A coke obtained from a coal tar pitch at 500 °C for 4 h under nitrogen, with 100 % mesophase content, was used as raw material. It was ground and sieved to a particle size of less than 400 µm. Chemical activation was performed using KOH and NaOH as activating agents. The activated carbons were obtained by means of physical mixing. The coke was mixed, by stirring, with the activating agent (anhydrous NaOH or KOH) at a weight ratio of 1:2. The resulting mixture was then carbonized.

Carbonization was carried out in an electric furnace. The samples were heated (2.3 °C min<sup>-1</sup>) from room temperature, under a nitrogen flow rate of 500 ml min<sup>-1</sup>, and then kept at different final temperatures (600, 650 or 700 °C), for 1 hour, before being cooling down under nitrogen.

The pyrolyzed samples were washed repeatedly with a 3 M solution of HCl and then with distilled water until a pH of 6.5 were obtained in order to remove chloride ions. Once the activating agent was removed, the resultant materials were dried at 110 °C for 24 hours.

The activated carbons produced at the different temperatures were designated as NaOH-600, NaOH-650, NaOH-700, KOH-600, KOH-650 and KOH-700, where the letters refer to the activating agent and the numbers to the carbonization temperature.

## *2.2. Characterization of the activated carbons*

### *2.2.1. Porous texture*

Porous texture characterization was carried out by physical adsorption of nitrogen at 77 K. Isotherms were obtained on an ASAP 2020 Micromeritics apparatus using around 50 mg of sample in each experiment. The pores were classified according to International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) recommendations [13] into micropores (< 2 nm width), mesopores (2-50 nm width) and macropores (> 50 nm width). The apparent surface area was determined from the N<sub>2</sub>-adsorption isotherm using the Branauer-Emmett-Teller (BET) equation. The total micropore volume ( $V_{N_2}$ ) was calculated by applying the Dubinin-Radushkevich equation [14] to the N<sub>2</sub> adsorption isotherms, and the total pore volume was obtained from N<sub>2</sub> adsorption when  $P/P^0 = 0.99$ . The volume of mesopores was calculated by subtracting the total micropore volume ( $V_{N_2}$ ) from the total pore volume. The microporous surface area was obtained from the equation:  $S_{mic} (m^2 g^{-1}) = 2000 V_{N_2} (cm^3 g^{-1})/L_0 (nm)$ , where  $L_0$  represents the average micropore width [15].

### *2.2.2. Chemical characterization*

The activated carbons were characterized by elemental analysis. Carbon, hydrogen, sulphur and nitrogen contents were determined using a LECO-CHNS-932 microanalyzer. The oxygen content was obtained directly using a LECO-TF-900 furnace coupled to the same microanalyzer.

To characterize the surface chemistry of all the samples, temperature programmed desorption (TPD) experiments were performed in a U-shaped quartz cell coupled to a mass spectrometer to determine the amount and type of the oxygenated functionalities. In these experiments, about 50 mg of sample was heated up to 1000 °C, at a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>, under a helium flow rate of 50 mL min<sup>-1</sup>.



### *2.2.3. Electrical conductivity*

The electrical conductivity of the activated samples was determined using a four-point method [16]. Measurements were performed at various pressures up to 40 MPa. These were calculated using a loaded cell for high accuracy.

### *2.3. Electrode preparation and electrochemical characterization*

For the electrochemical characterization, disk type electrodes were prepared using 10 wt. % of polyvinylidene fluoride (PVDF) as binder and 90 wt. % of active material. The materials were mixed and pressed up to 450 kgf for 15 min. The diameter of each electrode was 12 mm. Hence, each electrode had a geometric surface area of 1.13 cm<sup>2</sup>. The total electrode weight used for the measurements was about 30 mg. The electrodes were dried overnight before the cell was assembled. An aqueous solution of 1 M sulphuric acid was used as electrolyte, and therefore, so gold disks were used as current collectors to eliminate parasitic reactions. Glass fibre disks were employed as separators.

The electrochemical tests were performed in a Swagelok® cell, commonly used for testing electrode materials in electrochemical capacitors. This consists of two tightly screwed cylinders that act as current collectors for the two electrodes, to ensure good electrical contacts and a high reproducibility of results.

The electrochemical measurements were conducted in a Biologic multi-channel potentiostat. Voltammetry experiments at a scan rate of 1 to 50 mV s<sup>-1</sup>, galvanostatic charge-discharge tests in a voltage range of 0 to 1 V, and impedance spectroscopy tests from 100 KHz to 1 mHz were carried out to assess the electrochemical behaviour of the activated materials. The capacitance values were expressed in Farads (F) per mass of active material present in the lightest electrode.

### **3. Results and discussion**

#### *3.1. Chemical Characterization*

The activation yields for the KOH-activated samples were rather similar for all temperatures studied, about 75 %, whereas the yields for the NaOH-activated samples were in all cases ~ 65 %.

The elemental composition of the activated carbons obtained in this study is shown in Table 1. It can be observed that, for both series, the oxygen content is significantly higher at lower activation temperatures. In order to clarify these results, both the KOH- and the NaOH-activated samples were characterized by TPD. Figures 1 and 2 show the TPD profiles corresponding to the studied samples.

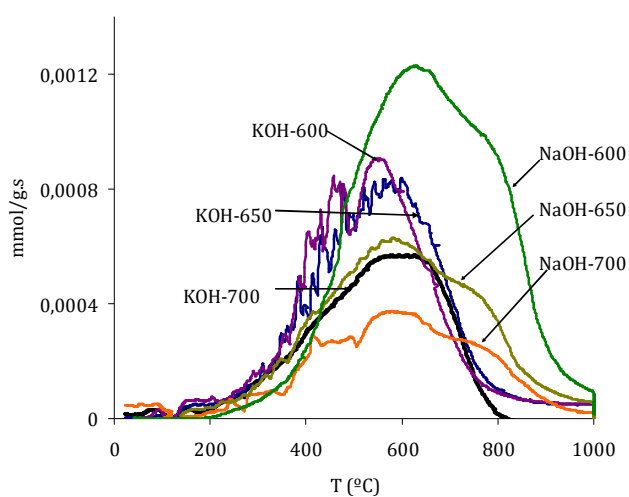
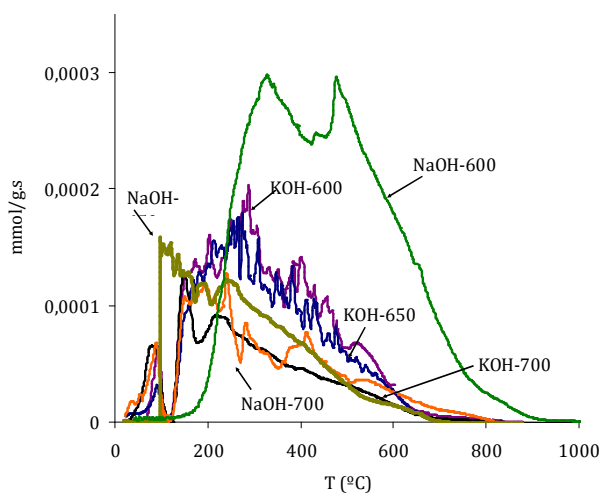
The surface oxygen groups on the carbon materials decompose upon heating producing CO and CO<sub>2</sub> at different temperatures. It is known that CO<sub>2</sub> evolves at low temperatures as a consequence of the decomposition of acidic groups, such as carboxylic groups, anhydrides or lactones [17-20]. The evolution of CO occurs at higher temperatures and is originated by the decomposition of basic or neutral groups such as phenols, ethers and carbonyls [17-20].

The results of TPD (Table 2) indicate that, in both series, the amount of CO evolved was larger than that of CO<sub>2</sub>. They also show that the lower the carbonization temperature, the greater the amount of oxygen groups. The decrease in the amount of CO and CO<sub>2</sub> evolved with the carbonization temperature is due to the increase in the extent of activation with the rise in temperature, according to equations 1 and 2. This means that, during activation higher intrapore hydrogen concentrations are formed, which destabilize and react with the oxygen surface groups [21].

Moreover, the samples chemically activated with NaOH have a higher CO- and CO<sub>2</sub>-type group content than the KOH activated samples. These results are consistent with the data obtained by elemental analysis.

**Table 1.** Elemental composition of activated carbons.

sample	C (wt.%)	H (wt.%)	N (wt.%)	S (wt.%)	O (wt.%)
KOH-700	92.24	0.77	0.89	0.09	6.00
KOH-650	89.71	1.25	1.20	0.15	7.68
KOH-650	89.78	1.52	1.22	0.18	7.30
NaOH-700	95.34	0.55	0.52	0.07	3.52
NaOH-650	92.91	0.67	0.54	0.07	5.81
NaOH-600	88.96	0.99	0.59	0.10	9.35

**Figure 1.** TPD curves corresponding to CO desorption in KOH- and NaOH-activated samples.**Figure 2.** TPD curves corresponding to CO<sub>2</sub> desorption in KOH- and NaOH-activated samples.

**Table 2.** TPD analysis for the activated carbons.

sample	CO (mm g <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> (mm g <sup>-1</sup> )	sample	CO (mm g <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> (mm g <sup>-1</sup> )
KOH-700	1.14	0.18	700-NaOH	0.96	0.21
KOH-650	1.73	0.30	650-NaOH	1.75	0.44
KOH-600	1.73	0.33	600-NaOH	2.50	0.80

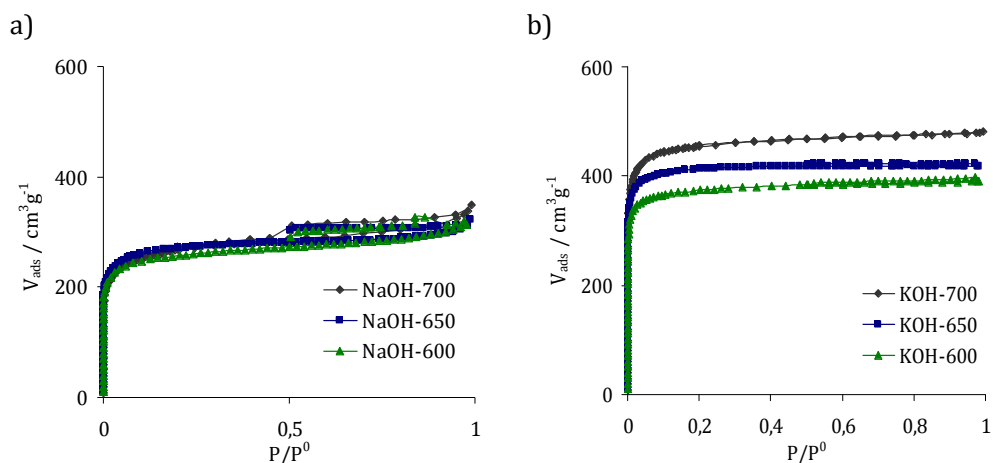
### 3.2. Porosity Characterization

The N<sub>2</sub> adsorption isotherms obtained at 77 K for the KOH and the NaOH activated carbons are presented in Figure 3. All the samples exhibit Type I isotherms according to the IUPAC classification [13]. This is characteristic of microporous solids, there being a sharp increase in the amount of nitrogen adsorbed at low relative pressures until a plateau is formed.

The parameters of the porous texture of both series of activated carbons calculated from the isotherms are presented in Tables 3 and 4.

It is interesting to note that the capacity of the samples activated with NaOH to adsorb nitrogen is hardly affected by the reduction in carbonization temperature. The BET surface area of these samples is around 920 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for all the temperatures tested. In the case of samples activated with KOH, a slight decrease in micropore surface is observed with decreasing carbonization temperature, from 1636 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for 700 °C to 1547 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for 600 °C). Moreover, KOH activation can give rise to higher microporous materials under the same experimental conditions than NaOH activation.

It can also be seen from Figure 3 that the isotherms of the NaOH-samples show a steady increase in nitrogen adsorption at higher pressures and some hysteresis in the desorption branch, which is indicative of the presence of mesopores. This is consistent with the data obtained from the isotherms. In both series, it can be seen that the samples activated with NaOH have a higher mesopore volume than the KOH-activated samples, as one might expect from the shape of the isotherms. In general terms, the higher the carbonization temperature, the higher the mesopore volume in both series of samples.



**Figure 3.** Nitrogen adsorption isotherms of carbons activated with: a) KOH, b) NaOH.

**Table 3.** Textural parameters of carbons activated with KOH<sup>a</sup>.

sample	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{micro}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$E_0$ ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )	$L_0$ (nm)	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
KOH-700	1480	1636	24.55	0.80	0.75	0.67	0.07
KOH-650	1397	1624	25.35	0.77	0.66	0.63	0.03
KOH-600	1272	1547	26.04	0.74	0.61	0.57	0.04

<sup>a</sup> $S_{\text{BET}}$ , BET apparent area;  $V_{\text{total}}$ , total volume of pores;  $S_{\text{micro}}$ , microporous surface;  $V_{\text{micro}}$ , microporous volume;  $E_0$ , characteristic energy;  $V_{\text{meso}}$ , mesopore volume;  $L_0$ , average pore width.

**Table 4.** Textural parameters of carbons activated with NaOH<sup>a</sup>.

sample	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{micro}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$E_0$ ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )	$L_0$ (nm)	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
NaOH-700	922	804	23.51	0.90	0.54	0.36	0.18
NaOH-650	936	886	24.05	0.85	0.50	0.38	0.12
NaOH-600	918	968	24.13	0.85	0.49	0.37	0.12

<sup>a</sup> $S_{\text{BET}}$ , BET apparent area;  $V_{\text{total}}$ , total volume of pores;  $S_{\text{micro}}$ , microporous surface;  $V_{\text{micro}}$ , microporous volume;  $E_0$ , characteristic energy;  $V_{\text{meso}}$ , mesopore volume;  $L_0$ , average pore width.

### 3.3. Electrical conductivity

The activated carbons obtained at the higher temperatures show the best conductivity as shown in Figure 4. This increase in electrical conductivity upon activation occurs because activation removes the most disorganized parts of the precursor [23]. The porous carbons with the highest conductivity are those prepared with NaOH as activating agent.

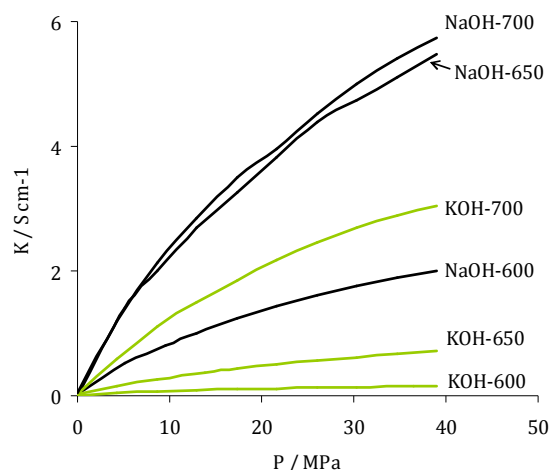


Figure 4. Electrical conductivity values at different pressures.

### 3.4. Electrochemical properties

Table 5 contains the specific capacitance values estimated from the galvanostatic discharge at a constant current intensity of 2 mA (this corresponds to a current of about 65 mA g<sup>-1</sup>).

To calculate the specific capacitance (F g<sup>-1</sup>) from the galvanostatic experiments, the values of current applied (mA) are multiplied by the discharge time (s). The charge (q) obtained is then divided by the range of voltage (V) in which the capacitor is discharged. Taking into account the two electrode system, the capacitance of a single electrode is obtained multiplying the above result by 2 and dividing by the mass of the smaller electrode. Capacitance can be related to the mass of the electrode or to the mass of the active material. To calculate from the cyclic voltammetry measurements, the capacitive current (A) is divided by the scan rate (V s<sup>-1</sup>). The

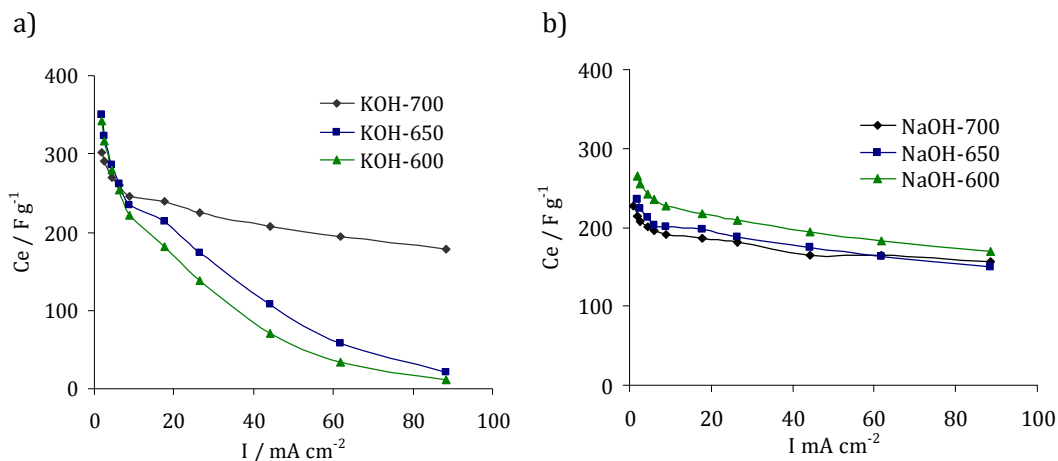
specific capacitance of a single electrode is  $C = 2 C_{\text{cell}}/\text{mass}$  in the active material of the smallest pellet.

**Table 5.** Specific capacitance values of the KOH and NaOH-activated carbons estimated by galvanostatic discharge at 2 mA and capacitance decrease values with current density.

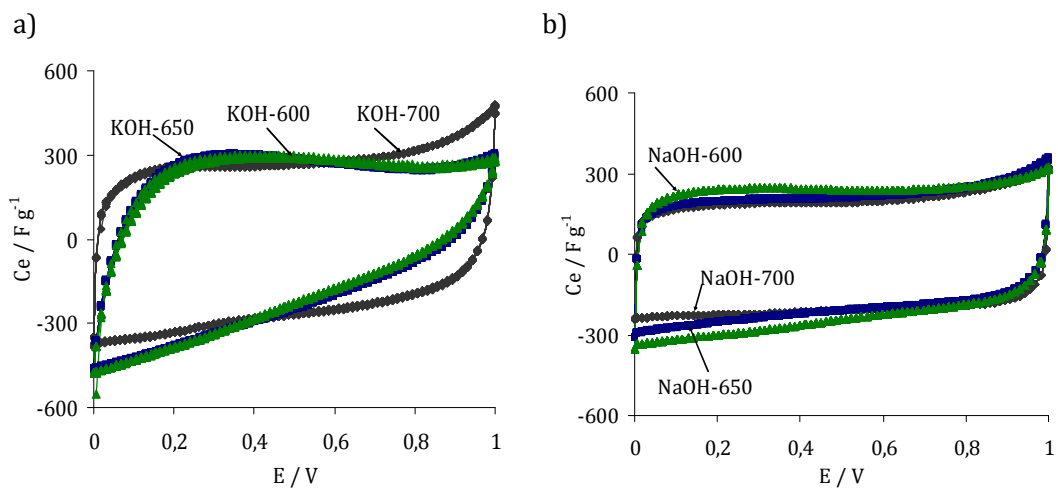
sample	specific capacitance ( $\text{F g}^{-1}$ )	capacitance decrease with current density (%)
KOH-700	302.4	41.0
KOH-650	350.9	96.9
KOH-650	341.9	91.4
NaOH-700	227.3	20.4
NaOH-650	234.8	36.4
NaOH-600	265.3	35.9

Figure 5 shows the dependence of the specific capacitance values on the current density for both series of activated samples. The galvanostatic experiments showed that activation with KOH at lower temperature leads to specific capacitance values that are highly dependent on current density. In fact, for the sample activated at 700 °C the capacitance values decrease with the increase in current density (in the range studied) by only 40 %, while this reduction is over 90 % for the other two carbons (Table 5). However, the samples activated with NaOH show a rather different behaviour. Capacitance decreases with current density to a similar extent for all the samples. Moreover, for both series of activated carbons, the sample with the highest capacitance at 2 mA is not the sample with the highest BET surface area. Therefore other factors, apart from the surface area, must be contributing to the enhancement of capacitance.

Figure 6 shows the voltammogram profiles of all the activated samples. Samples KOH-650 and KOH-600 show a marked deviation from the ideal rectangular shape typical of cyclic voltammograms. However, samples activated with NaOH exhibit a quasi-rectangular shape in the voltammograms.



**Figure 5.** Specific capacitance values vs. current densities for: a) KOH activated carbons and b) NaOH activated carbons.



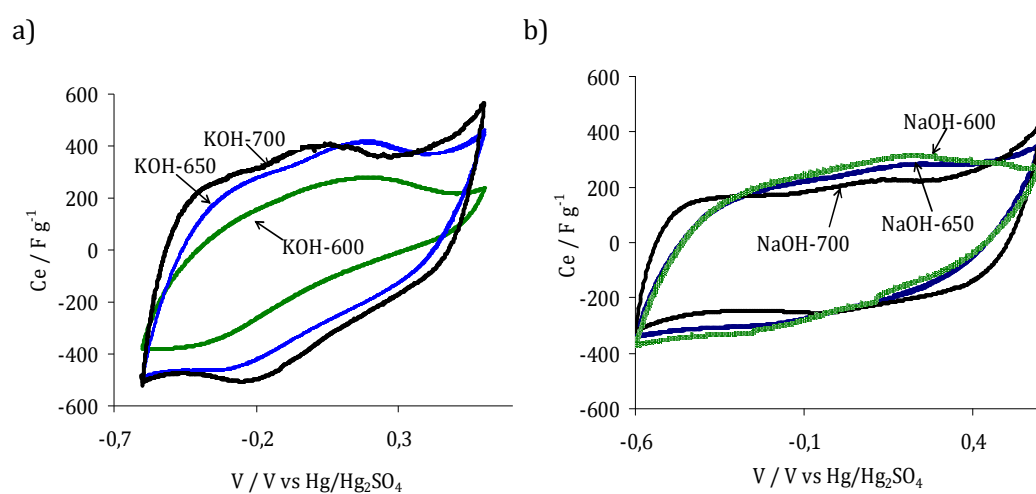
**Figure 6.** Cyclic voltammograms in a two-electrate cell for: a) KOH and b) NaOH activated carbons.

The differences between the two series may be due to the accessibility of porous network to the ions or to the type of chemical reactions occurring on the carbon surface. For all the samples studied, the average pore size was higher than 0.7 nm, while the ions used for this study had a Stokes radius lower than 0.24 nm (radius for the solvated species). Therefore, the problem of accessibility of the ions must be discarded as the reason for the different behaviours, as demonstrated elsewhere for



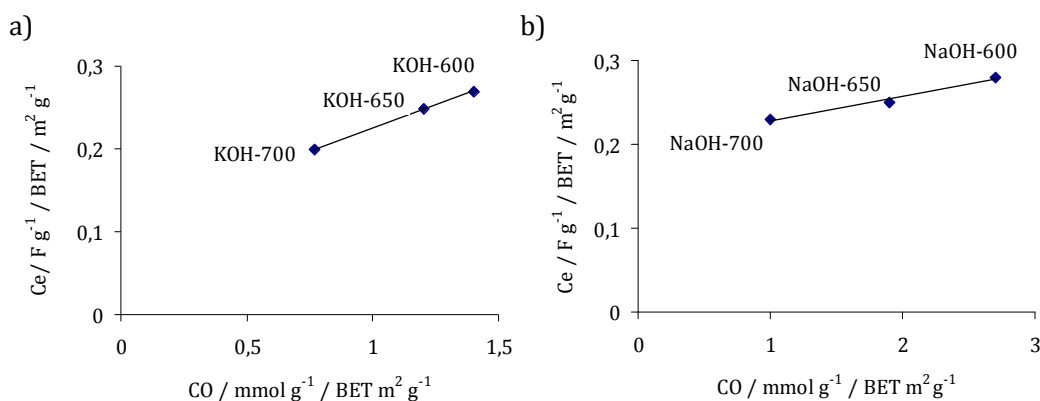
aqueous solutions [22]. Therefore, only differences in faradic contribution can explain the divergent behaviours.

Cyclic voltammetry in a three-electrode configuration is an excellent technique for studying the presence of pseudocapacitive phenomena. Materials with pseudocapacitance show redox peaks related to electron transfer reactions. The voltammograms in Figure 7 show the redox processes corresponding to samples KOH-650 and KOH-700. It should be noted that these redox reactions occur both in the cathodic and anodic regions, which means that capacitance is used in the symmetric cell.



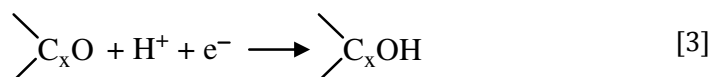
**Figure 7.** Cyclic voltammograms in a three-electrode cell for: a) KOH and b) NaOH activated carbons.

For a deeper understanding of the influence of the oxygen functionalities on the capacitance values, we tried to correlate the specific capacitance (capacitance divided by the BET surface area) with the amount of surface oxygen groups desorbed as CO (also divided by the BET surface area too) [23] (Figure 8). An excellent correlation between specific capacitance and the amount of CO-type groups was found, indicating that these oxygen groups make a positive contribution to the capacitance of the porous carbons, as reported [23-27].



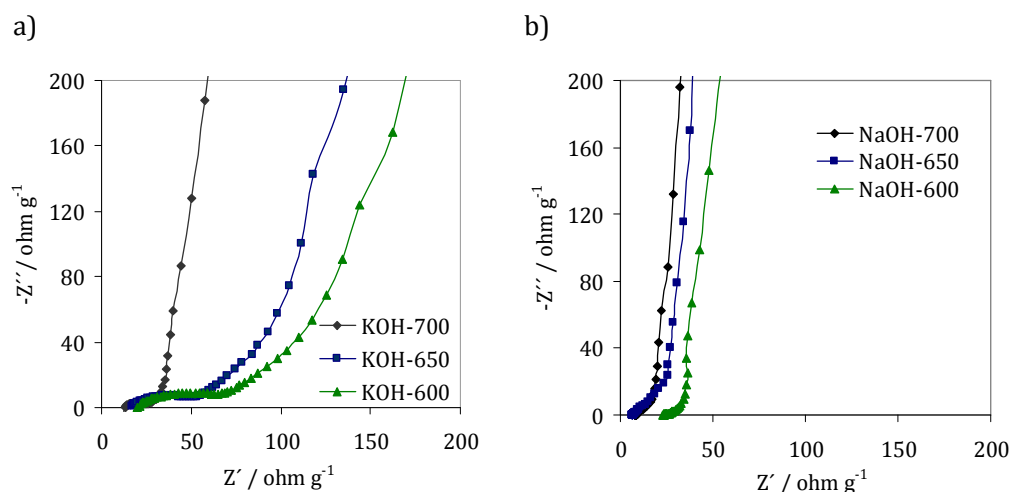
**Figure 8.** Capacitance/BET surface area v.s CO content/BET surface area for: a) KOH-activated samples and b) NaOH-activated samples.

The reason for the positive contribution to capacitance is either due to the improved wettability of the carbon material by the electrolyte, especially in the case of aqueous solutions, as a result of which the ions have better access to microporosity, or to the faradaic process involving oxygen groups that contribute to pseudocapacitance [23]. These oxygen surface groups are mainly hydroxyl, carbonyl or quinone complexes which can undergo through the well-known mechanism for the quinone/hydroquinone redox pair (eq 3).



It has been suggested that oxygen functionalities are detrimental to the behaviour of supercapacitors, as charge and discharge voltages may alter the surface oxygen groups producing a loss in capacitance [28]. All of the capacitors were cycled in a galvanostatic regime of 8.84 mA cm<sup>-2</sup> (270 mA g<sup>-1</sup>) in order to assess their durability. A good cycling behaviour was obtained for NaOH-samples and for KOH-700, with a reduction in the capacitance values of only about 17 % after 6000 cycles. On the contrary, the long-term cycling for KOH-650 and KOH-600 was rather poor, with a reduction of about 60 % and 75 %, respectively, after 6000 cycles. For these samples, the large contribution of pseudocapacitance negatively affects the long-term behaviour of the supercapacitor, as expected [29].

The different behaviour of the capacitance of the activated samples on the current density may also be related to their differences in electrical conductivity. As can be seen from the impedance spectra (Figure 9), samples activated with KOH at lower temperatures show a large semicircle in the mid-high frequency zone, which is related to the high intrinsic electrical resistance of the activated carbon [30] and the presence of faradaic reactions. This resistance results in a high kinetic dependence on faradaic phenomena with current density. However, the NaOH-activated carbons impedance spectra do not show a semicircle in the mid-high frequency zone, which indicates a better resistive behaviour of the material. This is consistent with the ohmic drop obtained in the electrochemical analysis ( $0.5 \Omega$  for the ohmic drop in the charge-discharge test for the NaOH samples and  $\sim 4 \Omega$  for the KOH-650 and KOH-600).



**Figure 9.** Impedance spectroscopy plot. Extended high frequency region of: a) KOH-activated carbons, b) NaOH-activated carbons.

#### 4. Conclusions

The TPD results showed that, at the lower activation temperatures, samples activated with NaOH have a higher oxygen content than those activated with KOH.

The porosity characterization results showed that all of the activated carbons produced are essentially microporous. KOH activation produces highly microporous

materials, whereas when NaOH is used as activating agent, a material with a higher mesopore volume is produced. For both the NaOH and KOH series, it was found that the BET surface area increases with temperature.

The influence of the activation temperature on the electrochemical characteristics of the KOH- and NaOH-activated carbons is rather different. With NaOH as activating agent, the activated carbons showed a similar electrochemical behaviour at all the activation temperatures. However, the samples activated with KOH at temperatures lower than 700 °C displayed a strong resistance due to the high pseudocapacitive contribution, resulting in an electrochemical behaviour that is highly dependent on the current density. The results showed that CO-type oxygen groups make a positive contribution to capacitance, a good correlation being found between specific capacitance and this particular type of oxygen group.

The marked deviations in capacitive behaviour with current density for the KOH-650 and KOH-600 samples indicate that electrical conductivity is an important parameter in double layer capacitor performance. The electrical conductivity tests showed that the higher the activation temperature, the higher the conductivity obtained.

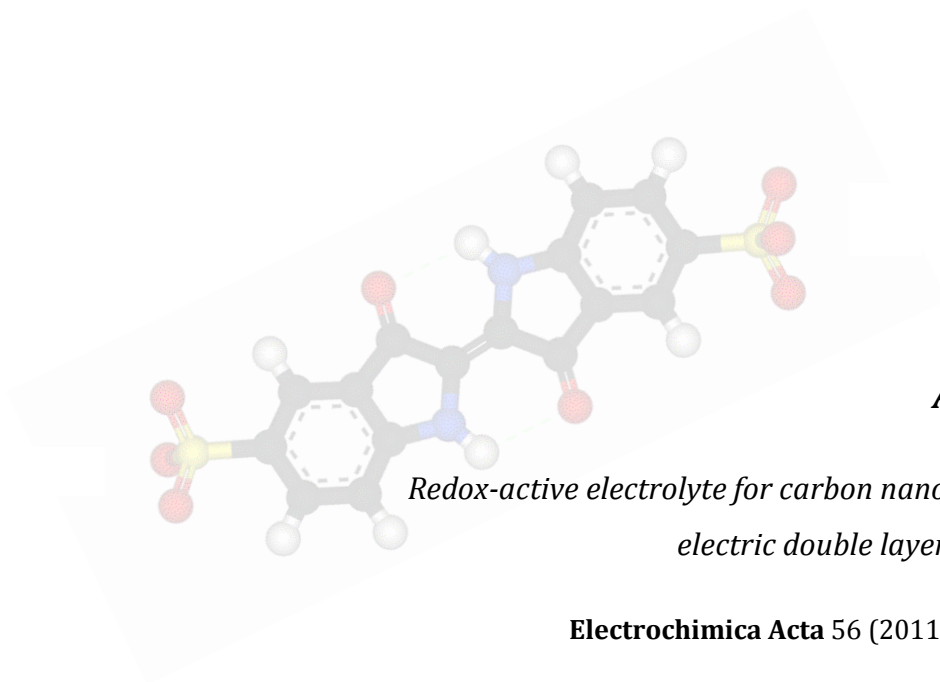
### **Acknowledgment**

This work was supported by the MICIN (Project MAT2007-61467). Silvia Roldán thanks MICIN for a FPI predoctoral grant.

## References

- [1] Teng, H.; Lin, H. C. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 1998; 44 (5), 1170-1177.
- [2] Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. *Colloids and Surfaces* 2044, 241, 15-25.
- [3] Illán-Gómez, M. J.; García-García, A.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Linares-Solano, A. *Energy Fuels* 1996, 10, 1108-1114.
- [4] Lozano-Castelló, D.; Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. *Carbon* 2001, 39, 741-749.
- [5] Lillo-Ródenas, M. A.; Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. *Carbon* 2001, 39, 751-759.
- [6] Teng, H.; Hsu, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 2947-2953.
- [7] Evans, M. J. B.; Halliop, E.; MacDonald, J. A. F. *Carbon* 1999, 37, 269-274.
- [8] Hayashi, J.; Watkinson, A. P.; Teo K. C.; Takemoto, S.; Muroyama, K. *Coal Sci* 1995, 1, 1121-1124.
- [9] Díaz-Teran, J.; Nevskaja, D. M.; Fierro, J. L. G.; López-Peinado, A. J.; Jerez, A. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2003, 60, 173-181.
- [10] Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano A. *Carbon* 2003, 41, 267-275.
- [11] Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Béguin, F.; Clinard, C.; Rouzaud, J. N. *Carbon* 2004, 42, 1305-1310.
- [12] Lillo-Ródenas, M. A.; Juan-Juan, J.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. *Carbon* 2004, 42, 1371-1375.
- [13] Sing, K. S. W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti P.A.; Rouquerol, J. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57,603-619.
- [14] Dubinin, M. M. in: Porosity in carbons; J. W. Patrick (Ed.), Edward Arnold, London, 1995; chapter 3.
- [15] Stoeckli, H. F. in: Porosity in carbons; J. W. Patrick (Ed.), Edward Arnold, London, 1995; chapter 3.
- [16] Van der Pauw, L. J. *Philips Technical Review* 20 (1958) 220.
- [17] Kinoshita, K. *Carbon: Electrochemical properties and Physicochemical properties*; New York, Wiley, 1998.
- [18] Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. *Adv. Coll. Inter. Sci.* 1998, 76-77 895-902.
- [19] Román-Martínez, M. C.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Salinas-Martínez de Lecea, C. *Carbon* 1993, 31, 895-902.

- [20] Figueredo J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Órfao, J. J. M. *Carbon* 1999, 37, 1379-1389.
- [21] Calo, J. M.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A.; Roman-Martínez, M. C.; Salinas-Martínez de Lecea, C. *Carbon*, 1997, 35, 543-554.
- [22] Ruiz, V.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Juárez-Galán, J. M.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, 110, pp 431-435.
- [23] Bleda-Martínez, M. J.; Maciá-Agulló, J. A.; Lozano-Castelló, D.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. *Carbon* 2005, 43, 2677-2684.
- [24] Hsieh, C.; Teng, H. *Carbon* 2002, 40, 667-674.
- [25] Okajima, K.; Ohta, K.; Sudoh, M. *Electrochim Acta* 2005, 50, 2227-2231.
- [26] Centeno, T. A.; Hahn, M.; Fernández, J. A.; Kötz, R.; Stoeckli, F. *Electrochemistry Communications* 2007, 9, 1242-1246.
- [27] Centeno, T. A.; Stoeckli, F. *Electrochimica Acta* 2006, 52 (2), 560-566.
- [28] Kierzek, K.; Frackowiak, E.; Lota, G.; Gryglewicz, G.; Machnikowski, J. *Electrochimica Acta* 2004, 49, 515-523.
- [29] Kierzek, K.; Frackowiak, E.; Lota, G.; Gryglewicz, G.; Machnikowski, J. *Electrochimica Acta* 2004, 49, 515-523.
- [30] Andrieu, X.; Crépy, G.; Josset, L. Contribution at the 3er international seminar: On Double layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices; Florida Educational Seminar Editors, Deerfield Beach FL, USA, December 1993, 3-5.



**Artículo 2**

**Electrochimica Acta 56 (2011) 3401-3405**





El primer acercamiento a los condensadores electroquímicos con electrolitos redox se realizó a través del trabajo reflejado en el artículo titulado "*Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double-layer capacitors*". En éste se evalúa y confirma la hipótesis de partida del estudio desarrollado en la presente Memoria; esto es: la contribución positiva a la capacidad total que pueden ejercer las reacciones redox de una especie electroquímicamente activa disuelta en el electrolito de un EDLC. Para ello, se caracterizaron tanto el comportamiento electroquímico del dispositivo modificado con el aditivo redox, como las reacciones faradaicas del mismo en el intervalo de potencial de trabajo del condensador. El estudio se completó a través del análisis del efecto que ejerce la presencia de la especie electroquímica sobre el comportamiento del condensador en condiciones de ciclado prolongado.

De acuerdo a lo expuesto en el capítulo anterior, para el desarrollo de este estudio se seleccionó como aditivo redox una molécula de naturaleza orgánica y bajo poder contaminante, el indigo carmín (IC), el cual presenta una demostrada actividad electroquímica en electrodos de características fisicoquímicas heterogéneas. Como material activo de electrodo se optó por el empleo de MWCNTs ya que, a pesar de su limitada área superficial (de  $\sim 210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), constituyen un modelo de material de carbono con un mecanismo de almacenamiento de energía puramente electrostático, el cual permite simplificar el análisis electroquímico al no exhibir procesos faradaicos que puedan interferir con los de la especie en estudio.

La evaluación de la hipótesis con la que se emprende este trabajo se abordó a través del análisis comparativo de la respuesta de capacidad obtenida para el condensador simétrico de nanotubos de carbono en ausencia y presencia de IC a partir de ensayos de cronopotenciometría cíclica a diferentes densidades de corriente ( $1\text{-}88 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Los valores calculados revelaron que la presencia del aditivo redox provoca un aumento significativo de la capacidad total del condensador en todo el rango de densidad de corriente aplicado, llegando a triplicar los valores correspondientes al dispositivo original a cinéticas de operación lentas. Este resultado permitió confirmar la efectividad del empleo de compuestos electroquímicamente activos disueltos en el electrolito como una nueva estrategia para el aumento de la capacidad total de un

condensador electroquímico y, por tanto, para el incremento de la energía de este tipo de dispositivos.

La contribución de origen faradaico del IC se confirmó también mediante el análisis de los perfiles de los ciclos de carga-descarga y voltamperométricos exhibidos por el dispositivo modificado, los cuales presentaron claros signos de actividad electroquímica a través de la aparición de mesetas de potencial constante y picos redox, respectivamente.

Finalmente, la caracterización del sistema se completó mediante la evaluación que la presencia del aditivo redox ejerce sobre la resistencia del dispositivo debido a la importancia de este parámetro sobre las prestaciones del mismo tanto en cuanto a potencia como energía. El análisis de los datos de impedancia obtenidos para ambos sistemas reveló que el valor de la ESR prácticamente no varía al incorporar el IC, -aumentando solamente de  $0,2 \Omega$  a  $0,23 \Omega$ - , lo que implica que la presencia de este compuesto no afecta de forma negativa a las prestaciones del EDLC original.

Una vez analizada la respuesta del dispositivo global en presencia del aditivo redox, en la segunda parte del trabajo recogido en este artículo se pretende obtener un conocimiento claro sobre el origen del incremento de capacidad observado en la celda de dos electrodos y del papel que la actividad redox del IC desempeña en éste. Para ello, se estudió el perfil de evolución de potencial que exhibe cada electrodo durante el ciclado galvanostático del condensador en presencia de IC, lo que puso de manifiesto un comportamiento desigual de los electrodos con participación de ambos -aunque de una forma mayoritaria por parte del cátodo- en la reacción redox principal que ocurre en el dispositivo. Ésta pudo ser identificada como el proceso faradaico correspondiente al par IC/Leuco-IC a través del análisis de la respuesta electroquímica del sistema electrodo/electrolito obtenida mediante voltamperometría cíclica en una configuración de tres electrodos. Mediante este soporte experimental se completó también la caracterización electroquímica del proceso electroquímico a través de la evaluación de su reversibilidad y mecanismo de control. De este estudio se dedujo que el origen del aumento de capacidad observado en el sistema global es debido, principalmente, al desarrollo en ambos electrodos de un proceso faradaico cuasi-

reversible y controlado por difusión que el par redox IC/Leuco-IC manifiesta bajo las condiciones de operación citadas.

Debido a que la ciclabilidad de un condensador electroquímico es una de las características más importantes en cuanto a la evaluación de su aplicación práctica, este trabajo finaliza con el análisis de las prestaciones del dispositivo redox en cuanto a capacidad y eficiencia en condiciones de ciclado prolongado. El estudio, basado en 10000 ciclos galvanostáticos de carga-descarga, reveló un comportamiento de ciclabilidad bastante satisfactorio, caracterizado por un descenso de capacidad del 30% del valor inicial durante los primeros 5000 ciclos sin pérdida aparente de eficiencia durante el ensayo.

De lo anteriormente expuesto se deduce que el estudio recogido en este artículo constituye la apertura de una nueva y prometedora vía para el aumento de la densidad energética de los EDCL y, en general, de los condensadores electroquímicos, basada en el empleo de las reacciones faradaicas procedentes de un aditivo electroquímico disuelto en el electrolito como mecanismo adicional de almacenamiento de energía.





## Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors

Silvia Roldán\*, Zoraida González, Clara Blanco, Marcos Granda, Rosa Menéndez, Ricardo Santamaría  
*Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Aptdo. 73, 33080-Oviedo, Spain*

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 24 June 2010  
Received in revised form 6 October 2010  
Accepted 7 October 2010  
Available online 14 October 2010

#### Keywords:

Nanotubes  
Cyclic voltammetry  
Indigo carmine  
Supercapacitor  
Pseudocapacitance

### ABSTRACT

The specific capacitance of the MWCNTs was improved by the addition of an electrochemically active compound (indigo carmine) to an electrolyte generally used in electric double layer capacitors. The pseudocapacitive contribution of the IC trebled the specific capacitance values of the MWCNTs at low current densities (from 17 F g<sup>-1</sup> to 50 F g<sup>-1</sup>). The good resistance obtained for the MWCNT-based capacitor was not modified with the use of this novel redox-active electrolyte. A reversible process associated to the redox reaction of IC was found to be responsible for the capacitance increase observed. Therefore, a combined effect of double layer formation and pseudocapacitive phenomena is presented. Long-term cycling experiments performed showed good stability with a reduction of the initial capacitance values of 30 % after 10,000 galvanostatic cycles at 360 mA g<sup>-1</sup>. The efficiency of the cell was close to 100 % throughout the experiment.

\* Corresponding author. Tel.: +34 9 85119090; fax: +34 9 85 297662.  
E-mail address: [silviarl@incar.csic.es](mailto:silviarl@incar.csic.es) (S. Roldán).

## **1. Introduction**

Electric double layer capacitors (EDLCs) are energy storage devices able to fill the gap existing between batteries and dielectric capacitors from the energy and power density point of view. As compared to batteries, they have much lower energy density, higher power and longer cycle life; as compared to capacitors, they store higher energy but deliver lower power. Carbon materials have been widely studied for this application. In particular, a great attention has been focused on multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) as electrode materials for EDLC, due to their interesting properties such as mechanical and chemical stability, narrow distribution size, high electronic conductivity, low mass density and high ability for the accumulation of charges due to their mesoporous character [1-7]. The presence of mesopores in MWCNTs avoids the diffusion barriers existing in highly microporous activated carbons, where many micropores are not accessible by ions. Thus, the charge transport in the electrical double layer formed in the MWCNT-based electrode/electrolyte interface is favoured during the charge-discharge processes [8]. However, the specific surface area and the specific capacitance of the MWCNTs are lower compared to other carbon electrode materials, which can be a disadvantage depending on the application. Therefore, several treatments have been proposed to increase the surface area of the MWCNTs, such as polymer deposition [9-11], electrode composite formation with transition metal oxides [12,13] or physical/chemical activation [14-16]. Nevertheless, the single contribution of the electrical double layer to the specific capacitance of the MWCNTs (due to the absence of surface functionalities) makes them an ideal material to study the pseudocapacitive contribution of an electrochemically active compound.

The main goal of this work is to establish an alternative route to increase the specific capacitance values of MWCNT-based EDLC. The effect of incorporating a faradaic contribution into the double-layer capacitance provided for the MWCNTs was evaluated by dissolving an electrochemically active compound, indigo carmine (IC), into the electrolyte. A cooperative effect can be expected when combining the electrical double layer formation with the development of a redox reaction. Thus, the total capacitance of the overall system will be the sum of the EDLC capacitance and the pseudocapacitance working in parallel [17,18].

It has been reported that the redox activity of IC is not affected by the composition, the microscopic structure or the presence of defects in the carbon-based electrodes. Therefore, it does not exhibit great differences in charge transfer among different working electrodes [19]. For all these characteristics, IC was selected as electrochemically active compound in the present study.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

MWCNTs supplied by Sigma-Aldrich were used as the electrode active material. The apparent surface area of the nanotubes, determined from the N<sub>2</sub>-adsorption isotherm using the BET equation, was 210 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and the average pore size was 2 nm.

Indigo carmine supplied by *Sigma-Aldrich* was utilized as the electrochemically active compound. IC is sensitive to light as well as to different oxidizing agents. Thereby, the working solutions (0.05 M in concentration) were freshly prepared with 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as supporting electrolyte and kept in an opaque flask prior to the experiments.

### 2.2. Electrode preparation and electrochemical characterization

Disc electrodes with a geometric surface area of 1.13 cm<sup>2</sup> and containing 75 wt% of MWCNTs and 25 wt% of binder (polyvinylidene fluoride, PVDF) were prepared. All the electrodes were dried in a vacuum oven at 110 °C overnight before each experiment.

Two electrode capacitors fitted with a glassy fibrous separator and gold current collectors in a Swagelok®-type cell were employed. The tests were carried out using 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and 0.05 M indigo carmine dissolved in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (IC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) as electrolytes. Measurements were performed in an operating voltage window of 0-1 V.

Electrochemical measurements were performed in a Biologic VMP multichannel potentiostat. Cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge and impedance spectroscopy tests were carried out to assess the capacitance properties of the devices. Cyclic voltammetry experiments were performed at varying scan rates ( $v$ : 1-50  $\text{mV s}^{-1}$ ). Galvanostatic charge-discharge cycling was conducted with current densities ranging from 1-88  $\text{mA cm}^{-2}$ . The specific capacitance ( $C_e$ ) of the system was obtained applying the following equation:  $C_e (\text{F/g}) = 2I / m(dV/dt)$  to the constant current discharge curve (avoiding the ohmic drop), where  $I$  is the current in Amperes,  $dV/dt$  is the slope of the discharge curve and  $m$  is the weight of the active material in the working electrode (the binder was not taken into account). The capacitance values were expressed in Farads (F) per mass of active material present in the lightest electrode. The impedance spectroscopy test was carried out from 100 kHz to 1 mHz. The electrochemical behaviour of the electrode/electrolyte system was also studied by a three-electrode configuration and by synchronous experiments in two and three electrodes in a "T-type" Swagelok® cell. In this configuration a two-electrode cell is assembled and at the third end connection a reference electrode is incorporated. This configuration allows the potential at which the anode and cathode are operating to be determined, as these can be monitored throughout the two-electrode experiments. A platinum mesh was used as counter electrode in the three-electrode configuration. The reference electrode used was  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ .

All measurements were performed at 298 K. Long-term cycling experiments were conducted at a voltage window of 1V and a current density of 8.8  $\text{mA cm}^{-2}$  (360  $\text{mA g}^{-1}$ ).

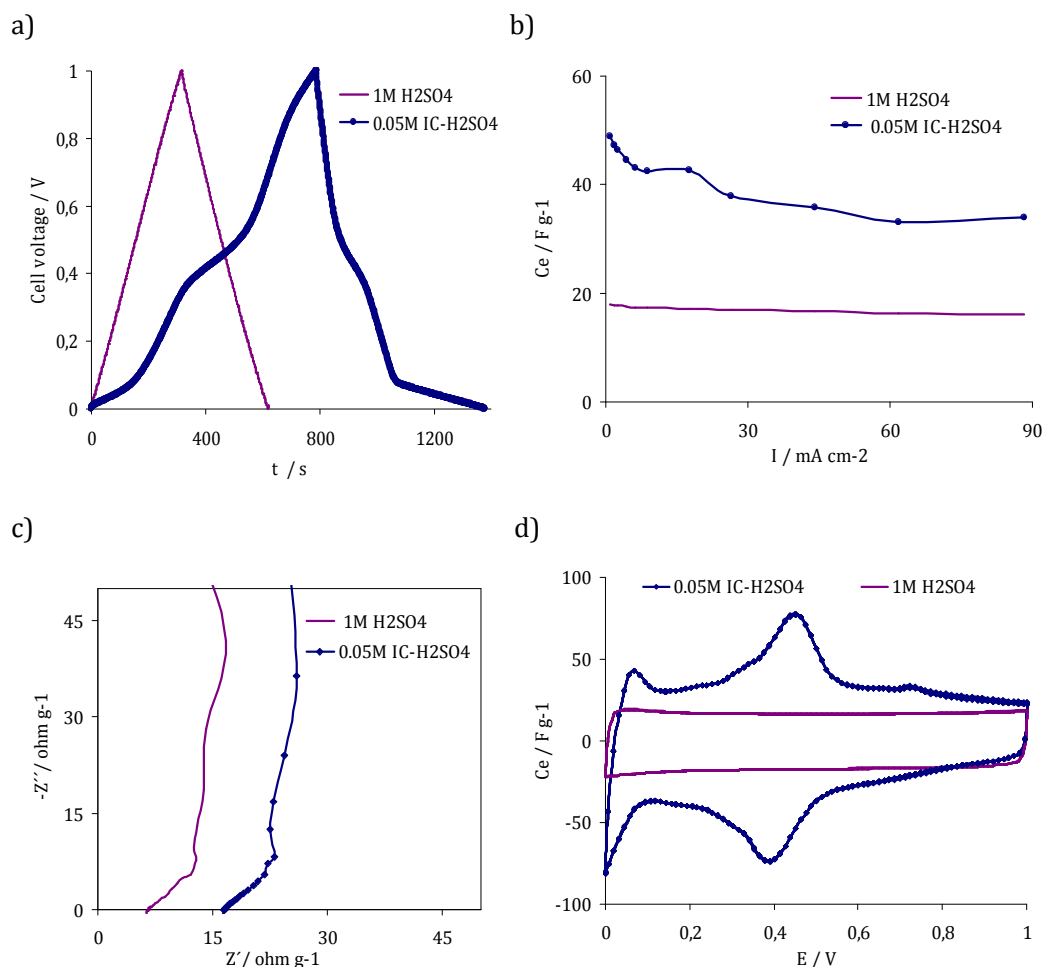
### **3. Results and discussion**

Fig. 1(a) shows an example of the charge-discharge curves obtained for the MWCNT-based EDLC employing 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 0.05 M IC-  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as electrolytes, which were used to calculate the specific capacitance. Fig. 1(b) shows the influence of the current density on the specific capacitance values obtained for the MWCNTs and for the system with the redox electrolyte. MWCNTs show an ideal triangular shape for the



charge-discharge cycles in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , which is characteristic of a purely electrostatic capacitor where only the double-layer contributes to the total capacitance. As can be expected from the area of the charge-discharge cycles, MWCNTs display a low specific capacitance in all the current density range studied. However, when IC is incorporated to the supporting electrolyte, the capacitance values significantly increase. In fact, these values are at least two times higher after the addition of the IC, and at low current densities this increase was even greater: from  $\sim 17$  to  $50 \text{ F g}^{-1}$ . Moreover, the conductivity is not result significantly modified by the addition of the redox compound, as can be seen in Fig. 1(c) where the high frequency region of the impedance spectrum is plotted. This is consistent with the similar ohmic drop value calculated from the charge-discharge tests in the two electrolytes ( $0.4 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ). Therefore, the power density is not significantly affected in the new system.

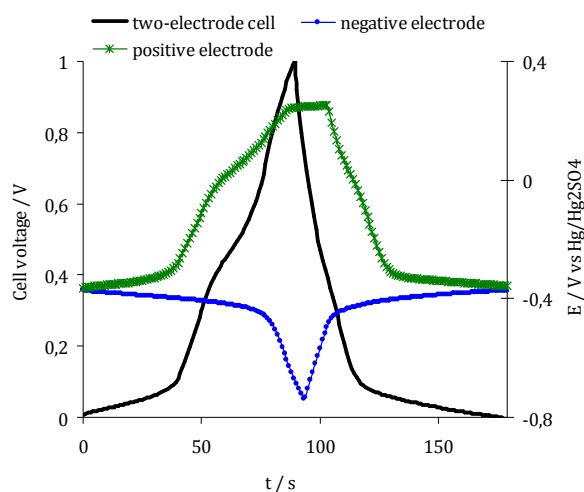
From these results it can be concluded that the increase in capacitance observed with the use of the redox electrolyte is due to the additional capacitive contribution of the faradaic reactions of the IC, as the shape of the charge-discharge cycles and the voltammograms show (Fig. 1 (a) and (d)). The cyclic voltammograms obtained in the two-electrode cell with IC- $\text{H}_2\text{SO}_4$  as electrolyte display well-defined redox humps, meanwhile the voltammograms obtained for the MWCNTs in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  show an ideal rectangular shape characteristic of an electrical double layer capacitor. In addition, the charge-discharge cycles present plateaus characteristic of redox reactions that occur at a constant potential after the incorporation of IC to the cell. It should also be pointed out that the IC-containing supercapacitor shows a higher dependence on the current density applied, particularly below  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ . This suggests that the two energy storage processes (double layer formation and pseudocapacitive phenomena) have different kinetic dependences.



**Fig. 1.** (a) Charge and discharge profiles at 1mA (0.88 mA cm<sup>-2</sup>, 41 mA g<sup>-1</sup>), (b) variation of specific discharge capacitance values with current density, (c) high frequency region of the Nyquist plot and (d) cyclic voltammogram at 50 mV s<sup>-1</sup> for IC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Two-electrode configuration.

In order to clarify the behaviour of each electrode in this system, a study using a T-type Swagelok® cell and a three-electrode configuration was carried out. Fig. 2 shows a charge-discharge cycle obtained in IC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in a two-electrode configuration (cell voltage from 0 to 1 V, left Y-axis) and the voltage profile where anode and cathode are operating (right Y-axis). When the cell is in the discharged state (0 V, left Y-axis in Fig. 2) the anode and cathode are at the same potential (-0.36 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). When

the supercapacitor is in the completely charged state (1 V), the positive electrode has reached 0.25 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, whereas the negative electrode has decreased to -0.73V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Thus, the positive and negative electrodes are working in a range of potential of 0.61 and 0.37 V, respectively, reflecting a different performance of the anode and cathode. The operating voltage of the cell ranges from -0.73 to 0.25V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Fig. 2.** Galvanostatic cycle for MWCNTs-based electrode (left Y-axis) and the working potentials of the positive and negative electrodes (right Y-axis) in IC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Current density 8.8 mA cm<sup>-2</sup> (current load 340 mA g<sup>-1</sup>).

Figure 3(a) displays a representative cyclic voltammograms obtained in a three-electrode configuration for the MWCNTs-based capacitor, before and after the addition of IC, when a potential scan ranging from -0.7 to +0.25 (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as reference electrode) was applied. Once again, a perfectly rectangular voltammogram can be observed in the first case, while the CV response in the IC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte clearly shows capacitive peaks that are indicative of redox reactions. These faradaic processes occur in the anodic and cathodic scans, which means that pseudocapacitance is readily used in the symmetric supercapacitor. This voltammetric profile is characterized by a well-defined pair of faradaic peaks at  $E_{p,a} = -0.34$  V and  $E_{p,c} = -0.43$  V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (process I) and a more positive anodic peak at  $E_{p,a} = 0.25$  V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (process II). As described elsewhere [20], both are two-electron

processes (in the presence of protons) attributed to the oxidation/reduction of leucoindigoid specie/indigo carmine and the oxidation of indigo carmine/dehydroindigoid species, respectively. In our study, the difference between the anodic peak potential ( $E_{p,a}$ ) and the cathodic peak potential ( $E_{p,c}$ ), defined as  $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c}$ , is 0.09V for the process I, which is greater than the expected Nernstian value for a two-electron process (0.029V). This behaviour found in our system can be explained by the fact that this redox compound can be sensitive to the composition or to the microscopic structure of the carbon-based electrodes [21]. This affects the redox activity of this molecule, leading to a decrease in electron transfer reactivity.

In order to understand the nature of this electrodic process, cyclic voltammograms were recorded in IC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at various scan rates (from 1mV s<sup>-1</sup> to 20 mV s<sup>-1</sup>) (Fig. 3 b). A linear relationship between the peak current and the square root of the scan rate was found, for both the anodic and cathodic currents, so that the oxidation and reduction of the indigo carmine are diffusion-controlled processes (Figure 4). The corresponding linear equations are:

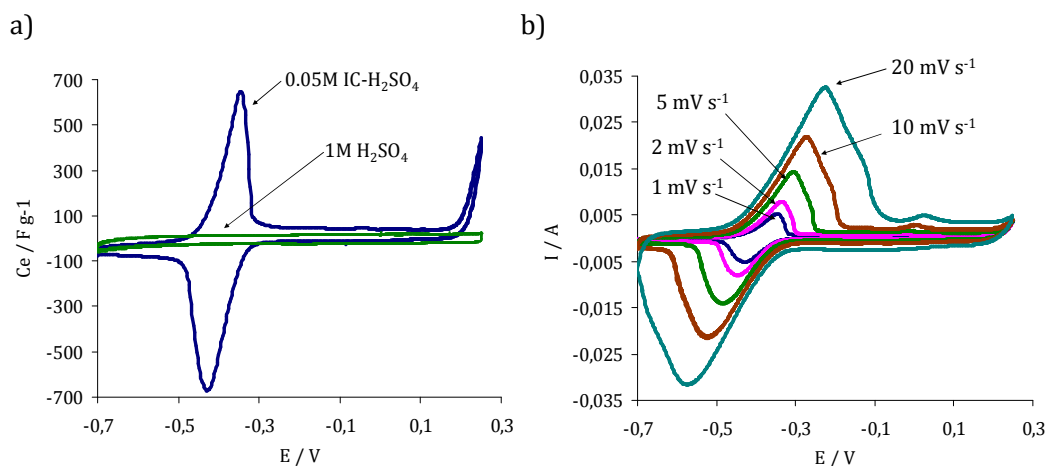
$$\text{Anodic process: } I_{pa} \text{ (A)} = 0.23 v^{1/2} - 0.003 \quad r = 0.999 \quad (1)$$

$$\text{Cathodic process: } I_{pc} \text{ (A)} = -0.19 v^{1/2} + 0.009 \quad r = 0.997 \quad (2)$$

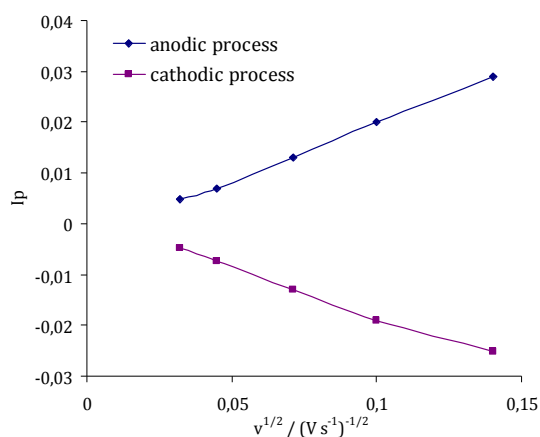
$$v = 0.001-0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}, \quad (n = 5)$$

where  $r$  is the regression coefficient and  $n$  is the number of cycles used for the calculation. Moreover, from Fig. 3 (b), it was found that the influence of the scan rate mainly had two effects: (1) the increase of the redox peak currents and (2) the increase in the peak potential separation (from 0.08V to 0.35 V) when  $v$  is increased. These behaviours confirm that both processes are diffusion controlled.

The formal potential of electrode  $E^0$  for process I was estimated from the voltammograms by taking the mean of the average of the anodic and cathodic peak potentials,  $E_{p,a}$  and  $E_{p,c}$  and applying the following equation:  $E^0 = (\Sigma(E_{p,a} + E_{p,c})/2)/m$ , where  $m$  is the total number of scans. The formal potential of the redox couple was found to be 0.393 V.



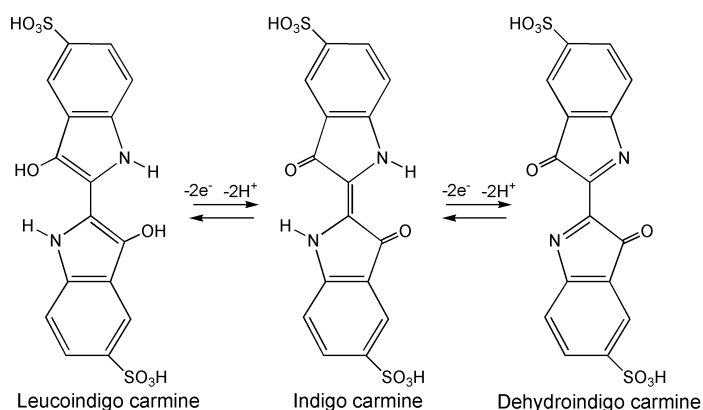
**Fig. 3.** Cyclic voltammograms for IC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in a three- electrode configuration at: (a) 1 mV s<sup>-1</sup>, (b) various scan rates (from 1 mV s<sup>-1</sup> to 20 mV s<sup>-1</sup>) E<sub>i</sub> = E<sub>f</sub> = -0.7 V, E<sub>λ</sub> = 0.25 V.



**Fig. 4.** Dependence of the cathodic and anodic peak currents on the scan rate. Electrolyte: IC- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

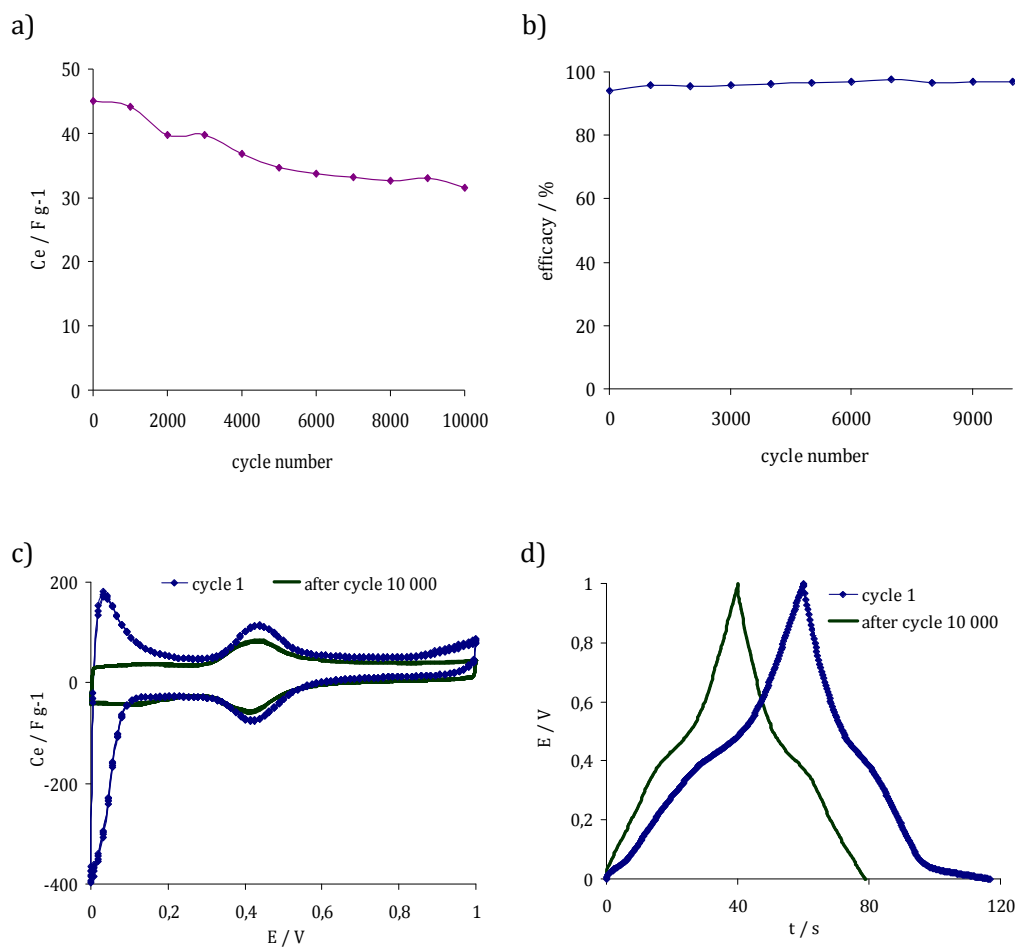
The mechanism of the electroodic process of IC (Fig. 5) can be inferred from a study of the electrochemical reduction of this molecule carried out by Bond et al. [20]. The first electroodic process (I) involves the oxidation of the conjugated enol groups of the leuco-indigo species giving rise to the diketone structure of the indigo carmine. This is reduced to the starting molecule in the reverse scan. The second

electroodic process (II) involves the oxidation of indigo through the  $-NH$  groups of the indol structures to yield dehydro-indigo (III).



**Fig. 5.** Schematic electroodic processes of indigo carmine.

In order to evaluate the suitability of the system over long periods of time, extended charge-discharge cycles were carried out with another cell. Figure 6(a) shows a reduction in the specific capacitance values of only 30 % after 10,000 cycles at  $360 \text{ mA cm}^{-2}$ , occurring the most drastic fall within the first 5,000 cycles, after which the values remain stable. The efficiency of the cells was close to 100 % during the 10,000 cycles, as can be seen in Figure 6(b). The initial loss of capacitance can be attributed to the decrease on the redox activity of the redox process II. As can be seen in Figure 6(c), this redox couple tends to disappear after several cycles (around 2,000 cycles), whereas the peaks associated to the process I remain unmodified. Accordingly, the charge-discharge cycles showed a significant change in shape in the voltage close to 0 V (Figure 6(d)). In conclusion, from a practical point of view, it is worth highlighting the high reversibility achieved with this innovative redox electrolyte.



**Fig. 6.** Variation in the (a) specific capacitance values, (b) efficiency, (c) voltammetric response ( $1\text{mV s}^{-1}$ ) and (d) galvanostatic charge-discharge profile ( $8.84\text{ mA cm}^{-2}$ ) with the number of cycles. Electrolyte: IC-  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### 4. Conclusions

The specific capacitance of a MWCNT-based EDLC was improved by the addition of an electrochemically active compound (IC) to the supporting electrolyte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). At low current densities the capacitance values increased from  $\sim 20\text{ F g}^{-1}$  (corresponding to the electrical formation of the double layer) to  $50\text{ F g}^{-1}$ , which corroborates the pseudocapacitive contribution of the redox reaction. The good resistance obtained for the MWCNT-based capacitor was not significantly modified

after the addition of IC to the supporting electrolyte. The long-term cycling behavior of the device was quite good, with a reduction in the capacitance values of 30 % after 10,000 cycles and an efficiency of nearly 100 % during the cycling. As the MWCNTs employed as electrode material have high chemical and mechanical stability, the capacitance reduction observed can be attributed to a decrease in the redox activity of the electrodic process II of the indigo carmine.

Thus, a new highly promising way to increase electric energy storage is provided by this hybrid system that combines two energy storage processes: the double layer formation characteristics of EDLCs and the faradaic reactions characteristic of batteries.

### Acknowledgements

This work was supported by the MICINN (Project MAT2007-61467). Silvia Roldán thanks MICINN for a FPI predoctoral grant.

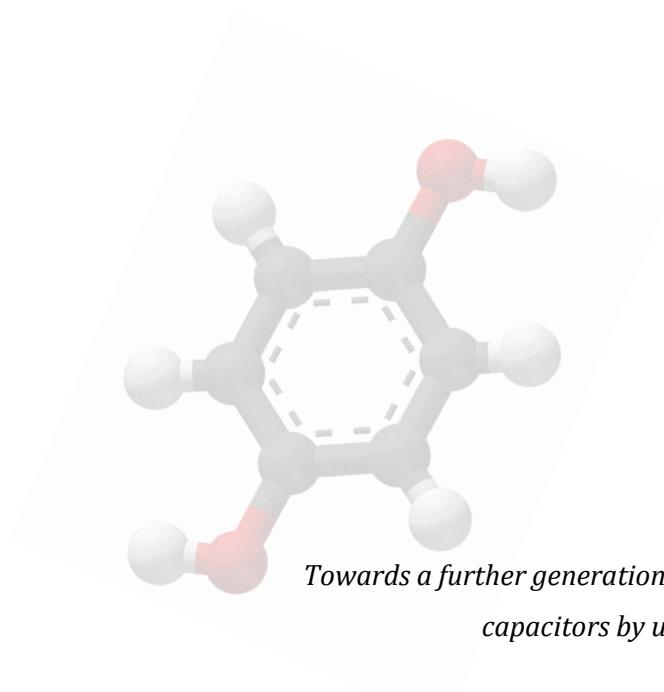
### References

- [1] C Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennen, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1480.
- [2] E. Frackowiak, K. Méténier, V. Bertagna, F. Béguin, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2421.
- [3] R. Z. Ma, J. Liang, B. Q. Wei, B. Zhang, C. L. Xu, D. H. Wu, *J. Power Sources* 84 (1999) 126.
- [4] K. Hyeok , W. Seok, Y. Soo, Y. Chul, S. Mi, D. Chul, D. Jae, S. Chu, Y. Hee, *Adv. Mat.* 13 (2001) 497.
- [5] B. Zhang, J. Liang, C. L. Xu, B. Q. Wei, D. B. Ruan, D. H. Wu, *Mater. Lett.* 51 (2001) 539.
- [6] J. H. Chen, W. Z. Li, D. Z. Wang, S. X. Yang, J. G. Wen, Z. F. Ren, *Carbon* 40 ( 2002) 1193.
- [7] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* 40 (2002) 1775.
- [8] K. Jurewick, K. Babel, R. Pietrzak, S. Delpoux, H. Wachowska, *Carbon* 44 (2006) 2368.
- [9] Q. Xiao, X. Zhou, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 48:575.
- [10] E. Frackowiak, K. Jurewica, S. Delpoux, F. Béguin, *J. Power Sources* 97 (2001) 822.
- [11] S. Ben-Valid, B. Botka, K. Kamarás, A. Zeng, S. Yitzchaik, *Carbon*, In Press, Available online 9, April 2010.
- [12] E. Raimundo-Pinero, V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin, *J. Electrochem. Soc.* 152(2005) A229.



- 
- [13] G. H. Deng, X. Xiao, J. H. Chen, X. B. Zeng, D. L. He, Y. F. Kuang, *Carbon* 43 (2005) 1566.
- [14] Q. Jiang, M. Z. Qu, G. M. Zhou, B. L. Zhang, Z. L. Yu, *Mater. Lett.* 57 (2002) 988.
- [15] R. Z. Ma, J. Liang, B. Q. Wie, B. Zhang, C. L. Xu, D. H. Wu, *J. Power Sources* 84 (1999) 126.
- [16] C. M. Liu, H. B. Cao, Y. P. Li, H. B. Xu, Y. Zhang, *Carbon* 44 (2006) 2919.
- [17] K. W. Leitner, B. Gollars, M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 199.
- [18] S. Sarangapani, B. V. Tilak, C. P. Chen, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3791.
- [19] P. Fanjul-Bolado, D. Hernández-Santos, P. J. Lamas-Ardisana, A. Martín-Pernía, A. Costa García, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3635.
- [20] A. M. Bond, F. Marken, E. Hill, R. G. Compton, H. Hügel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1997) 1735.





### ***Artículo 3***

*Towards a further generation of high-energy carbon-based capacitors by using redox-active electrolytes*

**Angewandte Chemie International Edition** 50 (2011) 1699-1701



Una vez demostrada la efectividad del empleo de las reacciones faradaicas procedentes de una especie redox disuelta en el electrolito de un EDLC como fuente adicional de capacidad que permite incrementar, en último término, la densidad de energía de este tipo de dispositivos, en la siguiente etapa del estudio recogido en esta Memoria se abordó la optimización tanto del aditivo electroquímico como del material de carbono de los electrodos con objeto de maximizar el incremento de capacidad perseguido. Para ello, se consideró el empleo de una molécula orgánica electroquímicamente activa de dimensiones menores a las del índigo carmín, capaz de acceder a la porosidad estrecha y aprovechar una mayor superficie del material de electrodo y, a su vez, con capacidad de transferencia electrónica sobre superficies electrónicas heterogéneas. La molécula seleccionada a tal efecto fue la hidroquinona (HQ), cuyo sistema redox (quinona/hidroquinona) constituye, además, el principal proceso electroquímico responsable de la capacidad de origen faradaico proporcionada por los grupos funcionales superficiales presentes en algunos materiales de carbono comúnmente empleados como electrodos en supercondensadores.

La consecución del objetivo citado se acometió a través del estudio del efecto de la incorporación de esta molécula en el electrolito (disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M) de condensadores electroquímicos simétricos construidos empleando cuatro materiales de electrodo con características fisicoquímicas dispares: nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), un aerogel de carbono (CA) y dos carbones activados obtenidos empleando KOH Y NaOH como agentes activantes (AC-KOH y AC-NaOH, respectivamente). Para ello, los condensadores electroquímicos así construidos fueron caracterizados mediante las técnicas de cronopotenciometría y voltamperometría cíclicas y espectroscopía de impedancia, tanto en ausencia como en presencia del aditivo redox.

El análisis de la respuesta de capacidad obtenida a partir de los ensayos de cronopotenciometría cíclica a diferentes densidades de corriente reveló, en todos los casos, un incremento de capacidad significativo de al menos el doble del valor original exhibido en el electrolito soporte, demostrándose con ello la efectividad del aditivo seleccionado en un amplio espectro de materiales de carbono. No obstante, y como era

de esperar, el mayor aumento de capacidad alcanzado fue registrado para el condensador construido con el material de carbono de área superficial más extensa: el carbón activado con KOH, el cual triplicó el valor de la capacidad de electrodo obtenido en ácido sulfúrico, alcanzando el valor de  $900 \text{ F g}^{-1}$  a un régimen de corriente de  $2,65 \text{ mA cm}^{-2}$  (que conlleva un valor de densidad de energía asociada de  $31 \text{ Wh kg}^{-1}$ ). Es importante señalar que este valor supera enormemente las capacidades de electrodo registradas hasta la fecha para condensadores electroquímicos construidos con materiales de carbono, independientemente de la estrategia seguida para el aumento de la capacidad en cada caso, e incluso rebasa el valor correspondiente al condensador fabricado con electrodos de óxido de rutenio hidratado amorfo ( $720 \text{ F g}^{-1}$ ), considerado, generalmente, como el referente de máxima capacidad.

El incremento de capacidad logrado fue atribuido, en todos los casos, al desarrollo de la reacción redox de la HQ sobre la superficie del material de electrodo correspondiente. La presencia de esta contribución de origen faradaico se corroboró a través del registro de los perfiles de carga-descarga y voltamperométricos, los cuales resultaron caracterizados, respectivamente, por la aparición de una meseta de voltaje constante alrededor de los  $0 \text{ V}$  y por la distorsión del perfil triangular –de forma especialmente apreciable en la rama de carga- obtenido en el electrolito soporte, así como por la aparición de picos redox a ese mismo valor de voltaje.

Con objeto de completar la evaluación del sistema que exhibió un mayor incremento capacitivo, el de la HQ/KOH-AC, se estudió el comportamiento del mismo en condiciones de ciclado prolongado. Tras 1000 ciclos de carga-descarga desarrollados a un régimen de densidad de corriente de  $4,42 \text{ mA cm}^{-2}$ , dicho dispositivo sufrió un descenso de capacidad del 65 % sin perder, tras ello, las prestaciones exhibidas por el condensador original –ciclado en la disolución de ácido sulfúrico- y superando, en cualquier caso, la ciclabilidad propia de las baterías.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, es posible afirmar que la hidroquinona es un aditivo redox altamente efectivo ya que, al emplearse combinado con electrodos de alta área superficial, permite triplicar el valor de capacidad y energía máxima correspondientes a los EDLCs alcanzando un valor de densidad de energía

igual a  $\sim 30 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Se concluye, por tanto, que el trabajo recogido en el presente artículo constituye un gran avance en el desarrollo de los condensadores electroquímicos al satisfacer los requerimientos de energía perseguidos actualmente en esta tecnología, a la vez que respeta la configuración de los dispositivos comerciales con la ventaja adicional que supone el empleo de un electrolito de naturaleza acuosa y un aditivo de bajo poder contaminante.





## Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes\*\*


Silvia Roldán, Clara Blanco, Marcos Granda, Rosa Menéndez, and Ricardo Santamaría\*

The growing interest in supercapacitors (SCs), also called electrochemical capacitors or ultracapacitors, is due to their high power density, long cycle life, short charging time, and good safety record. These factors make them highly attractive for use in electric devices and in electric vehicles [1,2]. For such applications it is first necessary to increase the amount of energy that can be stored by the SC [3]. Carbons are the most commonly used materials for electrodes in SCs due to their relatively low cost, good electrical conductivity and high surface area. They are therefore ideal materials for the rapid storage and release of energy [4]. Most of the capacitance of carbon materials arises from the formation of the electrical double layer. Nonetheless, many of these materials owe their increased capacitance to the pseudocapacitive contribution of quick faradaic reactions resulting from surface functionalities, mainly oxygen and nitrogen [5]. These reactions can be stimulated by increasing the surface functionalities of the carbon material through chemical treatments, by using carbon/polymer composites or by inserting electroactive particles from transition

---

[\*] S. Roldán, Dr. C. Blanco, Dr. M. Granda, Prof. R. Menéndez,  
Dr. R. Santamaría  
Chemistry of Materials Department  
Instituto Nacional del Carbón, CSIC  
Apdo. 73, 33080-Oviedo (Spain)  
Fax: (+34) 985-297-662  
E-mail: riqui@incar.csic.es

[\*\*] This work was supported by MICINN (Project MAT2007-61467).  
S.R. thanks MICINN for an FPI doctoral grant.

 Supporting information for this article is available on the WWW  
under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201006811>.

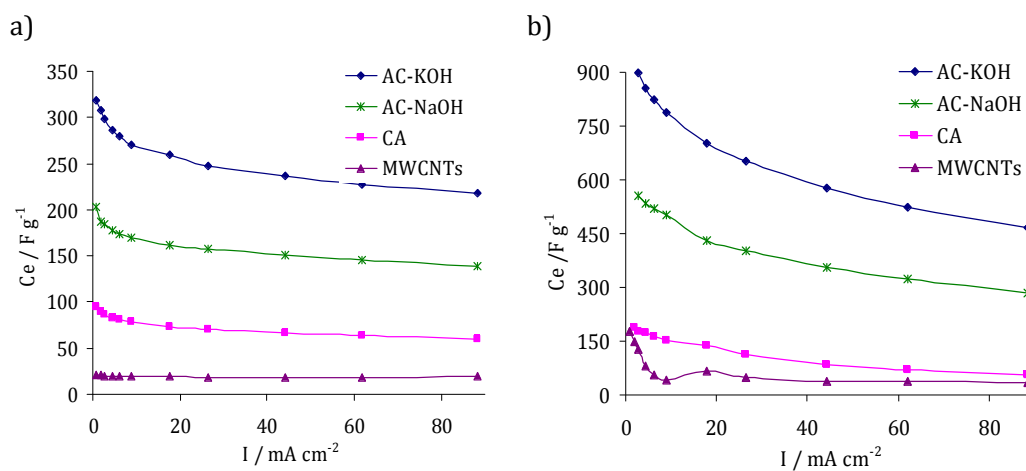
metals [6-8]. However, some negative effects may occur due to the instability of these functionalities with cycling, the degradation of the composites, or their high cost.

Herein, we describe an alternative route to promote quick faradaic reactions to improve the specific capacitance ( $C_e$ ) of carbon-based SCs, through the use of redox-active electrolytes. The combination of the capacitance of the SC with that provided by the redox reaction of the electrolyte will lead to an increase in overall capacitance. This concept is demonstrated by showing the effects of adding an electrochemically active compound, hydroquinone (HQ), to four different types of carbon-based SCs.

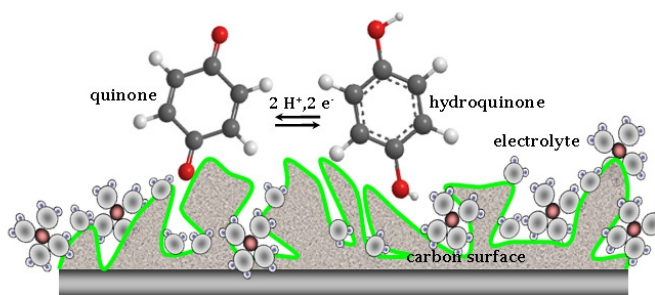
The addition of HQ to the supporting electrolyte caused a great increase in the capacitance values for all the carbon materials tested (Figure 1). The  $C_e$  values were at least two times higher after the addition of the redox compound. The greatest increase corresponded to the chemically activated carbon AC-KOH, for which the  $C_e$  values trebled, reaching the value of  $901 \text{ F g}^{-1}$  at  $2.65 \text{ mA cm}^{-2}$ . This value is much higher than those previously reported for carbon-based capacitors and is even greater than the best value reported to date for SCs ( $720 \text{ F g}^{-1}$ ), which was obtained for a SC containing amorphous hydrated ruthenium oxide electrodes [9]. Also worth mentioning is the significant enhancement of capacitance achieved by multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) at the lowest current density (from 21 to  $180 \text{ F g}^{-1}$ ). This result being comparable to the best reported values obtained by MWCNTs modified with electroconducting polymers [8].

The increase in capacitance achieved by using this novel redox electrolyte is attributed to the additional pseudocapacitive contribution from the faradaic reactions of the hydroquinone/quinone system (Figure 2). The presence of pseudocapacitance is evidenced by the charge-discharge cycles and the voltammogram profiles. Figure 3 shows an example of the charge-discharge cycles for a carbon aerogel (CA) and MWCNTs. As can be seen, a clear deviation from the ideal triangular shape is observed in HQ/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Plateaus characteristic of redox reactions that occur at constant potential appeared after HQ had been incorporated into the cell. These plateaus were especially evident in the case of the MWCNT-based capacitor. Moreover, a significant hump in the charge branch of the cycles appeared in the case of CA and the activated carbons. Such

characteristics represent a deviation from the ideal triangular shape and are known to be typical effects of pseudocapacitive contributions.

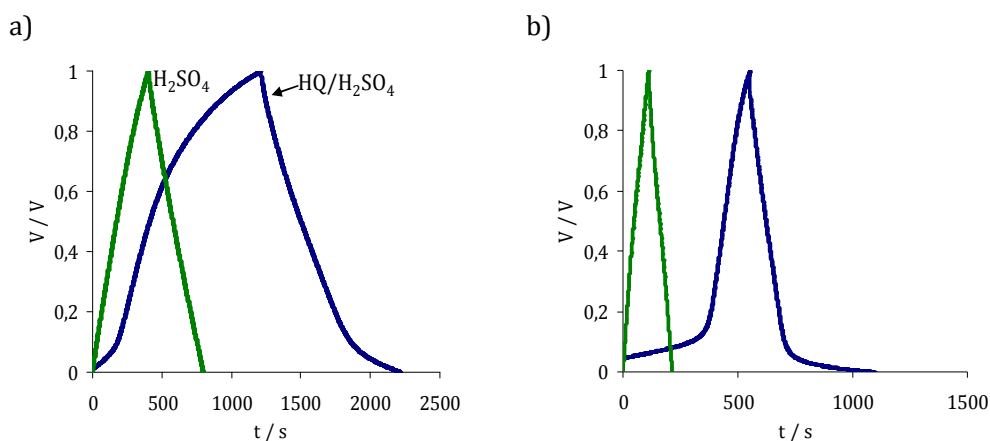


**Figure 1.** Variation of the specific capacitance with current density in: a)  $H_2SO_4$  and b)  $HQ/H_2SO_4$  (1V).

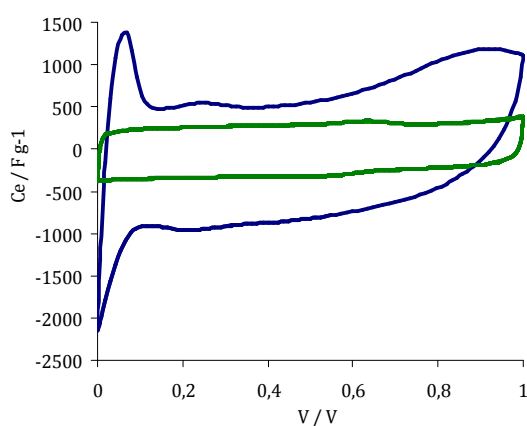


**Figure 2.** Representation of the processes occurring on the carbon surface: double-layer formation and redox reaction.

The effect of adding HQ to the electrolyte is also clearly observed in the cyclic voltammograms (CV; Figure 4). In all cases, the CVs obtained in  $HQ/H_2SO_4$  display a set of anodic and cathodic peaks which are pseudocapacitive in nature, whereas the voltammograms obtained in  $H_2SO_4$  show a rectangular shape, which is characteristic of electrostatic capacitors.



**Figure 3.** Charge and discharge profiles: a) CA and b) MWCNTs, at 2 mA ( $1.77 \text{ mA cm}^{-2}$ ) in  $HQ/H_2SO_4$  and  $H_2SO_4$ .

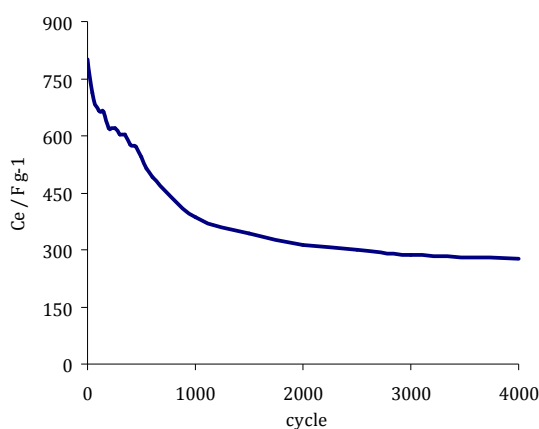


**Figure 4.** Cyclic voltammograms obtained at  $1 \text{ mVs}^{-1}$  in  $HQ/H_2SO_4$  and  $H_2SO_4$  for AC-KOH.

The electrochemical reactions of quinoid compounds have been widely characterized at various electrodes, as platinum [10], gold [11] or glassy carbon [12] and in different media [13-15]. It is generally accepted that the redox chemistry of these compounds involves elementary steps comprising  $2 \text{ H}^+$  and  $2 \text{ e}^-$  for the quinone/hydroquinone reaction [12]. However, these reactions are an oversimplification of a very complex mechanism that depends on the protic nature of the solvent, the presence of Brønsted acids or bases [12], and the interrelations of the reactants, intermediates, and products by electron- and proton- transfer reactions.

Moreover, as the quinone/hydroquinone reaction is an inner sphere electron transfer process [16], the heterogeneous electron-transfer kinetics of this couple is also strongly influenced by the surface characteristics of the electrode [16-18]. Bearing this in mind, it is not surprising that in the present study the electrochemical response observed depends on the carbon electrode used. Whereas for AC-KOH the initial capacitance trebles, the surface of MWCNTs seems to be the most effective, as the  $C_e$  multiplies by 9. Considering the increase in  $C_e$  values achieved ( $160 \text{ F g}^{-1}$  for MWCNTs and  $600 \text{ F g}^{-1}$  for AC-KOH), the surface area ( $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for MWCNTs,  $1442 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for AC-KOH) is a determining factor, as it limits the extension of the redox reaction and, therefore, the total pseudocapacitive contribution.

The long-term cycling behaviour of the AC-KOH in HQ/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> showed a reduction in the initial capacitance of 65 % after 4,000 cycles (Fig. 5). The main loss occurred during the first 1,000 cycles; after that the  $C_e$  of the original capacitor is retained. This loss of capacity is directly connected with the fact that HQ redox reaction is not completed within the operating voltage window of the cell. Nevertheless, it is important to point out that the long-term cycling behaviour can be comparable to that of batteries.



**Fig. 5.** Variation in the specific capacitance values with the number of cycles for AC-KOH in HQ solution ( $4.42 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

In conclusion, the  $C_e$  of carbon-based SCs was significantly improved by the addition of an electrochemically active compound (HQ) to the supporting electrolyte. Capacitance values were observed to be at least two times higher after the addition of the redox compound. The most outstanding increase corresponded to an activated carbon-based SC, for which an energy density of  $31.3 \text{ Wh kg}^{-1}$  was achieved, which is comparable to that of some types of batteries.

This is an innovative hybrid system that combines two energy storage processes: the double layer formation characteristic of carbon-based SC and the faradaic reactions characteristic of batteries. This system constitutes a breakthrough in the development of SCs, as it promises to be a highly efficient way to increase the storage of electrical energy. Further research is necessary to optimize the performance of system by finding the most energy-efficient redox compound for a particular carbon material and electrolyte (aqueous or organic).

## **Experimental Section**

Four carbon materials were studied: (a) multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), supplied by Sigma-Aldrich; (b) a carbon aerogel (CA), supplied by Marketech International; and (c) two chemically activated carbons from coke, prepared with KOH (AC-KOH) or NaOH (AC-NaOH).

The electrochemical behavior was studied in Swagelok®-type cells using a two-electrode configuration. 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was employed as electrolyte in the conventional SCs. 0.38 M hydroquinone dissolved in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (HQ/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) made up the redox-active electrolyte.

Chrono-potentiometric studies of galvanostatic charge-discharge ( $0.88\text{-}88 \text{ mA cm}^{-2}$ ) and cyclic voltammetry experiments ( $1\text{-}50 \text{ mV s}^{-1}$ ) were carried out in an operating voltage window of 0-1 V.

*Received: October 29, 2012*

*Published online: January 7, 2011*

## Keywords

Capacitance. Carbon. Electrochemistry. Porosity. Redox chemistry.

## References

- [1] R. Kötz, M. Carlen, *Electrochim. Acta* 2000, 45, 2483.
- [2] A. Burke, *J. Power Sources* 2000, 91, 37.
- [3] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature Materials* 2008, 7, 845.
- [4] J. Huang, B. G. Sumpter, V. Meunier, *Angewandte Chemie* 2008, 47, 520.
- [5] D. Qu, *J. Power Sources* 2002, 109, 403.
- [6] K. Jurewicz, K. Babel, A. Ziokowski, H. Wachowska, *Electrochim. Acta* 2003, 48, 1491.
- [7] Y. Wang, I. Zhitomirsky, *Langmuir* 2009, 25, 9684.
- [8] E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, F. Béguin, *J. Power Sources* 2006, 153, 413.
- [9] J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142, 2699.
- [10] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* 1984, 164, 213.
- [11] V. R. Chauhari, M. A. Baht, P. P. Ingole, S. K. Haram, *Electrochem. Communications* 2009, 11, 994.
- [12] T. M. Alligrant, J. C. Hackett, J. C. Alvarez, *Electrochim. Acta* 2010, 55, 6507.
- [13] M. Quan, D. Sanchez, M. F. Wasylkiw, D. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 12847.
- [14] P. D. Astudillo, J. Tiburcio, F. J. González, *J. Electroanal. Chem.* 2007, 604, 57.
- [15] N. Gupta, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 6384.
- [16] J. H. White, M. P. Soriaga, A. T. Hubbard, *J. Electroanal.* 1985, 185, 331.
- [17] W. T. Temesghen, J. J. Jeng, A. Carrasquillo Jr.; M. P. Soriaga, *Langmuir* 1994, 10, 3929.
- [18] H. S. Duvall, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* 1999, 71, 4594.

## **Supporting information**

### *Experimental details*

The BET surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) and the average pore size of the carbon materials were measured by nitrogen adsorption at 77 K using an ASAP 2020 Micromeritics. The  $S_{\text{BET}}$  was 210 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for MWCNTs, 560 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for CA, 922 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for AC-NaOH and 1442 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for AC-KOH. The average pore size of these samples was 2.1, 1.15, 0.89 and 0.88 nm, respectively.

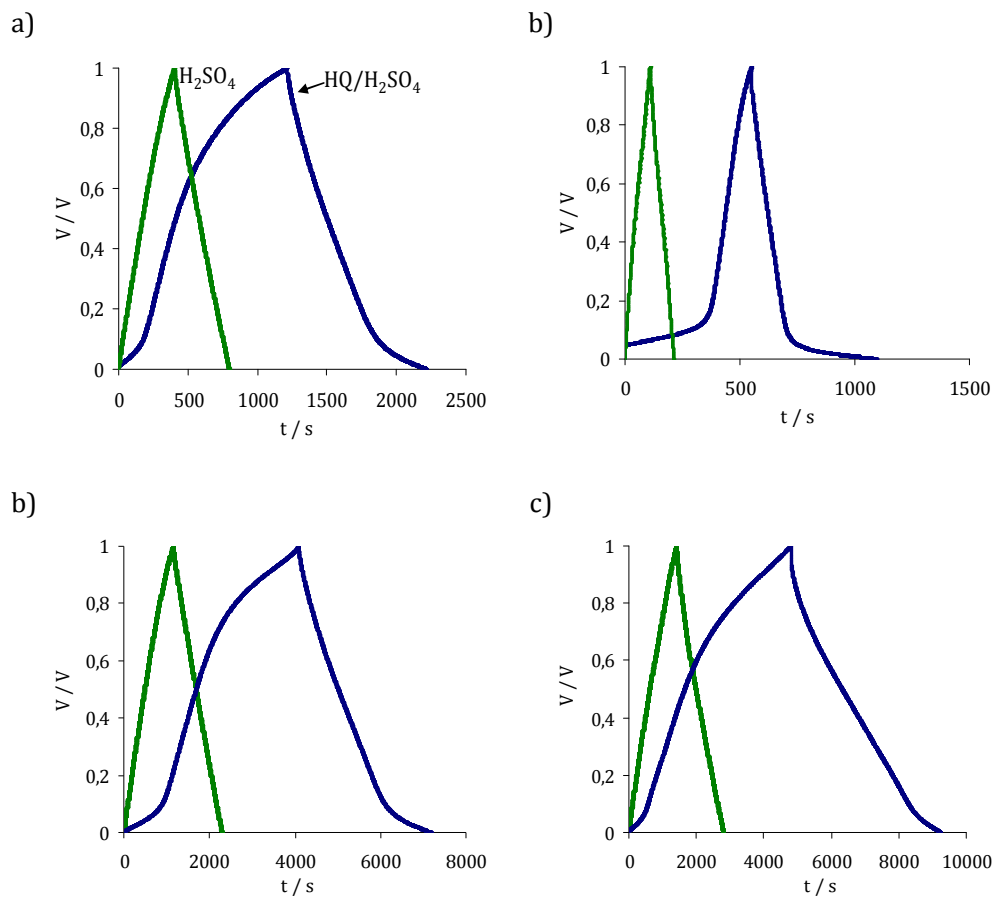
Electrodes were prepared in pellets 12 mm in diameter. The type and proportion of polymer was optimized according to characteristics of each carbon material. 31 wt % of polyvinylidene fluoride (PVDF) was used as binder for CA, whereas 7 wt% and 8 wt% of TEFLON was used for MWCNTs and activated carbons, respectively.

The electrochemical measurements were conducted in a Biologic multichannel potentiostat. The specific capacitance values were obtained by applying the following expression:  $C_e = (2 I dt)/(m dV)$  to the galvanostatic cycles performed at constant current,  $I$ ;  $m$  is the mass of active material in the lightest electrode. These values were expressed by mass of activated material in the smallest electrode.



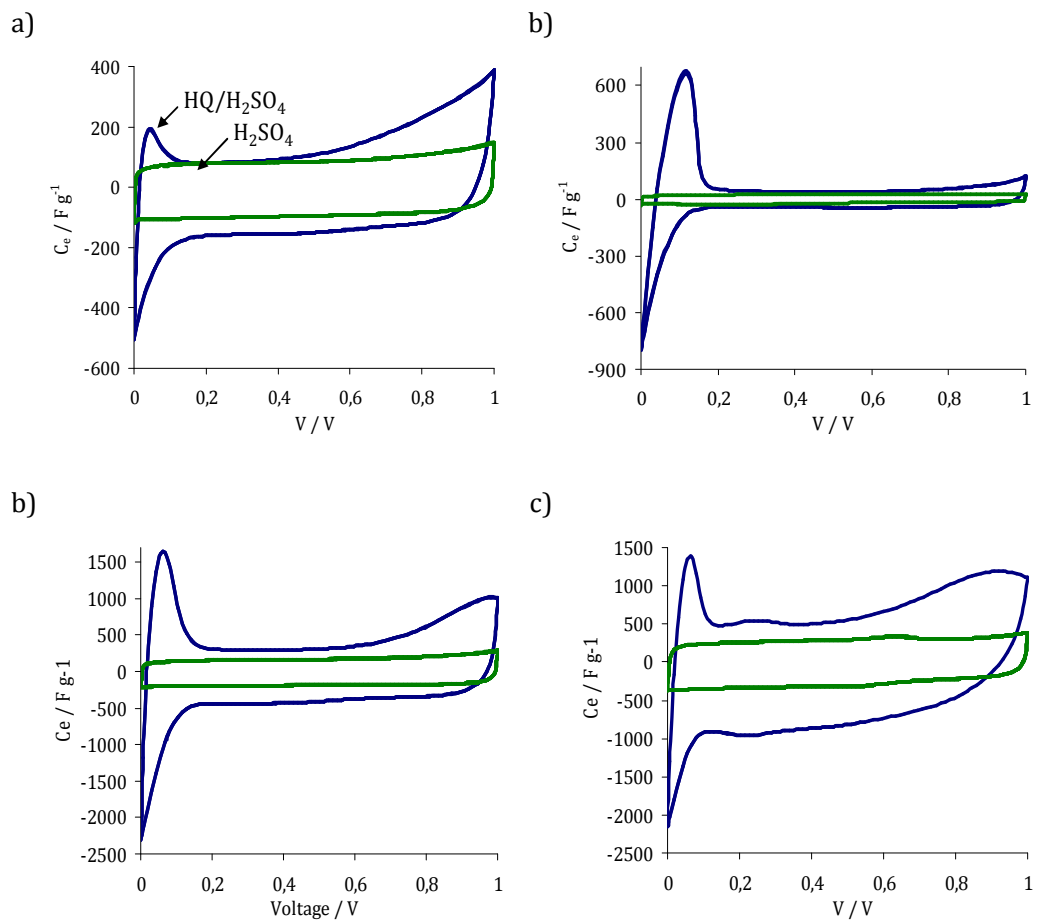
*Galvanostatic cycling*

Figure 3. Charge and discharge profiles of: (a) CA, (b) MWCNTs, and activated carbons with (c) NaOH and (d) KOH, at  $2.65 \text{ mA cm}^{-2}$  in HQ- $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Cyclic Voltammetry

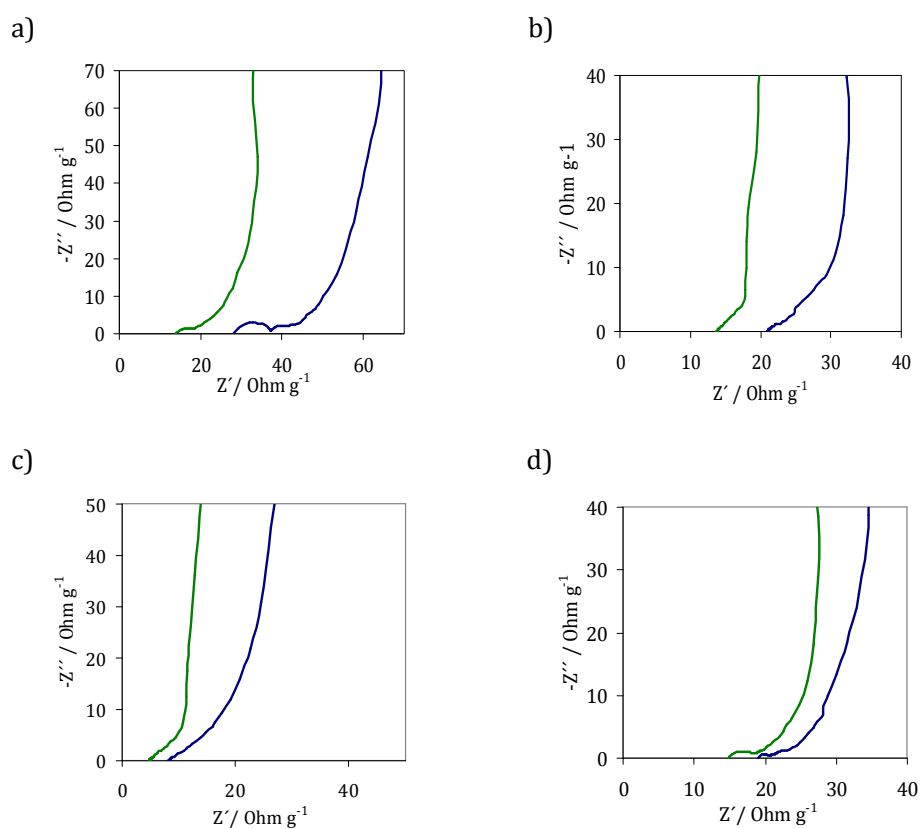
Figure 3. Cyclic voltammograms performed for: (a) CA, (b) MWCNTs, (c) AC-NaOH and (d) AC-KOH, at  $1 \text{ mV s}^{-1}$  in HQ- $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



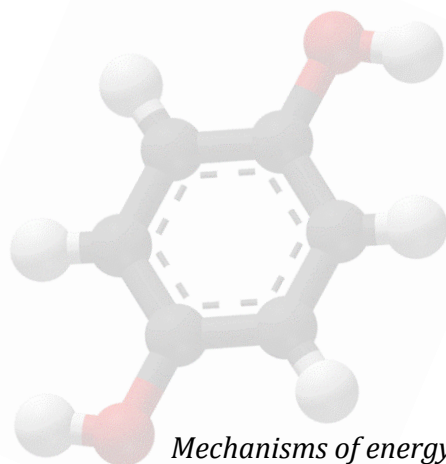
*Impedance spectroscopy*

The main changes observed in the spectra after the addition of the redox compound are an increase of the resistance, with a higher contribution of diffusive processes. It should be noted that the spectra of the AC-KOH carbon are rather similar with and without the HQ.

Figure 6. Nyquist plots of (a) CA, (b) MWCNTs, (c) AC-NaOH and (d) AC-KOH, in HQ- $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .







#### ***Artículo 4***

*Mechanisms of energy storage in carbon-based supercapacitors  
modified with a quinoid redox-active electrolyte*

**The Journal of Physical Chemistry C** 115 (2011) 17606-17611



El trabajo recogido en el artículo titulado "*Mechanisms of energy storage in carbon-based supercapacitors modified with a quinoid redox-active electrolyte*" tiene como objetivo principal dilucidar el mecanismo de almacenamiento de energía que opera en los condensadores electroquímicos con electrolitos redox. Para ello se abordó el estudio del comportamiento fundamental del dispositivo modificado con un aditivo redox que manifestó las mejores prestaciones energéticas, el basado en el sistema AC-KOH/ HQ, a través del análisis del perfil de evolución de potencial que exhiben sus electrodos durante el ciclado galvanostático del condensador con la finalidad de determinar el papel que desempeñan tanto éstos como la reacción electroquímica en el proceso de almacenamiento de energía.

Mediante la aplicación de este procedimiento experimental se halló que la incorporación de la especie redox al electrolito del EDLC de partida provoca la conversión de éste en un sistema híbrido-simétrico de tipo batería/condensador debido a que la evolución del proceso faradaico de la HQ sobre el ánodo -a un valor de potencial aproximado de 0 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- convierte su perfil triangular original en un perfil plano en el que el potencial de electrodo es independiente del estado de carga, mientras el cátodo conserva el perfil triangular propio de los electrodos capacitivos. Tras la adición de la HQ se observó, además, tanto el desplazamiento del valor del potencial de equilibrio del sistema, que se posicionó en el correspondiente al del desarrollo de la reacción electroquímica, como el consecuente desplazamiento del intervalo de potencial de trabajo del cátodo, que pasó a estar comprendido entre 0 y -1 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A partir de la representación obtenida del ciclo galvanostático del condensador y del perfil de potencial de sus electrodos se analizó, asimismo, el efecto de la incorporación de la HQ desde un punto de vista cuantitativo mediante el cálculo de la capacidad de la celda y de ambos electrodos en cada uno de los electrolitos estudiados. Como consecuencia del perfil de potencial plano del ánodo, fue necesario el desarrollo de un método de cálculo de capacidad alternativo a la deducción de este parámetro de forma directa a partir de la rama de descarga del ciclo galvanostático correspondiente, debido a la inviabilidad de la aplicación de éste en el caso de no existir dependencia entre el estado de carga y el valor del potencial de electrodo. Éste

consistió en la deducción de la capacidad de la celda a partir de la rama de descarga de la curva galvanostática mediante la aplicación de la ecuación 1, y en el empleo posterior del sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas conformado por las expresiones 2 y 3 correspondientes, respectivamente, a la expresión de la capacidad global neta (C) de un SC y a la aplicación del principio de electroneutralidad al sistema.

$$C = \frac{I\Delta t_d}{\Delta V_d} \quad [1]$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{e,+}} + \frac{1}{C_{e,-}} \quad [2]$$

$$C_{e,+}\Delta V_+ = C_{e,-}\Delta V_- \quad [3]$$

El análisis cuantitativo puso de manifiesto una capacidad para el ánodo (igual a 5017 F g<sup>-1</sup>), cuando opera en presencia de HQ, que puede ser considerada infinita respecto a la capacidad del cátodo, la cual aumenta significativamente en relación a la que alcanza en ausencia del aditivo redox (de 288 a 477 F g<sup>-1</sup>), resultando la capacidad de la celda similar a la del electrodo negativo.

Los resultados obtenidos del estudio anterior permitieron deducir que la característica determinante del aumento de capacidad derivada de la incorporación del aditivo redox en el EDLC de partida es el perfil de potencial plano que adopta el electrodo en el que se desarrolla la reacción electroquímica ya que, por una parte, permite que el cátodo emplee el voltaje total de operación –en vez de a 0,5 V como ocurre en un EDLC- y su capacidad de carga máxima esté, por tanto, disponible; y, por otra, determina que la capacidad de la celda sea equivalente a la del cátodo (C = C<sub>elec,-</sub>) debido a que el carácter infinito de la capacidad del ánodo provoca la anulación del término 1/C<sub>elec,+</sub> en la ecuación 2. Esto conduce a un incremento teórico de la capacidad global igual al doble de la correspondiente al EDLC de partida, ya que en éste C=C<sub>e</sub>/2, mientras que tras la incorporación de la HQ, C=C<sub>e</sub>. Sin embargo, el aumento de la capacidad de celda hallado tras la incorporación de la HQ fue del triple del valor original obtenido en el electrolito soporte. Por ello, y debido a la operación del cátodo fuera de los límites de estabilidad termodinámica del agua, se comprobó la posible existencia de una contribución pseudocapacitiva adicional basada en un



proceso faradaico de almacenamiento de hidrógeno que justificara tal incremento de capacidad. Para ello se analizó la respuesta voltamperométrica registrada en ácido sulfúrico en una configuración de tres electrodos dentro de los límites de potencial de trabajo en los que opera el sistema en cada electrolito. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto la existencia de un proceso de electroadsorción de hidrógeno reversible en el dispositivo redox, el cual constituye un mecanismo de almacenamiento de carga adicional que permite justificar el incremento de capacidad superior al teórico esperado en función de la configuración del sistema.

De acuerdo con los resultados hallados en este trabajo, es posible concluir que éste representa una pieza fundamental en el desarrollo de los condensadores electroquímicos modificados con electrolitos redox al determinar las causas responsables del aumento de capacidad en estos sistemas y ofrecer la adaptación de los cálculos de capacidad propios de los EDLCs a esta nueva configuración híbrida, aportando, de este modo, herramientas imprescindibles tanto para el correcto tratamiento y evaluación de estos dispositivos como para su posible desarrollo y optimización.

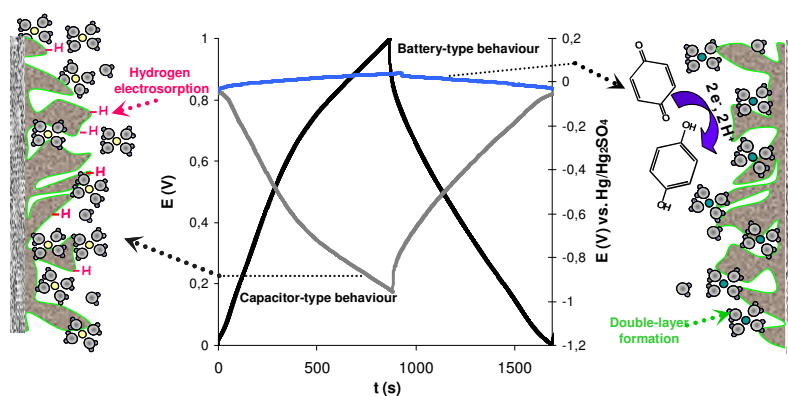


## Mechanisms of Energy Storage in Carbon-Based Supercapacitors Modified with a Quinoid Redox-Active Electrolyte

Silvia Roldán, Marcos Granda, Rosa Menéndez, Ricardo Santamaría, and Clara Blanco\*

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, P.O. Box 73, 33080 Oviedo, Spain

**ABSTRACT:** The mechanisms involved in the storage of energy in carbon-based supercapacitors modified by the addition of an electrochemically active compound (quinone/hydroquinone, Q/HQ) into the electrolyte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) are investigated. Besides of the charging of the double-layer characteristic of carbon materials, galvanostatic cycling experiments performed on each electrode revealed a battery-type behaviour in the anode and a pseudocapacitive hydrogen electrosorption process in the cathode as a consequence of an asymmetric split of voltage between the electrodes after the incorporation of HQ. Both the hydrogen electrosorption and Q/HQ redox reactions were studied in depth from the cyclic voltammograms obtained for both electrolytes in a three-electrode cell. An outstanding specific capacitance value of  $5017 \text{ F g}^{-1}$  was attained by the anode due to the development of the quinoid redox reactions on its surface. Meanwhile, the cathode capacitance also increased significantly with respect to the value obtained by the supercapacitor without HQ (from 290 to  $477 \text{ F g}^{-1}$ ). As a result of the concurrence of all these mechanisms of energy storage, the energy density of the HQ-containing SC is significantly greater than that of the original SC ( $30.6 \text{ Wh kg}^{-1}$  vs.  $10.1 \text{ Wh kg}^{-1}$ ).



Received: May 31, 2011  
Published: July 21, 2011

## **1. Introduction**

Supercapacitors (SCs) are electrochemical storage devices able to fill the gap that exists between batteries and dielectric capacitors from the energy and power density point of view. They can provide higher specific power ( $> 1000\text{-}1500\text{ W kg}^{-1}$ ) and have a longer cyclic life ( $> 100,000$  cycles) than batteries, although they supply lower energy density (up to  $10\text{ Wh kg}^{-1}$ ) [1,2]. Due to these properties, great attention has been focused on electrochemical capacitor energy-storage devices in recent years on account of the application to electric vehicles (e.g. stop and go function, improved acceleration, regenerative braking, etc.), pulse power, and backup sources [3,4].

Three main types of SCs are commonly described depending on the electrode active material used: metal oxide, electrically conducting polymer and carbon-based supercapacitors (CBSCs) [5-7]. Among them, CBSCs have been the most developed because of their relatively low cost, large capacitance, good electronic conductivity, long cycling life and availability [8,9].

CBSCs store charge primarily in an electrostatic way in the carbon/electrolyte interface, although surface functional groups can enhance capacitance by redox reactions that involve mainly hydroxyl, carbonyl, and quinone groups. To achieve higher energy densities, pseudocapacitive contribution can be promoted by modifying carbonaceous electrode materials by chemical treatments that enriches the surface functionalities, by the insertion of transition metal oxide particles or conducting polymers and by means of asymmetric assemblings [10-13]. However, the instability of the functionalities with cycling, the high cost of metal oxides and the limited chemical reversibility of conducting polymers are the main drawbacks of these devices and can even hinder its practical application. In the last years some studies have reported on the incorporation of redox-active molecules into the electrode [14-16] or into the electrolyte [17] as an alternative route to improve the energy stored in CBSCs. Recently, our research group has demonstrated that using a quinoid redox electrolyte is a highly effective way to enhance energy densities of these SCs [18]. The incorporation of the quinone/hydroquinone (Q/HQ) couple into the electrolyte (1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) leads to great increases in the capacitance of SCs based in different carbon

materials. Concretely, the outstanding cell capacitance value of  $220 \text{ F g}^{-1}$  (at  $2.65 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $100.7 \text{ mA g}^{-1}$ ) and a maximum energy density of  $30.6 \text{ Wh kg}^{-1}$  was reached for a supercapacitor built employing an activated carbon as electrode active material. This constitutes a breakthrough in the development of SCs, since by only adding the electrochemically active quinoid compound into the electrolyte, it is possible to treble both the cell capacitance and the energy density of an aqueous symmetric CBSC.

The aim of the present study is to establish the mechanisms involved in the storage of energy in these quinoid redox electrolyte-based supercapacitors, determining the role played by each electrode and the redox reactions occurring in the system, as a way to optimize the behavior of these devices.

## 2. Experimental section

### 2.1. Chemicals

All the reagents used were of analytical grade. Hydroquinone (HQ) supplied by Sigma-Aldrich was employed as the electrochemically active compound and  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , supplied by Prolabo, was used as supporting electrolyte. Two different electrolyte solutions were tested: a  $0.4 \text{ M}$  solution of HQ dissolved in  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (HQ- $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), and the supporting electrolyte solution ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) for comparison purposes. All the solutions were prepared immediately before use in the experiments.

### 2.2. Electrode material

A chemically activated carbon, prepared with KOH as activating agent at a carbonization temperature of  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , was used as active electrode material. The activation procedure and the chemical characterization of this material have been previously described [19].

The porous texture of the activated carbon was characterized by means of physical adsorption of  $\text{N}_2$  at  $77 \text{ K}$  in an ASAP 2020 Micromeritics volumetric system. The  $\text{N}_2$  isotherm was of type I, corresponding to a microporous carbon [20]. The apparent specific surface area determined by the BET equation was equal to  $1442 \text{ m}^2$

$\text{g}^{-1}$ . The total micropore volume, calculated by applying the Dubinin-Radushkevich equation [21] to the  $\text{N}_2$ -adsorption isotherm, was  $0.61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  and the volume of mesopores was  $0.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . The average pore size of the sample was 0.88 nm.

### *2.3. Electrode preparation and electrochemical characterization*

The electrodes were prepared by pressing a mixture of the active material (activated carbon, 90 wt %) with a binder (Teflon, 10 wt %) in form of pellets of 12 mm in diameter with an approximate weight of 30 mg in the case of SC assembling, and pellets of 6 mm in diameter with a mass of about 10 mg for the studies carried out using a three-electrode configuration. The capacitors and three-electrode cells were built in a Swagelok® cell employing gold disks as current collectors and glassy fibrous paper as separator. The electrochemical experiments were performed using a VPM (Biologic) multichannel generator.

Synchronous charge-discharge experiments in two- and three- electrode configurations were carried out in a T-type Swagelok cell at a current density of  $8.8 \text{ mA cm}^{-2}$  to analyze the behaviour of each electrode during the charge-discharge processes of the SC, before and after the addition of HQ.

Cyclic voltammetry studies of each individual electrode were performed employing a three-electrode cell to investigate the presence of pseudocapacitance. An  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  electrode and a platinum mesh served as reference and auxiliary electrodes, respectively. The scan rate employed in the tests was  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

The behaviour of the SCs was studied by cyclic voltammetry experiments performed at  $1 \text{ mV s}^{-1}$  and galvanostatic cycling measurements between 0 and 1 V at various current densities ( $2.7\text{-}88.4 \text{ mA cm}^{-2}$ ) in a two-electrode configuration. The cell capacitance values were determined from the slope of the discharge cycles by using the eq 1, where C is the capacitance of the SC (F), I is the discharge current (A) and  $dV/dt$  is the slope of the discharge curve avoiding the ohmic drop ( $\text{V s}^{-1}$ ). Cell capacitance values were also expressed per total mass of active material in both electrodes ( $C_s$ ).

$$C = Idt / dV \quad [1]$$

All the electrochemical experiments were performed at room temperature.

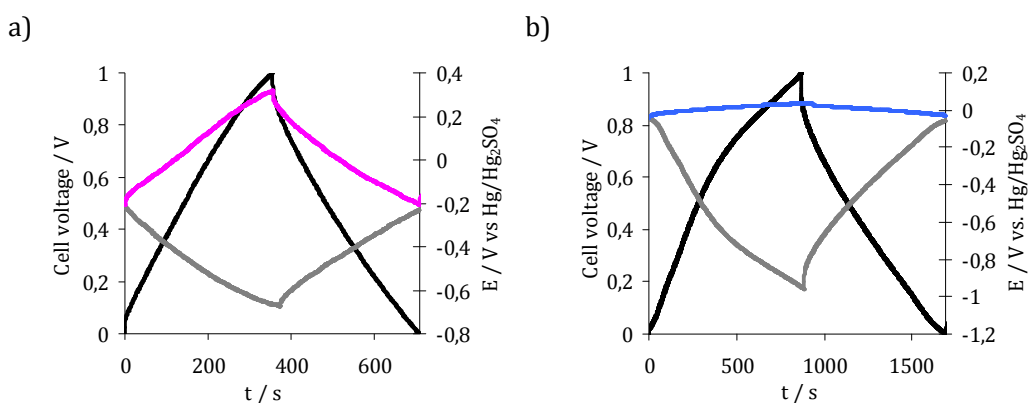
## 2. Experimental section

Synchronous experiments in two- and three- electrode configuration allow to evaluate the effect of adding HQ into the electrolyte by the study of the behaviour of each electrode during the galvanostatic charge-discharge cycling of the SC. Figure 1 shows the galvanostatic cycles (cell voltage, left Y-axis) and the evolution of the potential corresponding to the positive and negative electrodes vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (right Y-axis) obtained in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figure 1a) and in the modified electrolyte HQ-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figure 1b). In the first case, the overall cell voltage is evenly distributed between the anode and cathode (about 0.5 V for each electrode), as expected for a symmetric electrostatic capacitor built with electrodes from the same material and similar masses [22]. The incorporation of the electrochemically active molecule into the electrolyte (Figure 1b) leads to changes in the behaviour of each electrode. On the one hand, the anode in the HQ-containing SC shows a constant potential in the total operating voltage. The invariability of the potential during the charge and discharge of the SC is the most remarkable characteristic of a faradaic process, which does not depend on the stage of the charge, this being the chief difference between the behaviour of a capacitor-type electrode and a faradaic battery-type electrode in galvanostatic charge-discharge tests. Therefore, the anode becomes a battery-type electrode once the HQ has been incorporated into the system, so that the relatively constant potential (approximately 0 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) exhibited by this electrode during the galvanostatic test must be attributed to the potential of the Q/HQ redox reaction developed on the surface of the positive electrode. It should be noted that the capacitance provided by the redox couple is different to that from the redox reactions of surface functional groups of the carbonaceous materials or by electrosorption processes of hydrogen, where the charge transferred is voltage-dependent [23].

In contrast, the cathode continues to display capacitor-type charge-discharge curves after the addition of HQ, which are characterized by an evolution of the

potential value on the galvanostatic test as determined by the relation between the capacitance  $C$ , the charge  $q$ , and the voltage  $V$  ( $C = dq/dV$ ) [24]. Nevertheless, the development of the redox reaction in the positive electrode necessarily moves the range of potential where cathode operates towards more negative potential values (from -0.68 in  $H_2SO_4$  to -0.96 V in  $HQ-H_2SO_4$  vs.  $Hg/Hg_2SO_4$ ) as the working voltage continue being equal of 1 V. Thus, the SC is working in a potential range that is outside the thermodynamic stability window of water (from -0.6 to 0.6 V vs.  $Hg/Hg_2SO_4$  at pH 0), so hydrogen evolution or adsorption phenomena could occur in the negative electrode while faradaic reactions of hydroquinone occur in the positive one, which is discussed below.

The rest potential of the cell obviously also changes with the addition of HQ, since it is dependent on both the electrode active material and the media used, shifting towards more positive potential values (from -0.2 to -0.05 V vs.  $Hg/Hg_2SO_4$ ).



**Figure 1.** Galvanostatic cycle at 1 V (left Y-axis) and the working potentials for the positive and negative electrodes (right Y-axis) obtained in: a)  $H_2SO_4$  and b) in  $HQ-H_2SO_4$ . Current density  $8.8 \text{ mA cm}^{-2}$  (current load 320 and 410  $\text{mA g}^{-1}$ , respectively).

Effects of the incorporation of HQ in the electrochemical capacitor can also be quantitatively studied by analyzing the individual capacitance of the electrodes in each electrolyte. The capacitance of each electrode is calculated by taking into account that the charge accumulated in an electrode is proportional to the voltage swing range ( $\Delta V$ ) and the capacitance of the electrode material ( $C_{elec}$ ) [25] (eq 2) and considering also



that the charge stored in each electrode must be equal ( $q_+ = q_-$ ) to maintain electroneutrality (eq 3). Thus, by means of equation 3 and the relation that arises between the capacitance of each electrode and the cell capacitance ( $C$ ) (eq 4) it is possible to obtain  $C_{elec,+}$  and  $C_{elec,-}$ . Meanwhile, the capacitance  $C$  of the device is obtained from the slope of the experimental discharge curve, as it was detailed in the Experimental Section (eq 1).

$$q = C_{elec} \Delta V \quad [2]$$

$$C_{elec,+} \Delta V_+ = C_{elec,-} \Delta V_- \quad [3]$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{elec,+}} + \frac{1}{C_{elec,-}} \quad [4]$$

As might be expected for a symmetric SC with electrodes of the same weight ( $C_{elec,+} = C_{elec,-}$ ), the overall capacitance corresponding to the SC performed in  $H_2SO_4$  ( $H_2SO_4$ -CBSC) is equal to half the capacitance of each electrode, the latter being practically the same both for positive and negative polarization [24] (Table 1). However, the development of the Q/HQ redox reaction on the surface of the anode confers to this electrode a capacitance that can be considered infinite with respect to that attained by the electrode charged nonfaradaically ( $5017 \text{ F g}^{-1}$  compared to  $477 \text{ F g}^{-1}$  for the cathode), as a consequence of the asymmetric split of the operating voltage in the HQ-containing SC (HQ-CBSC). Thus, assuming  $C_{elec,+} = \text{infinite}$ , the overall capacitance in the case of one electrode behaving as a battery element is equal to the capacitance of the capacitor-type electrode ( $C = C_{elec,-}$ ) [24]. Therefore, the overall capacitance for the HQ-containing SC will be limited by the capacitance of the cathode. Values obtained for such capacitances by applying eqs 1, 3 and 4 are quite similar (Table 1), thus confirming this result. As a consequence of HQ addition, the capacitance of the negative electrode increased significantly (from 288 to  $477 \text{ F g}^{-1}$ ), reaching its full charge capacity in such conditions. It is also important to note that the accessible energy density ( $E = CV^2/2$ ) greatly increases too (from 10.1 to  $30.6 \text{ W h kg}^{-1}$ ) due to the cell capacitance of the HQ-containing SC is equal to  $C_{elec,-}$  rather than  $0.5 C_{elec}$  as in the case of the double-layer capacitor.

**Table 1.** Specific capacitance value of the SC and masses, voltages ranges and specific capacitance values of each electrode<sup>a</sup>.

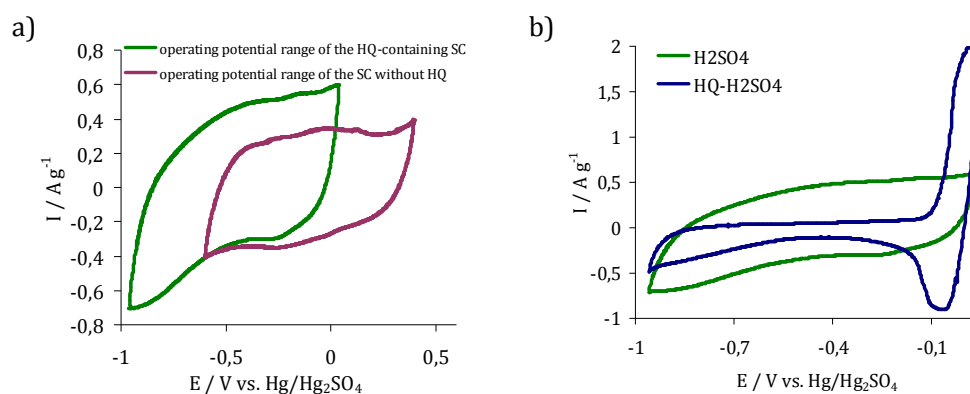
	anode			cathode			cell capacitance (at 2.65 mA cm <sup>-2</sup> )	
	m <sub>+</sub> (g)	ΔV <sub>+</sub> (V)	C <sub>elec,+</sub> (F)	m <sub>-</sub> (g)	ΔV <sub>-</sub> (V)	C <sub>elec,-</sub> (F)	C (F)	C <sub>s</sub> (F g <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -CBSC	0.028	0.510	8	0.030	0.480	9	4.2	72
HQ-CBSC	0.030	0.090	150	0.031	0.907	15	13.4	220

<sup>a</sup>Electrolytes: HQ-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the supporting electrolyte.

From the above analysis of the role played by each electrode in the containing HQ device, it is possible to describe the system under study as a symmetric-hybrid SC according to the generally accepted terminology [24-26], since the SC is formed from a combination of two electrodes of the same type of active material (symmetric) but in which each electrode exhibits a different charge storage mechanism (hybrid).

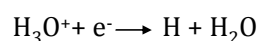
To understand the noticeable increase in capacitance observed in the cathode, the voltammetric response in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was analyzed in a three-electrode configuration within the potential ranges in which the SC operates with each electrolyte. As can be seen in Figure 2a, the potential operating range of the SC without HQ is safe from the point of view of possible changes in the carbonaceous material and the stability of the electrolyte. As previously reported [19], in this potential range the most remarkable characteristic of this activated carbon sample is a substantial pseudocapacitive contribution from surface functional groups redox reactions, manifested by defined peaks in both the forward and reverse scans of the voltammetric profile. However, the use of the operating potential interval corresponding to the HQ-containing SC leads to a voltammogram with a negative potential cut-off shifted to -0.96 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As already mentioned, this potential value is outside the thermodynamic electrochemical window of water. Therefore, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> reduction may take place at the surface of the cathode when the potential of the electrode becomes more negative than the equilibrium potential. In such conditions, hydrogen electrosorption would occur according with the Volmer's equation, which involves as first step the production of the nascent hydrogen (Scheme 1), followed by its immediate adsorption on the surface of the carbon material [27,28] (Scheme 2). This phenomenon is experimentally

observed (Figure 2a) as a great current leap in the voltammogram at potential values down to -0.61V. So, unlike it has been previously reported for other carbon materials used as negative electrodes [22,29], no hydrogen overpotential is observed for this activated carbon. Also important to point out is the great increase in anodic current developed after hydrogen adsorption has taken place, which is due to the electrooxidation of the adsorbed hydrogen during the anodic sweep. This is a clear proof that hydrogen is stored in the carbon electrode [27]. Moreover, since oxidation proceeds during the anodic sweep without reaction overvoltage, it can be assumed that this hydrogen is readily available for the oxidation process. This reversible electrosorption of hydrogen constitutes an additional storage mechanism that occurs in the cathode besides the double layer formation, contributing to the increase in capacitance.

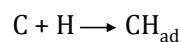


**Figure 2.** a) Voltammograms obtained in the operating potential ranges corresponding to the SC with and without HQ, using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as electrolyte, and b) comparison of the voltammograms obtained in HQ-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and in the supporting electrolyte. Three-electrode configuration. (Scan rate of 1 mV s<sup>-1</sup>)

**Scheme 1.** Hydrogen evolution reaction in acidic medium.

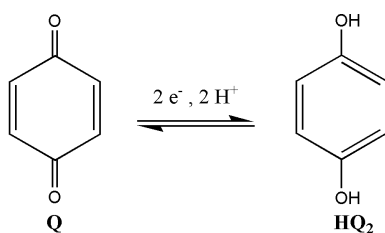


**Scheme 2.** Adsorption of nascent hydrogen on the surface of the carbon material.



The effects of the incorporation of HQ into the system can be studied from the voltammetric response obtained for both electrolytes in a three-electrode configuration (Fig. 2b). As might be expected from the previous analysis of the synchronous experiments, anodic and cathodic peaks due to the reaction of Q/HQ redox couple are developed in the narrow potential range in which the anode operates. These peaks are centered at 0.04 and  $-0.03$  V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and correspond to the oxidation and reduction of hydroquinone and benzoquinone, respectively. The “battery-type” reactions of these quinoid compounds are well-described in the literature as an overall  $2 e^-$ ,  $2 H^+$  process [30-32]. For the particular working conditions of the present study, i.e., an unbuffered media with  $[H^+] > [Q]$ , the reactions involved [30] are represented in the Scheme 3. The development of these reactions on the surface of the positive electrode enables to achieve a huge increase in capacitance, not only in the narrow operating potential range of the positive electrode but also in the overall capacitance of the SC, as previously reported [18].

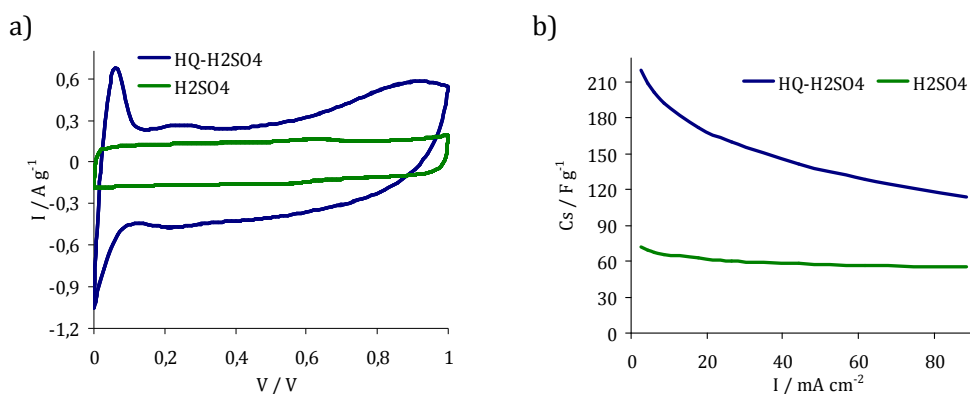
**Scheme 3.** Quinone redox reactions in unbuffered media with  $[H^+] > [Q]$ .



From the analysis of Figure 2b, it is also important to note the higher values reached by the positive and negative currents in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> compared to those obtained when HQ is incorporated into the supporting electrolyte, excepting obviously the current value corresponding to the quinoid redox peaks. This phenomenon can be explained taking into account both the HQ reaction mechanism and its molecular size. The oxidation process of hydroquinone proceeds through an “inner-sphere” mechanism [33,34], which involves the adsorption of the molecule in an edgewise orientation that allows electronic transfer onto the carbon surface [35,36]. As the molecular size of HQ measured over the longest dimension [37] (0.52nm) is smaller than the average pore size of the activated carbon employed as electrode active

material, electrochemically active molecules will gain access to most of electrode porosity. As a result, the adsorption of HQ as well as of the reaction intermediates and products into the slit-pores of the electrode microporous material during the course of the reaction will hinder the accessibility of the aqueous solution ions to the porosity. Accordingly, the lower area available for the charging of the double layer and for the hydrogen electrosorption is the cause that leads to a decrease in the current measured. However, this effect is not observed in the voltammogram obtained in the two-electrode cell (Figure 3a) as the oxidation of HQ and the electrosorption of hydrogen occur separately in the anode and in the cathode, respectively. The great intensity measured and the pronounced deviation from the almost square-shaped response obtained in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reveals that the capacitive contribution due to these two faradaic processes occurs in the overall working voltage, as evidenced the evolution of the specific capacitance cell with the current density for the activated carbon based-SC studied in both electrolytes (Figure 3a). From the above discussion of the mechanism of the HQ-containing SC it can be concluded that the capacitance values obtained after the incorporation of the redox couple to the electrolyte must be considered the sum of the double layer capacitance and the capacitive contribution from the faradaic processes, because charging of the double layer is combined with the redox reactions in such a way that both processes can work in parallel [23].

As can be observed in Figure 3b, capacitance becomes more dependent on the current density in the presence of HQ (capacitance falls: 23% for the SC in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 48% for HQ-containing SC) as a consequence of the slower kinetics of the Q/HQ redox reaction with respect to the scale of time corresponding to the formation of the double layer, which leads to a major faradaic contribution from this redox reaction at lower current densities. Nevertheless, the available energy density at the highest current density tested still greatly exceeds the energy density values commonly reported for CBSCs modified by redox additives [14-16].



**Figure 3.** a) Cyclic voltammograms at 1mV s<sup>-1</sup> and b) variation of the specific discharge capacitance values of the cell with current density, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HQ-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Two-electrode configuration.

#### 4. Conclusions

The addition of HQ to the electrolyte of an activated carbon-based SC leads to important changes in the energy storage mechanism of both electrodes of the device. The anode becomes a battery-type electrode due to the development of the Q/HQ redox reactions on its surface. The cathode retains a capacitor-type behavior but, besides of the charging of the double-layer, a hydrogen electrosorption process takes place on the surface of this electrode as a consequence of the asymmetric redistribution of voltage between the electrodes after the addition of HQ. Accordingly, the original SC based on double-layer formation turns into a symmetric-hybrid SC, since the energy storage mechanisms of both electrodes are different in the modified device. In the original capacitor both electrodes are equivalent, with capacitance values  $\sim 290 \text{ F g}^{-1}$ . The addition of HQ to the electrolyte confers to the anode a capacitance of  $5017 \text{ F g}^{-1}$  and  $477 \text{ F g}^{-1}$  to the cathode, this value limiting the capacitance of the overall cell. As a result of the concurrence of all these mechanisms of energy storage, the energy density of the HQ-containing SC is significantly greater than that of the original SC ( $30.6 \text{ Wh kg}^{-1}$  vs.  $10.1 \text{ Wh kg}^{-1}$ ).

## Author information

Corresponding author

\*Tel.:+34985119090. Fax: (+34) 985 297 662. E-mail address: clara@incar.csic.es

## Acknowledgment

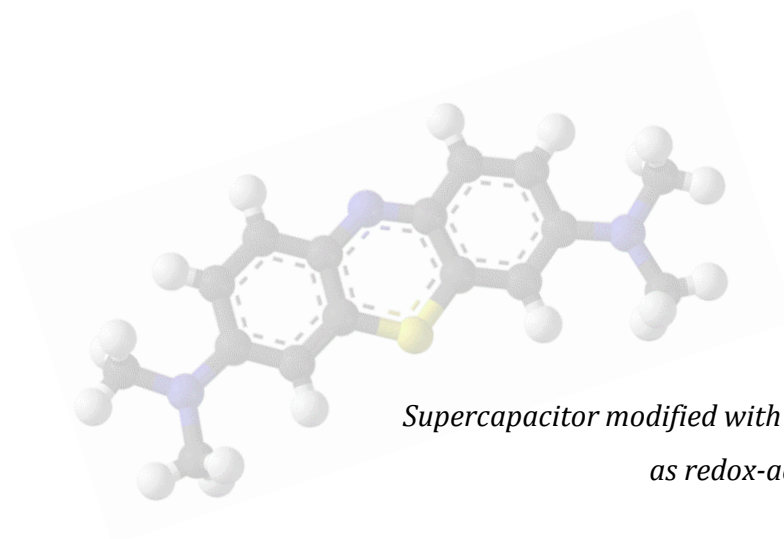
This work was supported by the MICINN (Project MAT2010-20601-C02-01). Silvia Roldán thanks MICINN for a FPI predoctoral research grant.

## References

- [1] Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors*; Kluwer Academic/Plenum Publishes: New York, 1999, 105.
- [2] Burke, A. J. *Power Sources* **2000**, *91*, 37-50.
- [3] Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nat. Mat.* **2008**, *7*, 845-854.
- [4] Porter, C; Taberna, P. L.; Simon, P.; Flahaut, E.; Laberty-Robert, C. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 4174-4181.
- [5] Xu, M-W; Zhao, D-D; Bao, S-J. *J. Solid Electrochem.* **2007**, *8*, 1101-1107.
- [6] Mastragostino, M.; Arbizzani, C.; Soavi, F. *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 812-815.
- [7] Portet C.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Flahaut, E. *J. Power Sources* **2005**, *139*, 371-378.
- [8] Frackowiak, E.; Béguin, F. *Carbon* **2001**, *39*, 937-950.
- [9] Frackowiak, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1774-1785.
- [10] Wang, Y.; Zhitomirsky, I. *Langmuir* **2009**, *25*, 9684-9689.
- [11] Brousse, T.; Taberna, P-L.; Crosnier, R.; Dugas, R.; Guillemet, P.; Scudeller, Y.; Zhou, Y.; Favier, F.; Bélanger, D.; Simon, P. *J. Power Sources*, **2007**, *173*, 633-641.
- [12] Graeme, A. S.; Kao, P.; Best, A. S. *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 1-12.
- [13] Jurewicz, K.; Babel, K.; Ziolkowski, A.; Wachowska, H. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1491-1498.
- [14] Kalinathana, K.; DesRoches, D. P.; Liu X.; Pickup, P. G. *J. Power Sources* **2008**, *181*, 182-185.
- [15] Algharaibeh, Z.; Liu, X.; Pickup, P. G. *J. Power sources* **2009**, *187*, 640-643.
- [16] Algharaibeh, Z.; Pickup, P. G. *J. Power Sources* **2011**, *13*, 147-149.
- [17] Roldán, S.; González, Z.; Blanco, C.; Granda, M.; Menéndez, R.; Santamaría, R. *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 3401-3405.

- [18] Roldán, S.; Blanco, C.; Granda, M.; Menéndez, R.; Santamaría, R. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1-4.
- [19] Roldán, S.; Villar, I.; Ruíz, V.; Blanco, C.; Granda, M.; Menéndez, R.; Santamaría, R. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 3498-3502.
- [20] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, P. A.; Rouquerol, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- [21] Dubinin, M. M. in *Progress in Surface and Membrane Science*; D.A. Cadenhead (Ed.), Academic Press: London, 1975; Vol. 9.
- [22] Khomenko, V.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. *J. Power Sources* **2006**, *153*, 183-190.
- [23] Conway, B. E.; Birss, V.; Wojtowic, J. *J. Power Sources* **1997**, *66*, 1-14.
- [24] Pell, W. G.; Conway, B. E. *J. Power Sources* **2004**, *136*, 334-345.
- [25] Zheng, J. P. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (4), A484-A492.
- [26] Brousse, T.; Taberna, P. L.; Crosnier, O.; Dugas, R.; Guillemet, P.; Scudeller, Y.; Zhou, Y.; Favier, F.; Bélanger, D.; Simon, P. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 633-641.
- [27] Kurewicz, K.; Frackowiak, E.; Béguin, F. *Appl. Phys. A* **2004**, *78*, 981-987.
- [28] Bhardwaj, M.; Balasubramaniam, R. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 2178-2188.
- [29] Babel, K.; Jurewicz, K. *Carbon* **2008**, *46*, 1948-1956.
- [30] Quan, M.; Sanchez, D.; Wasylkiw, M. F.; Smith, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12847-12856.
- [31] DuVall, S. H.; McCreery, R. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 4594-4602.
- [32] Laviron, E. *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *164*, 213-227.
- [33] White, J. H.; Soriaga, M. P.; Hubbard, A. T. *J. Electroanal.* **1985**, *185*, 331-338.
- [34] Kokkinidins, G. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *172*, 265-279.
- [35] Soriaga, M. P.; Binamira-Soriaga, E.; Hubbard, A. T.; Benziger, J. B.; Peter Pang, K. W. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 65-73.
- [36] Peng, H.; Dong-Xue, H.; Li, N.; Hai-bo, L. *Chem. Res. Chinese U.* **2006**, *22*(4), 493-499.
- [37] Atouguchi, T.; Kanougi, T.; Yamamoto, T.; Yao, S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *220*, 183-187.





***Artículo 5***

*Supercapacitor modified with Methylene Blue  
as redox-active electrolyte*

**Electrochimica Acta 83 (2012) 241-246**



El estudio recogido en el artículo titulado "*Supercapacitor modified with Methylene Blue as redox active electrolyte*" pone fin al trabajo presentado en esta Memoria. El objetivo principal del mismo es completar el estudio del mecanismo de almacenamiento de energía que opera en los condensadores electroquímicos modificados con electrolitos redox investigando, para ello, el papel desarrollado por ambos electrodos cuando la reacción faradaica del aditivo electroquímico evoluciona en el electrodo negativo.

Para el desarrollo de este trabajo se optó por el empleo de un sistema compuesto por MWCNTs como material de electrodo debido a su ya comentado carácter puramente electrostático, que facilita el análisis de la respuesta electroquímica, y por la incorporación de azul de metileno (MB) en el electrolito soporte –una disolución de ácido sulfúrico 1 M- como aditivo redox. Esta molécula, al igual que el índigo carmín, es un colorante orgánico que manifiesta mayoritariamente su actividad electroquímica sobre el cátodo del sistema citado, pero que promueve la consecución de un mayor incremento de capacidad en el sistema global.

El estudio se emprendió realizando, en primer lugar, la caracterización del dispositivo mediante cronopotenciometría y voltamperometría cíclicas, lo que puso de manifiesto la presencia del proceso faradaico del MB a través de la aparición de mesetas de potencial y picos redox, respectivamente, en los perfiles registrados. El análisis capacitivo de los ciclos galvanostáticos del dispositivo reveló, además, la elevada eficacia de esta molécula como aditivo electroquímico para la promoción de la capacidad al registrar un incremento de este parámetro igual a 4,5 veces el correspondiente a la celda original, con tan sólo un descenso del 10 % a las densidades de corriente más altas ensayadas y sin la existencia de un incremento significativo en la ESR del sistema.

El dispositivo modificado mostró, asimismo, un excelente comportamiento en condiciones de ciclado prolongado, experimentando solamente una disminución de capacidad del 12 % tras 6000 ciclos de carga-descarga galvanostáticos durante los que

tanto la eficiencia como la ESR se mantuvieron próximos a su valor inicial (igual a un 98 % y  $0,8 \Omega \text{ cm}^{-2}$ , respectivamente).

Con objeto de obtener una información más precisa acerca del proceso faradaico del MB, se caracterizó la respuesta electroquímica del aditivo redox mediante voltamperometría cíclica en una configuración de tres electrodos a diferentes velocidades de barrido. Este estudio puso de manifiesto una elevada reversibilidad para el proceso electródico del MB ( $E_{1/2} = -0,208 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ ), cuya respuesta resultó estar controlada por difusión bajo las condiciones experimentales empleadas. Además, desveló la presencia de un hombro en el pico redox principal ( $E_{1/2} = -0,278 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ ), el cual se atribuyó -a través del análisis posterior del comportamiento de ambos electrodos- a un descenso en la intensidad de la señal correspondiente a la reacción redox del MB como consecuencia de la menor capacidad de compensación de carga que posee el contraelectrodo en el intervalo de potencial correspondiente al mismo. El análisis voltamperométrico exhibió, también, la existencia de actividad redox de baja señal de intensidad a un valor de potencial aproximado de  $0 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ , tanto en presencia como en ausencia de MB, la cual fue adscrita al proceso  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  experimentado por las nanopartículas residuales del catalizador presentes en el material de electrodo.

El estudio del mecanismo de almacenamiento de energía que opera en el dispositivo bajo estudio se realizó mediante el análisis del comportamiento de ambos electrodos durante el ciclado galvanostático del mismo y a través del cálculo de la capacidad, tanto de los electrodos como de la celda, en ambos electrolitos, para lo cual fue necesario el registro previo del perfil de potencial de ambos terminales. Éste puso de manifiesto que, tras la incorporación del aditivo redox, se produce un reparto no equivalente del voltaje entre los electrodos del sistema como consecuencia de la evolución del proceso electroquímico del MB mayoritariamente sobre el cátodo, así como el desplazamiento del potencial de equilibrio hasta el valor correspondiente al de la reacción redox debido al desarrollo de la misma simultáneamente en ambos electrodos al comienzo del proceso de carga y al final de la descarga. De acuerdo al comportamiento exhibido por estos, el proceso de almacenamiento de energía existente en el sistema global se analizó en detalle a través de la división del perfil de

voltaje de carga en tres regiones de comportamiento desigual: una región de tipo batería (en el intervalo de voltaje de 0-0,104 V) en la que en ambos electrodos se produce la evolución del proceso electroquímico del MB, y que explica la presencia del pico redox principal en el voltamperograma; una región de comportamiento híbrido de tipo batería/condensador (0,104-0,709 V), en la que en el cátodo evoluciona el proceso faradaico del MB mientras sus cargas son compensadas en el ánodo por la formación de la doble capa eléctrica y la reacción redox del catalizador de los nanotubos, lo que provoca la aparición del hombro citado anteriormente; y, finalmente, una pequeña región en la que ambos electrodos manifiestan un comportamiento capacitivo (0,709-0,994 V).

Simultáneamente, el análisis cuantitativo puso de manifiesto un aumento significativo de la capacidad de cada electrodo relacionado con la extensión en la que la reacción del MB evoluciona sobre cada uno de ellos y, en consecuencia, también un importante aumento de la capacidad del dispositivo global respecto a la exhibida por la celda de partida.

De los resultados obtenidos a través de ambos análisis, se dedujo que la capacidad de compensación de cargas del ánodo es determinante para el incremento de la capacidad global a través del empleo del MB como aditivo redox.

Con objeto de aclarar la afirmación anterior, el comportamiento del sistema modificado se estudió en una celda de tipo T provista de una membrana de Nafion con el objetivo de impedir la difusión de moléculas de MB desde el cátodo hacia el compartimento del ánodo, en el que sólo se incorporó la disolución del electrolito soporte. Como cabría esperar, bajo estas condiciones se produjo la desaparición del comportamiento de tipo batería del ánodo y, por tanto, del sistema global, lo que condujo al descenso de la capacidad del mismo al disminuir la capacidad de compensación de cargas del electrodo positivo hasta un valor próximo al alcanzado en la celda original.

A través de este estudio se demostró que la capacidad de un dispositivo modificado con un electrolito redox está determinada por la capacidad de carga del

electrodo de tipo condensador. Este trabajo complementa, por tanto, el presentado en el artículo anterior, ofreciendo en conjunto un análisis completo del mecanismo de almacenamiento de energía que tiene lugar en los dispositivos desarrollados en esta Memoria, el cual permite ampliar y optimizar el estudio de los mismos con desde una perspectiva más completa.



## Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte

Silvia Roldán, Marcos Granda, Rosa Menéndez, Ricardo Santamaría, Clara Blanco\*

*Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Aptdo. 73, 33080-Oviedo, Spain*

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 3 April 2012

Received in revised form 23 July 2012

Accepted 2 August 2012

Available online xxx

#### Keywords:

Methylene blue

Multiwalled carbon nanotubes

Faradaic reactions

Redox electrolyte

Supercapacitor

### ABSTRACT

MWCNT-based supercapacitors (SC) containing methylene blue (MB) as redox active electrolyte were studied. MWCNTs were employed as model of electrode active material due to their ideal double-layer behaviour facilitates the investigation of the energy storage mechanisms involved. MB led to a cell capacitance enhancement equal to 4.5 times the original cell capacitance of MWCNTs in sulphuric acid with a capacitance reduction of only 12 % after 6000 charge-discharge cycles. The potential evolution of each electrode during galvanostatic cycling revealed that MB redox reaction develops in both electrodes simultaneously in the voltage range of 0–0.104 V and that this is the main cause of cell capacitance enhancement. Beyond this voltage range, the faradaic contribution from the MB redox reaction decreases because the anode behaves as a capacitive electrode with a rather reduced charge-capacity due to the small surface area of MWCNTs. By means of a modified assembly composed of a Nafion membrane and MB and sulfuric acid solutions located in the cathode and anode compartments, respectively, it was demonstrated the limiting role of the capacitive electrode in the cell charge-capacity in this type of hybrid devices.

\* Corresponding author. Tel.: +34 9 85119090; fax: +34 985 297 662.

E-mail address: [clara@incar.csic.es](mailto:clara@incar.csic.es) (C. Blanco).

0013-4686/\$ – see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.026>

## **1. Introduction**

Supercapacitors (SCs) are energy storage devices that have attracted great attention because they can store higher energy than dielectric capacitors and, simultaneously, deliver higher power in a shorter time than batteries. SCs based on carbon materials (CBSCs) have been the most developed and employed in commercial applications to date due to their excellent properties, such as low cost, good electronic conductivity, large capacitance and long cycling life [1,2]. Thanks to these characteristics, CBSCs are used in a great number of electronic devices. However, for their use in certain potential applications, such as hybrid electric vehicles, it is first necessary to increase their energy density [3]. In this context, a great deal of effort has been made in order to increase the energy stored by CBSCs, these being for the most part centred on capacitance enhancement through the use of pseudocapacitive contributions provided by functional groups from physical /chemical activations [4,5], oxidation with strong acid, bases or air [6], or polymers deposition [7,8]. However, as it is well known, the enhancement of capacitance by pseudocapacitive contributions is significantly sensitive to long-term cycling because functional groups generated during the above treatments are usually unstable and disappear with cycling [5,9,10] or, in the case of conducting polymers, suffer shrinkage and swelling which lead to the gradual degradation of the electrodes [8,11,12].

Our research group has recently proposed a highly efficient and low cost alternative route to enhance cell capacitance of CBSCs based on the incorporation of an electrochemically active molecule (such as hydroquinone or indigo carmine) into the SC electrolyte [13-15], which can lead to great increases of energy density. Capacitance increases up to 4.5 times the original capacitance value with no significant modification of the equivalent series resistance (ESR) of the device can be achieved with this simple method, which have led to a carbon-based device [12] with a maximum energy density of 31 Wh kg<sup>-1</sup> [14], close to that of some batteries [16].

The main aim of this work is to provide further insight into the energy storage mechanisms involved in devices based on active redox electrolytes, analyzing in detail the role played by both electrodes when the faradaic reaction of the redox molecule



develops in the negative electrode. The redox system selected for this purpose was methylene blue (MB), an organic dye with outer-sphere electron transfer reaction [17], able to promote a great capacitance enhancement with an exceptional durability related. The study was developed using MWCNTs as model of electrode active material due to the fact that their ideal double-layer behaviour simplifies the theoretical discussion concerning energy storage mechanisms. This work complements our previous study on a hybrid device with a battery-type positive electrode [15], offering in conjunction a broad analysis of the capacitance enhancement in this type of systems.

## 2. Experimental

### 2.1. Electrolytes

All of the solutions were prepared using analytical grade reagents and used immediately after their preparation. A 0.07 M solution of methylene blue, 3,9-bis(dimethylamino)phenazothionium chloride, dissolved in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was employed as redox-active electrolyte. Methylene blue with a purity > 95 % was supplied by Sigma-Aldrich. The supporting electrolyte, a 1 M solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supplied by Prolabo, was also studied for comparative purposes.

### 2.2. Electrode material

Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), supplied by Sigma-Aldrich, were used as active electrode material. Iron catalyst is present in nanotubes in an amount less than 5 wt %, according to the supplier. The apparent specific surface area of the carbon sample, determined by physical adsorption of N<sub>2</sub> at 77 K in an ASAP 2020 Micromeritics volumetric system using the BET equation, was equal to 210 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and the average pore size was 2 nm.

### 2.3. Electrode preparation and electrochemical characterization

The electrodes were prepared in the form of pressed pellets of diameter 12 mm using a mixture of MWCNTs (90 wt %) and Teflón® (10 wt %) as binder. Two

electrode capacitors were built in Swagelok® systems using gold discs as current collectors and glassy fiber separators.

The capacitors were electrochemically characterized by cyclic voltammetry (at  $2\text{mV s}^{-1}$ ) and cyclic chronopotentiometry experiments (from 0.9 to  $88.4\text{ mA cm}^{-2}$ ) performed using a VMP (Biologic) multichannel generator in an operating voltage window of 1 V. The capacitance of each device was expressed as cell capacitance, which was deduced from the discharge curve avoiding the ohmic drop:  $C_{\text{cell}} = I (dt/dV)$ , where  $I$  is the current intensity and  $dV/dt$  is the slope of the discharge curve. The cell capacitance values were divided by the total mass of active material in both electrodes in order to express them as a specific capacitance.

The electrochemical reactions of MB were characterized by cyclic voltammetry using a three-electrode system obtained by incorporating the Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrode as reference into a T-type Swagelok® cell. The MWCNTs were used as active electrode material in both the working and auxiliary electrode. The intensity measured was referred to the total active material of the cell in order to facilitate comparison between the different devices.

The same configuration was employed to study the potential evolution of each electrode during the galvanostatic cycling (at  $8.84\text{ mA cm}^{-2}$ ) of the device. This system was then modified using a Nafion membrane as separator in order to study the role of the positive electrode in the faradaic process of MB. The capacitance of each electrode in each system was calculated from the quantitative treatment previously published [15].

All the electrochemical experiments were carried out at ambient temperature.

### **3. Results and discussion**

Fig. 1a shows the variation of cell specific capacitance values at increasing current densities for the original double-layer capacitor and for the device modified with MB. As can be clearly seen, the incorporation of MB is a very advantageous

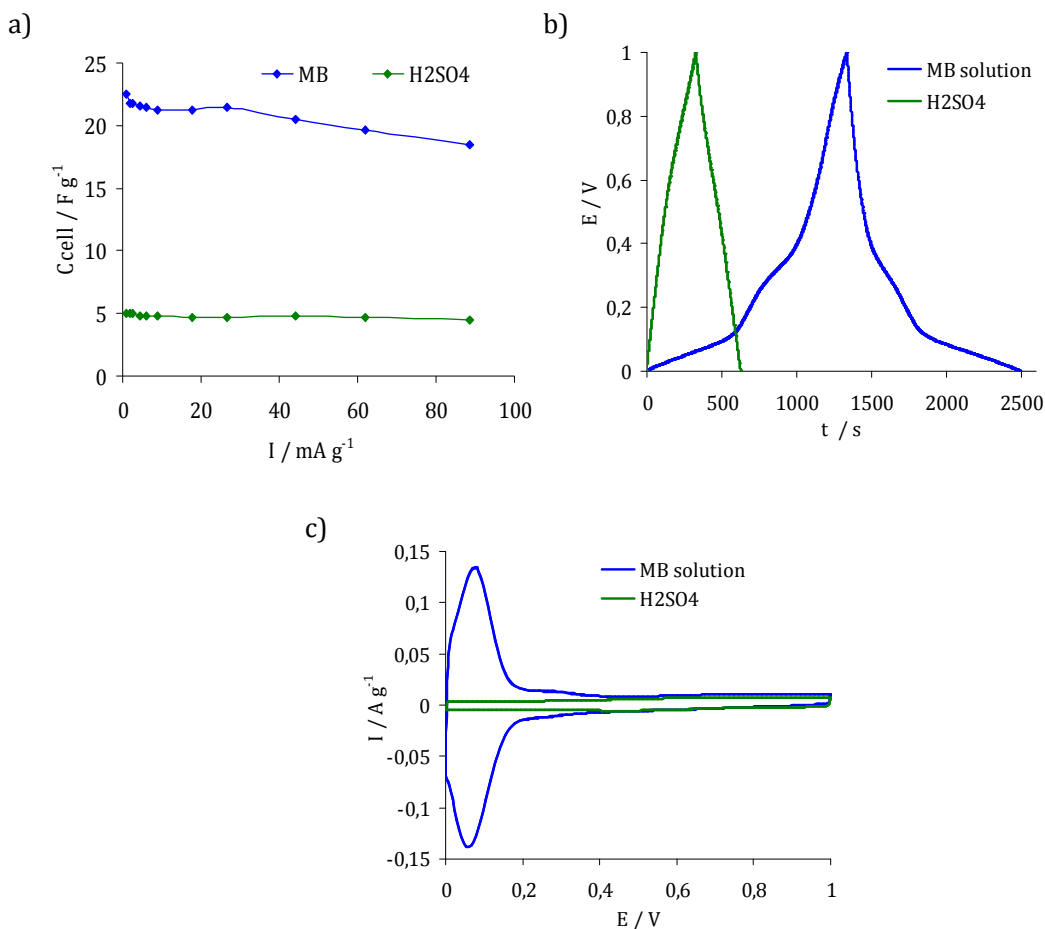
modification for enhancing cell capacitance, as it increases the original cell capacitance by 4.5 times (from 5 to 23 F g<sup>-1</sup>; from 21 to 96 F g<sup>-1</sup> per mass of electrode). Furthermore, this enhanced performance is maintained over the whole range of current densities tested with no significant change in the ESR (0.5 Ω cm<sup>-2</sup> for the EDLC and 0.75 Ω cm<sup>-2</sup> for MB-based device) and with only a capacitance decrease of 10 % at increasing current densities.

The long-term cycling performance of the modified device was also studied since durability is considered one of the most important requirements for assessing the suitability of an energy storage device for practical applications [18]. Capacitance values proved to be highly stable during cycling, with a reduction of only 12 % after 6000 charge-discharge galvanostatic cycles recorded at a current regime of 8.84 mA cm<sup>-2</sup>. The efficiency and ESR values also proved to be stable throughout the cycling test, with values of around 98 % and 0.8 Ω cm<sup>-2</sup>, respectively. The small loss of capacitance during the cycling is essentially due to the characteristics of the MB redox reaction responsible for the capacitance enhancement in this system which, as it will be seen below, corresponds to a highly reversible electrochemical process within the working potential range of the device.

It is hence noteworthy the great potential of MB for enhancing the performance of a nanotube-based capacitor, as it leads to capacitance increases comparable or even greater than those achieved by treatments such as oxidation with strong acids or bases [9] or by the incorporation of conducting polymers [8]. At the same time, the incorporation of MB gives rise to a device highly stable with the current density and much greater efficient for long durability than devices dependent on pseudocapacitive contributions that are typically unstable with cycling [5,8,9].

As might be expected, the electrochemical reaction of MB greatly modifies the shape of both the chronopotentiometric and voltammetric cycles (Fig. 1b, 1c), from the typical profiles of a pure electrostatic interaction, which consist of triangular galvanostatic cycles and almost rectangular voltammograms, to the appearance of plateaus of potential (Fig. 1b) and well-defined redox peaks (Fig. 1c) characteristic of

the combination of an electrostatic charge storage mechanism with one of a faradaic kind [19].



**Fig. 1.** Comparison of the electrochemical responses of the two-electrode cells in the MB solution and in the supporting electrolyte at 1 V: a) variation of the cell specific capacitance values with the current load (from 0.88 to 88.4  $mA \cdot cm^{-2}$ ), b) galvanostatic cycles at 0.88  $mA \cdot cm^{-2}$  and c) cyclic voltammograms at 2  $mV \cdot s^{-1}$ .

Nevertheless, the most reliable technique for analyzing the electrochemical characteristics of any faradaic process is cyclic voltammetry developed in a three-electrode configuration. Fig. 2a shows cyclic voltammograms recorded at 2  $mV \cdot s^{-1}$  in a three-electrode configuration for both electrolytes. The main peak (labeled A) in the voltammetric profile of the modified device, with a midpoint potential ( $E_{1/2}$ ) of -0.208

V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), is characterized by a stable and well-defined electrodic signal with oxidation and reduction peaks of the same intensity located at  $E_a = -0.188$  V and  $E_c = -0.227$  V, respectively, and a peak potential difference ( $\Delta E_p$ ) of 34 mV. These potential values are very close to those found in the literature for the MB redox reaction in similar conditions [20,21]. In addition, the  $\Delta E_p$  value approaches the expected theoretical value for a two-electron reversible process, indicating that this reaction involves a fast electron transfer. According to these considerations, these peaks should be attributed to the two-electron process of MB in acidic media [20,22,23] illustrated in Scheme 1.

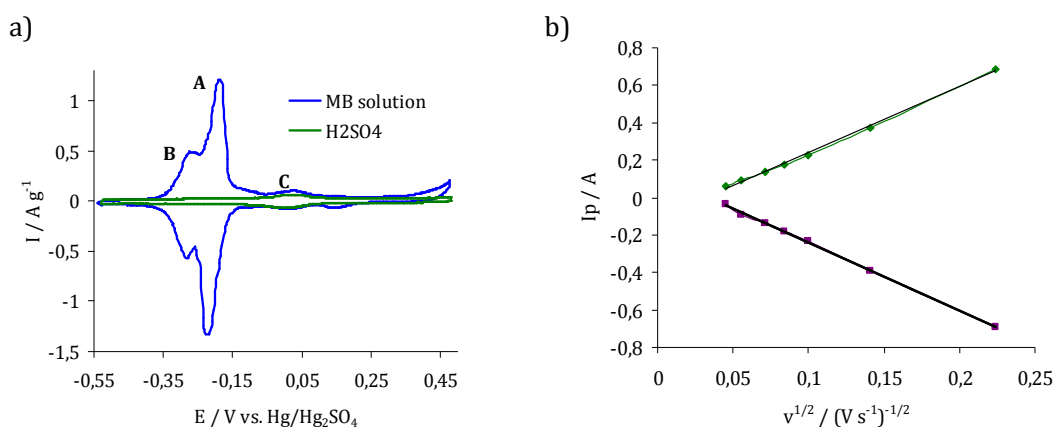
In order to elucidate the current control process, the scan rate was varied from 1 to 50 mV s<sup>-1</sup> and a linear relationship between the square root of the scan rate on the anodic and cathodic peak current was found (Fig. 2 b), which demonstrates that the electrochemical response of MB is diffusion-controlled under these experimental conditions. This result is in agreement with the strong tendency of adsorption of this dye, which explains why the reaction mechanism must be controlled by the transport of ions to and from or through the electrode interface [24,25].

The more negative peaks with  $E_{1/2} = -0.278$  V (labeled B) can be ascribed to the same MB reaction, being its lower intensity signal due to changes in the capacity of charge compensation of the auxiliary electrode within this range of potentials, which will be explained in detail below.

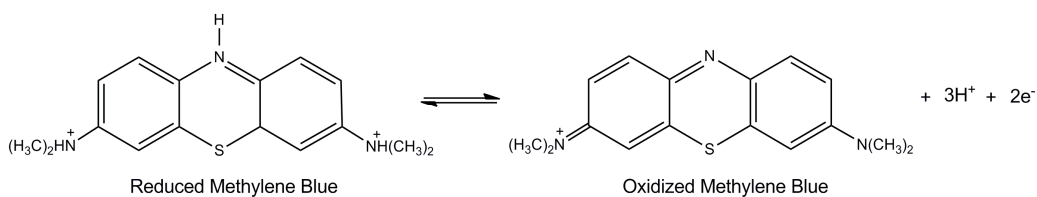
Finally, it should be mentioned that during cycling, the partial dissolution of the Fe catalyst residual nanoparticles of CNTs and their subsequent redox reaction give rise to the electrodic signal located at  $E_{1/2} = 0.022$  V (labeled C), which appears in both the voltammograms recorded in MB and in the sulfuric acid solution with the same intensity. The presence of metal catalyst particles in purified carbon nanotube materials has been extensively reported in the literature [26-28]. These metallic particles are predominantly located at the base of the nanotubes, on its tip or encased inside them and entrapped within the graphene layers or covered by thin layers of amorphous carbon. They may exhibit electrocatalytic effects [29] and redox activity or even dissolve and show electrochemical activity in solution [30] depending on the supporting electrolyte composition, as was demonstrated by J. L. Lyon et al [31]. The

electroodic process observed occurs at the potential expected for the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  reaction in sulfuric acid [32]. Therefore, it can be stated that iron from the nanotubes increases the capacitance provided by the electric double layer though a faradaic reaction that develops in the same extent in the unmodified EDLC and in the device modified with MB.

It is also worth noting that after the incorporation of MB the baseline current remains the same as in the supporting electrolyte over the whole range of potentials employed, making it easy to identify the potential interval in which the faradaic contribution from the MB redox reaction occurs (from -0.350 V to -0.130 V vs. V vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ).



**Fig. 2.** a) Cyclic voltammograms obtained in a three-electrode cell with the MB solution and with the supporting electrolyte at a scan rate of  $2 \text{ mV s}^{-1}$ . b) Anodic and cathodic peak current dependence on the square root of the scan rate.



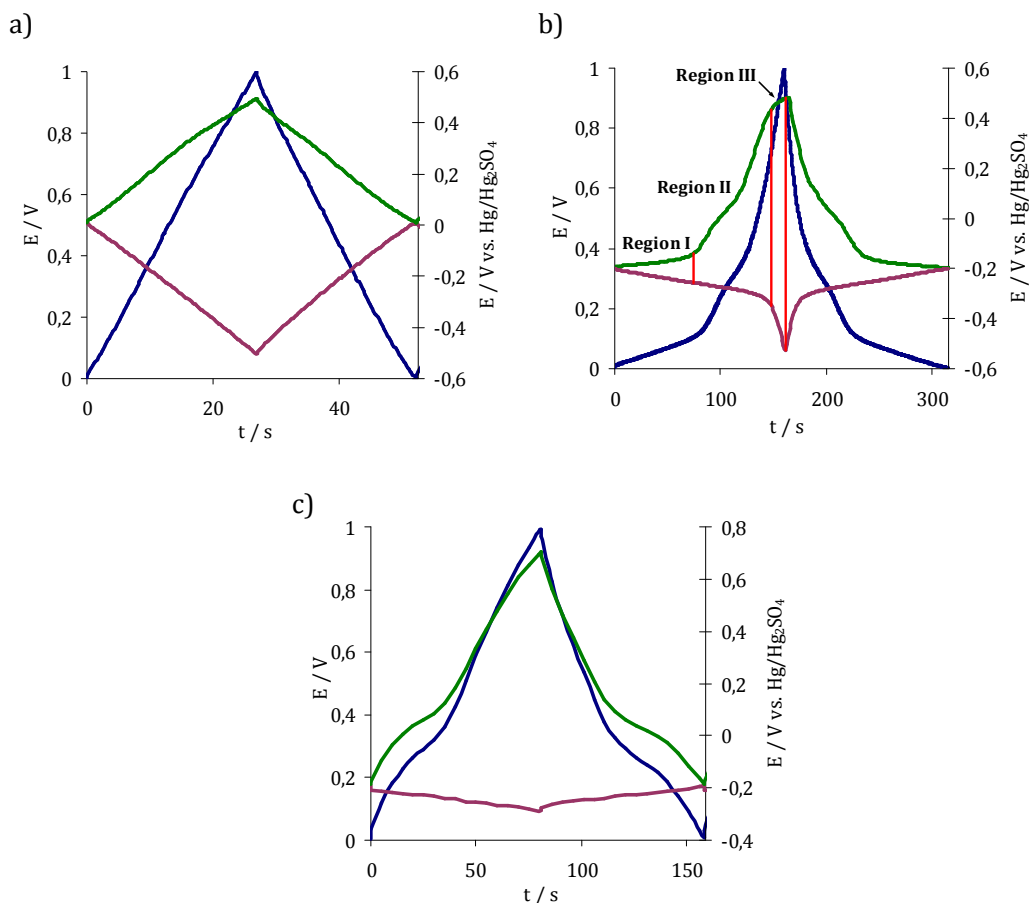
**Scheme 1.** Redox process of methylene blue in acid media.

To obtain further insight into the role played by the MB in the energy storage process, the behaviour of each electrode was analyzed in detail by recording their potential evolution during galvanostatic cycling at  $8.84 \text{ mA cm}^{-2}$  in both systems, the EDLC and the MB-modified device (Fig. 3a, b). In addition, both the capacitance of each electrode and the cell capacitance were calculated in order to analyze each system quantitatively (Table 1). As might be expected for an EDLC, the cell voltage is evenly divided between the electrodes in the original capacitor (Figure 3a), being the capacitance of each one exactly the same and equal to double the cell capacitance (Table 1, capacitance expressed in Farads).

However, as it can be seen from Figure 3b, when MB is incorporated into the electrolyte both the working potential range of the electrodes and the equilibrium potential of the system (which depends on the electrode material and the electrolytic media) are modified, this being the key factor to explain the overall performance of the modified device. The rest potential shifts from 0 V in the original capacitor to -0.2 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the MB-modified device. Thus, when the cell is completely discharged (0 V for the two-electrode cell) both electrodes are at the potential of the MB redox reaction, which is the value that separates the anode and cathode working potential intervals: from 0.482 to -0.200 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for the anode and from -0.200 to -0.529 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for the cathode. In the light of these considerations and given the location of the MB main redox peak (labeled A) on the three-electrode voltammogram (Fig. 2a), it can be assumed that both electrodes take part in the MB electrochemical process.

Thus, during the charging process both electrodes exhibit simultaneously a battery-type behaviour within the voltage range of 0-0.104 V (region I in Fig. 3b), characterized by an almost total lack of variation in potential with time due to the fact that the main energy storage mechanism is of Faradaic kind in which the voltage (V) is practically independent of the charge (q) [19,33]. In this operating voltage the potential interval of the cathode and anode (Table 2) delimits exactly the main redox peak of MB (peak A) recorded in Fig. 2a. It is important to point out that in this region the overall system behaves like a battery in which the same redox species is present in both electrodes and, therefore, the performance of the system as battery will be

limited by the electrode in which the reaction develops in a lesser extension. As can be seen in Fig. 3b, the limiting electrode is the anode, since the cathode continues to exhibit a battery-type behaviour until it reaches a potential value of -0.35 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Fig. 3.** Galvanostatic cycle at 1 V (left Y-axis) and the working potentials for the positive and negative electrodes (right Y-axis) obtained in: a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and b) MB solutions, using a T-Type Swagelok cell. c) Voltage profiles obtained in a T-type Swagelok cell modified by employing a Nafion membrane as separator and the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MB solutions in the anode and cathode, respectively. Current density 8.8 mA cm<sup>-2</sup>.



**Table 1.** Cell and electrode capacitances of the three systems analyzed: the original EDLC, the system resulting from the incorporation of MB in the original capacitor (MB-modified device), and the system modified by a Nafion membrane as separator and containing H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MB solutions in the anode and cathode, respectively (Nafion-modified device).

	<i>Cell</i>		<i>Anode</i>		<i>Cathode</i>	
	$C_{\text{cell}}$ (F)	$C_{\text{esp, cell}}$ (F g <sup>-1</sup> )	$C_{\text{elec+}}$ (F)	$C_{\text{esp, elec+}}$ (F g <sup>-1</sup> )	$C_{\text{elec+}}$ (F)	$C_{\text{esp, elec+}}$ (F g <sup>-1</sup> )
EDLC	0.3	5	0.6	21	0.6	20
MB-modified device	1.2	23	1.7	71	3.6	131
Nafion-modified device	0.8	14	0.8	31	7.6	279

In the working voltage range corresponding to region II (Table 2), MB redox reaction peak developed in the cathode undergoes a decrease in the intensity giving rise to a shoulder (labeled B) in the three-electrode voltammogram (Fig. 2a). This reduction in peak intensity is caused by the lower capacity of charge compensation provided by the anode in this voltage region, where this electrode operates between -0.142 and 0.432 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. According to the three-electrode voltammogram, charges from the faradaic reaction of MB are compensated in the anode by two energy storage processes: the electrochemical reaction of Fe catalyst nanoparticles, which appears as a plateau between -0.053 and 0.099 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Fig. 3b, and the charging of the electric double layer. Due to the differences between the energy storage processes in both electrodes, the device behaves as a hybrid system in this voltage range and, therefore, it is possible to consider that the double-layer full charge capacity of the anode is employed to compensate the charges from the cathode due to the latter's battery-type behaviour [19].

Finally, the system behaves as an EDLC in the voltage range III (Table 2, Fig. 3b), where both electrodes display a capacitor-type behavior characterized by a variation of the electrode potentials determined by the relationship existing between capacitance, charge and voltage ( $C=q/V$ ).

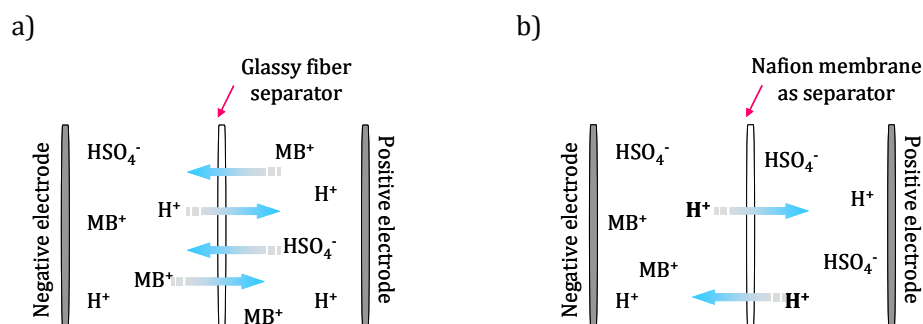
**Table 2.** Voltage ranges and operating potential intervals of the electrodes divided in function of the different types of behaviour shown by the MB-modified device.

	<i>Region I</i>	<i>Region II</i>	<i>Region III</i>
	Battery-type behaviour	Hybrid behaviour	Capacitor-type behaviour
Cell (V)	0 to 0.104	0.104 to 0.709	0.709 to 0.994
Anode (V vs. Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	-0.2 to -0.142	-0.142 to 0.432	0.432 to 0.482
Cathode (V vs. Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	-0.2 to -0.259	-0.259 to -0.350	-0.350 to -0.529

From a quantitative point of view (Table 1), the incorporation of MB significantly increases the capacitance of both electrodes, although not to the same extent due to the different degree to which the redox reaction of this molecule develops in each electrode. While the anode increases its capacitance 3.4 times after the addition of the redox molecule, the cathode multiplies its original capacitance by 6.6 due to its behaviour as a battery over almost the overall voltage range. As a consequence of the increase in capacitance in both electrodes, the net overall capacitance is also greatly enhanced, from 5 to 23 F g<sup>-1</sup>, being the value reached obviously limited by the smaller of the two electrode capacitances because of the relationship that exists between the capacitance of each individual electrode and cell capacitance, i.e.,  $1/C_{\text{cell}} = (1/C_{\text{cathode}}) + (1/C_{\text{anode}})$ .

According to the above discussion, it can be said that the capacity of MB to enhance the capacitance of the device is directly related to the battery-type behaviour of the cathode and the capacity of the anode to compensate charges from the redox reaction. To clarify this concept, the response of the system was studied in a T-type cell modified with a Nafion membrane as separator, which allows protons to pass through it but prevents the passage of MB molecules, the cathode and the anode compartments containing solutions of MB and sulfuric acid, respectively. Scheme 2 shows a schematic representation of this device compared with the MB modified-system previously discussed. The absence of MB in the anode leads to the disappearance of the battery-type behaviour of the positive electrode (Fig. 3c) and, therefore, of the overall system. In this situation charges from the MB faradiac reaction are compensated in the positive electrode only by the charging of the electric double layer and the Fe nanoparticle

redox reaction. As a consequence, the capacitance of the anode is reduced until almost its value in the original EDLC (Table 1), while the cathode exhibits a battery-type behaviour over the overall voltage range because of the inability of the positive electrode to compensate all the charges from redox reaction. Under these conditions, the capacitance of the faradaic electrode can be considered infinite with respect to the capacitance attained by the capacitive electrode. Thus, cell capacitance is determined by anode capacitance [15] and, consequently, it is also significantly reduced (Table 1). This experiment demonstrates that charge-capacity of the cell is limited by the capacitor-type electrode in hybrid devices obtained by combining a capacitive electrode and one of battery kind. Hence, the existent of an enough charge storage capacity in the limiting electrode that allows compensating the charges from the redox reaction is the key factor to achieve the maximum performance in this type of hybrid devices.



**Scheme 2.** Representation of: a) the device resulting of the incorporation of MB in the original EDLC, in which the MB solution is used in both electrodes, and b) cell with a Nafion membrane as separator and solutions of MB and sulphuric acid located separately in the cathode and anode compartments, respectively. In system a) all ions can pass through the separator, while in system b) only protons are able to pass through the Nafion membrane.

#### **4. Conclusions**

The employ of redox active electrolytes is a powerful method to enhance the cell capacitance of carbon-based capacitors. By incorporating MB redox system, an increase of four and a half times the original cell capacitance value provided by MWCNTs in sulfuric acid was achieved (from 5 to 23 F g<sup>-1</sup>, expressed as cell capacitance) with no significant increase in the ESR. Moreover, the modified system exhibited an excellent performance at increasing current loads, with a decrease in capacitance of only 10 % within the current density range studied. The modified device also fulfills the requirement of long durability necessary for an energy storage system, since after 6000 galvanostatic charge-discharge cycles a reduction of only 12 % in capacitance was observed

The study of energy storage mechanisms involved in the MB-modified device has revealed that the redox reaction takes place in both electrodes simultaneously in the voltage range of 0-0.104 V, and that this is the main cause of cell capacitance enhancement. Beyond this voltage range, the faradaic contribution from the MB redox reaction decreases because, although the cathode continues to behave as a battery, the anode behaves as a capacitive electrode with a rather reduced charge-capacity due to the small surface area characteristic of MWCNTs. By means of a modified assembly composed of a Nafion membrane and MB and sulfuric acid solutions located in the cathode and anode compartments, respectively, it was demonstrated the limiting role of the capacitive electrode in the cell charge-capacity of hybrid devices obtained by the combination of a capacitor-type electrode and one of a Faradaic kind.

#### **Acknowledgment**

The authors acknowledge the financial support of the MICINN (Project MAT2010-20601-C02-01). Silvia Roldán thanks MICINN for a FPI predoctoral research grant.

## References

- [1] A. Burke, *J. Power Sources* 91 (2000) 37.
- [2] R. Kötz, M. Carlen, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483.
- [3] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mat.* 7 (2008) 845.
- [4] E. Frackowiak, S. Depleux, K. Jurewicz, K. Szostak, D. Cazorla-Amoros, F. Béguin, *Chemical Physics Letters* 361 (2002) 35.
- [5] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* 39 (2001) 937.
- [6] K. Jurewicz, K. Babel, R. Pitrzak, S. Delpeux, H. Wachowska, *Carbon* 44 (2006) 2368.
- [7] Q. Xiao, X. Zhou, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 575.
- [8] K. Jurewicz, S. Depleux, V. Bertagna, F. Béguin, E. Frackowiak, *Chemical Physics Letters* 347 (2002) 36.
- [9] E. Frackowiak, K. Méténier, V. Bertagna, F. Béguin, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2421.
- [10] V. Ruiz, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, *Electrochimica acta* 54 (2009) 4481.
- [11] E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774.
- [12] G. A. Snook, P. Kao, A. S. Best, *J. Power Sources* 196 (2011) 1.
- [13] S. Roldán, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 3401.
- [14] S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 1699.
- [15] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 17606.
- [16] D. R. Battlebury, *J. Power Sources* 80 (1999) 7.
- [17] R. L. McCreery, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2646.
- [18] B. E. Conway, in: "Electrochemical Supercapacitors", Kluwer Academic/Plenum Publishes: New York, 1999, 612.
- [19] W. G. Pell, B. E. Conway, *J. Power Sources* 136 (2004) 334.
- [20] S. Bodoardo, L. Borello, S. Fiorilli, E. Garrone, B. Onida, C. Otero Areán, N. Penazzi, G. Turnes Palomino, *Micropor. Mesopor. Mater.* 79 (2005) 275.
- [21] S. B. Khoo, F. Chen, *Anal. Chem.* 74 (2002) 5734.
- [22] N. Leventis, M. Chen, *Chem. Mat.* 9 (1997) 2621.
- [23] G. N. Lewis, J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.* 65 (6) (1943) 1144.
- [24] G. Zaitseva, Y. Gushisem, E. S. Ribeiro, S. S. Rosatto, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1469.
- [25] L. T. Kubota, Y. Gushikem, J. Pérez, A. A. Tanaka, *Langmuir* 11 (1995) 1009.

- [26] M. Pumera, *Langmuir* 23 (2007) 6453.
- [27] N. S. Lawrence, R. P. Deo, J. Wang, *J. Electroanalysis* 17 (2005) 65.
- [28] B. Sljukic, C. E. Banks, R. G. Compton, *Nano Lett.* 6 (2006) 1556.
- [29] J. Zhang, M. Comotti, F. Schüth, R. Schögl, D. S. Su, *Chem. Comm.* (2007) 1916.
- [30] P. H. Matter, E. Wang, J. M. Millet, U. S. Ozkan, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 1444.
- [31] J. L. Lyon, K. J. Stevenson, *Langmuir* 23 (2007) 11311.
- [32] A. J. Bard, L. R. Faulkner, in: "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", John Wiley and Sons: New York, 2001.
- [33] B. E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, *J. Power Sources* 66 (1997) 1

## ***5- Conclusiones***





Los resultados presentados en esta Memoria permiten concluir que el empleo de electrolitos redox activos constituye una nueva vía, sencilla y efectiva, para mejorar la densidad de energía de los condensadores electroquímicos construidos con electrodos de carbono, ya que, en general, permiten obtener un aumento muy significativo del valor de capacidad sin disminuir de forma notable la potencia del sistema.

De una forma más específica es posible establecer las siguientes conclusiones:

- La adición de índigo carmín a un condensador de doble capa eléctrica construido con electrodos de nanotubos de carbono permitió demostrar la efectividad de la incorporación de moléculas orgánicas electroquímicamente activas en el electrolito como vía para el aumento de la capacidad de un supercondensador.
- Del análisis de la respuesta electroquímica obtenida para los diferentes pares electrodo/electrolito redox estudiados se dedujo que el incremento de capacidad alcanzado depende tanto del material de electrodo como del electrolito usado. La hidroquinona se mostró efectiva con todos los materiales de carbono ensayados, si bien el mayor aumento de capacidad se obtuvo mediante el empleo de un carbón activado microporoso de alta área superficial, resultante de una activación química con KOH a 700 °C, con el que se triplicó la densidad de energía máxima del condensador de partida alcanzando un valor de 30 Wh kg<sup>-1</sup>.
- El perfil de evolución de potencial de los electrodos reveló que la presencia del aditivo redox transforma el sistema de partida en un dispositivo híbrido-simétrico debido al comportamiento de tipo batería del electrodo en el que se desarrolla el proceso faradaico. La ausencia de dependencia de la carga con el potencial en este electrodo puso de manifiesto la necesidad de adaptar el método de cálculo de

capacidad empleado para los condensadores de doble capa eléctrica a los dispositivos con electrolito redox. En estos casos, la capacidad de celda debe ser usada para representar la capacidad del sistema debido a que la capacidad de electrodo, usualmente empleada en condensadores electroquímicos con este fin, carece de significado bajo estas condiciones.

- A través del estudio de la respuesta de un condensador de doble capa eléctrica modificado con azul de metileno se demostró que el incremento de capacidad alcanzado mediante el empleo de un electrolito redox depende tanto de la capacidad de compensación de carga del electrodo de tipo condensador como de la extensión de la reacción redox desarrollada en el electrodo de tipo batería.
- El estudio de los dispositivos redox bajo condiciones de ciclado prolongado evidenció que el grado de reversibilidad del proceso faradaico correspondiente al aditivo electroquímico limita el ciclo de vida del sistema global. Mientras que en presencia de azul de metileno la capacidad tan sólo desciende un 12 % tras 6000 ciclos de carga-descarga (lo que sería aceptable para un supercondensador convencional), en el caso de la hidroquinona la reducción de capacidad es mucho mayor, de un 65 % tras 4000 ciclos. En cualquier caso, el comportamiento exhibido por los dispositivos modificados con un electrolito redox es claramente mejor que el de cualquier batería conocida.

**6- Anexo**



En este Anexo se recogen las publicaciones adicionales generadas durante el trabajo desarrollado a lo largo de la Tesis Doctoral, así como la patente derivada del estudio incluido en esta Memoria y las aportaciones realizadas en congresos de ámbito nacional e internacional.

- **Publicaciones**

“Voltage dependence of carbon-based supercapacitors for pseudocapacitance quantification” V. Ruíz, S. Roldán, I. Villar, C. Blanco, R. Santamaría, *Electrochim. Acta* 95 (2013) 225.

“Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in Vanadium Redox Flow Batteries” Z. González, C. Botas, P. Álvarez, S. Roldán, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, *Carbon* 50 (2012) 828.

“Capacitive deionization of NaCl solutions with modified activated carbon electrodes” I. Villar, S. Roldán, V. Ruíz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Energy and Fuels* 24 (2010) 3329.

- **Patente de invención**

“Sistemas electroquímicos con electrolitos redox” (nº de publicación: ES2377472, fecha de la concesión: 25/01/2013). Inventores: Silvia Roldán, Vanesa Ruiz, Marcos Granda, Rosa Menéndez, Clara Blanco, Ricardo Santamaría e Isabel Villar. (Copia incluida al final de este anexo).

- **Aportaciones a congresos**

“Supercapacitors modified with redox-active electrolytes” S. Roldán, Z. González, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco. *63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Praga (República Checa), 19-24 de Agosto del 2012. p. 96.*

“Redox reaction of Methylene blue as additional source of capacitance in multiwalled carbon nanotube-based capacitors” S. Roldán, Z. González, C. Blanco, M. Granda R. Menéndez, R. Santamaría. *The Annual World Conference on Carbon, Cracovia (Polonia), 17-22 de Junio del 2012. DVD ID 509.*

“High-energy carbon-based supercapacitors with redox-active electrolytes” S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, C. Blanco, R. Santamaría. *Power Our Future 2012, Vitoria-Gasteiz (España), 19-21 de Marzo del 2012.*

“Obtención de condensadores híbridos de alta energía y potencia mediante el empleo de electrolitos redox quinoides” Silvia Roldán, Clara Blanco, Marcos Granda, Rosa Menéndez y Ricardo Santamaría. *XI Reunión del Grupo Español del Carbón, Badajoz (España), 23-26 de Octubre del 2011. p. 139-140.*

“Grafenos en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía” Zoraida González, Silvia Roldán, Cristina Botas, Patricia Álvarez, Clara Blanco, Marcos Granda, Ricardo Santamaría y Rosa Menéndez. *XI Reunión del Grupo Español del Carbón, Badajoz (España), 23-26 de Octubre del 2011. p. 301-302.*

“Electrochemical behaviour of different chemically modified graphenes” S. Roldán, Z. González, C. Botas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco and R. Menéndez. *The Annual World Conference on Carbon, Shangai (República Popular China), 24-29 de Julio del 2011. Extended Abstract 733.*

“Towards a further generation of high-energy carbon-based capacitors by using redox-active electrolytes” S. Roldán, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría. *The Annual World Conference on Carbon, Shangai (República Popular China), 24-29 de Julio del 2011. Extended Abstract 718.*

“Bi- modified carbon felt as the positive electrode of an all Vanadium redox flow battery” S. Roldán, A. Sánchez, Z. González, S. Roldán, C. Blanco, M. Grand, R. Menéndez, R. Santamaría. *The Annual World Conference on Carbon, Shangai (República Popular China), 24-29 de Julio del 2011. Extended Abstract 1017.*

“Redox-active electrolytes as a new route to obtain high-energy carbon-based supercapacitors” S. Roldán, Z. González, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco. *ImagineNano 2011, Bilbao (España), 11-14 de Abril del 2011.*

“Graphene derivatives as positive electrode materials in a vanadium redox flow battery” Z. González, C. Botas, S. Roldán, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez. *ImagineNano 2011, Bilbao (España), 11-14 de Abril del 2011.*

“Novel redox-active electrolyte carbon-based supercapacitor” S. Roldán, Z. González, C. Blanco, R. Menéndez, R. Santamaría. *61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niza (Francia), del 26 de Septiembre al 1 de Octubre del 2010. Abstract S04-P-203.*

“Enhancement of capacitance of carbon-based supercapacitors by the quinone/hydroquinone system” S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría. *The Annual World Conference on Carbon, Clemson (EEUU), 11-16 de Julio del 2010. Short Abstract ID: 283 (Extended abstract in CD).*

“Indigo carmine as electrolytic additive for electrochemical double layer capacitors” S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría. *The Annual World Conference on Carbon, Clemson (EEUU), 11-16 de Julio del 2010. Short Abstract ID: 281 (Extended abstract in CD).*

“Indigo carmine como aditivo electroquímicamente activo para condensadores de doble capa eléctrica” S. Roldán, V. Ruíz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría. *X Reunión del Grupo Español del Carbón, Girona (España), 9-12 de Mayo del 2010. Actas del Congreso, p. 295-296.*

“Comparison between electrochemical capacitors based on NaOH and KOH activated carbons”. S. Roldán, V. Ruíz, I. Villar, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría. *Carbon for Energy Storage and Environmental Protection, Málaga (España), 28-29 de Octubre del 2009. Abstracts Book p. 140.*

*“Capacitive deionization of NaCl solutions with activated carbon electrodes”* I. Villar, S. Roldán, V. Ruíz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría. *Carbon for Energy Storage and Environmental Protection, Málaga (España), 28-29 de Octubre del 2009. Abstracts Book p. 129.*

*“A route for quantifying the contribution of pseudocapacitance in carbon-based supercapacitors”* R. Santamaría V. Ruíz, I. Villar, S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez. *Carbon for Energy Storage and Environmental Protection, Málaga (España), 28-29 de Octubre del 2009. Abstracts Book p. 15.*

*“Desionización de soluciones de NaCl, utilizando carbones activados como electrodos”* I. Villar, S. Roldán, V. Ruíz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría. *XXXII Reunión bienal de la Real Sociedad Española de Química, Oviedo (España), del 13-18 de Septiembre del 2009. Actas del Congreso, p. 376.*

*“Electrochemical behaviour of carbons obtained by chemical activation with KOH and NaOH”* S. Roldán, V. Ruíz, I. Villar, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría. *The Annual World Conference on Carbon, Biarritz (Francia), 14-19 de Junio del 2009. CD ROM file 272.pdf*





Nº SOLICITUD 201031300  
Nº PUBLICACIÓN ES2377472  
TITULAR/ES  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS (CSIC)  
FECHA EXPEDICIÓN 03/06/2013

**CERTIFICADO-TÍTULO  
DE  
PATENTE DE INVENCIÓN**

Cumplidos los requisitos previstos en la vigente Ley 11/1986, de 20 de Marzo, de Patentes, se expide el presente CERTIFICADO-TÍTULO, acreditativo de la concesión de la Patente de Invención. Ha sido tramitada y concedida con realización del Informe sobre el Estado de la Técnica y sin examen previo de los requisitos sustantivos de patentabilidad.

Se otorga al titular un derecho de exclusiva en todo el territorio nacional, bajo las condiciones y con las limitaciones previstas en la Ley de Patentes. La duración de la patente será de **veinte años** contados a partir del 31/08/2010.

La patente se concede sin perjuicio de tercero y sin garantía del Estado en cuanto a la validez y a la utilidad del objeto sobre el que recae.

Para mantener en vigor la patente concedida, deberán abonarse las tasas anuales establecidas, que se pagarán por años adelantados. Asimismo, deberá explotarse el objeto de la invención, bien por su titular o por medio de persona autorizada de acuerdo con el sistema de licencias previsto legalmente, dentro del plazo de cuatro años a partir de la fecha de solicitud de la patente, o de tres años desde la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Ana R.', with a horizontal line underneath.

Fdo.: Ana María Redondo Mínguez  
El Director del Departamento de Patentes e Información Tecnológica P.D. El Jefe de Servicio de Actuaciones Administrativas



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 472**

21 Número de solicitud: 201031300

51 Int. Cl.:

**H01G 9/042** (2006.01)

**H01G 9/022** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**31.08.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**28.03.2012**

Fecha de la concesión:

**25.01.2013**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**06.02.2013**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTIFICAS (CSIC)  
C/ SERRANO, 117  
28006 MADRID (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**ROLDAN LUNA, Silvia;  
RUIZ RUIZ, Vanesa;  
GRANDA FERREIRA, Marcos;  
MENEDEZ LOPEZ, Rosa;  
BLANCO RODRIGUEZ, Clara;  
SANTAMARIA RAMIREZ, Ricardo y  
VILLAR MASETTO, Tere Isabel**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **SISTEMAS ELECTROQUIMICOS CON ELECTROLITOS REDOX.**

67 Resumen:

Sistemas electroquímicos con electrolitos redox.  
La presente invención se refiere a un sistema electroquímico cuyo electrolito comprende al menos un aditivo redox capaz de formar parte de un par redox reversible. Además, la invención se refiere a los usos de dicho sistema electroquímico para el almacenamiento de energía.

**ES 2 377 472 B1**

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

ES 2 377 472 B1

## DESCRIPCIÓN

**SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS CON ELECTROLITOS REDOX**

La presente invención se refiere a un sistema electroquímico cuyo electrolito comprende al menos un aditivo redox capaz de formar parte de un par redox reversible. Además, la invención se refiere al uso del sistema electroquímico para el almacenamiento de energía.

**ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

Hoy en día es cada vez más necesario el desarrollo de equipos portátiles que sean capaces de suministrar energía eléctrica de calidad, siendo necesario suministrar una alta densidad de potencia y, a la vez, una alta densidad de energía. Estos sistemas encuentran sus principales aplicaciones en lo que se ha dado en llamar electrónica de consumo, que incluye equipos de telecomunicaciones, ordenadores portátiles, cámaras de video o fotografía, etc. No menos importante es su futura aplicación en vehículos eléctricos, donde la exigencia de alta densidad de energía y potencia se maximiza. En la actualidad, las baterías de ión-litio son las preferidas cuando priman los requerimientos de energía, pero son los supercondensadores comerciales los que consiguen trabajar mejor cuando se demandan sistemas pulsantes con alta densidad de potencia (US 6,671,166 B1 o US 6,762,926 B1).

En ocasiones ambos sistemas se pueden combinar, normalmente montados en paralelo, lo que implica la obtención tanto de energía como de potencia (US 6,252,762 B1), pero con un elevado coste económico, tanto por los componentes en sí, como por la electrónica necesaria para que estos sistemas operen de forma coordinada y eficiente. Además, el sistema se torna más voluminoso y pesado, lo que penaliza gravemente su utilización en dispositivos portátiles.

Los sistemas electroquímicos para el almacenamiento de energía eléctrica requieren de alta densidad de potencia y de alta densidad de energía, siendo difícil encontrar sistemas que conjuguen ambas propiedades. Los supercondensadores almacenan su energía en la doble capa eléctrica,

## ES 2 377 472 B1

mientras que las baterías tienen electrodos que participan de reacciones redox, las cuales normalmente suponen una degradación de estos con el ciclado.

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

5 La presente invención proporciona un sistema donde se conjuga un supercondensador con un sistema redox que permanece disuelto en el electrolito, aportando energía sin alterar la naturaleza de los electrodos, lo que  
10 redunda en una larga vida del conjunto. A su vez la invención proporciona el uso de dicho sistema electroquímico para el almacenamiento de energía.

10 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un sistema electroquímico que comprende dos electrodos, un separador y un electrolito líquido, donde dicho electrolito comprende al menos un aditivo redox capaz de formar parte de un par redox reversible.

15 El intercambio de electrones se produce sobre la superficie de los electrodos, pero tanto la fase reducida como la oxidada permanecen en disolución. La reacción redox del sistema electroquímico de la presente invención es altamente reversible. Además, como los electrodos no participan directamente en la reacción, esta puede repetirse entre 10 y 100 veces más que en las baterías. Este aditivo redox transforma el supercondensador clásico en una  
20 fuente de almacenamiento de energía que multiplica varias veces la capacidad del condensador original.

En una realización preferida el aditivo redox se selecciona de entre orgánico, inorgánico, una sal compleja o cualquiera de sus combinaciones.

En una realización más preferida el aditivo orgánico se selecciona de entre riboflavina, hidroquinona, azul de metileno, o cualquiera de sus combinaciones.

25 En otra realización más preferida el aditivo inorgánico se selecciona de entre SnCl<sub>4</sub>, sales de yodo, sales de hierro, o cualquiera de sus combinaciones.



## ES 2 377 472 B1

Preferiblemente los electrodos son iguales o diferentes y compuestos por al menos un material de carbono. Y más preferiblemente el material de carbono son nanotubos de carbono o un carbón activado.

5 Por "carbón activado" en la presente invención se entiende aquel derivado del carbón de gran microporosidad y por tanto con un área superficial mayor de los 500 m<sup>2</sup> /g.

10 Por "nanotubos de carbono" en la presente invención se entiende aquellos materiales formados únicamente por carbono, donde la unidad básica es un plano grafitico enrollado que forma un cilindro, formando unos tubos cuyo diámetro es del orden de algunos nanometros.

En una realización preferida el electrodo tiene un área superficial específica entre 50 y 3000 m<sup>2</sup>/g.

15 Los dos electrodos, preferiblemente de un material de carbono de alta superficie específica, están depositados sobre un colector de corriente y separados por una sustancia permeable a los iones, pero aislante de la corriente eléctrica. En el sistema electroquímico de la presente invención los electrodos deben tener la capacidad de aportar sitios activos donde tenga lugar la transferencia de electrones con el aditivo redox que se ha añadido al electrolito. No deben existir reacciones secundarias significativas entre estos  
20 dos componentes de la celda electroquímica.

Los electrodos se preparan de forma convencional, tal y como se hace para otros tipos de supercondensadores o baterías, pudiéndolos someter a post-tratamientos que mejoren su interacción con el electrolito y con el aditivo que éste lleva añadido.

25 El electrolito puede ser cualquiera de los conocidos en el estado de la técnica para los supercondensadores, inorgánicos, orgánicos o incluso líquidos iónicos, siempre que en ellos se pueda disolver un compuesto con capacidad de sufrir una reacción redox reversible sobre los electrodos. En general, los electrolitos son líquidos de baja viscosidad y que presentan una alta conductividad en un

## ES 2 377 472 B1

margen amplio de temperatura. También se les exige a dichos electrolitos ser estables en la ventana de potencial de trabajo y ser compatibles con los materiales utilizados en los electrodos. Los electrolitos están compuestos de un disolvente y una sal, con capacidad esta última de disociarse en sus iones  
5 constituyentes y formar, tras polarizar los electrodos, la doble capa eléctrica. En el caso de esta invención, se les debe exigir también ser compatibles con el aditivo redox que forma parte del electrolito, y que será el que participe en las reacciones de oxidación-reducción.

En una realización preferida el electrolito se selecciona de entre un medio  
10 básico, un medio ácido o neutro, pudiendo ser dichos medios tanto inorgánicos como orgánicos. Como ejemplos de dichos electrolitos se citan, pero sin carácter limitante, el KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaCl.

El sistema electroquímico de la presente invención supone un importante avance en el desarrollo tanto de equipos móviles como estacionarios, ya que  
15 combina en un solo equipo las ventajas de las baterías y de los supercondensadores, constituyéndose en un equipo económico, ligero y que conjuga alta densidad de potencia y energía. Los electrodos y el resto de los componentes de la celda electroquímica son de fabricación sencilla, los habituales en un supercondensador, conocidos por cualquier experto en la  
20 materia.

Otro aspecto de la presenta invención se refiere al uso del sistema electroquímico de la invención para el almacenamiento de energía, preferiblemente como supercondensador o batería.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus  
25 variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la  
30 presente invención.

## ES 2 377 472 B1

**DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

**Fig. 1.** Se muestra el resultado comparativo del funcionamiento de la invención con electrodos preparados a partir de nanotubos de carbono, uno empleando como electrolito medio básico de KOH 1 M y otro utilizando como aditivo redox riboflavina en una concentración del 0,048 M.

**Fig. 2.** Se muestra el resultado comparativo del funcionamiento de la invención con electrodos preparados a partir de un carbón activado químicamente, uno empleando como electrolito ácido sulfúrico y otro utilizando el par redox Sn(II)/Sn(IV) como aditivo redox en ácido sulfúrico.

**Fig. 3.** Se muestra el resultado comparativo del funcionamiento de la invención con electrodos preparados a partir de un carbón activado químicamente, en un electrolito de ácido sulfúrico 1 M y otro empleando ácido sulfúrico aditivado con hidroquinona 0,37 M.

**EJEMPLOS**

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la efectividad del sistema electroquímico como supercondensadores, comparando el resultado empleando en cada sistema electroquímico un electrolito con aditivo redox y ese mismo electrolito sin aditivo redox. Las medidas se realizaron en celdas swagelok cargando y descargando la celda entre 0-1 V, siempre a intensidad constante en cada experimento. Se realizaron diferentes experimentos a diferentes intensidades de carga/descarga, variando esta de 1 a 100 mA/cm<sup>2</sup>. Los electrodos fueron discos de 0,5 mm de espesor y 12 mm de diámetro.

Ejemplo 1

Se montaron dos celdas swagelok, una con aditivo redox y otra sin el aditivo. En ambas celdas, o sistemas electroquímicos que actúan como supercondensadores, se introdujeron electrodos preparados a partir de nanotubos de carbono con una superficie específica de unos 200 m<sup>2</sup>/g, y como



## ES 2 377 472 B1

electrolito un medio básico de KOH 1 M, en una de las celdas se añadió como aditivo redox al electrolito riboflavina en una concentración de 0,048 M. Posteriormente dichas celdas se conectaron a un potenciostato/galvanostato, y se realizaron los ensayos de carga/descarga descritos anteriormente. De esta forma se comparan las capacidades específicas en función de la intensidad de los dos sistemas electroquímicos, representándose gráficamente estos resultados en la Figura 1.

En el caso de un supercondensador clásico, sin aditivo redox, la capacidad es muy baja, de hasta 17 F/g. En comparación, el mismo sistema electroquímico con riboflavina añadida presenta un incremento de capacidad específica de hasta 70 F/g a bajas intensidades.

### Ejemplo 2

Al igual que en el ejemplo 1, se montaron dos celdas swagelok, una con aditivo redox y otra sin el aditivo. En ambas celdas se introdujeron electrodos preparados a partir de carbón activado con una superficie específica de 1500 m<sup>2</sup>/g, y como electrolito un medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M. En una de las celdas se añadió como aditivo redox al electrolito SnCl<sub>4</sub> en una concentración del 0,5 M. Posteriormente dichas celdas se conectan al potenciostato/galvanostato, y se realizaron los ensayos de carga/descarga descritos anteriormente. De esta forma se comparan las capacidades específicas en función de la intensidad de los dos sistemas electroquímicos, representándose gráficamente los resultados en la Figura 2.

En el caso de un supercondensador clásico, sin aditivo redox, la capacidad es baja, de hasta 200 F/g, mientras que en el sistema electroquímico con SnCl<sub>4</sub> añadido presenta un incremento de capacidad específica de hasta 640 F/g a bajas intensidades.

### Ejemplo 3

Al igual que en el ejemplo 2, se montaron dos celdas swagelok una con aditivo redox y otra sin el aditivo. En ambas celdas, se introdujeron electrodos



## ES 2 377 472 B1

preparados a partir de carbón activado con una superficie específica de 1500 m<sup>2</sup>/g, y como electrolito un medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M. En una de las celdas se añadió como aditivo redox al electrolito hidroquinona en una concentración del 0,37 M. Posteriormente dichas celdas se conectaron al  
5 potencióstato/galvanostato, y se realizaron los ensayos de carga/descarga descritos anteriormente. De esta forma se compararon las capacidades específicas en función de la intensidad de los dos sistemas electroquímicos, representándose gráficamente los resultados en la Figura 3.

En el caso de un supercondensador clásico, sin aditivo redox, la capacidad es  
10 baja, de hasta 300 F/g. Y en comparación el mismo sistema electroquímico con hidroquinona añadida presenta un incremento de capacidad específica de hasta 900 F/g a bajas intensidades.

ES 2 377 472 B1

**REIVINDICACIONES**

1. Sistema electroquímico que comprende dos electrodos, un separador y un electrolito líquido, donde dicho electrolito comprende al menos un aditivo redox capaz de formar parte de un par redox reversible.
- 5 2. Sistema electroquímico según la reivindicación 1, donde el aditivo redox se selecciona de entre orgánico, inorgánico, sal compleja o cualquiera de sus combinaciones.
3. Sistema electroquímico según la reivindicación 2, donde el aditivo orgánico se selecciona de entre riboflavina, hidroquinona, azul de metileno, o  
10 cualquiera de sus combinaciones.
4. Sistema electroquímico según la reivindicación 2, donde el aditivo inorgánico se selecciona de entre sales de estaño, yodo, hierro o cualquiera de sus combinaciones.
5. Sistema electroquímico según cualquiera de las reivindicación 1 a 4, donde  
15 los electrodos son iguales o diferentes y compuestos por al menos un material de carbono.
6. Sistema electroquímico según la reivindicación 5, donde el material de carbono son nanotubos de carbono o un carbón activado.
7. Sistema electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,  
20 donde los electrodos tienen un área superficial específica de entre 50 y 3000 m<sup>2</sup>/g.
8. Sistema electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el electrolito se selecciona de entre medio ácido, básico o neutro.
9. Uso del sistema electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a  
25 8, para el almacenamiento de energía.

ES 2 377 472 B1

10. Uso según la reivindicación 9, para el almacenamiento de energía como supercondensador o batería.

ES 2 377 472 B1

Fig. 1

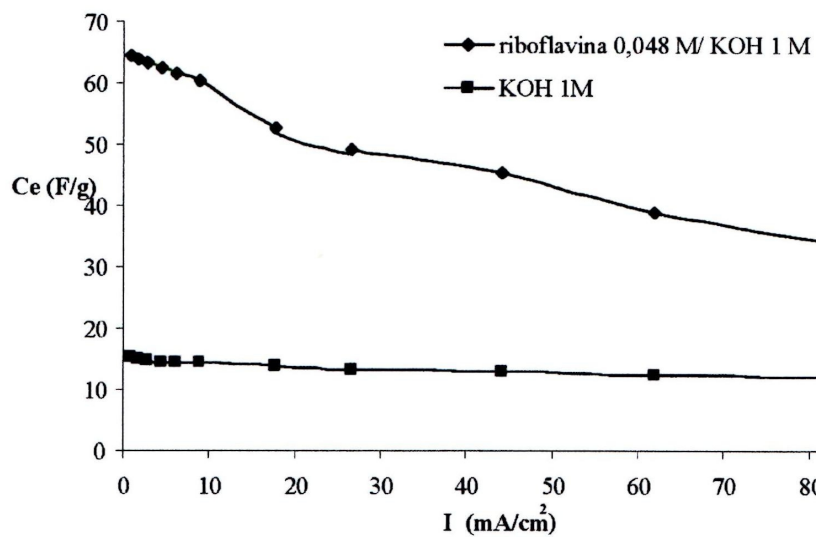
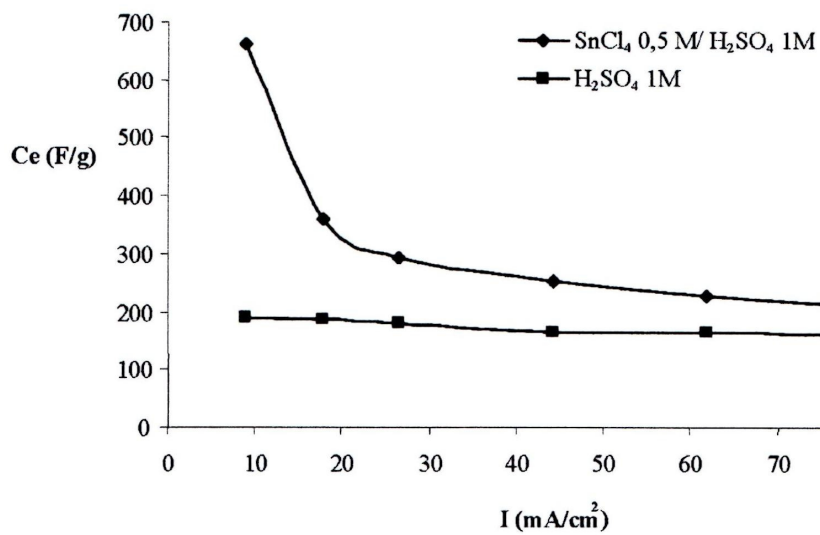
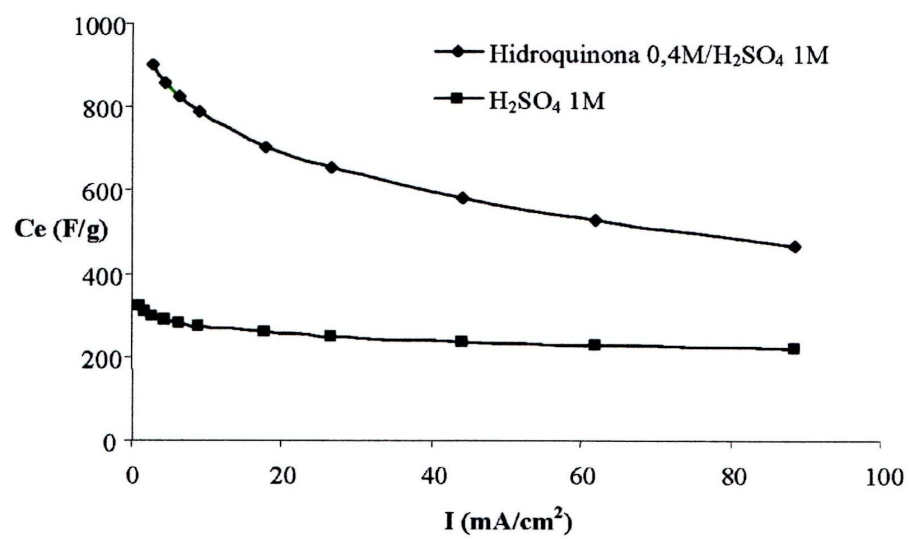


Fig. 2



ES 2 377 472 B1

Fig. 3





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

- 21 N.º solicitud: 201031300
- 22 Fecha de presentación de la solicitud: 31.08.2010
- 32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GRZEGORZ LOTA, ELZBIETA FRACKOWIAK. "Striking capacitance of carbon/iodide interface" Electrochemistry Communications 01-11-2008 [online] Vol.11 páginas 87-90; apartados 1-2.	1-10
A	OBRADOVIC, M.D. ET AL " A comparative study of the electrochemical properties of carbon nanotubes and carbon black" Journal of Electroanalytical Chemistry. 07-07-2009 [online] Vol.634 páginas 22-30; apartados 1-2.	1,2,4-6,8
A	US 6356432 B1 (DANEL ET AL.) 12/03/2002, páginas 37 - 50; columna 2, columna 3, líneas 12 - 25.	1-10
<p>Categoría de los documentos citados</p> <p>X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica</p> <p>O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud</p>		
<p><b>El presente informe ha sido realizado</b></p> <p><input checked="" type="checkbox"/> para todas las reivindicaciones      <input type="checkbox"/> para las reivindicaciones nº:</p>		
<p><b>Fecha de realización del informe</b> 16.11.2011</p>	<p><b>Examinador</b> V. Balmaseda Valencia</p>	<p><b>Página</b> 1/4</p>

## INFORME DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

N° de solicitud: 201031300

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**H01G9/155** (2006.01)**H01G9/042** (2006.01)**H01G9/022** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

## OPINIÓN ESCRITA

N° de solicitud: 201031300

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 16.11.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-10	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-10	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.



## OPINIÓN ESCRITA

Nº de solicitud: 201031300

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	GRZEGORZ LOTA, ELZBIETA FRACKOWIAK. Electrochemistry Communications 01-11-2008 [online] Vol.11 páginas 87-90.	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un sistema electroquímico que comprende dos electrodos, un separador y un electrolito líquido que contiene un aditivo redox capaz de formar un par redox reversible.

En el documento D01 se estudia la capacitancia de la interfase carbon/yoduro en supercondensadores. Dicho documento describe sistemas electrolíticos que comprenden electrodos de carbón activado, con un área superficial específica 835m<sup>2</sup>/g y 2522m<sup>2</sup>/g, un separador y distintos electrolitos (en medio ácido, básico o neutro) a los que se adicionan distintos pares redox dependiendo de la polaridad del electrodo, por ejemplo quinona/hidroquinona para electrodos de polaridad positiva en medio ácido, amonio cuaternario para electrodos de polaridad negativa en medio alcalino o una sal de yodo en medio neutro (apartados 1-2).

Así por tanto se considera que las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-10 son conocidas del documento D01.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)

