

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA
FACULTAD DE QUÍMICA

**SUPERCONDENSADORES A PARTIR DE MATERIALES
CARBONOSOS PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA**

ANDRÉS CUÑA SUÁREZ

DIRECTORES DE TESIS: PROF. DR. NESTOR TANCREDI

DR. JOSÉ MARÍA ROJO

PROF. DR. JUAN BUSSI



SUPERCONDENSADORES A PARTIR DE MATERIALES CARBONOSOS PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

LIC. ANDRÉS CUÑA SUÁREZ

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA

MONTEVIDEO, DICIEMBRE DE 2014

DIRECTOR ACADÉMICO DE TESIS

**UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA - URUGUAY
FACULTAD DE QUÍMICA
CÁTEDRA DE FÍSICOQUÍMICA**

PROF. DR. NESTOR TANCREDI

DIRECTORES DE TESIS

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS - ESPAÑA
INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID
DEPARTAMENTO DE ENERGÍA, MEDIO AMBIENTE Y TECNOLOGÍAS SOSTENIBLES**

DR. JOSÉ MARÍA ROJO

**UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA - URUGUAY
FACULTAD DE QUÍMICA
CÁTEDRA DE FÍSICOQUÍMICA**

PROF. DR. JUAN BUSSI



PROGRAMA DE DESARROLLO DE LAS CIENCIAS BASICAS
Ministerio de Educación y Cultura - Universidad de la República

ACTA. En Montevideo a los veintitrés días del mes de diciembre de 2014, se reúne en la Facultad de Química el Tribunal que entendió en la defensa de tesis de Doctorado en Química que postula el Lic. Andrés Cuña, cuyo título es “Supercondensadores a partir de materiales carbonosos para almacenamiento de energía”.

Asisten todos sus integrantes: Dres. Eduardo Méndez, Iván Jachmanián, Álvaro Mombrú (Presidente del Tribunal), Juan Bussi y Nestor Tancredi (Directores de tesis).

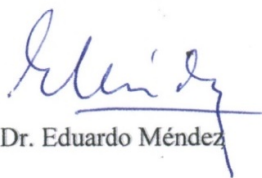
El Tribunal habiendo analizado la tesis en profundidad realiza las siguientes consideraciones:

El Lic. Cuña ha llevado a cabo un trabajo muy completo sobre materiales carbonosos como electrodos para condensadores electroquímicos, en el que preparó numerosas muestras y logró solvencia en una variada gama de técnicas para caracterizar las mismas así como en el criterio para su selección. Su trabajo ha dado lugar a dos artículos publicados en revistas internacionales arbitradas.

Su Tesis escrita desarrolló adecuadamente su trabajo y su exposición oral fue clara y detallada, en la que pudo profundizar sobre aspectos particulares de la Tesis.

Posteriormente respondió con solidez las preguntas del Tribunal lo que indica la excelente formación alcanzada.

Por lo anterior, el tribunal le otorga la calificación de EXCELENTE.



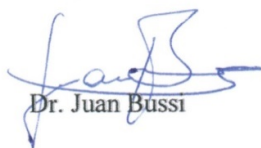
Dr. Eduardo Méndez



Dr. Iván Jachmanián



Dr. Álvaro Mombrú



Dr. Juan Bussi



Dr. Nestor Tancredi

ÁREA QUÍMICA

Facultad de Química. Av. General Flores 2124, Montevideo 11800, URUGUAY
Teléfonos: (+598) 29242338. Fax: (+598) 29241906.

A la memoria de mi querido padre y mi tío Baltasar

*Lo que sabemos es una gota de agua;
lo que ignoramos es el océano.*

Isaac Newton

Agradecimientos

Esta tesis fue realizada en la Cátedra de Fisicoquímica de la Facultad de Química de la Universidad de la República de Uruguay, y en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España.

Para su realización he contado con el imprescindible apoyo económico de las siguientes instituciones: Agencia Nacional de Investigación e Innovación de Uruguay (ANII) a través de su beca de posgrado y el apoyo financiero del Proyecto ANII PR_FSE_2009_1_09; la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID) y el Ministerio de Asuntos Exteriores y de Cooperación de España (MAEC), a través de la Beca de Investigación y Estudios de Postgrado MAEC-AECID; la Facultad de Química por autorizar la licencia con goce de sueldo en mi cargo de docente de Fisicoquímica, durante la realización de mis estancias de investigación en Madrid; y el PEDECIBA Química por su apoyo financiero.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Prof. Dr. Nestor Tancredi y al Prof. Dr. Juan Bussi por sus constantes orientaciones y apoyo.

Al Dr. José María Rojo por su orientación y por brindarme la oportunidad de realizar tareas de investigación en el grupo de investigación que él dirige en el ICMM.

A las siguientes investigadoras, por su importante colaboración en la realización de este trabajo: la Dra. Rosas Rojas del ICMM en la Desorción Térmica Programada (TPD) y la Dra. Teresa A. Centeno del Instituto Nacional del Carbón de Oviedo, en el análisis textural.

A mis compañeros del ICMM: Dra. Alejandra García por todos los momentos de trabajo y descanso compartidos; al Lic. Pedro Rodríguez por facilitarme el uso de la prensa de laboratorio y por sus interesantes conversaciones de ciencia y filosofía; al Dr. Fernando Picó por los conocimientos compartidos.

Especial agradecimiento a la Dra. Violeta Barranco por su entrañable compañerismo y amistad, y por todos los conocimientos compartidos.

A mis compañeros de la Cátedra de Fisicoquímica: los que me sustituyeron en mis actividades docentes durante mis estancias de investigación en el ICMM, y a todos aquellos con los cuales he compartido momentos de trabajo e intercambio de conocimientos.

A quienes han contribuido en mi formación como estudiante e investigador: la Prof. Dra. Laura Fornaro por iniciarme en el apasionante mundo de la investigación; al Profesor de Química en 4^{to} año del Liceo N° 2 de la ciudad de Melo (año 1993), Prof. Perdomo, por haberme estimulado al estudio y socialización de la química.

A mi novia Johanna Galoso y a sus padres y hermana, por el cariño y apoyo personal que me han dado a lo largo de todos estos años.

Por último, quiero agradecer especialmente a mi madre y a mis tíos Paúl y Graciela por su constante apoyo personal.

Resumen

En esta tesis se prepararon y caracterizaron diferentes materiales de carbono para ser usados como electrodos de supercondensadores.

Los supercondensadores son un tipo de condensador eléctrico con una capacidad eléctrica muy superior a cualquier otro tipo de condensador. En su constitución básica, están formados por dos electrodos (separados por un aislante eléctrico) y un electrolito iónico. Los desafíos actuales en el desarrollo de supercondensadores se focalizan en aumentar la densidad de energía del dispositivo. Por el lado de los materiales de electrodo, esto se puede lograr con el desarrollo de materiales que tengan una elevada capacidad eléctrica específica.

El trabajo experimental de esta tesis se focalizó en la preparación y caracterización de carbones en polvo activados, y monolitos de carbón obtenidos a partir de diferentes cortes (longitudinal al eje de crecimiento del tronco del árbol y transversal al eje del tronco) de madera *Eucalyptus Grandis*. Los materiales fueron preparados mediante diferentes métodos y condiciones de activación (generación de porosidad) y fueron caracterizados mediante análisis textural, análisis elemental, Desorción Térmica Programada (TPD), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), medidas de conductividad eléctrica y electroquímicas. Las caracterizaciones electroquímicas (curvas galvanostáticas de carga y descarga, voltametría cíclica e impedancia electroquímica) se llevaron a cabo utilizando una celda de laboratorio simétrica tipo Swagelok usando dos tipos de electrolitos: (i) solución acuosa H_2SO_4 2M (electrolito ácido) y (ii) Et_4NBF_4 disuelto en acetonitrilo 1M (electrolito orgánico).

Los resultados obtenidos para los carbones en polvo indican que estos tienen áreas superficiales que varían en un amplio rango dependiendo del método y condiciones de preparación. De acuerdo con los resultados del TPD, el contenido de grupos funcionales oxigenados superficiales de los carbones varía también según el método y condiciones de preparación. La conductividad eléctrica de los materiales depende marcadamente de la temperatura máxima de preparación siendo prácticamente independiente del método o agente activante utilizado. Se determinó la existencia de una correlación directa de la capacidad eléctrica específica de los materiales con el área superficial y el contenido de grupos funcionales oxigenados superficiales determinados mediante TPD. Los mejores resultados en cuanto a capacidad eléctrica específica en electrolito ácido se determinó para el carbón activado con ZnCl_2 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ seguido de una posterior oxidación con ácido nítrico. Se comprobó que la energía acumulada para un mismo carbón es mayor en el electrolito orgánico que en el electrolito ácido.

El análisis de los monolitos demuestra que existe una incidencia directa de la anisotropía de la madera en las propiedades texturales, eléctricas y electroquímicas de los monolitos de carbón obtenidos. Los monolitos obtenidos a partir del corte transversal presentaron una estructura más abierta con mayor desarrollo de porosidad (la más alta obtenida para los activados con CO_2), mayor capacidad eléctrica específica gravimétrica, mayor energía gravimétrica y mayor conductividad eléctrica. Sin embargo no se encontraron diferencias sustanciales en la capacidad y energía volumétrica para los dos tipos de monolitos estudiados. Los mejores resultados de capacidad eléctrica y energía acumulada obtenidos para los materiales de carbón preparados en esta tesis fueron mejores a los obtenidos para un carbón comercial de referencia y otros materiales similares reportados en la bibliografía.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I.1 Antecedentes generales.....	2
I.1.1 Contexto energético actual, las energías alternativas y la importancia de los acumuladores de energía eléctrica.....	2
I.2.2 Supercondensadores: importancia, descripción y desafíos.....	6
I.2 Materiales de carbono para electrodos de supercondensadores.....	14
I.2.1 Carbones en polvo activados.....	17
I.2.2 Monolitos de carbón.....	20
I.3 Objetivos de la Tesis.....	22
Referencias bibliográficas.....	24

CAPÍTULO II

EXPERIMENTAL: PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES DE CARBONO

II.1 Preparación de carbones en polvo de origen vegetal.....	35
II.1.1 Carbonizaciones.....	37
II.1.2 Activaciones físicas.....	38
II.1.3 Activaciones químicas.....	38
II.1.4 Tratamiento térmico.....	39
II.1.5 Tratamiento oxidativo con HNO ₃	40

II.2 Preparación de los monolitos de carbón a partir de piezas de madera	
<i>E.grandis</i>	41
II.2.1 Carbonizaciones.....	44
II.2.2 Activación física.....	44
II.2.3 Activaciones químicas.....	45
Referencias bibliográficas.....	47

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE CARBONO OBTENIDOS

III.1 Caracterización textural de los materiales de carbono.....	49
III.1.1. Adsorción Física de N ₂	50
III.1.2. Método de Dubinin-Radushkevich.....	51
III.1.3. Método de Comparación.....	53
III.1.4. Cálculo del área total promedio.....	55
III.2 Caracterización química de los materiales de carbono.....	55
III.2.1 Análisis elemental (AE).....	56
III.2.2 Desorción Térmica Programada (TPD).....	56
III.3 Caracterización estructural de los materiales de carbono.....	61
III.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	61
III.3.2. Difracción de rayos X (DRX).....	62

III.4 Comportamiento de los materiales de carbono como material activo de electrodos de supercondensadores.....	63
III.4.1 Determinación de conductividad eléctrica de los materiales de carbono.....	63
III.4.1.1 Medidas de resistencia eléctrica de los carbones en polvo.....	65
III.4.1.2 Medidas de resistencia eléctrica en cuatro puntas de los monolitos de carbón	66
III.4.2 Caracterizaciones electroquímicas.....	68
III.4.2.1 Procesado de los electrodos a partir de los carbones en polvo.....	68
III.4.2.2 Procesado de los electrodos a partir de los monolitos de carbón....	71
III.4.2.3 Ensamblado de los supercondensadores.....	72
III.4.2.4 Ciclos galvanostáticos de carga y descarga.....	75
III.4.2.5 Voltametría cíclica.....	79
III.4.2.6 Impedancia electroquímica.....	80
Referencias bibliográficas.....	84

CAPÍTULO IV

RESULTADOS: CARBONES EN POLVO DE ORIGEN VEGETAL

IV.1 Discusión de resultados.....	89
IV.1.1 Caracterización textural.....	89
IV.1.2 Caracterización química (análisis elemental y TPD).....	97
IV.1.3 Caracterización estructural (DRX).....	109
IV.1.4 Caracterización eléctrica.....	111

IV.1.5 Caracterización electroquímica.....	115
IV.1.5.1 Medidas en electrolito ácido.....	115
IV.1.5.2 Medidas en electrolito orgánico.....	127
IV.2 Conclusiones.....	131
Referencias bibliográficas.....	133
CAPÍTULO V	
<u>RESULTADOS: MONOLITOS DE CARBÓN A PARTIR DE PIEZAS DE MADERA</u>	
<u>E.GRANDIS</u>	
V.1 Discusión de resultados.....	138
V.1.1 Caracterización estructural y química (estudios de SEM y EDX).....	138
V.1.2 Caracterización textural.....	145
V.1.3 Caracterización química (TPD).....	152
V.1.4 Caracterización eléctrica.....	154
V.1.5 Caracterización electroquímica.....	156
V.2 Conclusiones.....	171
Referencias bibliográficas.....	175
<u>CONCLUSIONES GENERALES</u>.....	178
<u>APÉNDICES</u>	
A.I Nomenclatura de las muestras.....	182
A.II Diagramas de Nyquist obtenidos para diferentes monolitos.....	187
<u>PUBLICACIONES CIENTÍFICAS ASOCIADAS A LA TESIS</u>.....	194

CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN

I.1 Antecedentes generales

I.1.1 Contexto energético actual, las energías alternativas y la importancia de los acumuladores de energía eléctrica

Históricamente, el crecimiento y desarrollo de la civilización estuvo ligado y condicionado a una mayor demanda energética, especialmente a partir de la revolución industrial iniciada en la segunda mitad del siglo XVIII. En los últimos 300 años, los combustibles fósiles (carbón mineral primero, derivados del petróleo y gas natural desde principios del siglo XX) han sido la principal fuente para satisfacer la creciente demanda energética [1].

Los combustibles fósiles son el resultado de la descomposición y transformación de material orgánico a elevada presión y temperatura bajo de la superficie terrestre. La continua formación a lo largo de millones de años, dio lugar a los diferentes yacimientos de carbón mineral, petróleo y gas natural, ubicados en distintas zonas geográficas de nuestro planeta. Teniendo en cuenta las características y tiempos de gestación de los combustibles fósiles, se concluye que estos no son renovables ya que no se pueden regenerar en un tiempo suficientemente corto para ser aprovechables por nuestra civilización actual. Por lo anterior y por el vertiginoso aumento de su consumo en los últimos 50 años, se prevé un nivel máximo de producción a inicios de la segunda mitad del siglo XXI, a partir de lo cual, el aumento en la producción no podrá satisfacer el aumento de la demanda [1, 2]. No solo existe una creciente preocupación por el agotamiento de los combustibles fósiles, también existe una creciente preocupación por los efectos nocivos para el medio ambiente, derivados de la explotación y uso de estos combustibles. El agotamiento de los combustibles fósiles y la incidencia negativa para el medio ambiente derivada del uso desmedido de estos, ha impulsado la investigación

y desarrollo, en la producción de energía a partir de fuentes que sean renovables y respetuosas con el medio ambiente.

Las energías renovables, también llamadas alternativas, son aquellas que se obtienen a partir de fuentes inagotables o que tienen la capacidad de regenerarse en un tiempo suficientemente corto, y que además sean respetuosas con el medioambiente [3, 4].

Estas nuevas fuentes y formas de generación de energía se pueden clasificar según la fuente de origen de la siguiente forma:

- Energía solar (solar térmica, fotovoltaica)
- Energía eólica
- Energías del mar (mareomotriz, undimotriz, de gradiente térmico)
- Energías a partir de la biomasa
- Geotérmica
- Hidráulica y minihidráulica

Dependiendo de las condiciones y ubicación geográfica, se podrá tener o no una disponibilidad adecuada de determinado recurso energético renovable. Por ejemplo, en lugares donde la incidencia solar o del viento no es muy fuerte, o tiene una variabilidad muy grande, no se podrá aprovechar en forma eficiente y rentable estos tipos de energía. Esta aleatoriedad, generalmente común e intrínsecas a la generación energética a partir de fuentes renovables, promueve y recomienda la generación de energía a partir de fuentes renovables en forma distribuida y no centralizada como se viene haciendo tradicionalmente con otras formas de generación de energía.

La demanda energética de nuestra sociedad actual puede clasificarse en tres grandes áreas: (i) generación de energía eléctrica para uso residencial e industrial, (ii) transporte vehicular de personas y mercancías, y (iii) energía para la industria.

En cuanto a la generación de energía eléctrica para uso residencial e industrial a partir de fuentes renovables, se destaca el uso de la energía solar y la energía eólica las cuales se vienen utilizando exitosamente desde hace varias décadas. La mayor desventaja de este tipo de energías es la discontinuidad de su generación, debido a la variabilidad día/noche, y/o factores climáticos como por ejemplo la intensidad del viento.

El uso de energías renovables en el transporte vehicular es otro de los grandes desafíos científicos y tecnológicos actuales. Los biocombustibles obtenidos a partir de biomasa (alcohol etílico, biodiesel y otros combustibles líquidos) son los que tienen un mayor desarrollo, ya sea para su uso directo, o mediante la mezcla con combustibles derivados del petróleo. En los últimos años, se ha avanzado mucho en el desarrollo y el uso de motores eléctricos, ya sea en vehículos híbridos (funcionan con un motor de combustión interna combinado con un motor eléctrico) o en vehículos puramente eléctricos. Existen en el mercado numerosos ejemplos de vehículos eléctricos híbridos (por ejemplo el automóvil Toyota Prius) y algunos casos de vehículos puramente eléctricos, aunque estos últimos con una autonomía generalmente restringida a menos de 250 km [5].

En relación con el empleo de fuentes renovables de energía, las pilas de combustibles (PC) tienen un futuro prometedor como sistemas de generación de energía eléctrica empleando hidrógeno, u otros compuestos capaces de generar hidrógeno (metanol, etanol, biogás, etc.). Entre las ventajas de las PC se pueden destacar la mayor eficiencia en el uso del combustible, el menor impacto ambiental debido a la baja emisión de productos contaminantes (CO y CO₂, NO_x, hollín). Estos dispositivos podrán tener

diversas aplicaciones, tanto en la generación de energía eléctrica a nivel residencial e industrial, como en el transporte vehicular [6].

Muchas de las soluciones energéticas analizadas, basadas en el uso de fuentes renovables, involucran necesariamente el uso de algún tipo de almacenamiento de energía eléctrica [7, 8]. En el caso de la generación de energía eléctrica para uso doméstico e industrial, la red de distribución debe ajustar la demanda a la generación en tiempo real, por lo que el almacenamiento de energía asociado a una fuente de energía variable se convierte en un factor muy importante para conseguir un balance energético correcto. En lo que tiene que ver exclusivamente con las pilas de combustible, dada sus características funcionales, se hace necesario el acople de algún tipo de acumulador de energía eléctrica para suplir requerimientos puntuales de mayor potencia y/o actuar como acumulador de energía cuando haya un excedente de generación de energía por parte de la pila. Por lo tanto, para estas aplicaciones, el uso adecuado de un sistema de almacenamiento de la energía eléctrica, permite a una planta de generación de energía renovable (aerogeneradores, pilas de combustible, paneles fotovoltaicos) funcionar como una planta generadora de potencia constante, durante períodos de tiempo establecidos y con un óptimo aprovechamiento del recurso renovable.

Por otro lado, el uso de vehículos eléctricos requiere sistemas de acumulación de energía eléctrica con el fin de proporcionar la potencia necesaria durante el funcionamiento del vehículo, así como también para la acumulación de la energía que se pueda regenerar durante el funcionamiento del vehículo (por ejemplo durante el frenado) [9, 10].

1.2.2 Supercondensadores: importancia, descripción y desafíos

Los supercondensadores (también conocidos como condensadores electroquímicos o ultracondensadores) son un tipo de condensador eléctrico con una capacidad eléctrica muy superior a cualquier otro tipo de condensador. En su constitución básica, están formados por dos electrodos (separados entre por un aislante eléctrico) y un electrolito iónico. Los electrodos están compuestos por el material activo (participa activamente en la acumulación de energía), una sustancia aglomerante (su agregado puede ser necesario para darle resistencia estructural al electrodo) y un mejorador de la conductividad eléctrica (se agrega cuando el material activo presenta baja conductividad).

Existen dos mecanismos de acumulación de energía eléctrica en un supercondensador [11 - 16]:

- Mecanismo de doble capa: los iones del electrolito se adsorben electrostática y reversiblemente sobre la superficie del material activo del electrodo, formándose una doble capa electroquímica en cada uno de los electrodos (ver esquema simplificado en la Figura I.1). Según el modelo de Helmholtz [17], esta doble capa electroquímica puede ser analizada como un condensador eléctrico simple, en donde la capacidad eléctrica (C_{DL}) viene definida por la siguiente ecuación [13, 18]:

$$C_{DL} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \cdot S}{d} \quad \text{Ec. I.1}$$

siendo ϵ_r la constante dieléctrica del electrolito, ϵ_0 constante dieléctrica del vacío, S la superficie total de la interface y d el espesor efectivo de la doble capa eléctrica.

Los supercondensadores basados en un mecanismo de este tipo se denominan Condensadores Electroquímicos de Doble Capa (EDLCs por sus siglas en inglés).

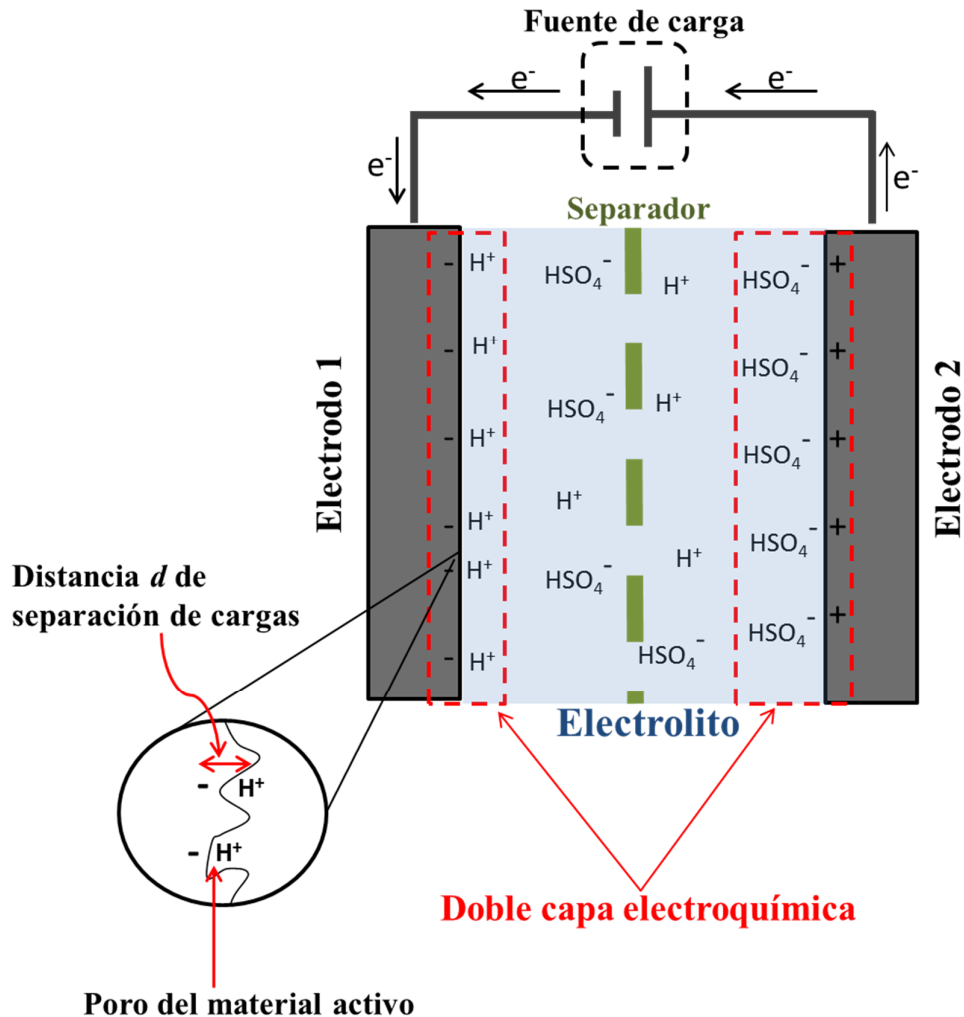


Figura I.1 Esquema básico de un supercondensador basado en el mecanismo de doble capa, utilizando una solución acuosa de ácido sulfúrico como electrolito. Se muestra al dispositivo en la etapa de carga mediante una fuente de energía eléctrica. Por razones de simplificación los iones se muestran sin su esfera de solvatación.

- Mecanismo pseudocapacitivo: involucra la transferencia de electrones asociados a cambios reversibles en el estado de oxidación de alguno de los átomos o moléculas

que constituyen el material activo del electrodo. Estas reacciones reversibles de óxido-reducción generan corrientes faradáicas determinando la acumulación de carga eléctrica en forma semejante a como se produce en una batería. La diferencia con el mecanismo de acumulación de una batería donde las reacciones electroquímicas ocurren a un potencial definido, es que en el mecanismo pseudocapacitivo, las reacciones electroquímicas de óxido-reducción ocurren en forma sucesiva en un rango potencial, solapándose unas con otras determinando que la respuesta global del dispositivo sea análoga a la de un condensador [15].

Este tipo de acumulación de carga recibe el nombre de pseudocapacidad y los supercondensadores basados en este tipo de acumulación de carga se los denomina pseudocondensadores.

Los condensadores híbridos son aquellos en el que, uno de los electrodos del supercondensador se basa exclusivamente en el mecanismo de doble capa y el otro electrodo se basa en un mecanismo predominantemente pseudocapacitivo.

La energía almacenada (W) en un supercondensador, al igual que un condensador convencional viene dada por la siguiente ecuación:

$$W = \frac{1}{2} C (E)^2 \quad \text{Ec. I.2}$$

siendo C la capacidad eléctrica total del supercondensador y E el voltaje máximo de trabajo del mismo. Según esta ecuación, para maximizar la energía almacenada se debe maximizar la capacidad eléctrica y el voltaje máximo de trabajo.

El voltaje máximo de trabajo de los supercondensadores está limitado por el potencial a partir del cual comienzan a ocurrir las reacciones electroquímicas de descomposición del electrolito. Los electrolitos generalmente usados en los supercondensadores se dividen en dos grupos [15]: (i) acuosos y (ii) orgánicos.

Los electrolitos acuosos pueden ser disoluciones concentradas de H_2SO_4 , NaCl , KOH o NaOH entre otros. El potencial máximo de trabajo de los dispositivos que funcionan con estos electrolitos está limitado a un valor máximo de 1.23 V, potencial a partir del cual comienza la descomposición electroquímica del agua. La ventaja de estos electrolitos radica en su baja resistividad (1 - 2 Ω cm) y en el menor tamaño de los iones lo cual facilita su difusión en el interior del material activo del electrodo. Los electrolitos orgánicos están basados en sales de ClO_4^- , BF_4^- , AsF_6^- , CF_3SO_3^- , PF_6^- , R_4N^+ y sales de fósforo cuaternarias disueltas en disolventes puros o mezclas de carbonato de etileno, carbonato de propileno, tetrahidrofurano, dioxolano, tolueno y mesitileno. El potencial de descomposición de estos electrolitos es de 2.5 V, siendo ésta una importante ventaja con respecto a los electrolitos acuosos. Las principales desventajas son la elevada resistividad (20 - 60 Ω cm) y el mayor tamaño de sus iones, lo cual dificulta el acceso de los iones del electrolito a los poros más pequeños del material activo del electrodo.

En lo que tiene que ver con la capacidad eléctrica de los supercondensadores, ésta está fuertemente influenciada por la naturaleza y características del material activo de los electrodos. En el caso de los EDLCs, según la *ecuación. 1.1*, para un mismo electrolito (los valores de d y ϵ no varían demasiado para diferentes materiales de electrodo), la capacidad eléctrica se puede maximizar aumentando el área superficial del material activo del electrodo, por lo que se buscan materiales de electrodo con la mayor área

superficial posible. Cuando se trata de supercondensadores pseudocapacitivos, la maximización de la capacidad eléctrica se da mediante una maximización en la concentración de átomos y/o moléculas responsables de las reacciones pseudocapacitivas.

Resumiendo, para maximizar la energía almacenada por un supercondensador, es necesario maximizar el área superficial del material activo del electrodo y el contenido de grupos moleculares capaces de dar reacciones pseudocapacitivas. También se puede utilizar electrolitos que permitan aumentar el potencial de trabajo del dispositivo.

La potencia (P) de un supercondensador se define según la siguiente ecuación:

$$P = \frac{W}{t_d} \quad \text{Ec. I.3}$$

donde W es la energía total almacenada por el dispositivo y t_d es el tiempo de descarga del dispositivo. De esta forma, la potencia eléctrica es una medida de la velocidad de con la que el supercondensador almacena o suministra la energía. Esta velocidad depende de varios factores, siendo dos de los más importantes, la movilidad de los iones del electrolito y la facilidad con que llegan desde el seno de la solución electrolítica hasta la interfase electrolito-electrodo (en esta interfase se forma la doble capa electroquímica y se producen las reacciones pseudocapacitivas), y de la velocidad con la que se mueven los electrones a través del electrodo. Esta última característica depende de la conductividad eléctrica y de la conectividad entre partículas de los materiales que componen los electrodos del supercondensador.

La conductividad eléctrica de un material es la propiedad física que describe la facilidad con la que una carga eléctrica se mueve a través de este. Por ende, cuanto mayor sea la conductividad eléctrica de los materiales que componen los electrodos, mayor será la velocidad con la que los electrones puedan moverse a través de éstos y por lo tanto, mayor será la potencia eléctrica del dispositivo [12, 15, 16]. Además de afectar directamente a la potencia del dispositivo, la conductividad eléctrica del material activo de electrodo puede afectar también la capacidad eléctrica total del material, ya que para que se produzcan las reacciones capacitivas y pseudocapacitivas, primero debe producirse una adecuada polarización de toda la superficie del material de electrodo. Si la conductividad eléctrica del material activo es demasiado baja, la polarización de la superficie podría ser deficiente, determinando esto que no se forme la doble capa electroquímica en toda la extensión superficial del electrodo o que no se den en su totalidad las posibles reacciones pseudocapacitivas [19]. Por estos motivos, la conductividad eléctrica es una importante propiedad a valorar para el desarrollo de nuevos materiales de electrodos para supercondensadores.

Como puede apreciarse en la Figura I.2, la ventaja fundamental de los supercondensadores con respecto a las baterías, es que los primeros pueden entregar y recargar energía a mayor velocidad (mayor potencia eléctrica de carga y descarga) y presentan una elevada ciclabilidad (mayor número de ciclos de carga y descarga del dispositivo a lo largo de su vida útil). Además, en algunos casos, los supercondensadores tienen un menor costo y efectos medioambientales negativos [7-13].

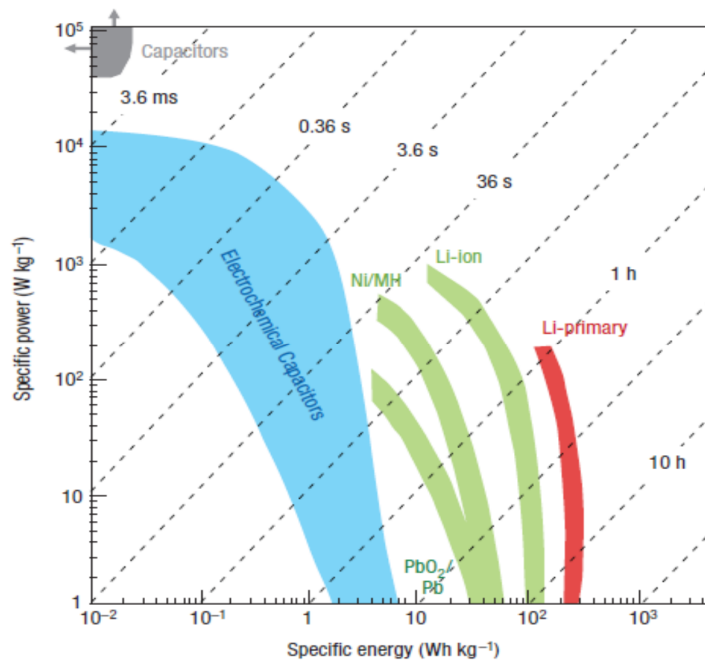


Figura I.2 Gráfico de Ragone. *Potencia específica (Specific power) vs energía específica (Specific energy) para diferentes dispositivos de almacenamiento de energía, baterías (Pb-ácido, Li, ión-Li, Ni-MH), condensadores convencionales (Capacitors) y Supercondensadores (Electrochemical Capacitors) [13].*

Haciendo un poco de historia, el primer supercondensador fue patentado por el ingeniero eléctrico H. E. Becker de General Electric, en el año 1957. Este dispositivo se basaba en un condensador electrolítico común, en donde se aumentó el área de las placas, sustituyendo la interfaz cerámica o polimérica, por un material de carbono poroso en presencia de una disolución electrolítica. Comercialmente, el primer supercondensador fue ofrecido por Standard Oil of Ohio (SOHIO) en el año 1969, con electrodos de carbono y disolución de tetralquilamonio como electrolito. A pesar de los enormes problemas derivados de la gran resistencia interna de los primeros supercondensadores, en los siguientes veinte años estos dispositivos fueron utilizados

como dispositivo electrónico en videocassetteras, respaldos de memoria para computadoras y cámaras de alta tecnología. A finales de la década de 1980, se desarrolló el primer supercondensador con una capacidad de 1 Faradio, y compañías rusas a principios de los noventa, presentaron el primer supercondensador que superaba los 100 Faradios. Un avance importante para obtener supercondensadores rentables fue el uso de RuO_2 por Conway y sus colaboradores en 1991. Estos dispositivos presentaban una baja resistencia eléctrica interna, y despertaron un gran interés debido a su potencial aplicación a automóviles híbridos. En la actualidad, la empresa Maxwell Technologies es uno de los principales fabricantes de supercondensadores con capacidades superiores a los 1000 Faradios para aplicación en sistemas de potencia, transporte, sistemas de regeneración de energía, respaldo energético, y electrónica de potencia entre otras [20].

Los desafíos actuales en el desarrollo de supercondensadores se focalizan en aumentar la densidad de energía del dispositivo, buscando alcanzar valores comparables o superiores a los de las baterías. Por el lado de los materiales de electrodo, esto se puede lograr con el desarrollo de materiales con elevada capacidad eléctrica específica. Como se mencionó anteriormente, esto equivale a desarrollar nuevos materiales donde se maximice el área superficial del material (mayor capacidad debida a la doble capa eléctrica) y/o la concentración de grupos funcionales capaces de dar reacciones pseudocapacitivas. Así mismo, es deseable que los materiales presenten una buena conductividad eléctrica (mayor potencia eléctrica para el dispositivo), que permitan un fácil procesamiento para la fabricación del electrodo (en lo posible escalable al tamaño adecuado para los requerimientos del mercado), que tengan un bajo costo y alta disponibilidad, y que sean respetuosos con el medio ambiente.

I.2 Materiales de carbono para electrodos de supercondensadores

Existen diversos materiales que pueden ser usados como material activo de electrodo y que pueden clasificarse en tres grandes grupos [13 - 15]: (i) materiales de carbono, donde la acumulación de carga se da predominantemente por un mecanismo de doble capa, (ii) óxidos de metales de transición (RuO_2 , NiO , MnO_2 , MoO_3 , Fe_3O_4) donde la acumulación se da predominantemente por un mecanismo pseudocapacitivo y (iii) polímeros conductores (politiofenos y polipirroles) donde el mecanismo de acumulación de carga preponderante es del tipo pseudocapacitivo.

Los materiales de carbono han sido muy estudiados y empleados como electrodos en supercondensadores. Estos materiales resultan muy atractivos para esta aplicación debido a sus buenas características [15, 16, 21], entre las que se pueden destacar las siguientes:

- Disponibilidad en diferentes formas (fibras, tubos, gránulos y otros)
- Alta superficie específica asociada a una adecuada distribución de poros
- Alta conductividad eléctrica
- Buena resistencia a la corrosión
- Fácil procesado para la obtención de electrodos
- Relativamente baratos
- Compatibilidad en materiales compuestos
- Alta estabilidad térmica

En estos materiales, además de la doble capa electroquímica, la acumulación de carga se puede dar mediante reacciones pseudocapacitivas asociadas a los grupos funcionales presentes en la superficie del material, especialmente los grupos funcionales oxigenados y nitrogenados (ver Figura I.3) [15, 16, 22-29].

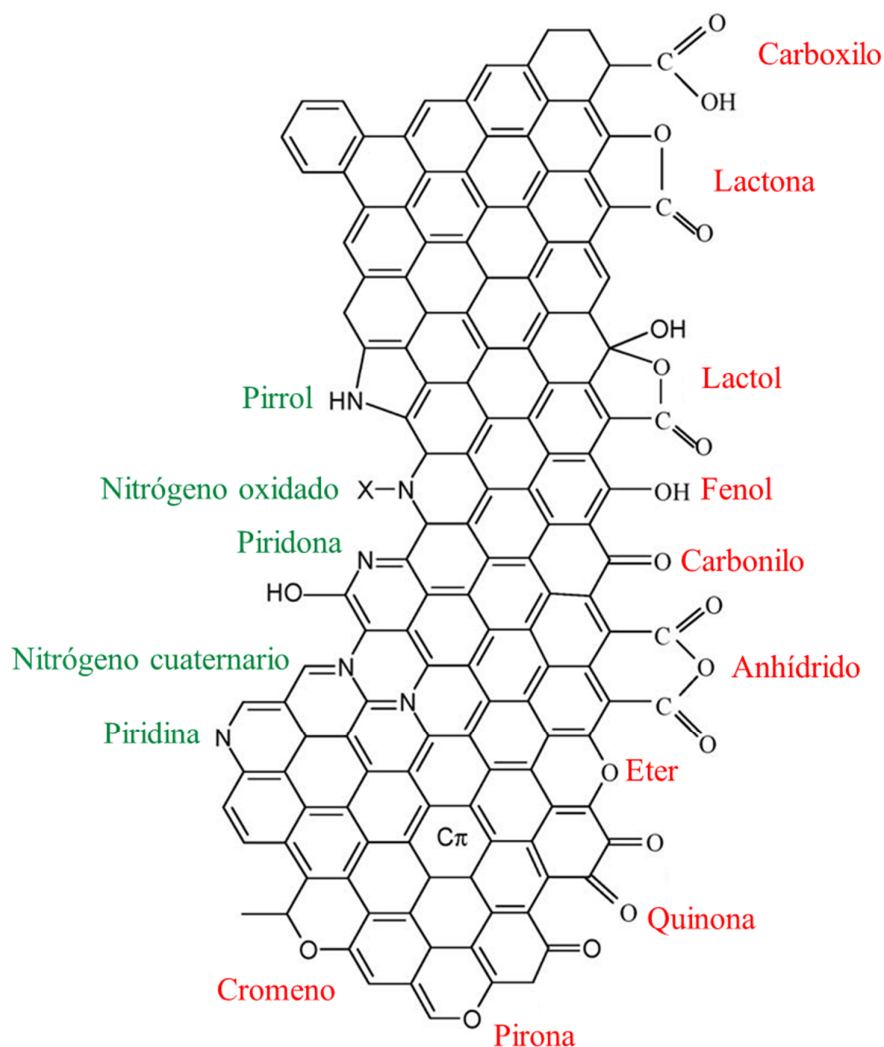
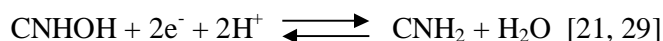
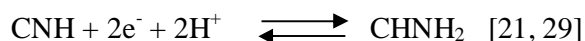
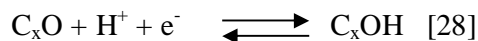


Figura I.3 Grupos funcionales, oxigenados y nitrogenados, presentes en la superficie de los materiales de carbono. Modificado de [30].

En presencia de un electrolito ácido, los grupos funcionales oxigenados (carboxilos, lactonas, fenoles, cetonas, quinonas) y los nitrogenados (piridona, piridina, pirroles), pueden dar reacciones de óxido- reducción reversibles del tipo:



Además del efecto pseudocapacitivo, los grupos funcionales oxigenados pueden favorecer la adsorción electrostática de H^+ inducida por fuerzas de atracción ión-dipolo [28]. De esta forma, la capacidad debida a la doble capa eléctrica también se vería aumentada. El efecto pseudocapacitivo anteriormente discutido no se observa apreciablemente cuando se utilizan electrolitos orgánicos [27, 29].

Los materiales de carbono también pueden ser usados como soporte de óxidos de metales de transición [13, 15]. El uso de estos materiales compuestos como material activo de electrodo de supercondensadores presenta varias ventajas. Desde el punto de vista técnico, el óxido depositado permite aumentar considerablemente la densidad de energía acumulada respecto a un electrodo hecho exclusivamente con el material de carbono, ya que por lo general, estos óxidos tienen una elevada capacidad específica (en algunos casos mayores que 600 F g^{-1}). Además, se ha comprobado a través de diferentes estudios, que la capacidad específica del óxido depositado aumenta considerablemente respecto a la del mismo óxido sin depositar [13, 31-33]. En lo que

tiene que ver con lo económico y medioambiental, aunque óxidos como el RuO_2 (el óxido más estudiado como material de electrodo de supercondensadores) pueden tener capacidades específicas muy elevadas, este tipo de materiales son muy caros y contaminantes. La deposición de pequeñas cantidades del óxido en un material de carbono permite obtener electrodos con elevada densidad energética, a un menor costo económico y medioambiental.

Dentro de los materiales de carbono más estudiados se encuentran los siguientes:

- Carbones en polvo activados de diferentes orígenes (mineral, vegetal, sintéticos)
- Fibras de carbono (telas)
- Nanotubos y nanofibras
- Monolitos de carbón
- Más recientemente, grafeno y nanoesferas de carbón

Por el interés que tiene para esta tesis, se profundizará en la descripción y antecedentes de los carbones en polvo y los monolitos de carbón.

1.2.1 Carbones en polvo activados

Los carbones en polvo activados son muy utilizados como material activo de electrodo, debido a su elevada superficie específica, baja incidencia medioambiental y a que tienen un costo económico relativamente bajo. La mayor desventaja con respecto a otros materiales de carbón, es su menor conductividad eléctrica. Por otro lado, este tipo de

materiales requieren un procesado adecuado con el fin de obtener un electrodo con resistencia estructural adecuada, lo que implica un proceso de compactación mecánica y el agregado de agentes químicos de compactación [15, 16, 25, 34, 35].

Estos carbones se pueden preparar a partir de materiales con elevado contenido de carbono (carbón mineral, turba, lignito, biomasa), mediante un proceso de pirólisis (descomposición térmica en ausencia de oxígeno) seguido de un proceso de activación (generación de porosidad). La activación o generación de porosidad es el procedimiento mediante el cual se crean espacios huecos (poros) entre las capas de carbono que constituyen el material. Básicamente existen dos métodos de preparación de carbones activados: el método físico y el método químico [36]. El método físico consiste de dos etapas, en la primera se produce el carbón a partir de la materia prima carbonosa por pirólisis a una temperatura comprendida entre los 300 y 900 °C. Luego, el carbón producido es activado a mayor temperatura mediante la reacción con agentes gaseosos oxidantes (CO₂, vapor de agua, aire) que producen un aumento en la porosidad del carbón.

En la activación mediante el método químico, se suele utilizar una sola etapa de activación, en la cual la materia prima se mezcla íntimamente con el agente químico activante (ZnCl₂, KOH, H₃PO₄, etc.). Por las características termoquímicas de las reacciones involucradas, este método de activación permite trabajar a menores temperaturas (inferiores a 600°C) obteniéndose un mayor rendimiento másico. Adicionalmente, la superficie de los carbones activados puede modificarse a través de distintos métodos, por ejemplo mediante oxidación, aumentando así el contenido superficial de grupos funcionales oxigenados [37].

La biomasa y sus residuos es un recurso renovable disponible en grandes cantidades y a bajo costo. Desde hace algunos años, la revalorización de los residuos de biomasa ha impulsado el uso de ésta como material de partida para la obtención de carbón activado con diversas aplicaciones (adsorbentes, electrodos en celdas de combustible y otros) [38 - 41] y en los últimos años se ha reportado el uso de estos carbones como material activo de electrodo de supercondensadores [42 - 46]. Se ha demostrado que la naturaleza de la biomasa y el método de activación son determinantes en las propiedades químicas y texturales, y por lo tanto en las propiedades eléctricas y electroquímicas del carbón obtenido. Esto justifica la investigación tendiente a determinar las mejores condiciones de obtención (método y condiciones de activación) de los carbones vegetales para una biomasa en particular, con el fin de obtener un material con las mejores características desde el punto de vista de su aplicación como material activo de electrodo para supercondensadores.

En Uruguay, la biomasa proveniente de la madera y sus residuos es muy abundante, estimándose que para el período 2012-2020 se generarán entre 1.2 y 1.8 millones de metros cúbicos de residuos forestales por año [47]. Por su rápido crecimiento y adaptabilidad, el *Eucalyptus* en sus diferentes especies (*grandis*, *globulus*, *dunni*) es el árbol más plantado en Uruguay y otras partes del mundo para diferentes fines (fabricación de muebles y maderas para construcción, obtención de pasta de celulosa, entre otros). Una forma de valorizar la madera y desechos derivados de la utilización de estos árboles, es la de emplearlos como materia prima en la producción de carbón activado para ser utilizado como material activo de electrodos de supercondensadores. La preparación y caracterización de carbón vegetal a partir de madera de *Eucalyptus* ha sido reportada anteriormente para otras aplicaciones (filtros, adsorbentes, tamices

moleculares), indicándose la obtención de carbones vegetales activados con elevada microporosidad [39- 41, 48-50]. Hasta el comienzo de la realización de este trabajo no se habían publicado estudios científicos referentes a la preparación y caracterización de materiales de carbón vegetal obtenidos a partir de *Eucalyptus grandis*, para uso como material activo de electrodo en supercondensadores.

1.2.2 Monolitos de carbón

La preparación de electrodos para supercondensadores a partir de carbones en polvo requiere generalmente la adición de: (i) un aglutinante para conformar el electrodo y darle una resistencia estructural adecuada y (ii) una sustancia con alta conductividad eléctrica para mejorar la conductividad eléctrica del electrodo.

Desde el punto de vista de la aplicación y comercialización, esto puede representar un problema ya que estos agregados implican más pasos en el proceso de fabricación de los electrodos y un mayor costo. Desde el punto de vista técnico, la presencia del aglutinante puede bloquear parte de la porosidad del material activo del electrodo y algunas partículas del mismo pueden quedar rodeadas completamente por el aglutinante no contribuyendo a la capacidad eléctrica del electrodo [51-53]. Para evitar los inconvenientes derivados del uso de aglomerantes y otros aditivos, se recurre al uso de estructuras tridimensionales de carbono denominadas como monolitos. Un monolito (derivado del latín, *monolithus*, a su vez procedente del griego, μόνος, monos, ‘uno solo’) es una pieza tridimensional única, en el caso de los monolitos de carbón, una pieza tridimensional única de carbón. Los monolitos de carbón se pueden preparar a partir de diversos precursores carbonosos y procedimientos: precursores

carbonosos moldeados por una estructura monolítica de sílice [54], tableros de fibras de densidad media (MDF) [55], breas [56], diversos materiales poliméricos sintéticos [57-61] y precursores de madera [62-64]. Los monolitos han sido probados como electrodos de supercondensadores exhibiendo algunas ventajas en comparación con los electrodos preparados a partir de carbones en polvo [65 - 68]:

- No requieren el uso de aglomerantes para la confección del electrodo
- Mayor resistencia estructural
- Mayor conductividad eléctrica ($> 1 \text{ S cm}^{-1}$)
- Algunos pueden tener densidades mayores a 1 g cm^{-1}

La obtención de monolitos a partir de cortes de madera puede ser una opción muy interesante a estudiar por las características del monolito que se puede obtener, el bajo costo y la relativa facilidad de obtención. Recientemente ha sido reportado el uso de monolitos de carbón obtenidos a partir de madera mediante activación con KOH, mostrando un buen desarrollo de porosidad, buena resistencia mecánica y muy buen comportamiento electroquímico en comparación con otros materiales de carbón en polvo [65]. Aún hay mucho por investigar en torno a las condiciones de obtención y comportamiento eléctrico y electroquímico de los monolitos de carbón obtenidos a partir de madera, ya que al igual que para otros materiales de carbono, los métodos y parámetros de obtención, y la naturaleza y características de la materia prima utilizada, pueden condicionar las diferentes propiedades: texturales, químicas, eléctricas y electroquímicas del carbón. La gran variedad de especies de árboles ofrecen una amplia

gama de posibilidades ya que cada especie de árbol puede tener diferentes propiedades en cuanto a dureza y composición química.

Por otro lado, debido a su morfología celular y a las características de su estructura sub-celular, la madera es anisotrópica (las propiedades dependen de la dirección en la que se mida) por lo que se espera que las propiedades de los monolitos obtenidos a partir de la madera sean de carácter anisotrópico. Existen algunas publicaciones que confirman estos resultados para algunas propiedades físicas [64]. Sin embargo, no se han encontrado estudios previos que traten de la influencia de la anisotropía de la madera en las propiedades eléctricas y electroquímicas de los monolitos de carbón obtenidos a partir de ésta.

I.3 Objetivos de la Tesis

Objetivo general: Obtención y caracterización fisicoquímica y electroquímica de materiales de carbón activados a partir de madera de *Eucaliptus Grandis*, para ser usados como material activo de electrodos de supercondensadores.

Objetivos específicos:

- 1) Preparar y caracterizar carbones activados en polvo a partir de madera *E. grandis*.
- 2) Preparar y caracterizar monolitos de carbón activado a partir de piezas de madera de *E. grandis*.
- 3) Correlacionar los parámetros de preparación y las propiedades químicas y texturales de los materiales de carbono obtenidos, con sus propiedades

eléctricas y electroquímicas desde el punto de vista del uso como material activo de electrodo de supercondensadores.

- 4) Estudiar el efecto de la anisotropía de la madera en las propiedades texturales, eléctricas y electroquímicas de los monolitos obtenidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Emilio Menéndez Perez.: Los Combustibles Fósiles. Revolución Industrial y Social. Master en Energías Renovables, Pilas de Combustible e Hidrógeno. Universidad Internacional Menéndez Pelayo y Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España, Madrid, 2009-2010
- [2] Vicente J. Cortes Galeano.: Perspectivas Energéticas. Máster en Energías Renovables, Pilas de Combustible e Hidrógeno. Universidad Internacional Menéndez Pelayo y Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España Madrid, 2009
- [3] Daniel Esteban.: La industria de las energías renovables. Energías renovables: potencialidad y retos. El plan de energías renovables (PER). Máster en Energías Renovables, Pilas de Combustible e Hidrógeno. Universidad Internacional Menéndez Pelayo y Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España, Madrid, 2009.
- [4] Renewable Energy Policy Network for the 21st century. <http://www.ren21.net/>
- [5] Linde A.: Electric Cars The Future is Now!: Your Guide to the Cars You Can Buy Now and What the Future Holds. Veloce Publishing Limited, Dorchester (2010)
- [6] Martín A. J., Hornés A., Martínez-Arias A., Daza L.: Recent Advances in Fuel Cells for Transport and Stationary Applications. Renewable Hydrogen Technologies, 361-380 (2013)

- [7] Luis Arribas.: Sistemas Eólicos Aislados de la Red Eléctrica. Máster en Energías Renovables, Pilas de Combustible e Hidrógeno.Universidad Internacional Menéndez Pelayo y Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España, Madrid, 2010
- [8] José María Rojo.: Dispositivos Auxiliares de las Pilas de Combustible. Máster en Energías Renovables, Pilas de Combustible e Hidrógeno.Universidad Internacional Menéndez Pelayo y Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España, Madrid, 2010
- [9] Frenzel B., Kurzweil P., Rönnebeck H.: Electromobility concept for racing cars based on lithium-ion batteries and supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 196 (12), 5364-5376 (2011)
- [10] Carrasco, J.M., Franquelo, L.G., Bialasiewicz, J.T. ; Galvan, E. ; Guisado, R.C.P. ; Prats, Ma.A.M. ; Leon, J.I.; Moreno-Alfonso, N.: Power-Electronic Systems for the Grid Integration of Renewable Energy Sources: A Survey, *53* (4), 1002-1016 (2006)
- [11] Sharma P., Bhatti T.S.: A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energ. Convers. Manage.* 51, 2901-2912 (2010)
- [12] Burke A., Miller M.: Testing Electrochemical Capacitors: Capacitance, resistance, energy density and power capability. *Electrochemical Acta* 55, 7538-7548 (2010)
- [13] Simon P., Gogotsi Y.: Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* 7, 845-854 (2008)

- [14] Naoi K., Simon P.: New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors. *The Electrochemical Society Interface*, 34-37 (2008)
- [15] Conway B.E.: *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications*. Kluwer Academic, New York (1999)
- [16] Béguin F., Frackowiak E.: *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*. CRC Press, Taylor & Francis Group, New York (2010)
- [17] Helmholtz H.: Studien über electriche Grenzschichten. *Ann. Phys. (Leipzig)* 243, 337-382 (1879)
- [18] Fritts D.H.: An analysis of electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 144, 2233-2241 (1997)
- [19] Sánchez-González J., Stoeckli F., Centeno T. A.: The role of the electrical conductivity of carbons in the electrochemical capacitor performance. *J. Electroanal. Chem.* 657, 176-180 (2011)
- [20] Maxwell Technologies: <http://www.maxwell.com/>
- [21] Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F.: Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources* 157, 11-27 (2006)
- [22] Hulicova-Jurcakova D., Kodama M., Shiraishi S., Hatori H., Hua Zhu Z., Qing Li G.: Nitrogen-Enriched Nonporous Carbon Electrodes with Extraordinary Supercapacitance. *Advanced Functional Materials*. 19 (11), 1800–1809 (2009)

- [23] Centeno T.A., Hahn M., Fernández J., Kotz R., Stoeckli F.: Correlation between capacitances of porous carbons in acidic and aprotic EDLC electrolytes. *Electrochem. Commun.* 9, 1242-1246 (2007)
- [24] Centeno T.A., Stoeckli F.: The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons. *Electrochim. Acta* 52, 560-566 (2006)
- [25] Frackowiak E., Béguin F.: Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39, 937-950 (2001)
- [26] Barranco V., Celorrio V., Lázaro M.J., Rojo J.M.: Carbon Nanocoils as Unusual Electrode Materials for Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 159 (4), A464-A469 (2012)
- [27] Centeno T.A., Hahn M., Fernández J., Kotz R., Stoeckli F.: Correlation between capacitances of porous carbons in acidic and aprotic EDLC electrolytes. *Electrochem. Commun.* 9, 1242-1246 (2007)
- [28] Hsieh C.T, Teng H.: Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics. *Carbon* 40, 667-674 (2002)
- [29] Frackowiak E., Lota G., Machnikowski J., Vix-Guterl C., Béguin F.: Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content. *Electrochim. Acta* 51, 2209-2214 (2006)
- [30] Figueiredo J.L.; Pereira M.F.: The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today* 150 (1 y 2), 2-7 (2010)

- [31] Pico F., Ibañez J., Lillo-Rodenas M.A., Linares-Solano A., Rojas R.M, Amarilla J.M., Rojo J.M.: Understanding $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /carbon nanofibre composites as supercapacitor electrodes. *J. Power Sources* 176, 417–425 (2008)
- [32] Pico F., Morales E., Fernandez J.A., Centeno T.A., Ibañez J., Rojas R.M., Amarilla J.M., Rojo J.M.: Ruthenium oxide/carbon composites with microporous or mesoporous carbon as support and prepared by two procedures. A comparative study as supercapacitor electrodes *Electrochim. Acta*, 54 (8), 2239-2245 (2008).
- [33] Barranco V., Pico F., Ibañez J., Lillo-Rodenas M.A., Linares-Solano A., Kimurad M., Oya A., Rojas R.M., Amarilla J.M., Rojo J.M.: Amorphous carbon nanofibres inducing high specific capacitance of deposited hydrous ruthenium oxide. *Electrochim. Acta* (2009).
- [34] Lota G., Centeno T.A., Frackowiak E., Stoeckli F.: Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors. *Electrochem. Acta* 53, 2210-2216 (2008)
- [35] Inagaki M., Konno H., Tanaike O.: Carbon materials for electrochemical capacitors. *J. Power Sources* 195, 7880-7903 (2010)
- [36] Marsh H., Rodríguez-Reinoso F.: Activated carbons. Elsevier, Oxford, UK (2006)
- [37] Shen W., Li Z., Liu Y.: Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Pat. Chem. Eng.* 1, 27-40 (2008)

- [38] Amaya A., Medero N., Tancredi N., Silva H., Sardella F., Deiana C.: Activated carbon briquettes from biomass materials. *Bioresource Technol.* 98 (8), 1635-1641 (2007)
- [39] Amaya, A., Píriz, J., Tancredi, N., Cordero T.: Activated carbon pellets from eucalyptus char and tar TG studies. *J. Therm. Anal. Calorim.* 89 (3), 987-991 (2007)
- [40] Savova D., Apak E., Ekinçi E., Yardim F., Petrov N., Budinova T., Razvigorova M., Minkova V.: Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass Bioenerg.* 21, 133-142 (2001)
- [41] Tancredi, N., Cordero T., Rodríguez Mirasol J., Rodríguez J.: Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. *Fuel*, 75 (15), 1701-1706 (1996)
- [42] Peng Ch., Yan X.-b., Wang R.-t., Lang J.-W., Ou Y.-j., Xue Q.-j.: Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochim. Acta* 87, 401-408 (2013)
- [43] Biswal M., Banerjee A., Deo M., Ogale S.: From dead leaves to high energy density supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* 6, 1249-1259 (2013)
- [44] Rufford T.E., Hulicova-Jurcakova D., Zhu Z., Lu G.Q.: Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. *J. Power Sources* 195, 912-918 (2010)

- [45] Rufford T.E., Hulicova-Jurcakova D., Zhu Z., Lu G.Q.: Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors. *Electrochem. Commun.* 10, 1594 -1597 (2008)
- [46] Ioannidou O., Zabaniotou A.: Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 11, 1966-2005 (2007)
- [47] Carlos Faroppa-Energy Consulting Services S.A.: Evaluación de la disponibilidad de residuos o subproductos de biomasa a nivel nacional. Fortalecimiento de la estrategia nacional energética 2030. Dirección Nacional de Energía y Tecnología Nuclear, Montevideo (2010)
- [48] Dubey S.P., Gopal, K.: Removal of chromium (VI) from contaminated drinking water by ecofriendly adsorbent: equilibrium, isotherm and kinetic study. *Water Sci. Technol.* 9 (6), 671-679 (2009)
- [49] Apipreeya K., Phussadee P., Prasert P.: Binary component sorption of Cu (II) and Pb (II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis Dehn* bark. *J. Ind. Eng. Chem.*, 15 (4), 465-470 (2009)
- [50] Phussadee P., Prasert P.: Activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis Dehn* bark using phosphoric acid activation. *Bioresource Technol.* 99 (17), 8540-8543 (2008)
- [51] Weng T.C., Teng H.: Characterization of High Porosity Carbon Electrodes Derived from Mesophase Pitch for Electric Double Layer Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 148, A368-A373 (2001)

- [52] Gamby J., Taberna P.L., Simon P., Fauvarque J.F., Chesneau M.: Studies and characterisation of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *J. Power Sources* 101, 109-116 (2001)
- [53] Garcia-Gomez A., Miles P., Centeno T. A., and Rojo J. M.: Why Carbon Monoliths are Better Supercapacitor Electrodes than Compacted Pellets. *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (8), A112-A114 (2010)
- [54] Klepel O., Strauß H., Garsuch A., Böhme K.: Several ways to produce porous carbon monoliths by template assisted routes. *Materials Letters* 61, 2037-2039 (2007).
- [55] Kercher A.K., Nagle D.C.: Monolith carbon sheets from carbonized medium density fiberboard. *Carbon* 41, 3-13 (2003)
- [56] Kurosaki F., Koyanaka H., Tsujimoto M., Imamura Y.: Shaped-controlled multiporous carbon with hierarchical micro-meso-macro pores synthesized by flash heating of wood biomass. *Carbon* 46, 850-857 (2008)
- [57] Adelhelm P., Hu Y.S., Chuenchom L., Antonietti M., Smarsly B.M., Maier J.: Generation of Hierarchical Meso- and Macroporous Carbon from Mesophase Pitch by Spinodal Decomposition using Polymer Templates. *Adv. Mater.* 19 (16), 4012-4017 (2007)
- [58] Kang S., Yu J.S., Kruk M., Jaroniec M.: Synthesis of an ordered macroporous carbon with 62 nm spherical pores that exhibit unique gas adsorption properties. *Chem. Commun.* 16, 1670-1671 (2002)

- [59] Han S., Sohn K., Hyeon T.: Fabrication of New Nanoporous Carbons through Silica Templates and Their Application to the Adsorption of Bulky Dyes. *Chem. Mater.* 12 (11), 3337-3341 (2000)
- [60] Wang Y.X., Tan S.H., Jiang D.L., Zhang X.Y.: Preparation of porous carbon derived from mixtures of furfuryl resin and glycol with controlled pore size distribution. *Carbon* 41, 2065-2072 (2003)
- [61] S. Alvarez, J. Esquena, C. Solans, A.B. Fuertes.: Meso/Macroporous Carbon Monoliths from Polymeric Foams. *Adv. Eng. Mater.* **6**, 897-899 (2004)
- [62] Kanamori K., Nakanishi K., Hanada T.: Rigid Macroporous Poly (divinylbenzene) Monoliths with a Well-Defined Bicontinuous Morphology Prepared by Living Radical Polymerization. *Adv. Mater.* 18 (18), 2407-2411 (2006)
- [63] Laszlo K., Onyestyak G., Rochas C., Geissler E.: Honeycomb carbon monoliths from *Pinus sylvestris*. *Carbon* 43, 2402-2405 (2005)
- [64] Byrne C.E., Nagle D.C.: Carbonization of wood for advanced materials applications. *Carbon* 35, 259-266 (1997)
- [65] Gomez-Serrano V., Cuerda-Correa E.M., Fernandez-Gonzalez M.C., Fernandez-Gonzalez, Alexandre-Franco M.F., Macias-Garcia A.: Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimensión. *Mater. Lett.* 59, 846-853 (2005)

- [66] Liu M.C., Kong L.B., Zhang P., Luo Y.C, Kang Long.: Porous wood carbon monolith for high-performance supercapacitors, *Electrochim. Acta* 60, 443-448 (2012)
- [67] Garcia-Gomez A., Miles P., Centeno T. A., and Rojo J. M.: Why Carbon Monoliths are Better Supercapacitor Electrodes than Compacted Pellets. *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (8), A112-A114 (2010)
- [68] García-Gómez A., Miles P., Centeno T.A., Rojo J.M.: Uniaxially oriented carbon monoliths as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 55 (28), 8539-8544 (2010)

CAPÍTULO II

EXPERIMENTAL: PRERACIÓN DE LOS MATERIALES DE CARBONO

II.1 Preparación de los carbones en polvo de origen vegetal

Se obtuvieron un total de 23 carbones en polvo a partir de *E. grandis* mediante diferentes métodos: (i) carbonización (ii) activación (iii) tratamiento térmico de algunos de los materiales de carbono obtenidos y (iv) tratamiento oxidativo con ácido nítrico de uno de los carbones obtenidos. Los métodos de activación empleados son de uso común y están basados en la bibliografía [1-7], incluyen activación física con CO₂ y aire, y activación química con ZnCl₂, H₃PO₄, KOH y LiOH.

Previo a las experiencias de carbonización y/o activación, la madera fue molida, tamizada y posteriormente secada en estufa a 105 °C durante 24 horas.

En la Tabla II.1 se muestran los principales parámetros de obtención de los diferentes carbones. Se indica el método de activación o tratamiento realizado, el agente activante utilizado (en el caso de las activaciones), la temperatura máxima, el tiempo de permanencia a la temperatura máxima y el material de partida (precursor). En el *Apéndice A.I* se indican los criterios utilizados para la nomenclatura de las diferentes muestras.

Tabla II.1 Preparación de los carbones en polvo. Se indican los principales parámetros de obtención. En la columna correspondiente al precursor, E.g hace referencia a la madera *E. grandis*.

Carbón	Método de activación o tratamiento	Agente activante	Temperatura (°C) ± 1°C	Tiempo (h)	Precursor
E-D800-1	Física	CO ₂	800	1	E.g.
E-D800-2	Física	CO ₂	800	2	E.g.
C300-D800-1	Física	CO ₂	800	1	C300
C650-D800-1	Física	CO ₂	800	1	C650
E-A400-1	Física	Aire	400	1	E.g.
E-A400-2	Física	Aire	400	2	E.g.
C300-A400-1	Física	Aire	400	1	C300
C650-A400-1	Física	Aire	400	1	C650
E-H350	Química	H ₃ PO ₄ 28%	350	1	E.g.
E-H650	Química	H ₃ PO ₄ 28%	650	1	E.g.
E-K350	Química	KOH 50%	650	1	E.g.
E-L650	Química	LiOH 9%	650	1	E.g.
E-Z900	Química	ZnCl ₂ 80%	900	1	E.g.
C300	Carbonización	-	300	2	E.g.
C350	Carbonización	-	350	2	E.g.
C500	Carbonización	-	500	2	E.g.
C600	Carbonización	-	600	2	E.g.
C650	Carbonización	-	650	2	E.g.
C900	Carbonización	-	900	2	E.g.
E-H350+TT	Tratamiento térmico	-	1030	11	E-H350
E-L650+TT	Tratamiento térmico	-	1030	11	E-L650
E-Z900+TT	Tratamiento térmico	-	1030	11	E-Z900
E-Z900+HN	Oxidación Química en HNO ₃ 4 M	-	83	1.5	E-Z900

Las experiencias de carbonización, activación y tratamiento térmico, se realizaron en el interior de un horno tubular horizontal de laboratorio marca Carbolite, modelo CTF 12/7 (en la Figura II.1 se muestra una imagen frontal y otra lateral del horno). En todos los casos, el flujo de los gases se controló mediante un controlador de flujo de gases marca AALBORG, modelo PROC4.



Figura II.1 Fotografía del horno tubular de laboratorio utilizado para las diferentes experiencias de carbonización, activación y/o tratamiento térmico. Vista lateral (izquierda) y vista frontal (derecha).

A continuación se describen los diferentes procedimientos empleados, indicando los materiales y equipos utilizados en la preparación de los carbones.

II.1.1 Carbonizaciones

- El material de partida (madera *E. grandis*), previamente seco, se pesó y colocó en una cápsula cerámica, la cual se introdujo dentro del horno en atmósfera de nitrógeno 99.98 % (flujo de $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Se calienta el horno desde la temperatura ambiente hasta la temperatura máxima deseada (ver Tabla II.1) a una velocidad de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.
- Se mantuvo la temperatura máxima durante dos horas.
- A continuación se apagó el horno y se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente ($20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Finalmente se sacó del horno el carbón obtenido, se pesó y luego se guardó en recipiente cerrado.

II.1.2 Activaciones físicas

- El material de partida (madera *E. grandis* o carbonizado según el caso, ver Tabla II.1), previamente seco, se pesó y se colocó en una cápsula cerámica, la cual se introduce dentro del horno y se hizo pasar una corriente de nitrógeno 99,98 % (flujo de $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).
- Se calentó el horno desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima deseada para la activación (ver Tabla II.1) a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.
- Al llegar a la temperatura máxima se cambió el gas, pasando de nitrógeno al agente activante elegido (CO_2 99,98 % o aire según corresponda, con un flujo de $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).
- La temperatura máxima se mantuvo durante el tiempo programado para la activación (ver Tabla II.1)
- A continuación se apagó el horno, se cambió la atmósfera pasando del gas activante a nitrógeno, y luego se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente ($20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Finalmente, se sacó del horno el carbón obtenido, se pesó y luego se guardó en recipiente cerrado.

II.1.3 Activaciones químicas

Las activaciones químicas se realizaron mediante mezcla íntima del precursor con una solución acuosa del agente activante, de concentración indicada en la Tabla II.1. En todos los casos, para la preparación de la disolución se utilizó agente activante sólido de grado analítico. La relación másica entre solución de agente activante y precursor fue:

7/1 para LiOH, 5/1 para H₃PO₄, 6/1 para KOH, y 1/1 para ZnCl₂. El procedimiento seguido fue:

- En un vaso de bohemio y a temperatura ambiente se mezclaron íntimamente el material de partida y la solución del agente activante.
- La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 2 horas y luego se seca en estufa a 105 °C durante 24 horas.
- La mezcla se introdujo en el horno, se hizo pasar una corriente de nitrógeno 99.98 % (flujo de 200 cm³ min⁻¹), y se calentó a una velocidad de 2 °C min⁻¹ hasta alcanzar la temperatura máxima programada para la activación (ver Tabla II.1.)
- La mezcla se dejó a la temperatura máxima durante el tiempo estipulado, y luego se apagó el horno, dejando enfriar hasta temperatura ambiente. Todo ello en corriente de nitrógeno.
- El carbón obtenido se lavó con una disolución acuosa 0.1 mol L⁻¹ de HCl y agua destilada, hasta que el líquido de lavado tuvo un pH de 6.5 -7.
- Finalmente, el carbón se secó en estufa a 105 °C durante 24 horas, se pesó y luego se guardó en recipiente cerrado.

II.1.4 Tratamiento térmico

Los carbones E-H350, E-L650 y E-Z900 fueron sometidos a un tratamiento térmico a 1030 °C en atmósfera de nitrógeno, con el fin de evaluar el efecto de este tratamiento en la conductividad eléctrica de los carbones. La temperatura de 1030 °C se escogió teniendo en cuenta la máxima temperatura posible, determinada por el horno y equipamiento utilizado para la experiencia.

El material de partida, previamente seco, se colocó en una cápsula cerámica la cual se introdujo en el horno.

- Se hizo pasar una corriente de nitrógeno 99.98 % por el horno (flujo de $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) y se calentó desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima ($1030 \text{ }^\circ\text{C}$) a una velocidad de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.
- Se mantuvo el horno a la temperatura máxima durante 11 horas.
- A continuación, se apagó el horno y se dejó enfriar en corriente de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura ambiente ($20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Finalmente se retiró del horno el carbón obtenido, se pesó y se guardó en recipiente cerrado.

II.1.5 Tratamiento oxidativo con HNO_3

- En un vaso de bohemia, se mezclaron el material de partida y la solución oxidante en una relación de 4/1 en peso.
- La mezcla se mantuvo en reflujo a $83 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.
- Luego, se dejó enfriar y se filtró, obteniéndose de esta forma el carbón tratado.
- El carbón filtrado se lavó con agua destilada hasta que el líquido de lavado tuvo un pH entre 6.5 y 7.
- Finalmente, el carbón se secó en estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, luego se pesó y se guardó en recipiente cerrado.

II.2 Preparación de los monolitos de carbón a partir de piezas de madera

E. grandis

Se prepararon monolitos carbonizados y monolitos de carbón activados a partir de madera *E. grandis*. Para la activación de los monolitos se utilizaron diferentes métodos de activación y agentes activantes: (i) activación química con $ZnCl_2$ y $MnSO_4$ (ii) activación física con CO_2 . El $ZnCl_2$ y el CO_2 son agentes activantes comúnmente usados, mientras que $MnSO_4$ se utilizó con el fin de introducir óxido de manganeso en la estructura del monolito e incrementar la contribución pseudocapacitiva a la capacidad eléctrica total del material.

Todos los monolitos fueron preparados a partir de cortes procedentes de un tronco de madera de *E. grandis*. En la Figura II.2 se indica en forma esquemática los dos tipos de cortes realizados sobre el tronco, denominados como longitudinal o transversal según el eje de crecimiento del árbol. Los cortes se realizaron con una sierra manual obteniéndose paralelepípedos de 0.8 x 0.8 x 0.3 cm para el corte transversal y 1.0 x 1.6 x 0.3 cm para el corte longitudinal.

En algunos casos, con el fin de estudiar el efecto de la accesibilidad del electrolito al interior del monolito, se realizaron 9 orificios circulares de 0.08 cm de diámetro en la cara mayor del paralelepípedo (ver Figura II.3), utilizando un minitaladro Pro'skit PK-500 mini drill.

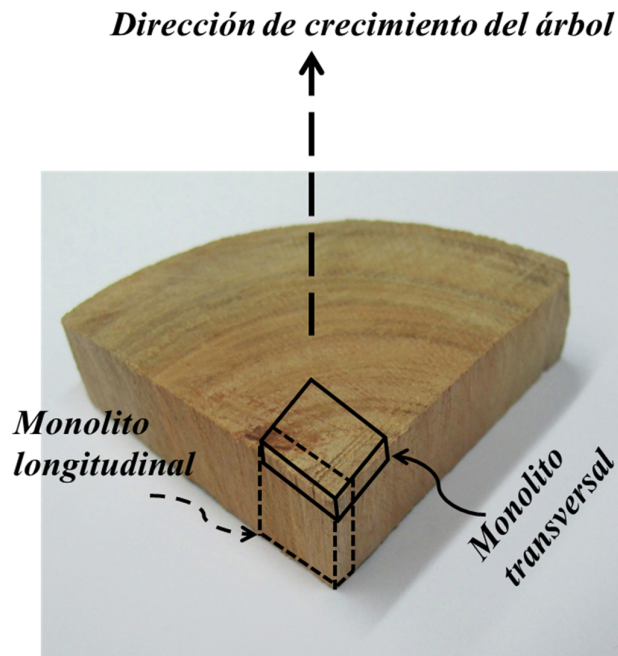


Figura II.2 Fotografía de una sección de un tronco de *E. grandis*, a partir del cual se obtuvieron los dos tipos de monolitos de madera para su posterior carbonización y/o activación. Se indica la dirección de crecimiento del árbol y los dos tipos de monolitos.

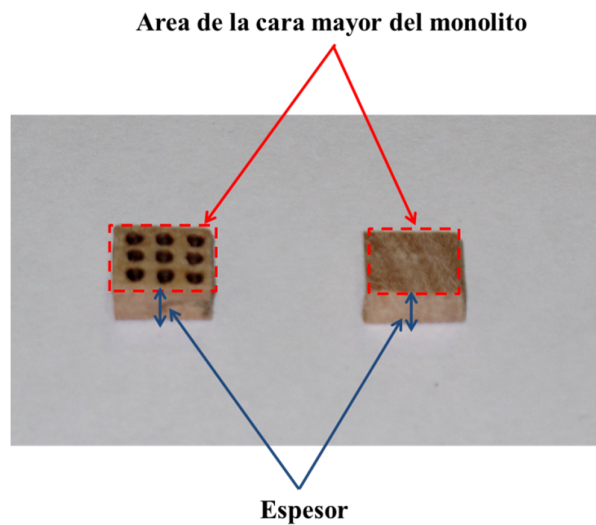


Figura II.3 Imagen de dos monolitos de madera obtenidos mediante un corte transversal. A la izquierda se observa un monolito con orificios circulares. Se indica el área mayor del monolito y el espesor.

Luego de obtenidos los monolitos de madera, éstos fueron sometidos a diferentes procesos de carbonización y/o activación. En la Tabla II.2 se muestra el tipo de activación, agente activante y temperatura de activación. En todos los casos el tiempo a la temperatura máxima fue de 2 horas. En el *Apéndice A.I* se indican los criterios utilizados para la nomenclatura de las diferentes muestras.

Estas experiencias se realizaron en el mismo horno que fue utilizado para la preparación de los carbones en polvo activados (ver Figura I.1). El flujo de gases a través del horno fue controlado con el mismo controlador de flujo (ver *Sección II. I*).

Tabla II.2 Preparación de los monolitos de carbón a partir de los dos cortes de madera, transversal y longitudinal.

Tipo de Corte	Monolito	Método de activación o tratamiento	Agente activante/ atmósfera	Temperatura (°C) ± 1°C
	T-MC900	Carbonización	N ₂	900
	T-MC900-O	Carbonización	N ₂	900
	T-MC900+CO ₂ 800	Físico	CO ₂	800
	T-MC900+CO ₂ 800-O	Físico	CO ₂	800
Transversal	T-MC900+ZnCl ₂ 450	Químico	ZnCl ₂	450
	T-MC900+ZnCl ₂ 650	Químico	ZnCl ₂	650
	T-MC900+ZnCl ₂ 900	Químico	ZnCl ₂	900
	T-MC900+ZnCl ₂ 900-O	Químico	ZnCl ₂	900
	T-MC900+MnSO ₄ 900	Químico	MnSO ₄	900
	L-MC900	Carbonización	N ₂	900
	L-MC900-O	Carbonización	N ₂	900
Longitudinal	L-MC900+CO ₂ 800	Físico	CO ₂	800
	L-MC900+CO ₂ 800-O	Físico	CO ₂	800

Nota: T: corte transversal; L: corte longitudinal; O: con orificios

A continuación se describen los equipos, materiales y procedimientos empleados en la preparación de los monolitos según los diferentes métodos

II.2.1 Carbonizaciones

- Los monolitos de madera, previamente secos, se colocaron en una cápsula cerámica, la cual se introdujo dentro del horno en atmósfera de nitrógeno 99.98 % (flujo de $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).
- Se calentó el horno desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima programada (ver Tabla II.2) a una velocidad de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.
- Se mantuvo el horno a la temperatura máxima durante dos horas.
- A continuación, se apagó el horno y se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente ($20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$) en corriente de nitrógeno.
- Finalmente se retiró del horno, se pesaron y se guardaron en recipiente cerrado.

II.2.2 Activación física

- Los monolitos de carbón, previamente secos, se colocaron en una cápsula cerámica, la cual se introdujo dentro del horno en atmósfera de nitrógeno 99.98 % (flujo de $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).
- Se calentó el horno desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima programada (ver Tabla II.1) a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.
- Al llegar a la temperatura programada para la activación se cambió de atmósfera, pasando al agente activante (CO_2 99.98 %) y se mantuvo la temperatura durante 2 horas.

- Luego, se apagó el horno, se cambió la atmósfera de CO₂ a nitrógeno, y se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente (20 - 25 °C).
- Finalmente, se retiraron los monolitos de carbón activado, se pesaron y guardaron en lugar cerrado.

II.2.3 Activaciones químicas

Los monolitos de madera carbonizados se activaron químicamente con ZnCl₂ a diferentes temperaturas (450, 650 y 900 °C) y con MnSO₄ a 900 °C. Las activaciones se realizaron mediante una mezcla del monolito de carbón y una disolución acuosa del agente activante: 3 mol L⁻¹ para el ZnCl₂ y 1 M para el MnSO₄.

- En un vaso de bohemia y a temperatura ambiente se sumergió el material de partida (monolito de madera carbonizado) en la disolución acuosa del agente activante. Luego, se hizo vacío ($\approx 10^3$ Pa) hasta que la solución del agente activante se infiltre completamente en el interior del monolito (esto se visualizó por hundimiento completo del monolito en la disolución).
- Se dejó el monolito en la disolución del agente activante durante 24 horas.
- Luego, se colocaron los monolitos embebidos con el agente activante en una cápsula cerámica, la cual se introdujo en el horno en atmósfera de nitrógeno 99.98 % (flujo de 200 cm³ min⁻¹), y se calentó a una velocidad de 2 °C min⁻¹ hasta alcanzar la temperatura máxima programada para la activación (ver Tabla II.2).
- Los monolitos se dejaron en el horno a la temperatura programada durante el tiempo estipulado. Luego se apagó el horno y se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente (20 – 25 °C).

- El monolito de carbón activado se lavó primero con una disolución acuosa 0.1 mol L^{-1} en HCl y después con agua destilada hasta que el líquido de lavado tuvo un pH comprendido entre 6.5 -7.
- Finalmente, los monolitos se secaron en estufa a $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, luego se pesaron y se guardaron en lugar seco y cerrado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Rufford T.E., Hulicova-Jurcakova D., Zhu Z., Lu G.Q.: Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. *J. Power Sources* 195, 912-918 (2010)
- [2] Shen W., Li Z., Liu Y.: Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Pat. Chem. Eng.* 1, 27-40 (2008)
- [3] Marsh H., Rodríguez-Reinoso F.: *Activated carbons*. Elsevier, Oxford, UK (2006)
- [4] Amaya A., Medero N., Tancredi N., Silva H., Sardella F., Deiana C.: Activated carbon briquettes from biomass materials. *Bioresource Technol.* 98 (8), 1635-1641, (2007)
- [5] Amaya, A., Píriz, J., Tancredi, N., Cordero T.: Activated carbon pellets from eucalyptus char and tar TG studies. *J. Therm. Anal. Calorim.* 89 (3), 987-991 (2007)
- [6] Savova D., Apak E., Ekinci E., Yardim F., Petrov N., Budinova T., Razvigorova M., Minkova V.: Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass Bioenerg.* 21, 133-142 (2001)
- [7] Tancredi, N., Cordero T., Rodríguez Mirasol J., Rodríguez J.: Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. *Fuel*, 75 (15), 1701-1706 (1996)

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE CARBONO OBTENIDOS

III.1 Caracterización textural de los materiales de carbono

Al explorar la estructura interna de los materiales sólidos se puede apreciar que estos tienen una estructura más o menos porosa dependiendo de la naturaleza del material. Esta porosidad está constituida por huecos de diferentes tamaños, los cuales confieren al material una superficie interna además de la superficie externa visible [1]. Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), la textura de un sólido se define como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas y está determinada por tres parámetros [1, 2]: (i) tamaño de partícula (ii) área superficial y (iii) porosidad (determinada por el volumen total de poros, la forma y la distribución de tamaño de los poros). El conocimiento de estos parámetros es especialmente importante para predecir el comportamiento del sólido cuando este participa en fenómenos de superficie como los que se dan en los electrodos de supercondensadores (electroadsorción de iones acuosos o reacciones electroquímicas). Los parámetros texturales se pueden determinar mediante diferentes técnicas experimentales tales como adsorción física de gases, porosimetría de mercurio, calorimetría de inmersión, dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS) y de neutrones (SANS), microscopía electrónica de transmisión, etc.

Teniendo en cuenta la aplicación de los materiales de carbono obtenidos en este trabajo, y con el fin de correlacionar las propiedades texturales de los materiales con sus propiedades eléctricas y electroquímicas, se realizó la determinación de los siguientes parámetros texturales:

- Volumen total de poros (V_T): Volumen de la totalidad de poros, por unidad de masa del sólido en cuestión.

- Volumen de microporos (W_0): Volumen de los microporos por unidad de masa del sólido.
- Tamaño medio de microporos (L_0): Se define una geometría en forma de rendija para los microporos del material y se determina el tamaño medio de los mismos como el valor promedio.
- Superficie específica (S): Se define como el área superficial del material por unidad de masa del sólido.

La determinación de estos parámetros se realizó a partir de experimentos de adsorción y desorción física de N_2 a 77 K. A continuación se describen las técnicas experimentales y los métodos de ajustes empleados.

III.1.1 Adsorción y desorción física de N_2

En los experimentos de adsorción y desorción, se ponen en contacto el sólido a caracterizar (adsorbente) y un determinado gas (adsorbato) a temperatura constante, produciéndose la adsorción del gas en la superficie (interna y externa) del sólido hasta que se alcanza una situación de equilibrio entre el gas adsorbido y el que se encuentra en el seno de la fase gaseosa. El volumen del gas adsorbido por el sólido se mide para diferentes valores de presión relativa del gas, definiéndose la presión relativa como la relación entre la presión del gas en el equilibrio (p) y la presión de saturación del gas (p_0) a la temperatura en que se realiza la experiencia. De esta forma, se obtienen valores de volumen adsorbido y/o desorbido por unidad de masa del sólido, a diferentes valores de presión relativa. El conjunto de valores obtenidos se denomina comúnmente como isoterma de adsorción-desorción. Mediante el empleo de diferentes modelos, se puede obtener los diferentes parámetros texturales.

Los parámetros texturales de interés para este trabajo se obtuvieron a partir de experimentos de adsorción y desorción física de N₂ a 77 K. Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2010 y en un equipo Beckman Coulter SA 3100. Antes de realizar las isotermas, los materiales fueron desgasificados a una temperatura de 200 °C, durante 20 horas en vacío (10⁻⁴ mmHg).

Las isotermas de los carbones en polvo fueron realizadas con el material finamente molido en mortero de ágata. En el caso de los monolitos, las isotermas se realizaron utilizando los materiales enteros (sin moler).

Con el fin de obtener los diferentes parámetros texturales, las isotermas obtenidas fueron analizadas mediante diferentes modelos físicos de ajuste que se describirán a continuación.

III.1.2 Método de Dubinin-Radushkevich

Existen diferentes modelos o métodos que describen matemáticamente la adsorción y desorción física de gases en sólidos porosos: (i) *BET (Brunauer, Emmet y Teller)* (ii) *método t* (iii) *método α* (iv) *BJH (Barret, Joyner, Halenda)* (v) *DFT (Density Functional Theory)* (vi) *BdB (Broekhoff-de Boer)* (vii) *Dubinin-Radushkevich*.

La exactitud de los parámetros texturales determinados a partir de un método dado no es la misma para los diferentes tipos de sólidos. De acuerdo a las características de la porosidad del material estudiado, el método aplicado tendrá mayor o menor exactitud. Se ha demostrado que para sólidos predominantemente microporosos la ecuación de *Dubinin-Radushkevich* (*Ec. III.1*) es la que mejor describe la adsorción de gases o vapores [1, 4].

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad \text{Ec. III.1}$$

donde W ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) es el volumen de microporos lleno de adsorbato líquido a la temperatura T (K) y presión relativa p/p_0 , calculable a partir de la isoterma; W_0 ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) es el volumen total de microporos accesibles al adsorbato, R ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$) es la constante general de los gases, β es el factor de afinidad del adsorbato-adsorbente (para el nitrógeno $\beta = 0.33$), E_0 es la energía característica de adsorción. Representando $\ln W$ en función de $[RT \ln (p/p_0)/\beta]^2$, se puede obtener una recta (de color rojo en la Figura III.1) a partir de la cual se deducen W_0 y E_0 .

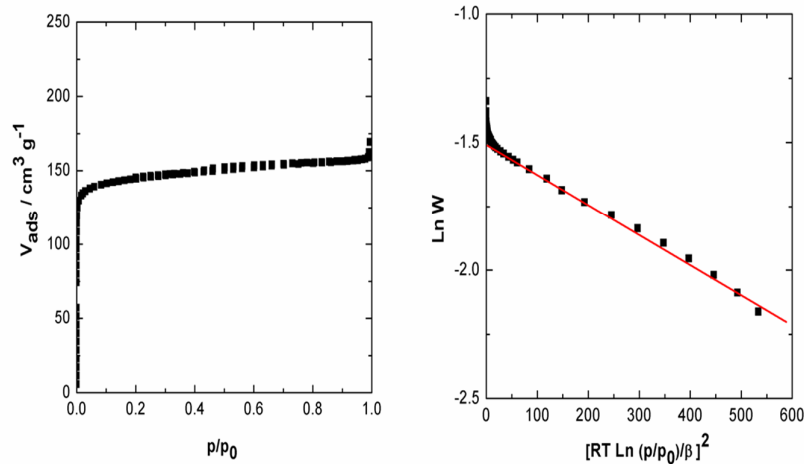


Figura III.1 *Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K (izquierda) y ajuste de los datos según el método de Dubinin-Radushkevich (derecha).*

A partir de la ordenada en el origen de la recta de ajuste de *Dubinin-Radushkevich* se determina el volumen total de microporos (W_0) y a partir de la pendiente se obtiene el valor de la energía característica de adsorción (E_0). Esta energía se relaciona con el tamaño medio de microporos (L_0) mediante la ecuación propuesta por Stoeckli [4]:

$$L_0 \text{ (nm)} = \frac{10.8}{E_0 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} - 11.4} \quad \text{Ec. III.2}$$

A su vez, suponiendo que los microporos están formados por poros en forma de rendija, el área superficial microporosa (S_{mic}) se determina según la siguiente ecuación [4]:

$$S_{mic} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)} = 2000 \frac{W_0 \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}}{L_0 \text{ (nm)}} \quad \text{Ec. III.3}$$

III.1.3 Método de Comparación

Las isothermas de adsorción y desorción de N_2 fueron analizadas también mediante el *Método de Comparación*. Este método de análisis fue propuesto por Gregg y Sing y luego mejorado por Kaneko y sus colaboradores [2, 5 - 8]. Consiste en la comparación de la isoterma obtenida para el material analizado con la isoterma correspondiente a un material de carbono no poroso que se utiliza como referencia. A modo de ejemplo, en la Figura III.2 se muestra la representación obtenida para un material de carbono microporoso.

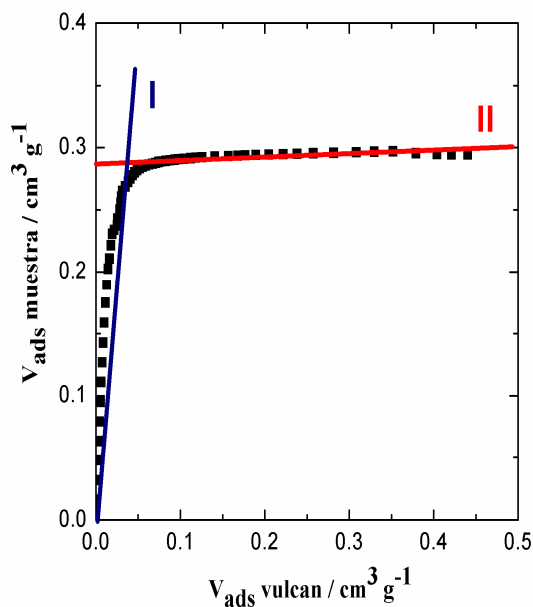


Figura III.2 Curva de comparación obtenida para una isoterma de un material de carbono y el material de referencia utilizado (Vulcan 3G).

Multiplicando el valor de la pendiente del tramo inicial de la curva I por el valor del área superficial específica del material de referencia, se obtiene el área total de comparación (S_{comp}), equivalente al área total (externa más interna microporosa) del material. El área superficial externa (S_{ext}) se obtiene a partir del producto de la pendiente del tramo final de la curva II y del área superficial específica del material de referencia. Como material de referencia se usó *Carbon Black Vulcan 3G*, con una superficie específica de $82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

El análisis de las isoterma de nitrógeno mediante el *Método de Comparación* fue realizado por la Doctora Teresa Alvarez Centeno en el Instituto Nacional de Carbón de Oviedo, España.

III.1.4 Cálculo del área total promedio

A partir del área microporosa (S_{mic}) determinada por el método de *Dubin-Radushkevich* y el área externa (S_{ext}) determinada mediante el método de comparación, se calcula el área total de los materiales de carbono (S_{TOT}) como:

$$S_{TOT} (m^2 g^{-1}) = S_{mic} + S_{ext} \quad Ec. III.4$$

Finalmente, se hace un promedio entre el área total (S_{TOT}) mayoritariamente determinada por el *Método de Dubinin-Radushkevich* y el área superficial total determinada por el *Método de Comparación* (S_{comp}). De esta forma el área total promedio (S_{av}) es:

$$S_{av} (m^2 g^{-1}) = \frac{S_{TOT} + S_{comp}}{2} \quad Ec. III.5$$

III.2 Caracterización química de los materiales de carbono

Como se mencionó anteriormente en la *Sección I.2*, la naturaleza y la cantidad de grupos funcionales oxigenados y/o nitrogenados pueden influir en el comportamiento electroquímico de los materiales de carbono. Con el fin de obtener información cualitativa y cuantitativa de los grupos funcionales presentes en los materiales se realizaron diferentes estudios de caracterización química.

A continuación se describen los diferentes análisis químicos realizados.

III.2.1 Análisis elemental

El material de partida y los diferentes carbones obtenidos fueron analizados mediante análisis químico elemental. El análisis elemental proporciona información respecto al contenido total de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) de la muestra analizada. Este tipo de información puede usarse para tener una idea aproximada relativa al contenido de grupos funcionales oxigenados y/o nitrogenados de un determinado material de carbono.

El análisis elemental se realizó con un equipo Termo Scientific Flash 2000. El contenido de cenizas de las muestras fue determinado de acuerdo a la norma ASTM D2866-94. A partir de los resultados obtenidos mediante el análisis elemental y el contenido de cenizas determinado, se calculó el contenido total de oxígeno según la ecuación:

$$\% \text{ O} = 100 - \% \text{ C} - \% \text{ H} - \% \text{ N} - \% \text{ S} - \% \text{ cenizas}$$

III.2.2 Desorción Térmica Programada (TPD)

Generalmente, los materiales de carbono presentan una química superficial heterogénea con presencia de diferentes grupos funcionales oxigenados (ver Figura I.3). La naturaleza y la cantidad de estos grupos funcionales dependen del material de partida utilizado para su obtención, de las condiciones de obtención y de los tratamientos que posteriormente se haga a los carbones. En la *Sección I.2* se subrayó la importancia que pueden tener estos grupos funcionales oxigenados en la acumulación de carga de un supercondensador. Por este motivo, resulta de mucho interés para este trabajo, el cuantificar estos grupos funcionales y establecer su relación con la capacidad específica del material de carbono estudiado.

Una forma de cuantificar indirectamente la cantidad de grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie de los materiales de carbono es mediante experimentos de Desorción Térmica Programada (TPD) [9-14]. En estos experimentos se mide la cantidad de CO y CO₂ desprendido por la muestra en estudio, cuando ésta se somete a un tratamiento térmico en atmósfera inerte. El CO y CO₂ desprendidos durante el TPD provienen de los diferentes grupos funcionales superficiales presentes en el material analizado (ver Figura III.3). La cantidad de CO y CO₂ desprendida será proporcional a la cantidad de los grupos funcionales que los generan, por lo que, cuantificando estos desprendimientos estamos cuantificando indirectamente a los grupos funcionales oxigenados que los generan.

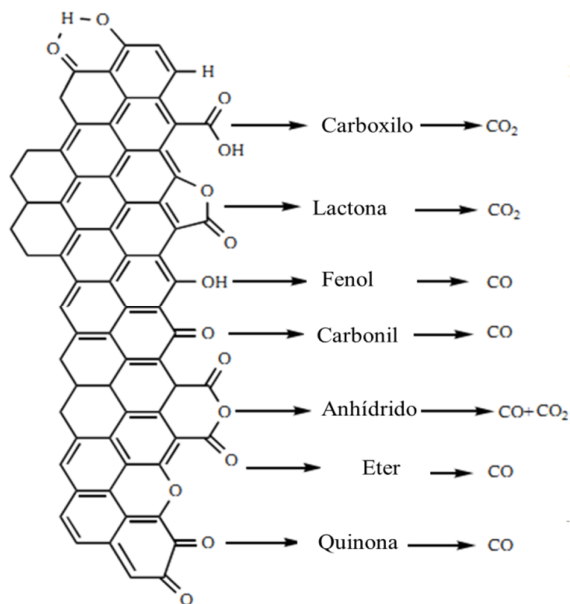
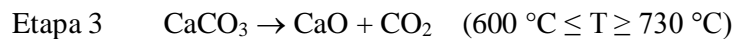
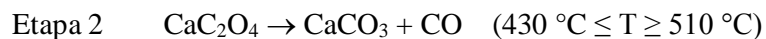
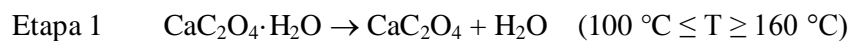


Figura III.3 Principales *grupos funcionales oxigenados* en materiales carbonosos y su descomposición mediante calentamiento en atmósfera inerte TPD [11].

El procedimiento de análisis por TPD de los materiales de carbono preparados, estuvo basado en el utilizado por Custer y McEnaney [14], mediante el acople de un equipo de análisis termogravimétrico DTA-TGA (TA Instruments, SDT Q600) a un espectrómetro de masas (Thermostar Pfeiffer, TM GSD 301T). Según el procedimiento empleado, la muestra a analizar se calienta en el equipo de análisis termogravimétrico en atmósfera de argón ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) desde temperatura ambiente hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Al aumentar la temperatura, los grupos funcionales oxigenados se descomponen en productos gaseosos entre los que se encuentran el CO y CO_2 , que son detectados por el espectrómetro de masas, el cual emite una señal de intensidad proporcional a la concentración para cada uno de estos gases. Conociendo la relación señal/masa (R) para cada uno de los gases analizados, se puede determinar la masa de CO y CO_2 desprendida por una determinada muestra de carbón. Para determinar R se calibra el equipo utilizando $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como patrón de calibración, el cual es analizado en las mismas condiciones experimentales en las que se analizarán las muestras de carbón. Durante el TPD, el $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se descompone en tres etapas, bien diferenciadas según el rango de temperatura [14]:



De esta forma, para una determinada cantidad inicial del patrón, se obtiene un espectro de masas asociado a una curva termogravimétrica (ver Figura III.4).

La integral bajo la curva en cada uno de los espectros, indicada en la Figura III.4 como A_{CO} para el CO y A_{CO_2} para el CO_2 , se relaciona con la masa de CO y CO_2 desprendidos. Estas masas se determinan a partir de la curva termogravimétrica correspondiente (ver Figura III.4). Realizando este procedimiento para diferentes masas iniciales del patrón, se obtiene para cada uno de los gases analizados, una curva de calibración *área de integración vs masa de gas desprendido*.

Cabe mencionar que el pico a más alta temperatura para el CO se debe a la formación del fragmento CO^+ de masa 28 formado durante el pasaje del CO_2 por el espectrómetro de masas. Por otro lado, el pico a más baja temperatura para el CO_2 , procede de una reacción secundaria donde el CO se transforma en CO_2 y C [15]. En ambos casos, se puede considerar despreciable el aporte de estos picos y por tanto no se tienen en cuenta para los cálculos (nótese que el eje y en el gráfico del espectro de masas está en escala logarítmica).

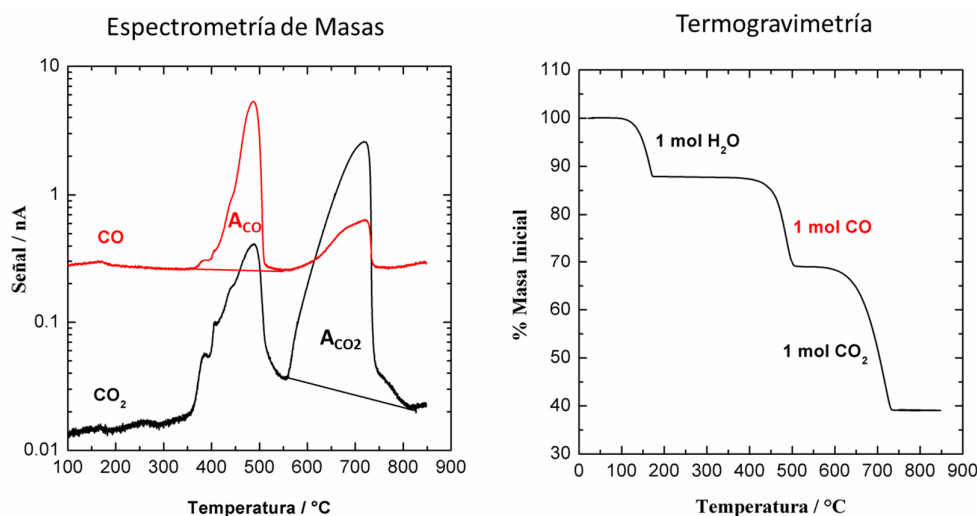


Figura III.4 Espectrometría de masas y curva termogravimétrica obtenidas para el $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, durante la calibración de los equipos para los experimentos de TPD.

Para determinar las cantidades de CO y CO₂ desprendidos por cada muestra analizada, se realiza el experimento de TPD y se obtiene para cada gas un espectro como el ejemplificado en la Figura III.5. Con el valor del área bajo la curva correspondiente se interpola en la curva de calibración obteniéndose las cantidades de CO y CO₂ desprendidas por la muestra a analizada.

Las cantidades de CO y CO₂ determinadas fueron relacionadas con la masa de muestra analizada, obteniéndose las concentraciones [CO] y [CO₂] en unidades de *mmol del gas por gramo de muestra (mmol de CO o CO₂) g⁻¹*, o en unidades de *mmol por unidad de superficie de la muestra (mmol CO o CO₂) m⁻²*.

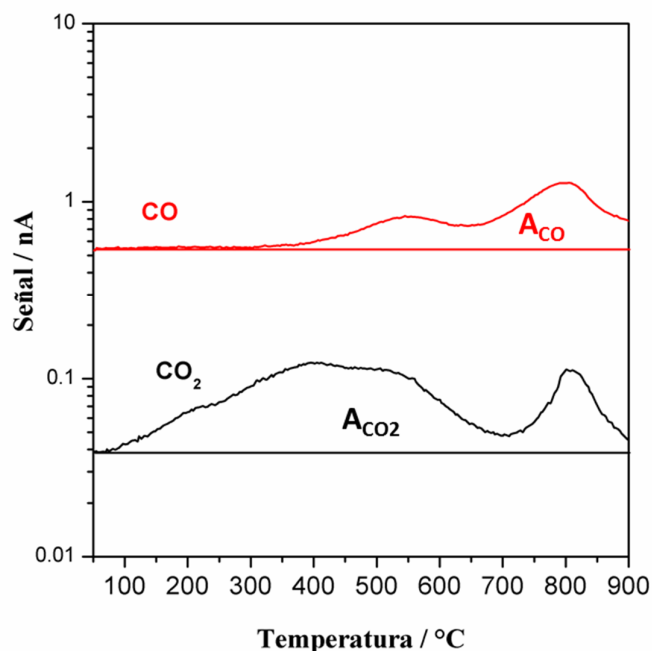


Figura III.5 Espectros de CO y CO₂, obtenidos para un carbón pulverulento durante el análisis de TPD.

III.3 Caracterización estructural de los materiales de carbono

La caracterización estructural de un material sólido implica el estudio de la morfología y estructura cristalina del mismo. A continuación se describen las técnicas empleadas en este tipo de caracterización.

III.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por las iniciales de su nombre en inglés Scanning Electron Microscopy) es un tipo de microscopía que brinda información morfológica de la superficie de la muestra analizada. Este tipo de microscopía tiene una resolución miles de veces mayores a la de un microscopio óptico, pudiendo llegar a resoluciones de 3-5 nm [16]. La técnica se basa en la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra; debido a esta interacción, se produce la emisión de electrones (electrones secundarios), rayos X y electrones dispersados por parte de la superficie de la muestra, los cuales son detectados por un detector adecuado y luego procesados mediante diferentes algoritmos para dar la información requerida en forma de imagen tridimensional. Los electrones secundarios (correspondientes a los electrones arrancados de los átomos superficiales de la muestra) proporcionan información acerca de la morfología superficial de la muestra. La energía de los rayos X emitidos depende de cual sea el elemento químico que produce la emisión, por lo que la detección y análisis de estos rayos da lugar a una espectrometría de dispersión de energías de rayos X (EDX), la cual proporciona información sobre la composición química de la superficie analizada.

En este trabajo se realizó la caracterización por SEM y EDX de los monolitos de carbón obtenidos, con el fin de obtener información respecto a las características morfológicas de la superficie y composición química superficial de los mismos.

Para el análisis se utilizó un microscopio electrónico Jeol 5900 Low Vacuum y un EDS Vantage (Noran). Previo a su análisis, las muestras fueron recubiertas con una película de oro para asegurar una conductividad electrónica óptima.

III.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización aplicada a materiales sólidos con el objeto de dilucidar su estructura cristalina. La técnica se basa en el fenómeno producido cuando un sólido es irradiado con un haz de rayos X. El haz difractado por la muestra es detectado y luego analizado según su intensidad y ángulo de difracción, proporcionando información respecto a la estructura cristalina del material [16]. Cuando el sólido estudiado tiene una estructura amorfa, el análisis mediante esta técnica proporciona una información limitada, aunque se puede estudiar de forma cualitativa el “grado” de ordenamiento que tiene un determinado sólido amorfo. Es decir, mediante la comparación de los diferentes difractogramas obtenidos para dos sólidos amorfos, se puede distinguir cuál de ellos posee una estructura más ordenada o una tendencia hacia una estructura cristalina.

Debido a la naturaleza de los carbones pulverulentos preparados en este trabajo se espera que estos sean materiales mayoritariamente amorfos [17-20]. Sin embargo resulta de interés estudiar la tendencia estructural de los carbones obtenidos en función de la variación de algunos parámetros de obtención, en especial la temperatura máxima de preparación y su relación con la conductividad eléctrica de

los materiales. En este trabajo se obtuvieron DRXs para algunos de los carbones en polvo preparados. Los difractogramas fueron obtenidos con un difractómetro Bruker D8 Advance, utilizando un barrido por pasos (de 0.02 ° y 1 s de conteo) entre 10 y 70 °. La radiación utilizada fue Cu K α , $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$.

III.4 Comportamiento de los materiales de carbono como material activo de electrodos de supercondensadores

Los materiales de carbono preparados fueron caracterizados desde el punto de vista eléctrico y electroquímico, evaluándolos como material activo de electrodos de supercondensadores. Se determinó la conductividad eléctrica de los materiales, su capacidad eléctrica específica y otros parámetros electroquímicos asociados al funcionamiento del supercondensador, utilizando dos tipos de electrolitos. También se estudió la presencia de reacciones pseudocapacitivas por medio de ciclovoltametrías.

A continuación, se describen las diferentes técnicas empleadas en estas caracterizaciones.

III.4.1 Determinación de la conductividad eléctrica de los materiales de carbono

La conductividad eléctrica de un material es la propiedad física que describe la facilidad con la que una carga eléctrica se puede mover a través de éste. En los sólidos, para una temperatura dada, la conductividad eléctrica depende de la estructura atómica, molecular y cristalina del material en cuestión. Esta propiedad se determina como la inversa de la resistividad eléctrica, siendo sus unidades en el Sistema Internacional *Siemens por metro* (S m^{-1}). Como se mencionó en la

Sección 1.2.2, la conductividad eléctrica es una importante propiedad a valorar para el desarrollo de nuevos materiales activos para electrodos de supercondensadores.

La conductividad eléctrica de los materiales de carbono se determinó a partir de las medidas de resistencia eléctrica de electrodos preparados con estos materiales. A partir de los valores de resistencia eléctrica y teniendo en cuenta el factor geométrico de los electrodos (l/A) se determinó la resistencia de los materiales mediante la siguiente fórmula:

$$\sigma (S cm^{-1}) = \frac{1}{R (\Omega)} \frac{l(cm)}{A(cm^2)} \quad Ec. III.6$$

donde σ es la conductividad eléctrica del material expresada en $S cm^{-1}$, R es la resistencia eléctrica en ohmios, l es la distancia medida entre las caras donde se aplica la diferencia de potencial en la medida y A es el área perpendicular al flujo de corriente en la medida de resistencia eléctrica.

Las medidas de resistencia eléctrica de los diferentes materiales se realizaron en corriente alterna utilizando un equipo Solartron 1260 gain-phase analyzer. Según la conductividad de los materiales se realizaron medidas en dos puntas o en cuatro puntas. En el caso de los carbones en polvo, cuya conductividad eléctrica es menor que $1 S cm^{-1}$, la determinación se hizo en dos puntas pues la resistencia de la pastilla fue muy superior a la resistencia del sistema de medida. Por el contrario, los monolitos de carbón, con mayor conductividad eléctrica (superior a $1 S cm^{-1}$), fueron medidos utilizando el sistema de cuatro puntas. En este caso, la resistencia del

monolito era muy próxima a la resistencia del sistema de medida de dos puntas. A continuación se describen las técnicas empleadas en ambos casos.

III.4.1.1 Medidas de resistencia eléctrica de los carbones en polvo

La medida de resistencia de los carbones en polvo se realizó sobre pastillas cilíndricas, de base circular, preparadas a partir del carbón y fluoruro de polivinildieno (PVDF). La presencia de PVDF es necesaria para obtener una pastilla consistente y fácilmente manejable. Si se produjese el colapso o fractura de la pastilla durante las medidas, aparecería una resistencia eléctrica extra por mal contacto entre las partículas del material de carbono. Previamente, con el fin de determinar la contribución de la conductividad del PVDF en la medida de la pastilla, se midió la conductividad eléctrica de dos pastillas, una formada por el material de carbón y 15% de PVDF en peso, y otra pastilla hecha solamente con el material de carbón. En ambos casos, la conductividad eléctrica fue la misma considerando el error de la medida. Esto es debido a que en un compuesto carbón-PVDF la conductividad eléctrica no depende linealmente con el contenido de PVDF, sino que se ajusta a un modelo percolativo. Por debajo del umbral de percolación (composición por debajo de 25-30 % de PVDF), la conductividad eléctrica de los materiales compuestos es prácticamente igual a la del material de carbón compactado.

En la preparación de las pastillas de los materiales compuestos, la mezcla de los materiales se realizó en un mortero de ágata, con un contenido de PVDF de entre 10 y 15 % en masa, según el requerimiento para formar una pastilla consistente y fácilmente manejable. Las pastillas de electrodo se compactaron mediante compresión mecánica (10 MPa) en un molde cilíndrico. De esta forma se obtuvieron

pastillas de entre 40-50 mg de peso, 6 mm de diámetro y 1.0 -1.5 mm de espesor. Las dos bases circulares se cubrieron con pintura de plata con el fin de conseguir un óptimo contacto eléctrico entre la pastilla y el equipo de medida (ver Figura III.3). Las medidas de resistencia eléctrica se realizaron según la configuración que se muestra en la Figura III.3.

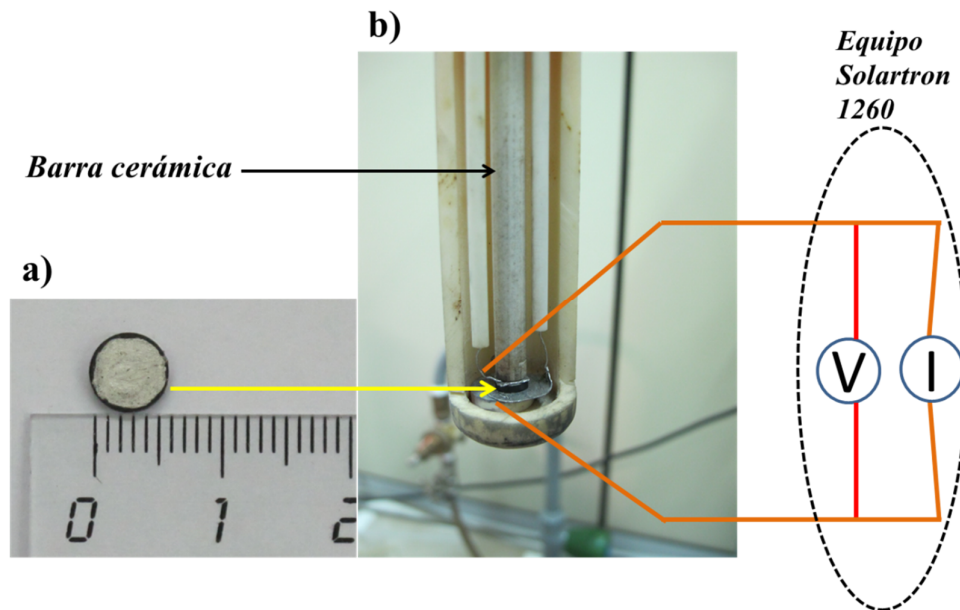


Figura III.3 Imagen esquemática del equipo de medidas en dos puntas. En a) se observa una pastilla del carbón en polvo con las dos bases circulares recubiertas con pintura de plata. En b) se observa la pastilla colocada entre los dos contactos de medida, los cuales se conectan al medidor de impedancia Solartron 1260.

III.4.1.2 Medidas de resistencia eléctrica en cuatro puntas de los monolitos de carbón

El método de las medidas en cuatro puntas, también llamado *Método de Kelvin* [21], permite medir la resistencia eléctrica del monolito de forma independiente respecto de la resistencia del circuito de medida. En la Figura III.4 se muestra un esquema del método aplicado. A partir de la medida del valor de resistencia obtenido con el

equipo Solartron 1260 y considerando el largo l y el área de la sección de ancho a y espesor e , se determina la conductividad eléctrica del monolito usando la *Ecuación III.6*. Estas medidas fueron realizadas en los dos tipos de monolitos de carbono preparados, es decir con corte transversal y longitudinal respecto del tronco del árbol.

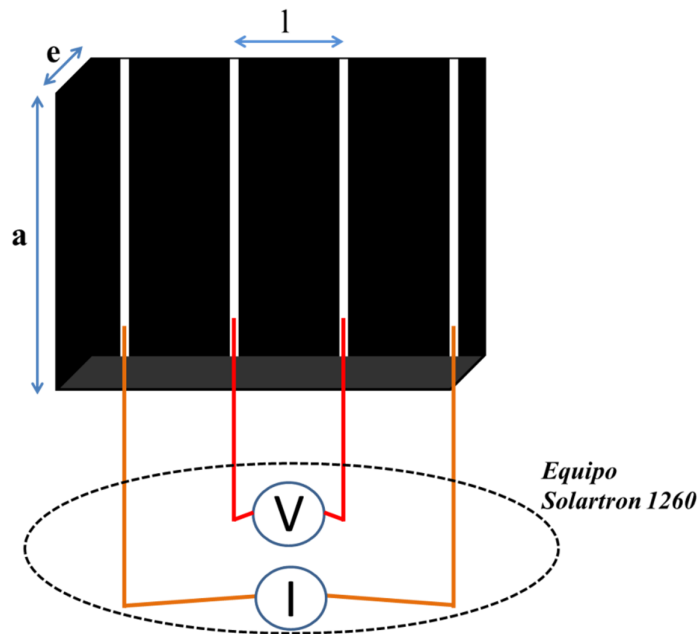


Figura III. 4 Esquema de la configuración de cuatro puntas utilizada para determinar la resistencia eléctrica de un monolito de carbón. Las cuatro líneas blancas simbolizan las líneas hechas con pintura de plata. En color rojo se muestran los cables de contacto con el voltímetro V y las líneas en color anaranjado las de contacto con la fuente de corriente I . Las distancias a y e corresponden al ancho y espesor del monolito respectivamente, las que determinan el área A por donde circula la corriente I . El largo l corresponde a la distancia entre las dos puntas que miden el voltaje V .

III.4.2 Caracterizaciones electroquímicas

Las caracterizaciones electroquímicas de los materiales se realizaron con un supercondensador a escala de laboratorio. Se usaron dos tipos de electrolito: (i) solución acuosa de H_2SO_4 (electrolito ácido acuoso) y (ii) solución de $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ (electrolito orgánico aprótico).

La preparación de los electrodos en forma de pastilla requiere un procesado previo. A continuación se describe los diferentes métodos de procesado utilizados así como el ensamblado del supercondensador de laboratorio.

III.4.2.1 Procesado de los electrodos a partir de carbones en polvo

Se fabricaron electrodos en forma de pastilla cilíndrica como un material compuesto por el carbón a estudiar (CE), un aglomerante para obtener una pastilla compacta y con buena resistencia mecánica, y un mejorador de la conductividad eléctrica. Como aglomerante se utilizó fluoruro de polivinildieno (PVDF) marca Fluka y como mejorador de la conductividad eléctrica se utilizó negro de carbono comercial Super P, de TIMCAL Graphite & Carbon.

El aglutinante PVDF permite obtener pastillas compactas y además evita que la pastilla se desmorone cuando entra en contacto con el electrolito. Si esto último ocurriera, la resistencia eléctrica de los electrodos sería tan alta que impediría realizar las medidas electroquímicas. El polímero PVDF es inerte desde el punto de vista químico y electroquímico en presencia de los electrolitos usados. Además, como se discutió en la *Sección III.4.1.1*, el aglutinante PVDF en cantidades menores que un 25 %, no afecta a la conductividad eléctrica del electrodo. Por otro lado, añadir negro de carbono permite aumentar la conductividad eléctrica de los electrodos sin

afectar las medidas electroquímicas. Este material es inerte desde el punto de vista químico y electroquímico, tiene un área superficial baja (menor a $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) lo que conduce a una capacidad de doble capa muy baja y presenta muy baja concentración de grupos oxigenados capaces de dar reacciones pseudocapacitivas. Por lo tanto, el negro de carbono no afecta a la capacidad eléctrica total del electrodo.

Para la preparación de los electrodos en forma de pastillas existen dos vías: la vía física y la vía química. En la vía física, los tres componentes de la pastilla (material a estudiar, PVDF y NC) se mezclan íntimamente y muelen finamente utilizando un mortero de ágata. Luego, la mezcla es compactada mediante presión (10 MPa) utilizando moldes cilíndricos de base circular de 6 ó 13 mm de diámetro.

La vía química de preparación implica la molienda y mezcla de los tres componentes en mortero de ágata, disolución parcial del polímero PVDF en 1-metilpirrolidona (1mL por cada 100 mg de la mezcla a compactar) durante 2 horas, evaporación del disolvente a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y además, secado del sólido resultante a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas en estufa. Finalmente, el sólido seco se compacta mediante presión (10 MPa) utilizando moldes cilíndricos de base circular de 6 ó 13 mm de diámetro.

En las Tabla III.1 se especifican las características más importantes de los electrodos preparados para las medidas electroquímicas con el electrolito acuoso y en la Tabla III.2 la de los electrodos preparados para las medidas en electroquímicas con el electrolito orgánico. Todos los electrodos preparados son de geometría cilíndrica de base circular. Se indica el diámetro de la base de las pastillas (Φ), la masa del electrodo, el porcentaje de material de carbón (C.E), porcentaje de aglutinante (PVDF), porcentaje del negro de carbono (NC) y la vía de preparación. Todos los porcentajes están referidos a la masa total de la pastilla.

El espesor de los electrodos de 6 mm de diámetro, de los carbones activados fue de 2.0 mm. En el caso de los electrodos preparados con los carbonizados, los electrodos tenían un diámetro de 6 mm y un espesor de 1.2 mm. Los electrodos de 13 mm de diámetro tuvieron un espesor de 1 mm. La densidad aparente (ρ) de los electrodos se determinó según la siguiente ecuación:

$$\rho (g\ cm^{-3}) = \frac{m_c}{V_e} \quad Ec. III.7$$

donde m_c es la masa de carbón en el electrodo y V_e es el volumen del electrodo determinado por medida geométrica.

Tabla III.1 Características de los electrodos preparados a partir de carbones en polvo para las medidas electroquímicas con electrolito acuoso.

Muestra	Φ (mm)	Masa electrodo (mg)	CE (%)	PVDF (%)	NC (%)	Vía	ρ (g cm ⁻³)
E-D800-1	6	48.7	75	15	10	Física	0.65
E-D800-2	6	49.0	75	15	10	Física	0.65
C300-D800-1	6	45.9	75	15	10	Física	0.61
E-A400-1	13	120.0	70	15	15	Física	0.63
E-A400-2	6	28.7	65	15	20	Física	0.55
C300-A400-1	6	20.0	65	15	20	Física	0.38
E-H350	6	60.6	77	3	20	Química	0.82
E-H650	13	120.6	82	8	10	Química	0.74
E-K650	6	49.0	70	15	15	Física	0.61
E-L650	13	82.8	68	17	15	Física	0.42
E-Z900	6	42.0	75	15	10	Física	0.56
E-Z900+HN	6	43.0	75	15	10	Física	0.57
E-H350+TT	6	41.0	97	3	0	Química	0.70
E-L650+TT	6	49.0	75	15	10	Física	0.61
E-Z900+TT	6	46.0	75	15	10	Física	0.61
C500	6	28.0	65	15	20	Física	0.53
C650	6	28.5	65	15	20	Física	0.55
C900	6	29.9	70	15	15	Física	0.62

Tabla III.2 Características de los electrodos preparados a partir de carbones en polvo para medidas electroquímicas con electrolito orgánico.

Muestra	Φ (mm)	Masa electrodo (mg)	CE (%)	PVDF (%)	NC (%)	Vía	ρ (g cm⁻³)
E-A400-1	13	120.0	70	15	15	Física	0.63
E-H350	13	135.0	77	3	20	Química	0.78
E-H650	13	129.0	77	5	18	Química	0.75
E-K650	6	48.0	70	15	15	Física	0.59
E-L650	13	95.0	68	17	15	Física	0.49
E-Z900	13	115.0	75	15	10	Física	0.65

III.4.2.2 Procesado de los electrodos a partir de los monolitos de carbón

En el caso de los monolitos de carbono, las caracterizaciones electroquímicas se realizaron utilizando directamente estos monolitos como electrodos. Luego de obtenidos, los monolitos fueron pulidos con lija fina, de forma tal que los dos monolitos utilizados en la celda tuvieran masa, espesor y área de contacto iguales. En la Tabla III.3 se muestran las características de los monolitos preparados para las diferentes caracterizaciones electroquímicas realizadas. La densidad aparente de los monolitos se determinó según la ecuación III.7, siendo, en este caso, m_c la masa del monolito y V_e el volumen del monolito determinado mediante medidas geométricas. El área utilizada en este caso para la determinación del volumen ha sido el área total del electrodo.

Tabla III.3 Características de los electrodos preparados a partir de los monolitos de carbono para medidas electroquímicas con electrolito ácido acuoso.

Tipo de Corte	Monolito	Masa (mg)	Espesor (cm)	Area total* (cm ²)	Area de contacto** (cm ²)	ρ g cm ⁻³
Transversal	T-MC900	11.0	0.12	0.25	0.25	0.36
	T-MC900-O	11.0	0.12	0.30	0.14	0.30
	T-MC900+CO ₂ 800	29.0	0.19	0.32	0.32	0.47
	T-MC900+CO ₂ 800-O	28.2	0.25	0.33	0.15	0.34
	T-MC900+ZnCl ₂ 450	36.0	0.20	0.33	0.33	0.54
	T-MC900+ZnCl ₂ 650	33.0	0.22	0.30	0.30	0.60
	T-MC900+ZnCl ₂ 900	44.0	0.22	0.30	0.30	0.66
	T-MC900+ZnCl ₂ 900-O	30.4	0.22	0.29	0.11	0.47
	T-MC900+MnSO ₄ 900	39.0	0.29	0.20	0.20	0.67
	Longitudinal	L-MC900	27.0	0.15	0.30	0.30
L-MC900-O		47.0	0.24	0.38	0.20	0.52
L-MC900+CO ₂ 800		62.3	0.25	0.38	0.38	0.66
L-MC900+CO ₂ 800-O		36.0	0.23	0.39	0.21	0.40

*El Area total se corresponde con el área de la cara mayor del monolito (ver Figura II.3).
 **El Area de contacto hace referencia a la de contacto entre el electrodo y el colector de corriente. En el caso de los monolitos con orificios, el área del material sólido se determinó como la resta entre el área total y el área de los orificios.

III.4.2.3 Ensamblado de los supercondensadores

El estudio electroquímico de todos los materiales de carbono se realizó utilizando un supercondensador de laboratorio consistente en una celda simétrica cerrada tipo Swagelok. En las Figura III.5 y III.6 se muestran fotografías de la celda y sus partes constitutivas. La celda se arma con dos electrodos con iguales dimensiones, masa y composición (electrodos 1 y 2 de la Figura III.6) hechos con el material activo a analizar. En todos los casos se utilizó como electrolito una solución acuosa de H₂SO₄

2 mol L⁻¹. Algunos carbones en polvo (ver Tabla III.2) también fueron caracterizados usando como electrolito una solución 1 mol L⁻¹ de (C₂H₅)₄NBF₄ en acetonitrilo. Como separador de los electrodos se utilizó papel de microfibras de vidrio Whatman 934 AH. Los colectores de corriente de la celda son dos barras macizas de tántalo.

Antes de proceder al armado de la celda, los electrodos son sumergidos en el electrolito hasta que se produzca la infiltración total en el interior del electrodo. En el caso de los monolitos, la infiltración se forzó mediante vacío (presión $\approx 3 \cdot 10^3$ Pa). La infiltración de las pastillas hechas con los carbones en polvo se produce rápidamente a presión atmosférica, por lo que no es necesario el uso de vacío. Luego de la infiltración de los electrodos se procede al armado de la celda según la configuración descrita en la Figura III.6, se rellena el interior de la celda con el electrolito y se cierra herméticamente quedando listo el supercondensador de laboratorio para la realización de los diferentes ensayos electroquímicos que se detallarán en las siguientes secciones.

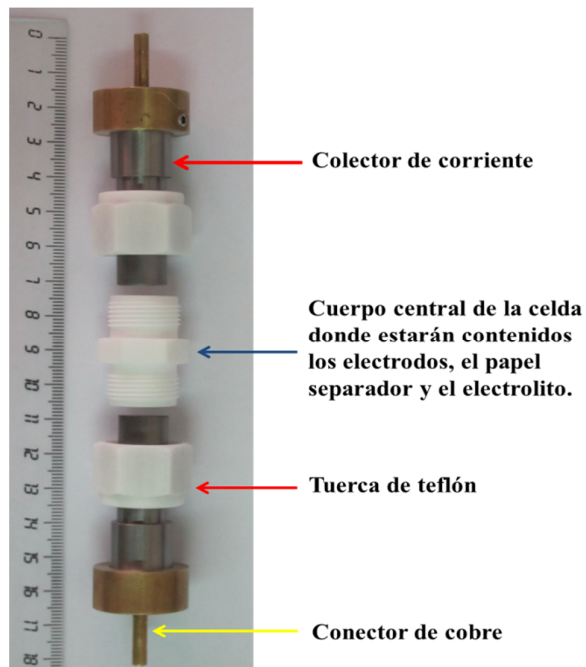


Figura III.5 Imagen de la celda tipo Swagelok utilizada para las medidas electroquímicas. Se indican las partes más importantes de la celda.

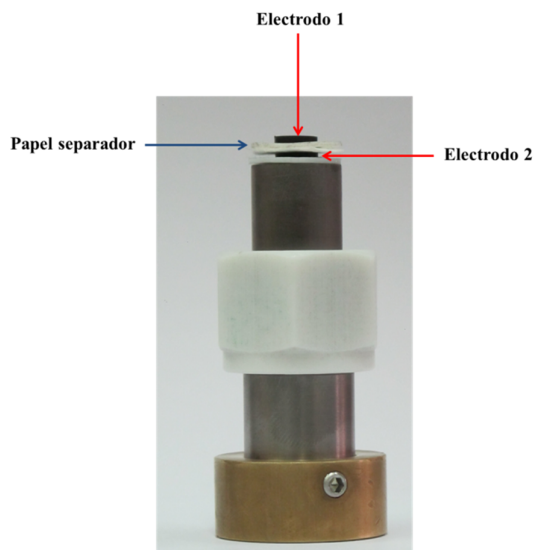


Figura III.6 Vista parcial de la celda Swagelok utilizada para las medidas electroquímicas. Se muestran los dos electrodos (preparados con el material de carbono a estudiar) que están separados por el papel separador.

La celda se conecta al equipo de medida (potenciostato-galvanostato o medidor de impedancia) tal y como muestra la Figura III.7.

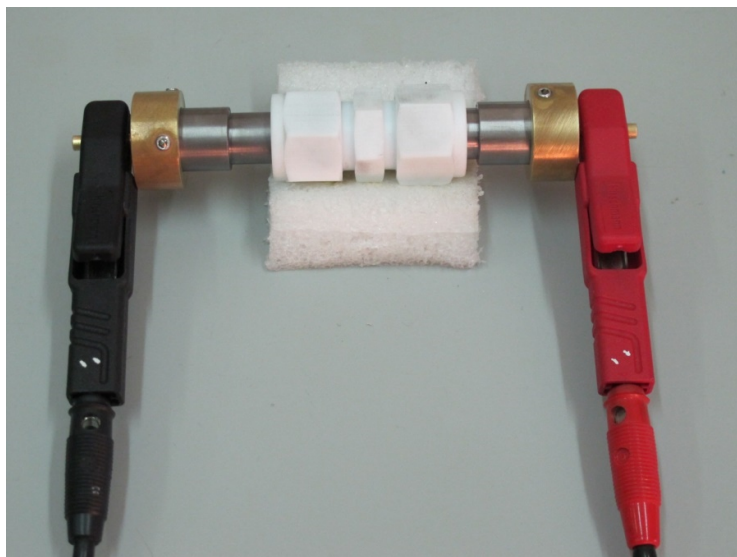


Figura III.7 Imagen de la celda tipo Swagelok utilizada en las medidas electroquímicas conectada al equipo de medida.

III.4.2.4 Ciclos galvanostáticos de carga y descarga

Los ciclos galvanostáticos de carga y descarga en corriente continua se realizaron a temperatura ambiente utilizando un galvanostato-potenciostato Autolab PGSTAT 302N o un galvanostato-potenciostato Solartron 1286. Las medidas se hicieron a diferentes densidades de corriente ($1 - 200 \text{ mA cm}^{-2}$) y rangos de potencial (entre 0 y 1 V para electrolito ácido y entre 0 y 2 V para electrolito orgánico). La densidad de corriente (j) se calcula como el cociente entre la intensidad aplicada y el área de contacto entre el electrodo y el colector de corriente. De esta forma, para una determinada densidad de corriente, se obtienen curvas de carga y descarga como las que se muestra en la Figura III.8.

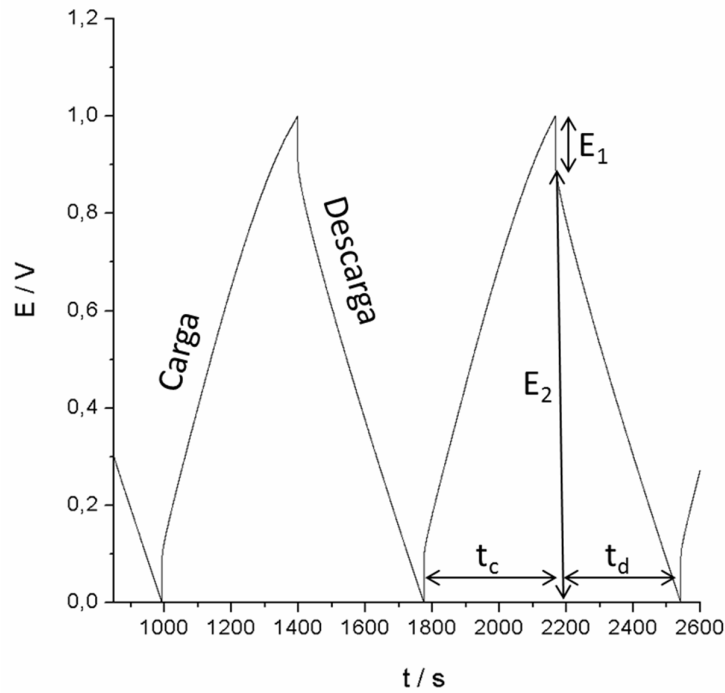


Figura III.8 Curvas galvanostáticas de carga y descarga de una celda electroquímica tipo Swagelok. Este ejemplo corresponde a una experiencia en electrolito ácido.

A partir de las representaciones galvanostáticas de carga y descarga, se determina la capacidad eléctrica de la celda como:

$$C_{\text{celda}} (F) = \frac{i t_d}{E_2} \quad \text{Ec. III.8}$$

siendo C_{celda} la capacidad eléctrica total de la celda en faradios, I la corriente eléctrica que se aplica expresada en amperios, t_d el tiempo de descarga en segundos y E_2 la variación de potencial durante la descarga expresada en voltios.

En esta celda electroquímica utilizada, cada uno de sus electrodos actúa como un condensador, y ambos están asociados en serie dentro de la celda. El circuito eléctrico equivalente es el mostrado en la Figura III.9 [22, 23].

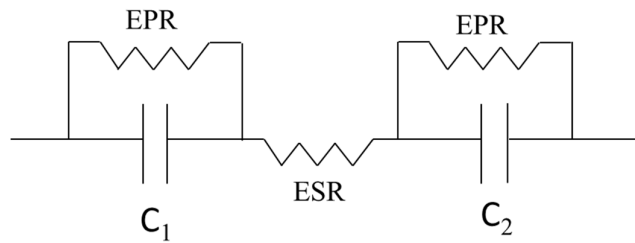


Figura III.9 Circuito equivalente asociado a un condensador electroquímico. C_1 y C_2 corresponden a la capacidad eléctrica de cada uno de los electrodos de la celda. ESR es la resistencia equivalente en serie y EPR la resistencia equivalente paralela.

En base a esto, la capacidad total de la celda está relacionada con las capacidades de los dos electrodos según la ecuación:

$$\frac{1}{C_{celda}} = \frac{1}{C_{electrodo1}} + \frac{1}{C_{electrodo2}} \quad Ec. III.9$$

A su vez, si los dos electrodos tienen la misma forma, masa y composición, las capacidades de los electrodos 1 y 2 serán iguales. En estas condiciones, se deduce que la capacidad de cualquiera de los dos electrodos se relaciona con la capacidad de la celda de la siguiente forma:

$$C_{electrodo} = 2 C_{celda} \quad Ec. III.10$$

Finalmente, combinando las ecuaciones III.7 y III.9, la capacidad específica del material activo se determina según la siguiente ecuación:

$$C_s (F g^{-1}) = 2 \frac{i t_d}{m_c E_2} \quad \text{Ec. III.10}$$

donde m_c es la masa del material activo (material de carbono en estudio) en uno de los electrodos expresada en gramos.

A partir de la capacidad específica del material (C) y del rango de potencial durante la descarga de la celda (E_2), se puede calcular la energía específica (W) en unidades de vatios·hora/kilogramo de material activo. También se puede calcular la potencia específica (P) en vatios/kilogramo de material activo. Las ecuaciones son:

$$W_s (Wh kg^{-1}) = \frac{1}{2} C (E_2)^2 \quad \text{Ec. III.12}$$

$$P_s (W Kg^{-1}) = \frac{W_s}{t_d} \quad \text{Ec. III.13}$$

La capacidad eléctrica volumétrica, la energía volumétrica (W_v) y la potencia volumétrica (P_v) se determinaron según las siguientes ecuaciones:

$$C_v (F cm^{-3}) = C_s \cdot \rho \quad \text{Ec. III.14}$$

$$W_v (Wh L^{-1}) = W_s \cdot \rho \quad \text{Ec. III.15}$$

$$P_v (W L^{-1}) = \frac{W_v}{t_d} \quad Ec.III.16$$

donde ρ es la densidad aparente del electrodo determinada según la ecuación III.7 y t_d es el tiempo de descarga en la curva galvanostática.

Por otro lado, se determinó la resistencia equivalente en serie de la celda (ESR), a partir de la ecuación:

$$ESR (\Omega) = \frac{E_1}{2i} \quad Ec.III.17$$

donde E_1 es la caída de potencial, expresada en voltios, al inicio de la descarga en la curva galvanostática (ver Figura III.8) [24].

III.4.2.5 Voltametría cíclica

Los materiales de carbono también fueron estudiados mediante voltamogramas cíclicos en dos electrodos, en un rango de potencial de 0-1 V para electrolito ácido, y entre 0 y 2 V para el electrolito orgánico. Los voltamogramas se obtuvieron a temperatura ambiente y a diferentes velocidades de barrido (0.5, 1, 2 y 5 mV s⁻¹). En algunos casos se realizaron voltametrías en tres electrodos, utilizando como referencia un electrodo de Hg/Hg₂SO₄, en un rango de potencial comprendido entre -0,05 y -0,3 V, y una velocidad de barrido de 0.5 mV s⁻¹. Para estas experiencias se utilizó un galvanóstato-potencióstato Autolab PGSTAT. A partir de estos voltamogramas, se puede obtener información cualitativa respecto de posibles reacciones pseudocapacitivas en los materiales estudiados [25-

28]. En la Figura III.10 se ejemplifica dos tipos de voltamogramas obtenidos que varían según la química superficial del material de carbono estudiado.

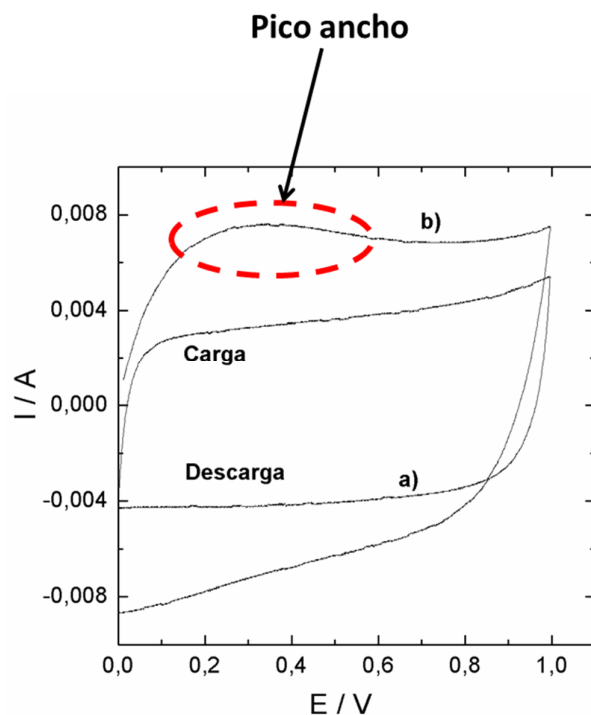


Figura III.10 Voltamogramas en dos electrodos, correspondientes a dos carbones: a) comportamiento típico de doble capa pura, y b) con reacciones de óxido-reducción reversibles pseudocapacitivas, visualizadas como un pico ancho, además del comportamiento de doble capa.

III.4.2.6 Impedancia electroquímica

Algunos materiales de carbono fueron caracterizados mediante medidas de impedancia electroquímica (medidas en corriente alterna), utilizando un medidor de respuesta en frecuencia Solartron 1260. Estas medidas se realizaron a temperatura ambiente, con una señal de 15 mV de amplitud, y en un rango de frecuencia comprendido entre 10^{-4} y 10^6 Hz. Para evitar interferencias de tipo eléctrico y

electromagnético, durante la realización de estas medidas, la celda electroquímica se mantuvo dentro de una caja de Faraday.

A partir de estas medidas, se obtuvieron valores del módulo del vector impedancia $|Z|$, y del ángulo de desfasaje θ , para cada frecuencia ($\omega = 2 \pi f$, siendo f la frecuencia y ω la frecuencia angular, ambas en hertzios o s^{-1}). A partir de $|Z|$ y θ , se calcula la parte real, Z' , y la parte imaginaria del vector impedancia, Z'' . A partir de los valores de Z' y Z'' , se determina la parte real de la capacidad, C' , y la parte imaginaria, C'' , mediante las siguientes ecuaciones:

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad \text{Ec.III.18}$$

$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad \text{Ec.III.19}$$

A partir de C' y C'' se pueden realizar diferentes representaciones, las cuales aportan información respecto del funcionamiento electroquímico de la celda. Del diagrama de Nyquist (Figura III.11) se puede obtener los valores de R_s correspondiente a la resistencia del electrolito de la celda, R_a (resistencia del arco, asociada a la resistencia de los electrodos y a la resistencia de contacto entre electrodo-colector de corriente).

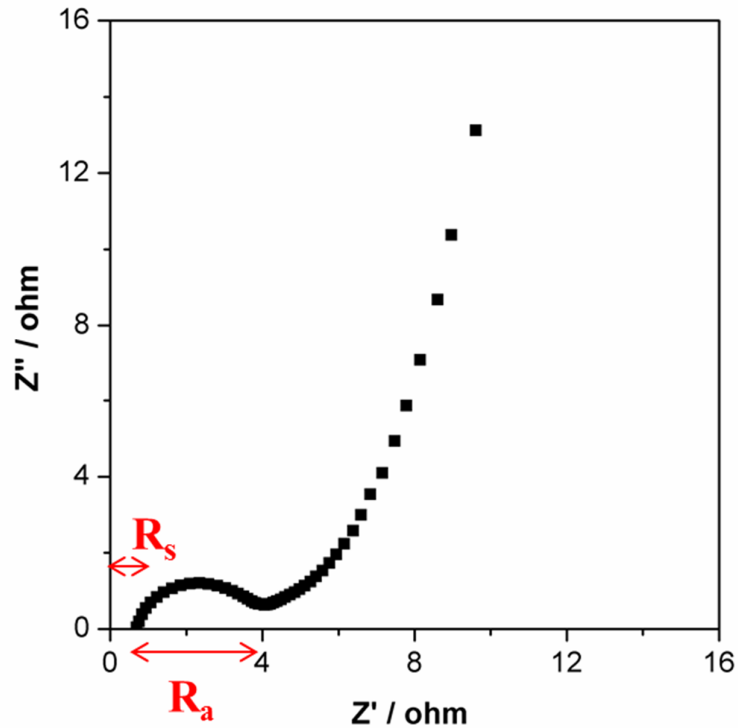


Figura III.11 Diagrama de Nyquist. Representación gráfica de la parte imaginaria de la impedancia (Z'') en función de la parte real (Z'), para la celda electroquímica armada con material de carbono. R_s es la resistencia del electrolito y R_a es la resistencia del arco (asociada a la resistencia de los electrodos y a la resistencia de contacto electrodo-colector de corriente).

De los diagramas de Bode (Figura III.12) se obtiene el valor de la capacidad eléctrica de la celda electroquímica (C_{celda}), determinando el valor de C' cuando ω tiende a cero en el gráfico C' vs. ω . De la representación de C'' vs. ω se puede obtener el tiempo de respuesta o tiempo de relajación de la celda (τ), mediante la siguiente ecuación:

$$\tau (s) = \frac{1}{\omega_{\text{máx.}}} \quad \text{Ec.III.20}$$

siendo $\omega_{\text{máx}}$ la frecuencia angular correspondiente al valor máximo de C'' en función de ω .

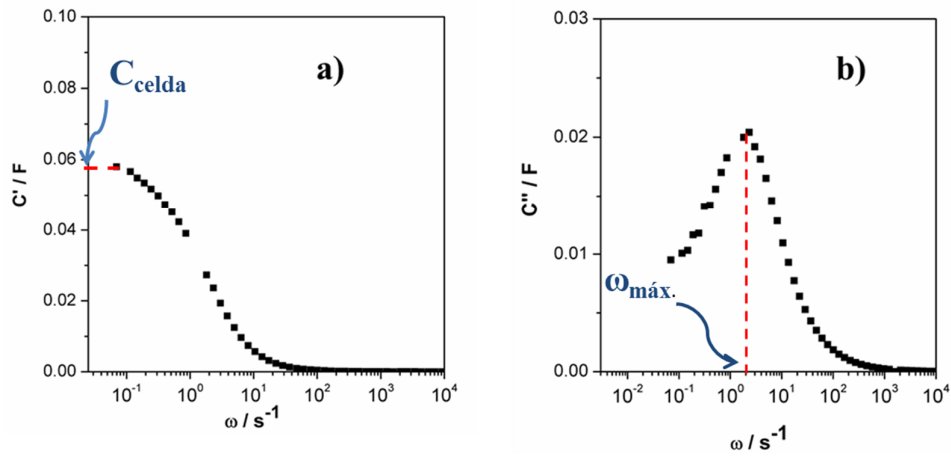


Figura III.12 Diagrama de Bode. Variación de la parte real (a) y de la parte imaginaria (b) de la capacidad, en función de la frecuencia angular para la celda electroquímica armada con dos monolitos de carbón iguales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bansal R.C, Donnet J.B, Stoeckli F. Active carbon. New York: Marcel Dekker; (1998)
- [2] Gregg SJ, Sing KSW.: Adsorption surface area and porosity. New York: Academic Press. (1982)
- [3] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.S., Rouquerol J., Siemieniewska T.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special referent to the determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chemistry, 57, 603 (1985)
- [4] Stoeckli F. "Porosity in Carbons: Characterization and Applications" (Ed. J.W Patrick), Edward Arnold, Londres (1995)
- [5] Centeno T.A., Sevilla M., Fuertes A.B, Stoeckli F.: On the electrical double-layer capacitance of mesoporous templated carbons. Carbon 43, 3012-3039 (2005)
- [6] Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn Ph., Denoyel R, Rouquerol J.: Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Paris: Editions Techniques de l'Ingénieur. 1-24 (2004)
- [7] Setoyama N., Suzuki T., Kaneko K.: Simulation study on the relationship between a high resolution α_s -plot and the pore size distribution for activated carbon. Carbon 36, 1459-1467 (1998)

- [8] Kaneko K., Ishii C., Ruike M., Kuwabara H.: Origin of Superhigh area and Microcrystalline Graphitic Structures of Activated Carbons. *Carbon* 30, 1075-1088 (1992)
- [9] Barranco V., Celorrio V., Lázaro M.J., Rojo J.M.: Carbon Nanocoils as Unusual Electrode Materials for Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 159 (4), A464-A469 (2012)
- [10] Rosenthal D., Ruta M., Schlögl R., Kiwi-Minsker L.: Combined XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers. *Carbon* 48, 1835-1843 (2010)
- [11] Shen W., Li Z., Liu Y.: Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Pat. Chem. Eng.* 1, 27-40 (2008)
- [12] Centeno T.A., Hahn M., Fernández J., Kotz R., Stoeckli F.: Correlation between capacitances of porous carbons in acidic and aprotic EDLC electrolytes. *Electrochem. Commun.* 9, 1242-1246 (2007)
- [13] Centeno T.A., Stoeckli F.: On the specific double-layer capacitance of activated carbons, in relation to their structural and chemical properties. *Journal of Power Sources* 154, 314-320 (2006)
- [14] Causton P., McEnaney B.: Determination of active surface areas of coal chars using a temperature-programmed desorption technique. *Fuel* 64, 1448-1452 (1985)

- [15] Wang J., Mc Enaney B.: Quantitative calibration of a TPD-MS system for CO and CO₂ using calcium carbonate and calcium oxalate. *Termochimica Acta*, 190, 143-153 (1991)
- [16] Goldstein J., Newbury D., Echlin P., Joy D., Lyman C., Lifshin E., Sawyer L., Michael J.: *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (3 ed), Springer, Amsterdam (2003)
- [17] Liou T-H.: Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.* 158, 129-142 (2010)
- [18] Nishimiya K., Hata T., Imamura Y.: Analysis of chemical structure of wood charcoal by X-ray photoelectron spectroscopy. *J.Wood Sci* 44, 56-61 (1998)
- [19] Cullity B.D.: *Elements of X-ray Diffractions*. Eddison-Wesley Publishing Company, Massachusetts (1956)
- [20] Mochidzuki K., Soutric F., Tadokoro K., Antal Jr M.J., Toth M., Zelei B., Varhegyi G.: Electrical and Physical Properties of Carbonized Charcoals. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 5140-5151 (2003)
- [21] Northrup, Edwin F.: *Methods of measuring electrical resistance*. McGraw-Hill Book Company, New York (1912)
- [22] Sharma P., Bhatti T.S.: A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energ. Convers. Manage.* 51, 2901-2912 (2010)

- [23] Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F.: Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources* 157, 11-27 (2006)
- [24] Burke A., Miller M.: Testing of electrochemical capacitors: Capacitance, resistance, energy density and power capability. *Electrochim. Acta* 55, 7538-7548 (2010)
- [25] Xie Y-B., Qiao W-M., Zhang W-Y., Sun G-W, Ling L-C.: Effect of surface chemistry of activated carbón on its electrochemical properties in electrical double layer capacitors. *New Carbons M.* 25(4), 248-254 (2010)
- [26] Denisa Hulicova-Jurcakova, Masaya Kodama, Soshi Shiraishi, Hiroaki Hatori, Zong Hua Zhu, Gao Qing L1.: Nitrogen-Enriched Nonporous Carbon Electrodes with Extraordinary Supercapacitance. *Advanced Functional Materials.* 19 (11), 1800–1809 (2009)
- [27] Frackowiak E., Béguin F.: Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39, 937-950 (2001)
- [28] Conway B.E.: *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications.* Kluwer Academic, New York (1999)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS: CARBONES EN POLVO DE ORIGEN VEGETAL

IV.1 Discusión de resultados

IV.1.1 Caracterización textural

En las Figuras IV.1 a IV.7 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 k, obtenidas para los diferentes carbones.

Según la forma de las isothermas de los carbonizados obtenidos a 500, 650 y 900 °C (Figuras IV.1 a), b) y c) respectivamente), se puede decir que estos presentan isothermas del tipo I según la clasificación de IUPAC [1]. A juzgar por la pronunciada pendiente de las isothermas a bajas presiones relativas (p/p_0 entre 0 y 0.05), existe una predominancia de microporos estrechos.

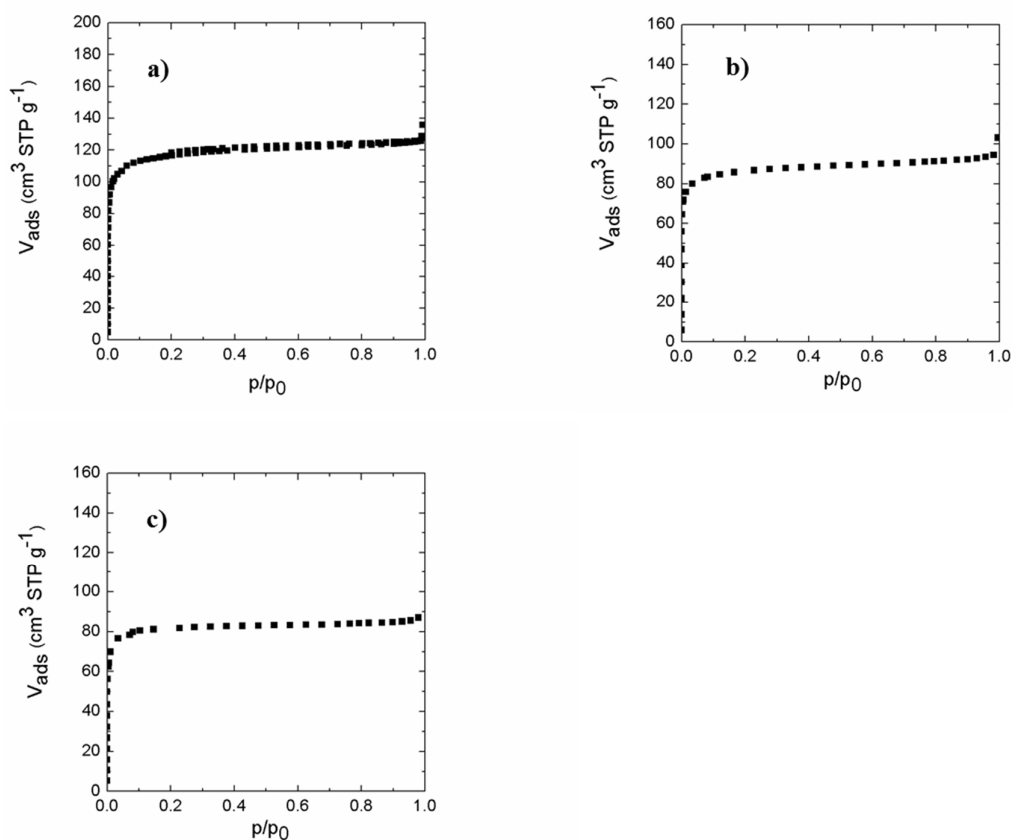


Figura IV.1 Isothermas de adsorción-desorción, correspondientes a los carbonizados obtenidos a partir de la madera de *E. grandis* a diferentes temperaturas: (a) C500 (b) C650 (c) C900

El mismo carácter microporoso puede observarse para uno de los carbones obtenidos mediante activación con CO_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Figuras IV.2.c), aire a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (Figuras IV.3 (a, b y c) y cloruro de zinc a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (Figuras IV.4 a y b). A partir de la adsorción a bajas presiones pueden apreciarse cambios apreciables en la cantidad de microporos, destacándose un importante aumento para los activados con CO_2 y cloruro de zinc. Algunas de las isothermas presentan histéresis en $0.4 < p/p_0 < 0.9$, lo que permite suponer la presencia de mesoporos en estos materiales; en estos casos la isoterma se asemeja al tipo IV. Para el carbón activado con cloruro de zinc el tratamiento oxidativo con ácido nítrico no incide significativamente desde el punto de vista cualitativo en la isoterma obtenida.

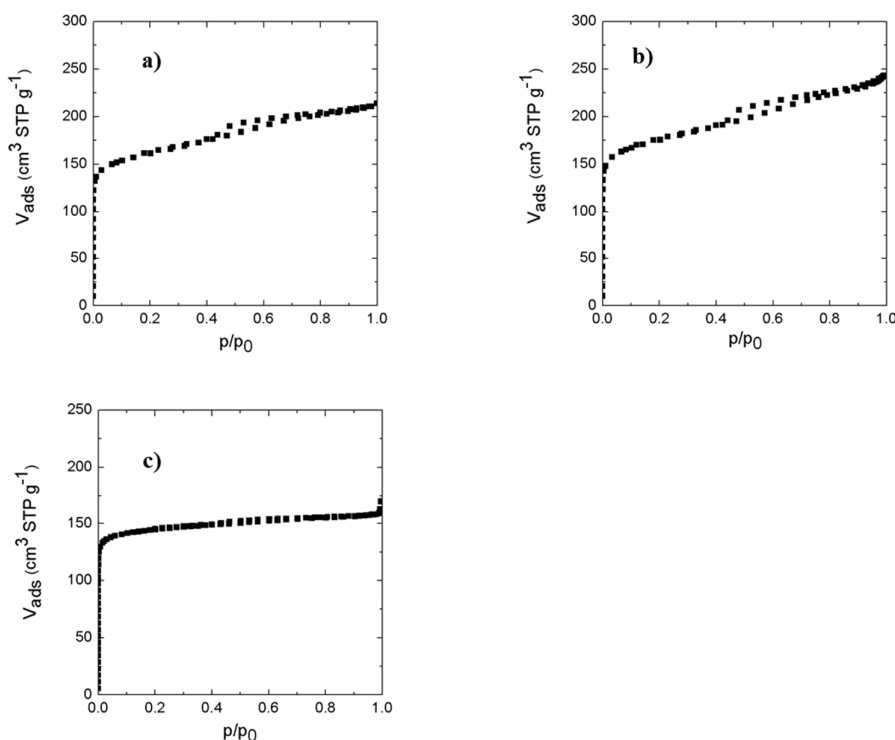


Figura IV.2 Isothermas de adsorción-desorción, correspondientes a los carbones obtenidos a partir de activaciones con CO_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$: (a) E-D800-1 (b) E-D800-2 (c) C300-D800-1

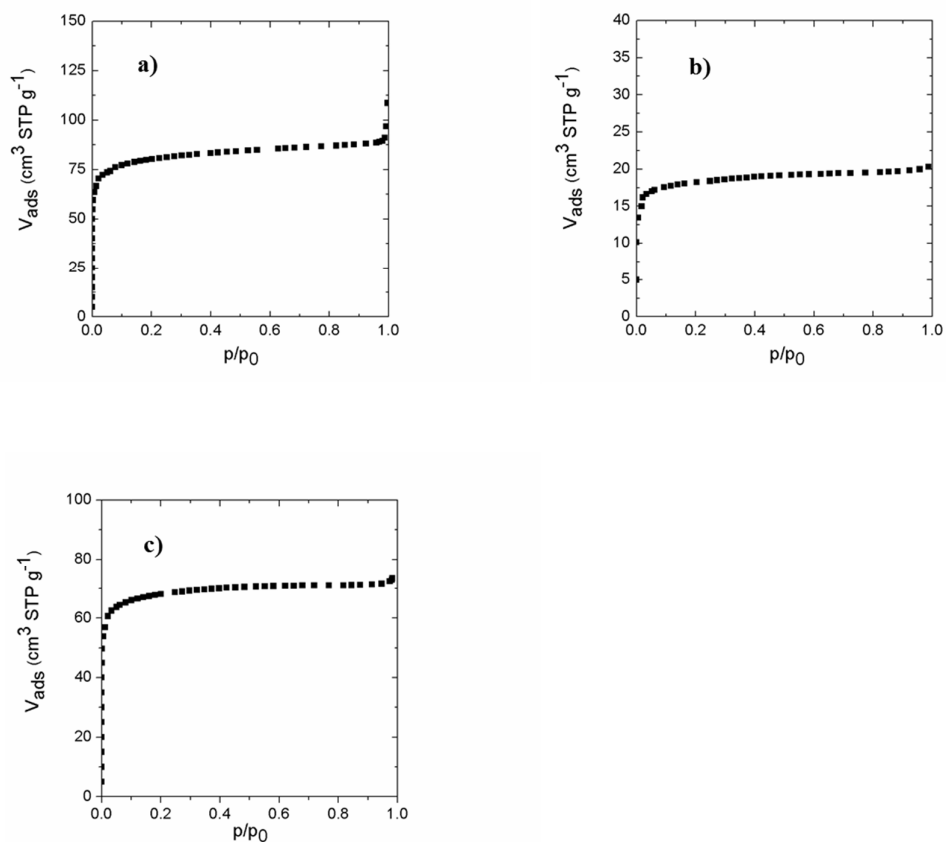


Figura IV.3 Isothermas de adsorción-desorción, correspondientes a los carbones obtenidos a partir de activaciones con aire a 400 °C: (a) E-A400-1 (b) E-A400-2 (c) C300-A400-1

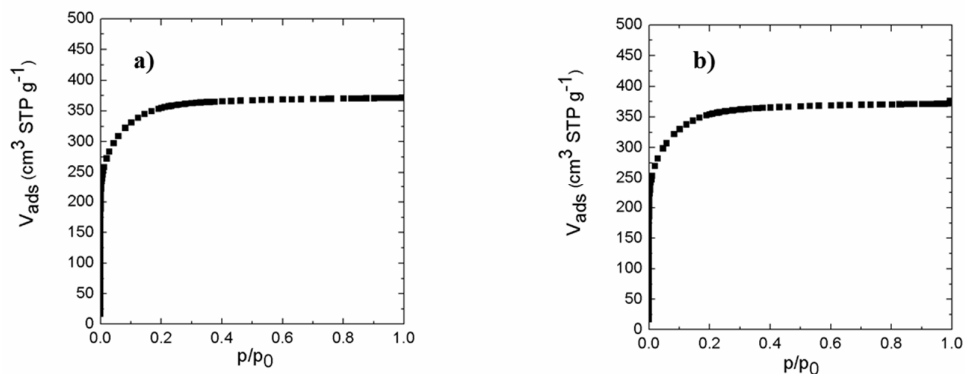


Figura IV.4 Isothermas de adsorción-desorción, correspondientes a los carbones obtenidos a partir de activaciones con cloruro de zinc y su correspondiente tratamiento oxidativo con ácido nítrico: (a) E-Z900 (b) E-Z900+HN

Para el caso de las activaciones con ácido fosfórico a diferentes temperaturas (350 y 650 °C), se puede observar que las isothermas de estos materiales también presentan histéresis en $0.4 < p/p_0 < 0.9$ (Figuras IV.5 a y b), lo que permite suponer la presencia de mesoporos en estos materiales. Por otro lado, en el caso del carbón obtenido a 650 °C la pendiente de la isoterma a valores bajos de presión relativa (p/p_0 entre 0 y 0.05) no es tan pronunciada como en el caso de los carbones anteriormente analizados, lo cual supone una que los anchos de los microporos tienen un rango mayor.

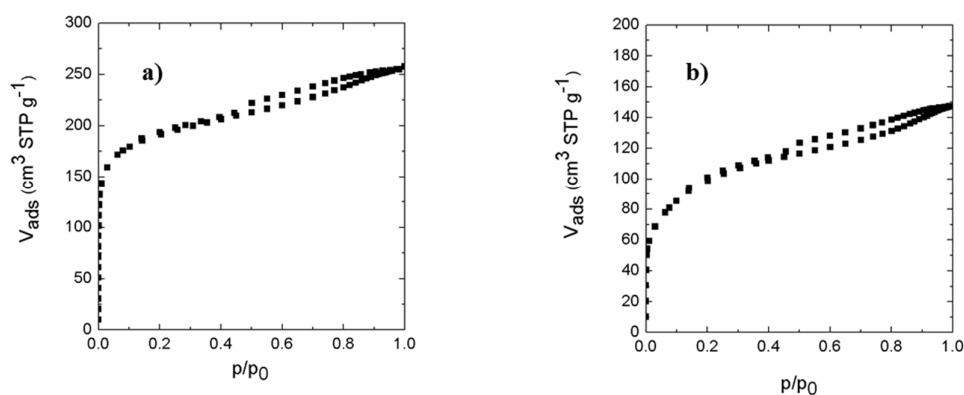


Figura IV.5 Isothermas de adsorción-desorción, correspondientes a los carbones obtenidos a partir de activaciones con ácido fosfórico a 300 y 650 °C: (a) E-H350 (b) E-H650

En cuanto a la activación con hidróxido de metales alcalinos a 650 °C, es de destacar que el uso de hidróxido de litio conduce a una importante reducción de la cantidad de microporos y al aumento de mesoporos (Figura IV.6.a).

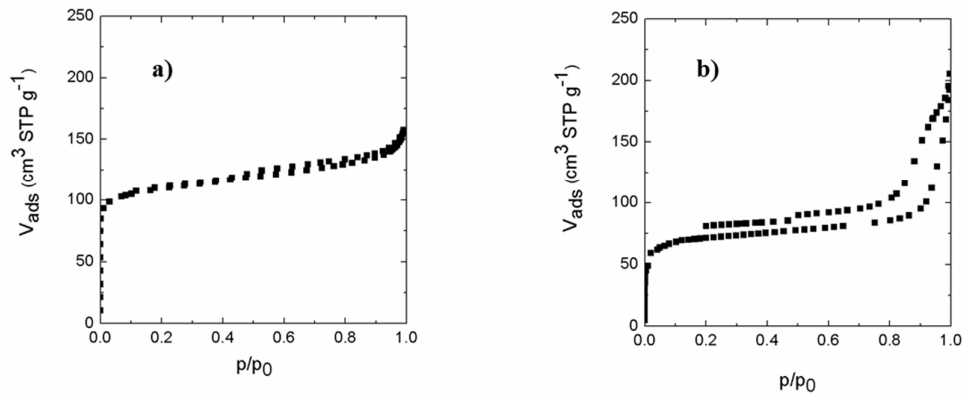


Figura IV.6 Isothermas de adsorción, correspondientes a los carbones obtenidos a partir de activaciones a 650 °C con hidróxido de litio e hidróxido de potasio: (a) E-K650 (b) E-L650

Según lo que se puede apreciar en las Figuras IV.7 (a), (b) y (c), las isothermas obtenidas para los carbones preparados mediante tratamiento térmico a 1030 °C, son muy parecidas a las que tenían los carbones precursores, excepto para el carbón E-L650+TT, donde se puede apreciar una casi completa desaparición de microporosidad (ver Figuras IV.6.b y IV.7.b).

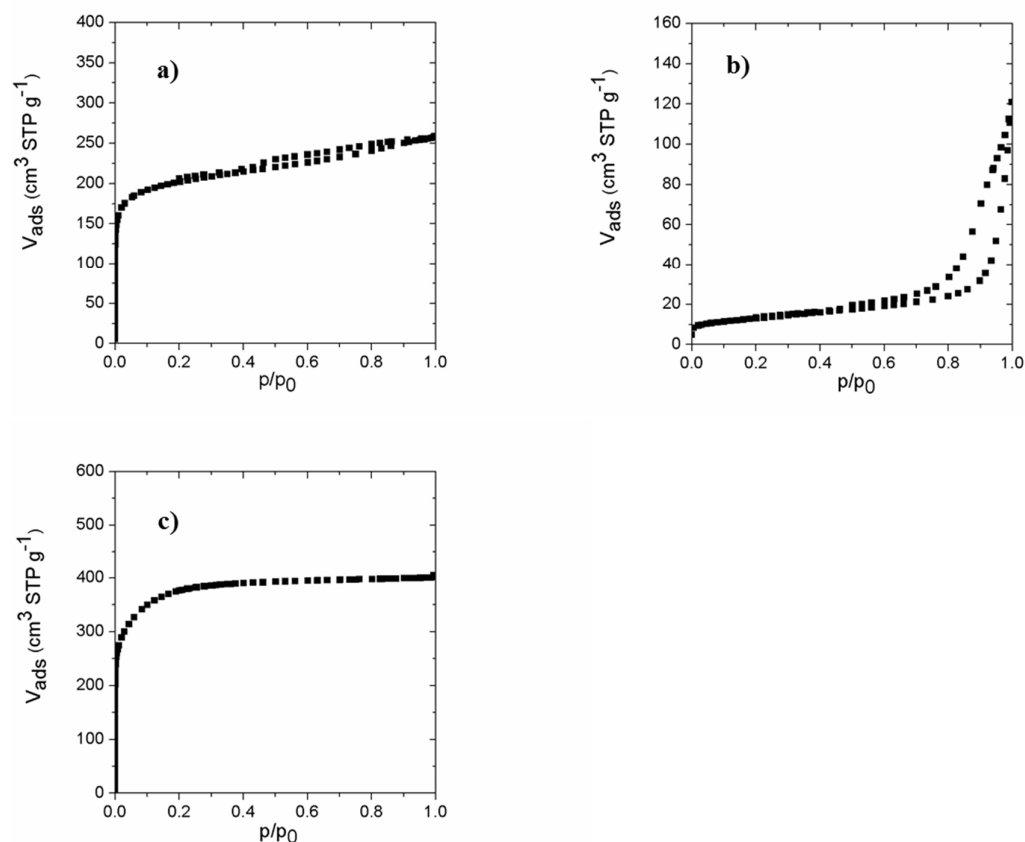


Figura IV.7 Isothermas de adsorción-desorción correspondientes a los carbones tratados térmicamente en atmósfera de nitrógeno, a 1030 °C: (a) E-H350+TT (b) E-L650+TT (c) E-Z900+TT

A partir de las isothermas, se obtuvieron los diferentes parámetros texturales según lo detallado la *Sección III. 1*. En la Tabla IV.1 se muestran los resultados obtenidos para el volumen de microporos (W_0), tamaño de microporo (L_0), el área superficial microporosa (S_{mic}), superficial externa (S_{ext}), área superficial de comparación (S_{comp}) y el área superficial total promedio (S_{av}). También se muestran los resultados obtenidos para el carbón comercial de referencia, Norit Super-30.

Los diferentes carbones vegetales obtenidos, presentan una amplia variación de S_{av} , con valores comprendidos entre 42 y 908 $m^2 g^{-1}$.

Esto es consecuencia de la diversidad de métodos de preparación utilizados, los cuales incluyeron diferentes temperaturas, agentes activantes y tiempos de activación [1]. Los valores de S_{av} están cerca de los de S_{mic} , de acuerdo con que todos los carbones son microporosos (los valores L_0 oscilan entre 0.6 y 2.0 nm).

Para facilitar la discusión, los resultados de la Tabla IV.1 se agrupan en dos grupos:

A, muestras con $S_{av} < 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y **B**, muestras con $S_{av} > 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Los carbones del grupo **A** corresponden a los obtenidos mediante activación con hidróxido de litio (E-L650 y E-L650+ TT), aire (E-A400-2, E-A400-1 y C300-A400-1) y ácido fosfórico (E-H650).

El muy bajo valor de S_{av} del carbón E-L650, se debe probablemente, a la fuerte reacción entre el precursor con el LiOH en las condiciones experimentales utilizadas [2]. El tratamiento térmico a 1030 °C en atmósfera de nitrógeno, condujo a una disminución de S_{av} para este carbón. Así, la muestra E-L650+TT tiene un valor de $S_{av} = 42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mientras que su precursor, el carbón E-L650, $S_{av} = 193 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esta disminución en S_{av} puede estar asociada a la eliminación de una parte de la microporosidad y a la contracción de la estructura del material de carbono.

El Grupo A (ver Tabla IV.1) también contiene los carbones no activados, es decir, los carbonizados C500, C650 y C900. Como puede apreciarse, sus valores de S_{av} son bajos (S_{av} entre 283 y 351 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), lo cual está de acuerdo con los resultados reportados para otros tipos de maderas carbonizadas a diferentes temperaturas [3].

Tabla IV.1 Caracterización textural de los carbones en polvo de origen vegetal y el carbón comercial Norit Super-30.

Grupo	Muestra	W_0 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	L_0 (nm)	S_{mic} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$S_{mic} + S_{ext}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{comp} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{av} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
A	E-L650+TT	-	$\approx > 2$	-	-	-	42	42
	E-A400-2	0.03	1.19	50	≈ 0	50	50	50
	E-H650	0.13	1.93	135	7	142	167	155
	E-L650	0.11	1.50	147	34	181	205	193
	C300-A400-1	0.10	0.84	238	1	239	243	241
	C500	0.18	1.28	281	2	283	282	283
	E-A400-1	0.12	0.83	289	2	291	280	286
	C900	0.12	0.86	279	1	280	315	297
	C650	0.13	0.70	371	3	374	328	351
	B	E-H350	0.28	1.39	403	12	415	466
E-K650		0.17	0.76	447	13	460	453	457
E-H350+TT		0.30	1.02	588	8	596	604	600
E-D800-2		0.24	0.68	706	11	717	705	711
E-D800-1		0.26	0.74	703	14	717	716	717
C300-D800-1		0.23	0.59	780	3	783	764	774
E-Z900+HN		0.49	1.26	778	2	780	897	838
E-Z900		0.48	1.17	821	2	823	863	843
Ref.	E-Z900+TT	0.52	1.14	912	7	919	897	908
	Norit Super-30	0.60	1.24	968	9	977	965	971

Nota: W_0 = Volumen total de microporos; L_0 = tamaño medio de microporos (± 0.01 nm); S_{mic} = área superficial microporosa; S_{comp} = área superficial total de comparación; S_{av} = área superficial total promedio = $[(S_{mic} + S_{ext}) + S_{comp}]/2$ ($\pm 5 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$).

Entre los carbones activados del Grupo B, el carbón obtenido mediante activación con ZnCl_2 (E-Z900) y sus derivados (E-Z900-HN y E-Z900+TT) muestran los mayores valores de S_{av} (843, 838 y 908 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ respectivamente). La elevada microporosidad obtenida para este tipo de activación, coincide con los resultados reportados para la obtención de carbón activado con ZnCl_2 como agente activante [4-6]. En el caso del tratamiento oxidativo con ácido nítrico, es importante notar que en este caso no hubo un cambio significativo en el valor de S_{av} .

Por otro lado, se observa que el tratamiento térmico del carbón activado con ácido H_3PO_4 a 350 °C (E-H350) y del carbón activado con ZnCl_2 (E-Z900), condujo a un

aumento del área superficial (valores mayores de S_{av} para E-H350+TT y para E-Z900+TT). Esto podría explicarse por el estrechamiento de la estructura carbonosa en el caso de los carbones tratados térmicamente, con respecto a los precursores no tratados. Este estrechamiento, el cual queda confirmado por la disminución de L_0 (de 1.39 a 1.02 nm para el carbón activado con H_3PO_4 , y de 1.17 a 1.14 nm para el activado con $ZnCl_2$), determina un aumento de la superficie de los carbones tratados térmicamente [7].

IV.1.2 Caracterización química (análisis elemental y TPD)

En la Tabla IV.2 se muestran los resultados del análisis elemental realizado a la madera *E. grandis* y a los diferentes carbones en polvo obtenidos.

Los resultados muestran que tanto el precursor, como los diferentes carbones, tienen un contenido de nitrógeno inferior al 1% en peso. La madera tiene un muy bajo porcentaje de nitrógeno, no detectado por el instrumento. El aumento hasta el 0.2 % para la mayoría de los carbones, tiene que ver con un efecto de la concentración de nitrógeno, debido a la pérdida de volátiles durante el proceso de carbonización y/o activación [8], lo que determina que el contenido de nitrógeno sea detectable por el instrumento pero aún en valores bajos. En el caso del carbón obtenido mediante la oxidación con ácido nítrico, el porcentaje de nitrógeno es levemente superior, llegando hasta el 0.8 %. La baja concentración de nitrógeno de los carbones hace suponer que la concentración de grupos funcionales nitrogenados, capaces de dar reacciones pseudocapacitivas, es muy baja, por lo que se supondrá despreciable su posible efecto en la capacidad eléctrica de los carbones.

Por otro lado, el contenido de oxígeno de los carbones varía en un amplio rango (entre 3.8 y 51.2 %). Esto permite suponer que para algunos carbones, el contenido

de grupos funcionales oxigenados será alto y por ende, se prevé una mayor contribución pseudocapacitiva en la capacidad eléctrica total de estos materiales.

Tabla IV.2 Análisis elemental de la madera *E.grandis* y de los carbones en polvo preparados. Resultados expresados en base seca.

Muestra	H (%)	N (%)	C (%)	Cenizas (%)	O* (%)	(O/C) _{at} **
Madera	6.5	0.0	49.5	0.4	43.6	0.66
C300	4.1	0.0	67.3	0.7	27.9	0.31
C650	2.0	0.2	91.6	1.3	4.9	0.04
C900	0.6	0.2	93.1	1.9	4.2	0.03
E-D800-1	1.2	0.2	90.3	1.5	6.8	0.06
E-D800-2	1.1	0.2	80.5	2.2	16.0	0.15
C300-D800-1	1.3	0.2	82.6	2.4	13.5	0.12
C650-D800-1	1.1	0.2	81.7	2.7	14.3	0.13
E-A400-1	2.6	0.2	68.5	3.1	25.6	0.28
E-A400-2	2.2	0.0	43.1	3.5	51.2	0.89
C300-A400-1	3.0	0.2	74.7	5.4	16.7	0.22
C650-A400-1	1.9	0.2	81.5	1.1	15.3	0.15
E-H350	3.0	0.1	65.3	4.2	27.4	0.31
E-H650	2.5	0.1	51.3	6.4	39.7	0.58
E-K650	1.4	0.0	39.7	37.4	21.5	0.41
E-L650	2.3	0.0	82.7	6.0	9.0	0.08
E-Z900	0.0	0.0	93.8	0.6	5.6	0.04
E-H350+TT	0.6	0.3	86.1	5.4	7.6	0.06
E-L650+TT	2.0	0.2	91.6	2.4	3.8	0.03
E-Z900+TT	0.0	0.2	92.6	0.8	6.4	0.05
E-Z900+HN	2.6	0.8	76.8	0.3	19.5	0.19

*Determinado por diferencia ** Relación atómica

El contenido de oxígeno de los carbones obtenidos depende del tipo de activación utilizada (química o física), y especialmente de la temperatura máxima de preparación. Se comprobó que, independientemente del método y agente de activación utilizado, cuánto más alta es la temperatura de preparación, más bajo es el porcentaje de oxígeno del carbón. El tratamiento térmico realizado a los diferentes carbones produce un decrecimiento considerable en la concentración de oxígeno.

Por otro lado, también se puede afirmar que la utilización de ácido fosfórico, hidróxido de potasio y aire como agentes activantes, favorece la generación de grupos funcionales oxigenados.

El tratamiento oxidativo del carbón E-Z900 con ácido nítrico, aumenta apreciablemente el porcentaje de oxígeno, pasando de 5.6 % para el carbón sin tratar a 19.5 % para el carbón tratado (E-Z900+HN). El tratamiento no provoca una disminución apreciable del área superficial. Esto es muy bueno desde el punto de vista de la maximización de la capacidad eléctrica del material. Por un lado, al tener alta área superficial, el carbón E-Z900+HN tendrá una alta capacidad eléctrica debida a la doble capa, y por otro lado, el mayor contenido de oxígeno hace suponer una mayor presencia de grupos funcionales oxigenados, lo cuales podrían dar un aporte extra de capacidad eléctrica mediante el fenómeno pseudocapacitivo.

Sin embargo, el porcentaje de oxígeno determinado mediante el análisis elemental da información del contenido en toda la muestra, y no sólo el de la superficie de la misma.

Teniendo en cuenta que el fenómeno electroquímico de la pseudocapacidad está asociado al contenido de grupos funcionales superficiales de la muestra (no de todo el volumen del material), para entender mejor el comportamiento electroquímico del carbón estudiado, es necesario determinar el contenido de grupos funcionales oxigenados superficiales mediante alguna otra técnica. Como se explicó en la *Sección III.2.2*, la descomposición térmica programada (TPD) permite determinar el contenido de grupos funcionales oxigenados superficiales de la muestra de carbón, asociando la cantidad de estos, a la cantidad de CO y CO₂ que desprende el carbón cuando es sometido a un proceso de calentamiento en atmósfera inerte.

En la Tabla IV.3 se muestran los resultados obtenidos en el TPD, para los carbones vegetales analizados. La tabla está ordenada en orden creciente, según la cantidad de CO desprendido, expresado en milimoles de CO por gramo de muestra. Según lo mencionado en el Capítulo III (ver Figura III.3), entre los grupos funcionales oxigenados que se descomponen dando CO, se encuentran los carbonilos, fenoles, éteres y quinonas; mientras que los que se descomponen dando CO₂, son los grupos carboxilos, anhídridos y lactonas. Por lo tanto, en la discusión que sigue de estos resultados, cuando se haga mención a la cantidad de CO y CO₂ desprendido, implícitamente se estará haciendo referencia a la cantidad de los grupos funcionales oxigenados que generan estos gases.

La mayoría de los carbones analizados presentan mayor cantidad de grupos funcionales que se descomponen dando CO que CO₂. Las excepciones a esta generalidad son las muestras E-Z900+TT, E-L650+TT, E-D800-2, E-K650 y la madera utilizada como precursor (ver resultados en la Tabla IV.3, en color verde y naranja respectivamente).

Tabla IV.3 Resultados del TPD realizado a la madera de *E. grandis* y a las diferentes muestras de carbón vegetal obtenidos.

Muestra	[CO] (mmol g ⁻¹)	[CO ₂] (mmol g ⁻¹)	[CO]/[CO ₂] -	[CO]/S _{av} (μmol m ⁻²)	[CO ₂]/S _{av} (μmol m ⁻²)
E-Z900+TT	0.05	0.08	0.63	0.05	0.09
E-L650+TT	0.11	0.24	0.46	2.62	5.71
E-D800-2	0.28	0.64	0.44	0.39	0.90
E-H350+TT	0.33	0.21	1.57	0.55	0.35
E-Z900	0.49	0.24	2.04	0.58	0.28
E-D800-1	0.52	0.96	0.54	0.72	1.34
C300-D800-1	0.80	0.54	1.48	1.03	0.70
C900	1.05	0.46	2.28	3.53	1.54
E-K650	1.65	2.18	0.76	3.61	4.77
C650	1.96	0.84	2.33	5.58	2.39
E-H350	2.25	1.31	1.72	5.10	2.97
E-A400-2	2.72	1.25	2.18	54.40	25.00
E-Z900+HN	2.77	1.95	1.42	3.30	2.32
E-A400-1	3.00	0.84	3.57	10.50	2.94
C300-A400-1	3.17	0.66	4.80	13.15	2.74
C500	3.78	0.74	5.11	13.35	2.61
Madera	4.49	7.73	0.58	-	-
E-L650	5.12	0.86	5.95	26.53	4.45
E-H650	5.59	0.65	8.60	36.06	4.19

En el gráfico de barras de la Figura IV.8 se muestran los contenidos de CO y CO₂ (en mmol por gramo de muestra) de la madera y los diferentes carbones. Estos resultados están ordenados según la temperatura máxima de preparación:

(i) temperatura baja (hasta 500 °C), (ii) temperatura media (650 °C) y (iii) temperatura alta (igual o mayor a 800 °C).

La temperatura máxima de preparación es un factor determinante en la concentración de grupos oxigenados que se desorben como CO y CO₂. A mayor temperatura, menor cantidad desprendida de CO y CO₂. Este efecto es más apreciable para el contenido de CO₂ que para el CO, lo cual queda claramente evidenciado si comparamos los resultados obtenidos para la madera, y para los diferentes carbonizados (C500, C650 y C900). Se observa que en el carbonizado a 650 °C, la

cantidad desprendida de CO₂ disminuye hasta 10.8 % de la cantidad desprendida por la madera, mientras que la cantidad desprendida de CO disminuye hasta 43.6 %. Esto es esperable ya que los grupos funcionales tales como los carboxilos y lactonas son térmicamente lábiles y se descomponen dando CO₂ a temperaturas menores a las que lo hacen los grupos carbonilos, éteres y quinonas dando CO [9]. Con excepción al carbón E-Z900+HN, a temperaturas iguales o superiores a los 800 °C, el contenido de grupos funcionales oxigenados es muy bajo (lo que resulta en [CO] y [CO₂] por debajo de 1 mmol g⁻¹) y no se puede establecer una predominancia en cuanto al tipo de grupo funcional presente (valores muy parecidos de [CO] y [CO₂]).

Los diferentes tipos de activaciones realizadas (químicas o físicas) influyen más en el contenido de CO que en el de CO₂. Como se puede apreciar en el gráfico de la Figura IV.8, todos los carbones, independientemente del tipo de activación empleada, tienen un contenido de CO₂ cercano o inferior a 1.5 mmol g⁻¹. La única excepción es el carbón activado con KOH (E-K650), cuyo contenido de CO₂ es de 2.18 mmol g⁻¹. Este valor es superior al determinado para el carbonizado a la misma temperatura; sin embargo, la cantidad desprendida de CO es prácticamente el mismo que el del carbonizado a 650 °C. Por lo tanto, podemos concluir que, la activación con KOH favorece preferentemente la formación de los grupos funcionales oxigenados del tipo carboxilos, lactonas y anhídridos.

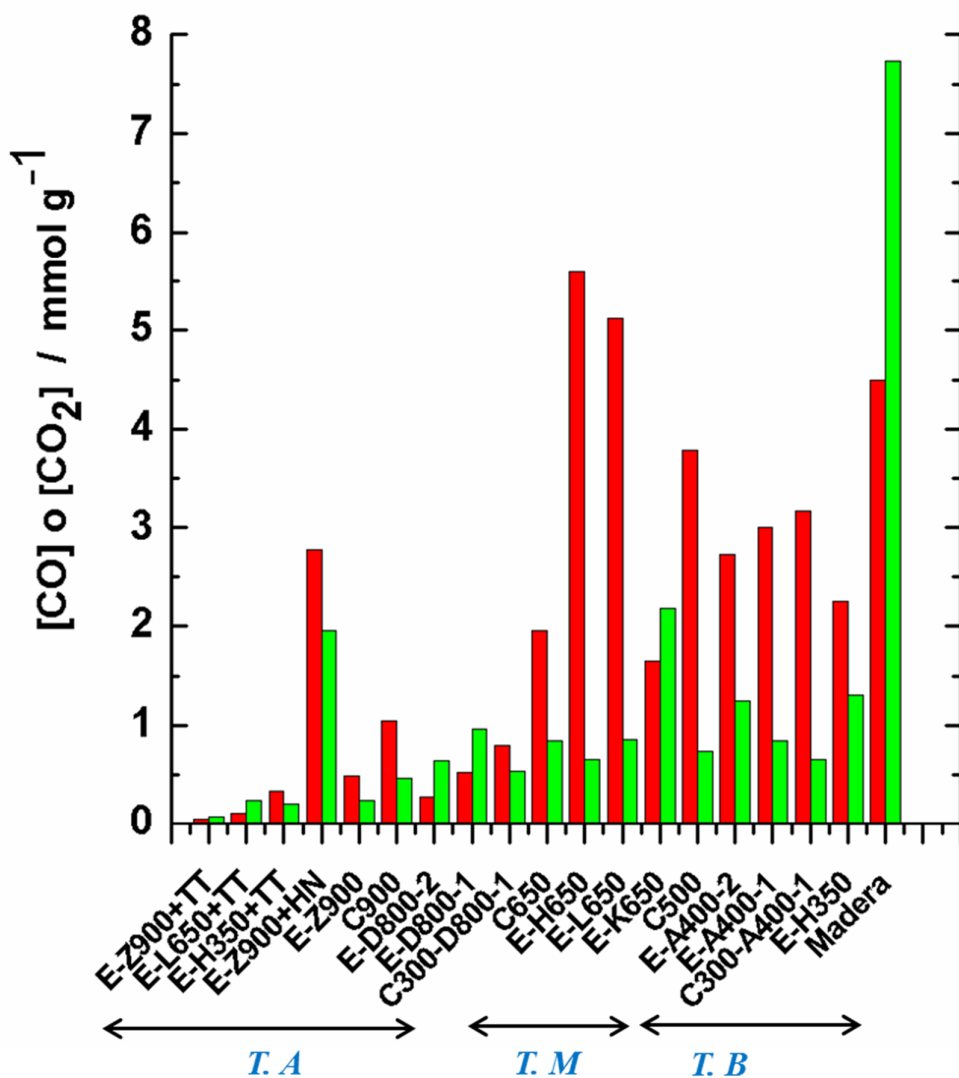


Figura IV.8 Gráfico de cantidad (milimoles por gramo de muestra) de: CO (barras en color rojo) y CO₂ (barras en color verde) desprendida por los diferentes carbones y la madera precursora en el TPD. Las muestras están indicadas en el eje de la abscisa, y ordenadas según la temperatura máxima de preparación: temperatura alta (T.A), temperatura media (T.M) y temperatura baja (T.B).

Mediante las activaciones con H₃PO₄ y LiOH a 650 °C (carbones E-H650 y E-L650 respectivamente), se obtienen los carbones con la mayor cantidad desprendida de CO (superior a los 5 mmol g⁻¹). La cantidad desprendida de CO determinada para el

carbón E-H650, coincide con el alto contenido de oxígeno determinado mediante análisis elemental para este carbón (ver Tabla IV.2). Esto permite concluir que el carbón E-H650 tiene un elevado contenido de oxígeno en todo su volumen y no sólo en la superficie del mismo. Sin embargo, en el caso del carbón E-L650, el contenido de grupos funcionales oxigenados se concentra preferentemente en la superficie del material, ya que, aunque este carbón presenta una alta cantidad de CO desprendido (5.12 mmol g^{-1}), los resultados del análisis elemental indican que el contenido de oxígeno para este carbón es relativamente bajo (9 %).

Los carbones preparados a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, desprenden una menor cantidad de CO en comparación con el carbón activado a $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta diferencia está en parte reflejada en el contenido de oxígeno en todo el bulk del carbón, ya que el análisis elemental muestra 27.4 % para el carbón activado a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (E-H350) y 39.7 % para el activado a $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (E-H650). Las diferencias observadas pueden explicarse en base a las diferentes reacciones químicas que ocurren entre los componentes de la madera y el ácido fosfórico durante la activación. El tipo de reacción depende de la temperatura; así, a temperaturas por debajo de los $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$, el ácido fosfórico forma ésteres de fosfato mediante fosforilación de la celulosa [1, 10]. La formación de estos compuestos determina que haya una menor concentración de grupos funcionales oxigenados que se desprenden como CO o CO_2 durante el TPD. Así mismo, estos compuestos fosforilados también hacen que el carbón sea más estable desde el punto de vista térmico, lo cual retardaría la descomposición de los grupos funcionales del carbón durante la experimento de TPD. A temperaturas superiores a los $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$, se produce la eliminación de los ésteres de fosfato mediante la eliminación de ácido fosfórico [1, 10], dejando una estructura carbonosa con mayor concentración de

grupos funcionales oxigenados superficiales. Este es el caso del carbón producido mediante activación con ácido fosfórico a 650 °C.

Desde el punto de vista de la aplicación de estos carbones como material activo de electrodo de supercondensadores, el hecho de que el carbón E-H350 presente compuestos fosforilados en su estructura química, sería beneficioso teniendo en cuenta que los compuestos fosforados podrían aumentar la capacidad eléctrica del material mediante reacciones del tipo pseudocapacitivas. Además permitiría una mayor estabilidad en la acumulación de energía del dispositivo, ya que posibilitaría un aumento del rango de voltaje de funcionamiento con electrolitos acuosos [11].

La activación química con ZnCl_2 a 900 °C (carbón E-Z900), produce un carbón que desprende una baja cantidad tanto de CO como de CO_2 . Sin embargo, un posterior tratamiento oxidativo con solución acuosa de ácido nítrico, favorece la formación de grupos funcionales oxigenados de diferentes tipos. En el carbón E-Z900+HN la cantidad de CO y CO_2 desprendido es considerablemente superior a la de su precursor. La generación de grupos funcionales oxigenados en materiales de carbono mediante este tipo de tratamiento oxidativo, es un método ampliamente utilizado y se han establecido diferentes mecanismos de reacción que explican la formación de estos grupos funcionales [9]. Es importante notar que el tratamiento oxidativo aplicado al carbón E-Z900 no afecta significativamente el área superficial del mismo, variando apenas de $S_{\text{av}} = 843 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $S_{\text{av}} = 838 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esto es muy importante desde el punto de vista de la aplicación del carbón como electrodo de supercondensadores, ya que de esta manera, se consigue aumentar el contenido de grupos funcionales oxigenados (lo cual podría dar un mayor aporte de capacidad por efecto

pseudocapacitivo) sin disminuir el área superficial (asociada a la capacidad debida a la doble capa electroquímica).

Los carbones producidos por activación física con CO₂ a 800 °C presentan valores relativamente bajos de la cantidad de grupos funcionales oxigenados superficiales, lo cual es esperable para un carbón producido a una temperatura alta. Como es de esperarse, este tipo de gas activante no provoca la generación de grupos funcionales oxigenados. En los diferentes carbones preparados mediante esta activación hace que los carbones desprendan una menor cantidad de CO y CO₂. De esta forma, cuando se comparan los carbones producidos en las mismas condiciones pero variando el tiempo de activación, de 1 a 2 horas (carbones E-D800-1 y E-D800-2), se observa una disminución en la cantidad de CO y CO₂. No existen diferencias importantes para este tipo de activación, si se considera el material precursor. Tanto en los carbones obtenidos a partir de madera (E-D800-1 y E-D800-2) como en el obtenido a partir de un carbonizado previo a 300 °C (C300-D800-1), desprenden cantidades de CO y CO₂ muy parecidas.

En cuanto a las activaciones con aire, estos carbones presentan valores altos, según lo esperado por la baja temperatura máxima de preparación de estos. Comparando con un carbón sin activar para una temperatura parecida, vemos que el carbonizado a 500 °C (C500) presenta valores similares de CO y CO₂ que los carbones activados con aire. Incluso se puede apreciar que el carbonizado produce una cantidad de CO un poco mayor a los carbones activados con aire. Lo contrario sucede con la cantidad de CO₂; en este caso, los carbones activados con aire tienen un mayor contenido de grupos funcionales que se descomponen como CO₂. Esto es consistente con lo discutido y reportado en diferentes publicaciones científicas [12, 13], donde se

menciona y demuestra que la activación con aire favorece la generación de grupos funcionales oxigenados como los carboxilos y lactonas (que en el TPD se desprenden como CO_2). En cuanto al tiempo de activación, según los resultados obtenidos, podemos concluir que a mayor tiempo de activación con aire, mayor es el contenido de grupos funcionales oxigenados que se desprenden como CO_2 en el carbón (ver Figura IV.8).

Hasta aquí, los resultados obtenidos a partir del TPD fueron analizados según la cantidad de CO y CO_2 desprendido, por unidad de masa del carbón estudiado.

Otra posibilidad de analizarlos, es hacerlo según las cantidades de CO y CO_2 , normalizados por el área específica del carbón. De esta forma, las cantidades desprendidas de CO y CO_2 quedan expresadas por unidad de área del material, permitiendo estimar la concentración superficial de grupos funcionales oxigenados. Así, los valores normalizados de CO y CO_2 indican la cantidad de grupos funcionales oxigenados que se desprenden como CO o CO_2 , por metro cuadrado de superficie del material. Estos resultados serán relacionados con la capacidad de los carbones deducida de las medidas electroquímicas más adelante.

En el gráfico de la Figura IV.9, se representan las cantidades de CO y CO_2 normalizadas por área superficial para cada carbón estudiado. Al igual que en el gráfico de la Figura IV.8, estos resultados están ordenados según la temperatura máxima de preparación del carbón. En términos generales, las cantidades de CO y CO_2 de los carbones estudiados están por debajo de los $5 \mu\text{mol m}^{-2}$. Sin embargo, en algunos casos particulares, como los carbonizados (C500, C650), las activaciones con aire (E-A400-1, E-A400-2 y C300-A400-1), las activaciones con ácido fosfórico

(E-H350, E-H650) y la activación con hidróxido de litio (E-L650), los valores son mayores. Especialmente elevado es el valor encontrado para el carbón E-A400-2.

En este carbón, se conjugan dos hechos que explican este elevado valor, alta concentración másica de CO y CO₂ (2.72 y 1.25 mmol g⁻¹ respectivamente), y una muy baja área superficial (50 m² g⁻¹).

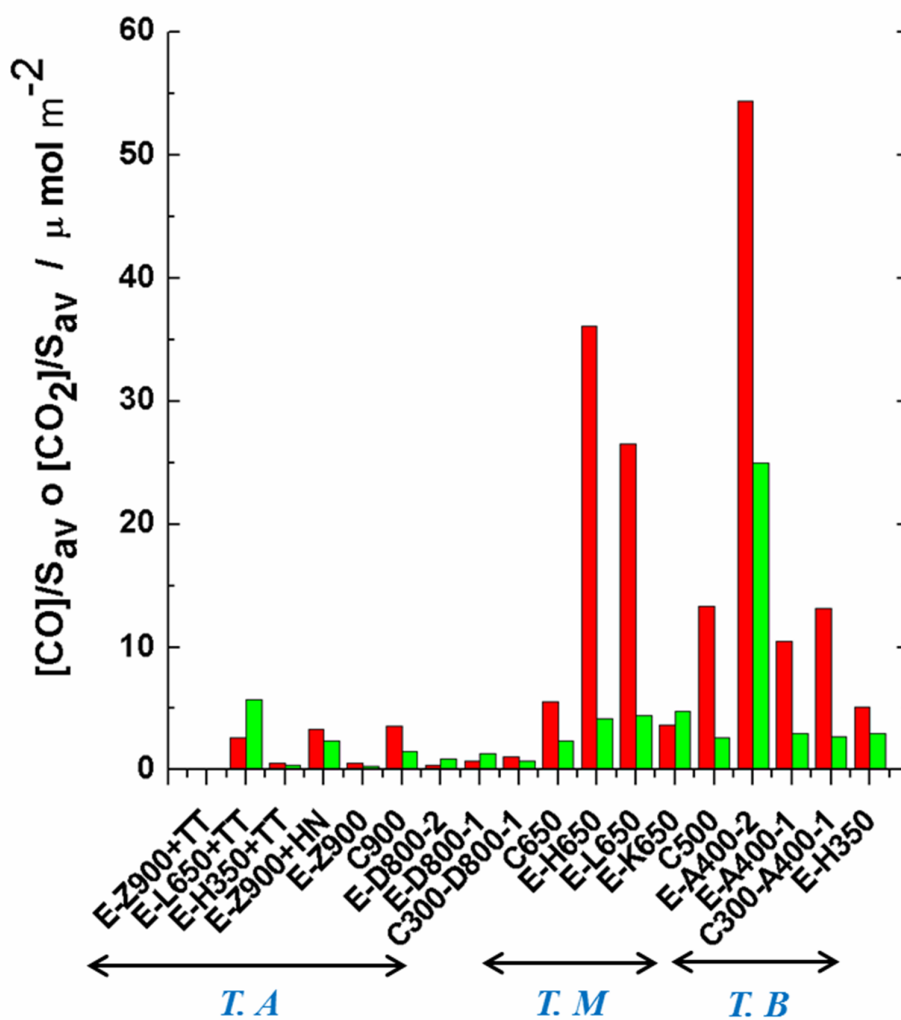


Figura IV.9 Gráfico de la cantidad de CO por unidad de área (barras en color rojo) y de la cantidad de CO₂ por unidad de área (barras en color verde) desprendido por los diferentes carbones en el TPD. Las muestras están indicadas en las abscisas, y ordenadas según la temperatura máxima de preparación: temperatura alta (T.A), temperatura media (T.M) y temperatura baja (T.B).

Los carbones producidos a mayores temperaturas, activaciones con CO_2 , ZnCl_2 y los resultantes del tratamiento térmico, menores valores de CO/S_{av} y $\text{CO}_2/S_{\text{av}}$. Esto es esperable, ya que tienen los mayores valores de S_{av} . De estos carbones, los que sobresalen por tener valores un poco mayores de CO/S_{av} y $\text{CO}_2/S_{\text{av}}$, son el carbón E-L650-TT y el E-Z900+HN. En el caso del carbón E-L650-TT, aunque este provenía del carbón que desprendía una gran cantidad de CO, luego del tratamiento térmico se perdieron la mayoría de los grupos funcionales oxigenados. Pero a pesar de ello, la concentración superficial para este carbón no ha sido tan baja, debido a que durante el tratamiento térmico, el área superficial también disminuyó (ver *Sección IV.1.1*). Por otro lado, el carbón E-Z900-HN presenta una mayor concentración superficial de grupos oxigenados superficiales que su precursor (el carbón E-Z900+HN), debido al aumento de la concentración másica de estos grupos por efecto del tratamiento oxidativo (analizado anteriormente), y a que este tratamiento no ha producido un cambio significativo del área superficial del carbón.

Según lo discutido en la sección I.2, los carbones que presentan una mayor concentración superficial de grupos funcionales oxigenados, tendrán mayor capacidad eléctrica superficial. Esto se analizará cuando se discutan los resultados de la caracterización electroquímica.

IV.1.3 Caracterización estructural (DRX)

En la Figura IV.10 se muestran los difractogramas de rayos X, obtenidos para algunos carbones no activados y activados, preparados a diferente temperatura máxima. La forma de los difractogramas, y la no presencia de picos cristalinos, permite afirmar que todos los carbones analizados, independientemente de las

condiciones de preparación tienen una estructura amorfa. En todos ellos se pueden observar dos picos anchos, el primero a $2\theta = 23^\circ$ y el otro a 44° aproximadamente. Estos picos son atribuibles a una estructura tipo carbón turbostrático, una variante más desordenada de la típica estructura gráfica hexagonal [3, 14-17].

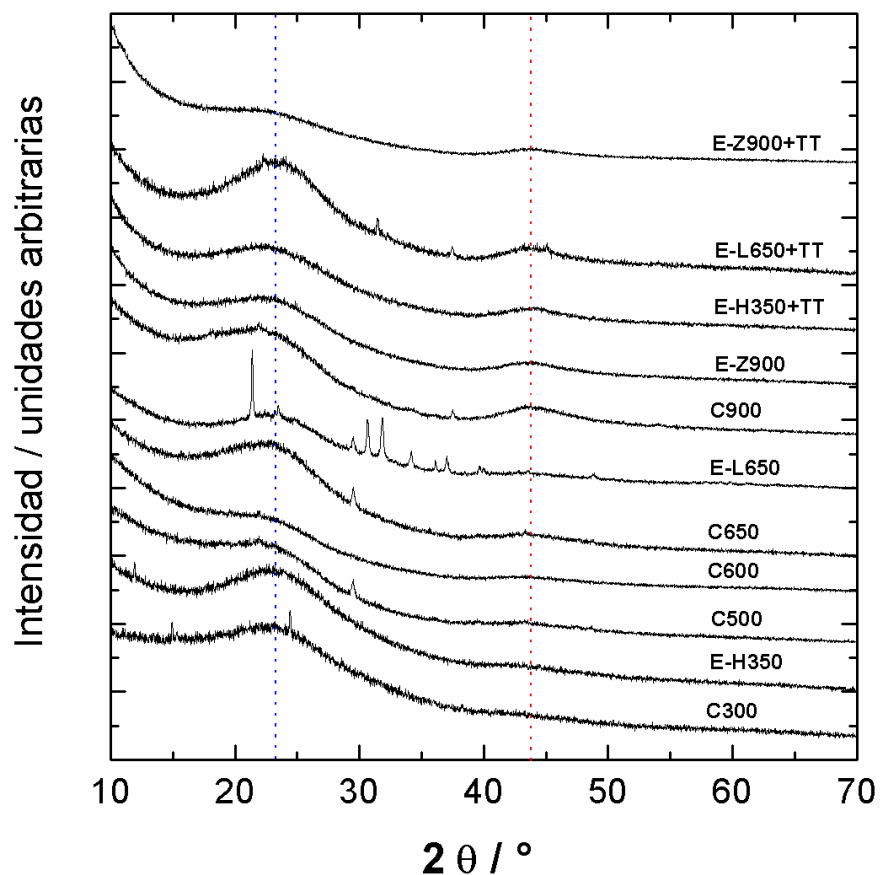


Figura IV.10 Difractogramas de rayos X obtenidos para algunos carbones en polvo. La línea discontinua en azul indica la posición del pico $2\theta = 23^\circ$, y la línea roja el pico $2\theta = 44^\circ$.

Analizando el comportamiento de los carbonizados, se puede observar que medida que aumenta la temperatura máxima de carbonización, el pico en $2\theta = 44^\circ$ se hace más intenso, tornándose más notorio para el carbonizado obtenido a 900°C .

El mismo comportamiento se observa para los carbones activados, en donde, independientemente del tipo de agente activante utilizado, a medida que aumenta la temperatura máxima de preparación, el pico en 44° tiende a aumentar. Esta tendencia se confirma si comparamos los carbones antes y luego del tratamiento térmico. En todos estos casos, los carbones obtenidos luego del tratamiento térmico, presentan un leve aumento del pico ubicado en $2\theta = 44^\circ$.

Estos resultados muestran la tendencia de los carbones preparados a mayor temperatura a adquirir un estructura aromática más organizada con mayor predominancia de enlaces con carácter sp^2 en comparación con los carbones preparados a temperaturas inferiores, los cuales son amorfos y tienen una mayor predominancia de enlaces con carácter sp^3 [3, 15-17]. Los picos agudos en $2\theta = 21^\circ$ y entre 30 y 35° , presentes en el difractograma del carbón activado con hidróxido de litio (E-L650), corresponderían a restos del agente activante en forma de LiOH y Li_2O . [13], los cuales se eliminarían luego del tratamiento térmico del carbón. Este último hecho queda evidenciado por el hecho que los mencionados picos no están presentes en el difractograma del carbón E-L650+TT.

IV.1.4 Caracterización eléctrica

La Figura IV.11 muestra la dependencia de la conductividad eléctrica de los carbones, en función de la temperatura máxima de preparación. Se puede observar una diferencia de conductividad de hasta 8 órdenes de magnitud, con un drástico aumento para temperaturas de preparación entre $500 - 700^\circ C$. La conductividad cambia desde $10^{-8} S cm^{-1}$ para temperaturas por debajo de los $500^\circ C$, hasta $1 S cm^{-1}$ para temperaturas de preparación por encima de los $700^\circ C$.

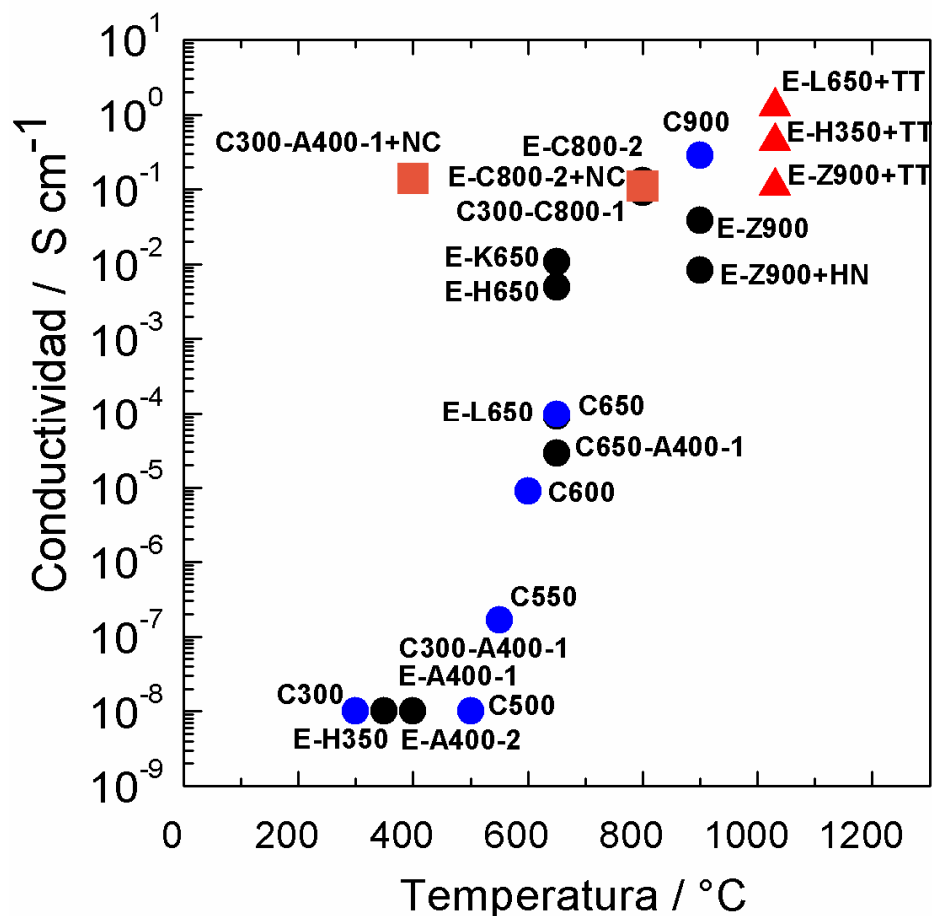


Figura IV.11 Conductividad eléctrica vs. temperatura máxima de preparación de diferentes carbones en polvo. Los círculos azules corresponden a los carbones sin activar y los negros a los carbones activados. Los triángulos rojos corresponden a los carbones productos del tratamiento térmico. Los cuadrados naranjas corresponden a los carbones a los cuales se les agregó un 10 % de negro de carbono Super P.

Si se analiza lo que sucede con los carbones sin activar, donde lo único que se ha variado es la temperatura máxima de preparación (círculos azules en el gráfico de la Figura IV.11), se puede observar que estos carbones se ajustan claramente al comportamiento descrito. En el caso de los carbones activados (círculos negros en el gráfico), la conductividad también está condicionada por su temperatura máxima de preparación, siendo muy parecida a la conductividad eléctrica del carbón no

activado preparado a la misma temperatura. Así, por ejemplo, los carbones preparados mediante activación con aire a 400 °C, presentan una conductividad muy parecida a los carbonizados preparados a 300 o 500 °C.

Los carbones activados con CO₂ a 800 °C y con ZnCl₂ a 900 °C presentan una conductividad similar a la medida para el carbonizado a 900 °C. En el caso del carbón C650-A400-1, aunque este fue activado con aire a 400 °C, su precursor había sido el carbonizado C650, por lo que en este caso, la conductividad del material activado es similar a la del carbonizado.

La mayor conductividad eléctrica observada para las muestras obtenidas a mayores temperaturas se puede explicar en base a un mayor orden en la estructura aromática con enlaces tipo π , lo cual facilitaría el movimiento de los electrones [3]. Esta tendencia estructural de los carbones a medida que aumenta la temperatura máxima de preparación ha sido demostrada y discutida en la sección anterior donde se analizaron los resultados de la difracción de rayos X.

En menor medida, se pueden observar diferencias en la conductividad eléctrica de los carbones activados obtenidos a la misma temperatura pero con diferentes agentes activantes. Diferencias desde uno a tres órdenes de magnitud se puede observar para los carbones C650-A400-1, E-L650, E-H650 y E-K650, los cuales fueron obtenidos a 650 °C. Diferencias similares se encontraron para las muestras E-Z900 y E-Z900+HN, las cuales fueron obtenidas a 900 °C. Por un lado, estas diferencias de conductividad pueden ser asociadas a la presencia de grupos oxigenados presentes en la estructura y la superficie carbonosa, los cuales contribuyen de forma negativa a la conductividad eléctrica [18]. Por otro lado, cambios en el volumen de microporos así

como también en el diámetro de los poros pueden afectar el valor de la conductividad eléctrica del carbón.

La Figura IV.11 también muestra que el agregado de negro de carbono (habitualmente agregado en la preparación de electrodos para supercondensadores con el objetivo de mejorar la conductividad eléctrica del electrodo) afecta en forma diferente la conductividad eléctrica de los carbones estudiados. Por ejemplo, en el caso del carbón C300-A400-1, el cual presenta una muy baja conductividad ($10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$), la adición de negro de carbono aumenta 7 órdenes de magnitud el valor de la conductividad. Por el contrario, el agregado negro de carbono a la muestra E-C800-2 no cambia apreciablemente la conductividad eléctrica, siendo $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ para los dos materiales (E-C800-2 y E-C800-2+CB).

Desde el punto de vista del uso como material activo de electrodo para supercondensadores, los carbones en polvo obtenidos a temperaturas inferiores a los $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ muestran una baja conductividad eléctrica y por lo tanto no son idóneos. No obstante, estos carbones pueden presentar otras características que lo harían aptos para esta aplicación, tal como una alta área superficial y un alto contenido de grupos funcionales oxigenados (ambas características favorecen una mayor capacidad eléctrica del carbón). Para hacer factible el uso de estos materiales, se puede agregar una pequeña cantidad de negro de carbono; de esta forma los electrodos preparados con carbones obtenidos a temperaturas inferiores a los $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tengan una conductividad eléctrica adecuada.

Los carbones obtenidos mediante tratamiento térmico a $1030 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (triángulos rojos en el gráfico) tienen una conductividad eléctrica elevada, lo cual está de acuerdo con lo

discutido en términos generales para el efecto de la temperatura sobre la conductividad eléctrica.

En cuanto a método para mejorar la conductividad eléctrica de los materiales de carbón con aplicación en supercondensadores, el tratamiento térmico presenta la desventaja de que puede afectar otros parámetros de interés para la aplicación, ya que puede afectar el área superficial del material y/o la cantidad de grupos funcionales oxigenados, lo cual efectivamente sucede con los carbones que fueron tratados en este trabajo (ver resultados en tablas IV.1 y IV.3).

Los carbones preparados a una temperatura igual o mayor a 800 °C, tienen una conductividad eléctrica comparable con la del carbón comercial Norit Super-30 ($\sigma = 0.16 \text{ S cm}^{-1}$).

IV.1.5 Caracterización electroquímica

IV.1.5.1 Medidas en electrolito ácido

En la Tabla IV.4 se muestran los valores de capacidad eléctrica específica (gravimétrica) y volumétrica (determinada a partir de la ecuación III.14) a 1 mA cm^{-2} , de los carbones en polvo preparados, determinadas en el electrolito ácido. Según lo ya descrito en la *sección II.2*, la capacidad eléctrica específica de un material tiene dos componentes: la capacidad debida a la doble capa electroquímica, directamente relacionada con el área superficial específica, y la pseudocapacidad, relacionada con el contenido de grupos funcionales superficiales capaces de participar en reacciones reversibles redox.

Tabla IV.4 Capacidad eléctrica específica y capacidad eléctrica volumétrica, determinadas a 1 mA cm^{-2} (C_{S1} y C_{V1} respectivamente), para los carbones en polvo y para el carbón comercial Norit Super-30. Medidas realizadas en el electrolito ácido H_2SO_4 2M.

Grupo	Muestra	S_{av} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	C_{S1} (F g^{-1})	C_{V1} (F cm^{-3})
A	E-L650+TT	42	13	8
	E-A400-2	50	61	34
	E-H650	155	119	88
	E-L650	193	75	31
	C300-A400-1	241	70	27
	C500	283	40	21
	E-A400-1	286	69	
	C900	297	32	20
	C650	351	56	31
	B	E-H350	441	125
E-K650		457	128	78
E-H350+TT		600	100	70
E-D800-2		711	125	81
E-D800-1		717	140	91
C300-D800-1		774	135	82
E-Z900+HN		838	203	116
E-Z900		843	177	99
Referencia	E-Z900+TT	908	190	116
	Norit Super-30	971	110	66

Nota: S_{av} = área superficial total promedio ($\pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)

Al igual que la Tabla IV.1, la Tabla IV.4 está ordenada en dos grupos, según el área superficial sea menor (grupo A) o mayor (grupo B) que $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Para los carbones del grupo A, la capacidad específica y volumétrica son menores que 100 F g^{-1} y 50 F cm^{-3} . Estos resultados están de acuerdo con los bajos valores de área superficial específica S_{av} , aunque en algunas muestras, el contenido de grupos funcionales oxigenados superficiales es alto (ver resultados de TPD en la Tabla IV.3 y Figura IV.9). Hay una excepción, el carbón E-H650 que tiene una capacidad específica de 119 F g^{-1} y una volumétrica de 88 F cm^{-3} , el cual fue

obtenido mediante activación con H_3PO_4 at $650\text{ }^\circ\text{C}$. Teniendo en cuenta el alto contenido de grupos funcionales oxigenados en la superficie de este carbón ($[\text{CO}]/S_{\text{av}} = 36\text{ }\mu\text{mol m}^{-2}$ y $[\text{CO}_2]/S_{\text{av}} = 4\text{ }\mu\text{mol m}^{-2}$), es esperable una pseudocapacidad que contribuya notablemente a aumentar la capacidad eléctrica total. Además, también puede haber un aporte pseudocapacitivo procedente de grupos funcionales tipo fosfatos y polifosfatos presentes en este carbón [11].

Para los carbones del grupo B, la capacidad específica es mayor que 100 F g^{-1} y la volumétrica mayor a 50 F cm^{-3} , lo cual es concordante con los mayores valores de S_{av} . Estos carbones son los obtenidos mediante activación con ZnCl_2 (E-Z900 y sus derivados, E-Z900+TT y E-Z900+HN), mediante activación con CO_2 (E-D800-1, E-D800-2 y C300-D800-1) y también por activación con H_3PO_4 (E-H350, E-H350+TT) y KOH (E-K650). Los carbones activados con ZnCl_2 presentan los mayores valores de capacidad específica ($177 - 203\text{ F g}^{-1}$) y volumétrica ($99 - 116\text{ F cm}^{-3}$). Los buenos resultados observados para esta activación, están de acuerdo con los reportados por Rufford y colaboradores [4, 5] para activación de biomasa. La mayor capacidad en electrolito ácido fue determinada para el carbón E-Z900+HN (203 F g^{-1} y 116 F cm^{-3}) el cual fue obtenido a partir del carbón E-Z900 seguido de una oxidación con ácido nítrico. Teniendo en cuenta que las muestras E-Z900 y E-Z900+HN tienen prácticamente la misma área superficial (843 y $838\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, respectivamente) y la misma densidad aparente, la mayor capacidad eléctrica específica y volumétrica de la muestra E-Z900+HN puede explicarse en base a una mayor contribución pseudocapacitiva asociada a un mayor contenido de grupos funcionales oxigenados, lo cual quedó demostrado al analizar los resultados del TPD (ver Tabla IV.3). El carbón E-Z900+HN presentó una mayor concentración de

grupos funcionales oxigenados que se desorben como CO y CO₂ ($[\text{CO}]/S_{\text{av}} = 3.30 \mu\text{mol m}^{-2}$ y $[\text{CO}_2]/S_{\text{av}} = 2.32 \mu\text{mol m}^{-2}$) que el carbón E-Z900 ($[\text{CO}]/S_{\text{av}} = 0.58 \mu\text{mol m}^{-2}$ y $[\text{CO}_2]/S_{\text{av}} = 0.28 \mu\text{mol m}^{-2}$). La presencia de reacciones pseudocapacitivas en el carbón E-Z900+HN queda confirmada en la voltamograma de la Figura IV.12. Para este carbón puede apreciarse un pico ancho entre 0.2 y 0.5 V, lo cual es característico de reacciones reversibles redox de grupos funcionales oxigenados, reacciones en las que también participan los hidrogeniones del electrolito ácido. El aumento de la contribución pseudocapacitiva luego de la oxidación con ácido nítrico, está de acuerdo con lo reportado para otros materiales carbonosos [19, 20].

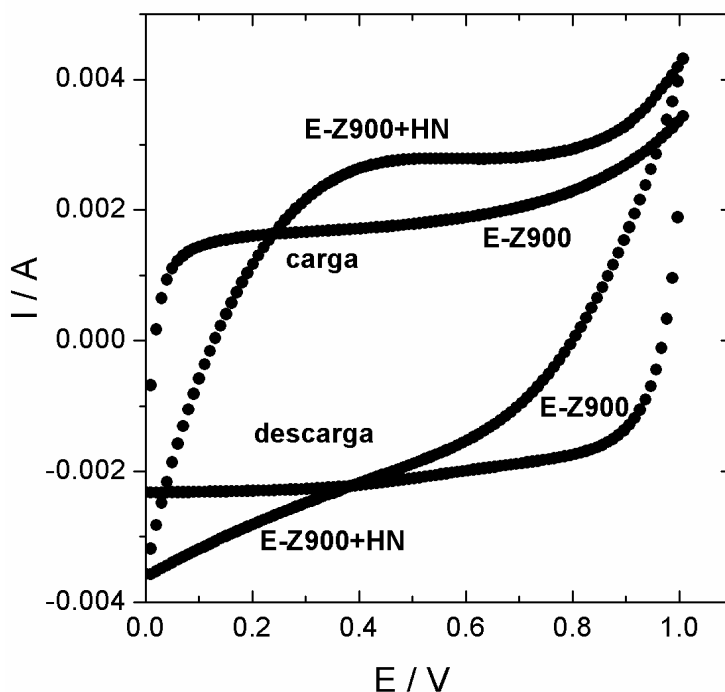


Figura IV.12 Voltamogramas en dos electrodos obtenidos en electrolito ácido para los carbones E-Z900 y E-Z900+HN a una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} .

Los carbones activados con CO₂ (E-D800-1, E-D800-2 y C300-D800-1) tienen una capacidad eléctrica específica comprendida entre 125 to 140 Fg⁻¹, un poco menor a las anteriormente comentadas. Esta menor capacidad coincide con la menor área superficial (9 - 15% menos) y el bajo contenido de grupos funcionales oxigenados si las comparamos con la muestra E-Z900+HN.

Los carbones E-H350 y E-D800-2 muestran la misma capacidad, 125 F g⁻¹. La muestra E-D800-2 tiene un área específica mayor y por lo tanto mayor capacidad debida a la doble capa electroquímica, pero la muestra E-H350 tiene un mayor contenido superficial de grupos funcionales oxigenados y por lo tanto una mayor contribución pseudocapacitiva. Este hecho ha quedado resaltado en el voltamograma que se muestra en la Figura IV.13, donde se pueden apreciar un pico ancho entre 0.2 y 0.5 V. Ambas contribuciones, la capacidad de doble capa y la pseudocapacidad, están balanceadas en estas muestras de forma tal que ambas presentan la misma capacidad total.

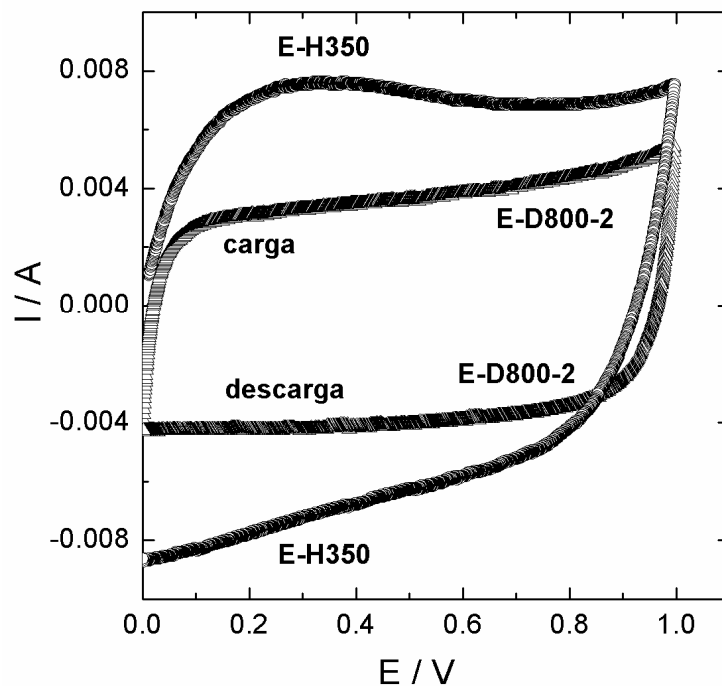


Figura IV.13 Voltammogramas obtenidos en electrolito ácido para los carbones E-H350 y E-D800-2 a una velocidad de barrido de 2 mV s^{-1} .

Comparando los resultados de capacidad eléctrica a 1 mA cm^{-2} , todos los carbones del grupo B presentan valores más altos que el Norit, aunque algunos de los carbones vegetales tengan menor área superficial (y por ende una menor capacidad debida a la doble capa). Este hecho se puede explicar en base a que, en mayor o menor medida, los carbones preparados en este trabajo, presentan un contenido de grupos funcionales oxigenados más alto que el carbón Norit.

La dependencia de la capacidad específica con la densidad de corriente en electrolito ácido, para los diferentes carbones, se muestran en las Figuras IV.14 a IV.18.

Los carbonizados (Figura IV.14) tienen una baja capacidad eléctrica específica a baja densidad de corriente (1 mA cm^{-2}), lo cual está de acuerdo con la baja área superficial de estos materiales.

A mayores densidades de corriente ($>1 \text{ mA cm}^{-2}$), los carbonizados producidos a menores temperaturas, presentan una pronunciada caída de la capacidad eléctrica, de acuerdo con la mayor pseudocapacidad asociada al alto contenido de grupos funcionales oxigenados superficiales y a la baja conductividad eléctrica de estos carbones. El mismo análisis se puede hacer para los carbones activados con aire (ver Figura IV.15), donde la caída de capacidad a altas corrientes es más pronunciada aún, debido a la mayor concentración superficial de grupos funcionales oxigenados, además de la baja conductividad eléctrica de estos carbones.

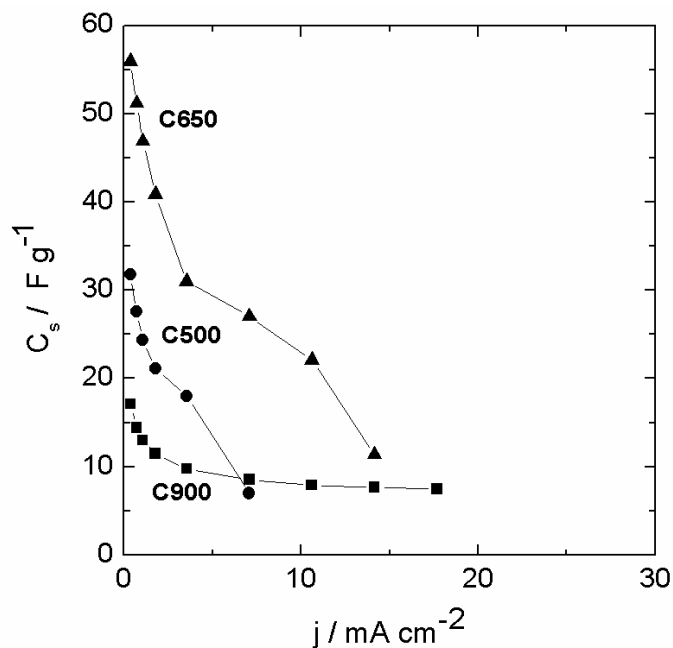


Figura IV.14 Capacidad eléctrica vs. densidad de corriente para los carbonizados en electrolito ácido.

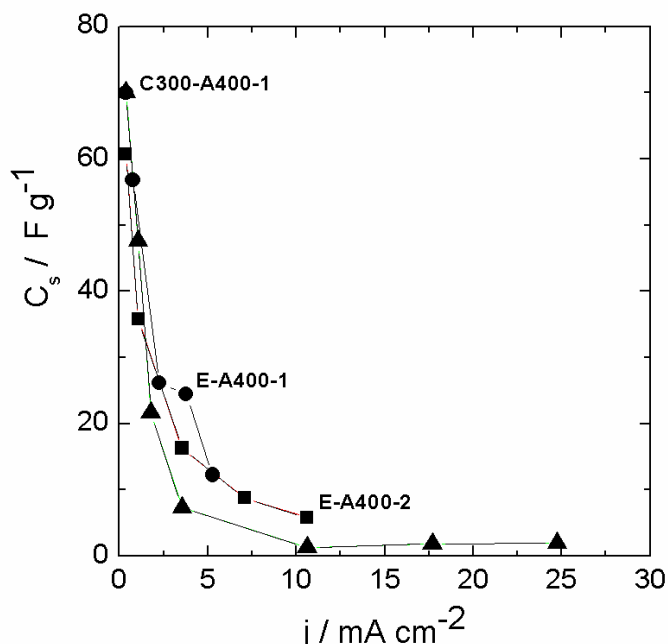


Figura IV.15 Capacidad eléctrica vs. densidad de corriente para los carbones activados con aire, en electrolito ácido.

Los carbones activados con CO_2 tienen una alta superficie específica (717 y $711 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) pero un bajo contenido de grupos funcionales oxigenados. A baja densidad de corriente, la capacidad eléctrica específica es alta, de acuerdo con el alto valor de la superficie específica. A alta densidad de corriente, la retención de capacidad es mucho mayor que la que presenta los carbonizados, y los carbones activados con aire. De esta forma, los carbones activados con CO_2 tienen alta capacidad eléctrica, inclusive a una densidad de corriente superior a 100 mA cm^{-2} (ver Figura IV.16). Estos resultados son coherentes con la elevada conductividad eléctrica de estos carbones, y con una alta proporción de capacidad eléctrica de doble capa en la capacidad eléctrica total, debido a su alta superficie específica y el bajo contenido de grupos funcionales oxigenados.

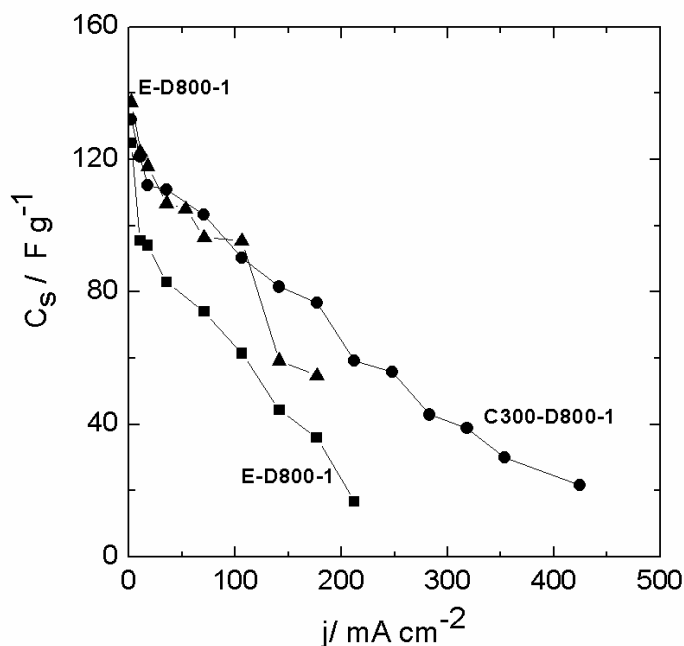


Figura IV.16 Capacidad eléctrica vs. densidad de corriente para los carbones activados con CO_2 , en electrolito ácido

Los carbones activados con KOH y LiOH (Figura IV.17) y los activados con H_3PO_4 (Figura IV.18), prestan una capacidad eléctrica específica a baja densidad de corriente, mayor a los activados con aire y los carbonizados, explicable por la mayor área superficial de estos carbones. La única excepción es el carbón E-L650+TT, debido a la baja área superficial de este material como consecuencia del tratamiento térmico.

Pero, al igual que los carbones activados con aire y los carbonizados C500 y C650, los carbones activados con H_3PO_4 , KOH y LiOH tienen una caída pronunciada debido al alto contenido de grupos funcionales oxigenados y relativamente baja conductividad eléctrica.

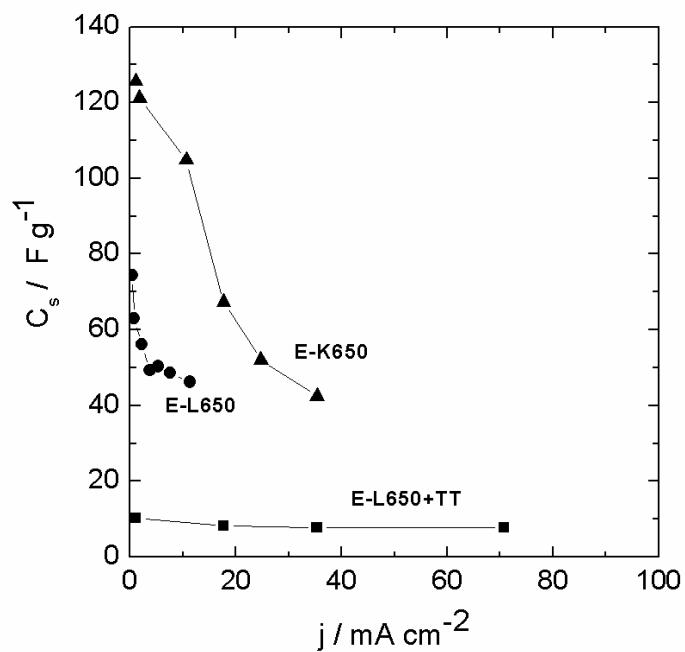


Figura IV.17 Capacidad eléctrica vs. densidad de corriente para los carbones activados con LiOH, KOH en electrolito ácido.

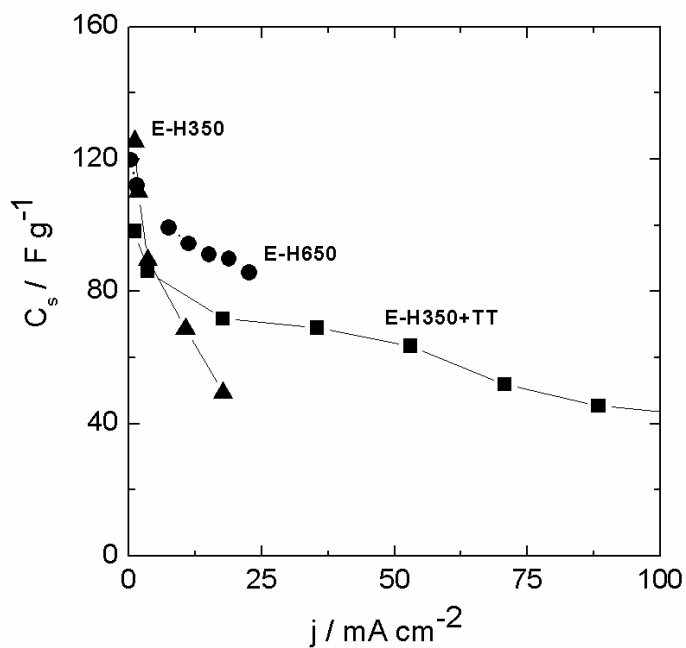


Figura IV.18 Capacidad eléctrica vs. densidad de corriente para los carbones activados con H_3PO_4 en electrolito ácido.

Las mayores capacidades a baja densidad de corriente fueron medidas para los carbones activados con ZnCl_2 , explicable por la mayor área superficial de estos (843 y $838 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A alta densidad de corriente, la retención de capacidad es menor para el carbón E-Z900+HN que para el E-Z900 (ver Figura IV.19), debido a la mayor contribución pseudocapacitiva en el carbón tratado con ácido nítrico, sumado a la un poco menor conductividad eléctrica de este último carbón.

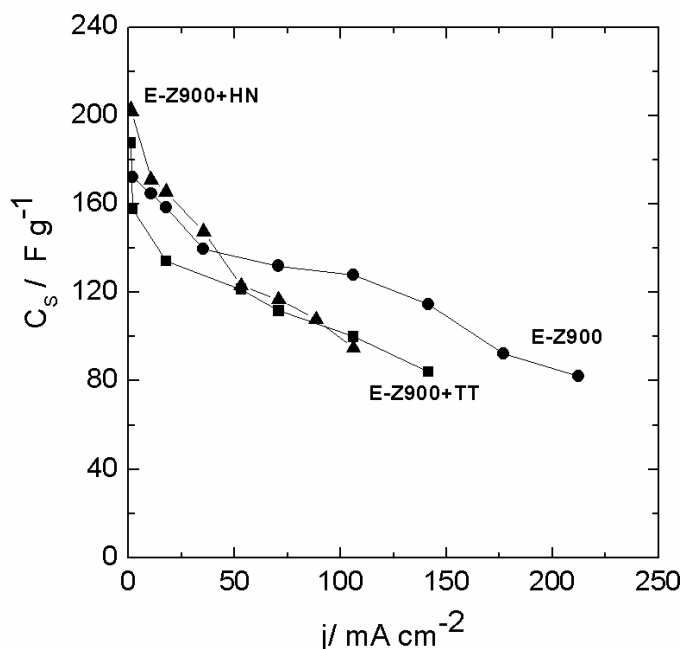


Figura IV.19 Capacidad eléctrica vs. densidad de corriente para los carbones activados ZnCl_2 , en electrolito ácido.

En las Figuras IV.20 y IV.21 se muestra el gráfico de *potencia específica vs. energía específica* y *potencia volumétrica vs. energía volumétrica* respectivamente (gráficos de Ragone), para algunos carbones activados y el carbón comercial Norit Super-30. La energía y potencia específica, y la energía y potencia volumétrica, fueron determinadas según las ecuaciones III.12, III.13, III.15 y III.16.

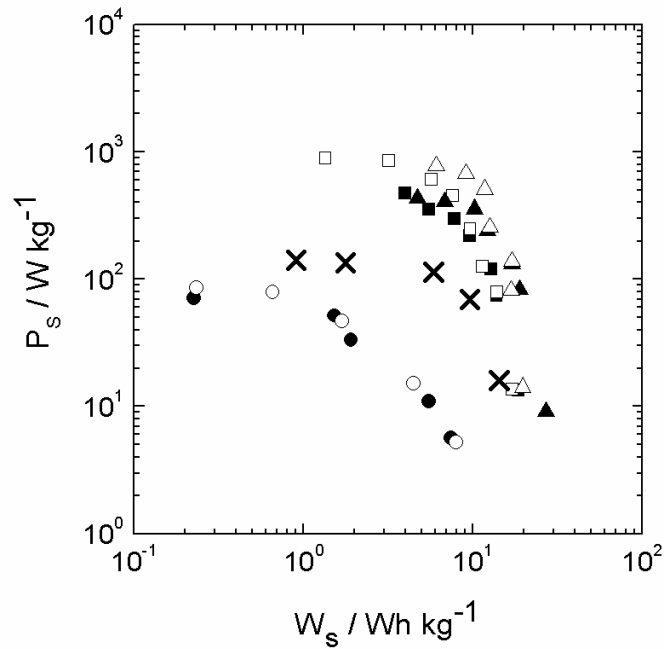


Figura IV.20 Potencia específica vs. energía específica para algunos carbones y el carbón comercial Norit Super-30. Círculos cerrados (E-A400-1) y abiertos (E-A400-2); cuadrados cerrados (E-D800-1) y abiertos (E-D800-2); triángulos cerrados (E-Z900+HN) y abiertos (E-Z900); cruces (Norit Super-30).

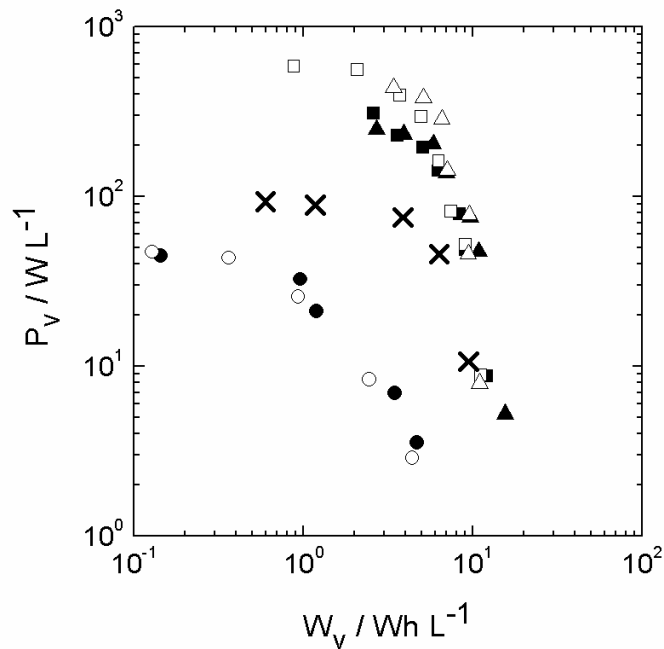


Figura IV.21 Potencia volumétrica vs. energía volumétrica para algunos carbones y el carbón comercial Norit Super-30. Los símbolos se corresponden con los de la Figura IV.20.

Los carbones E-A400-1 y E-A400-2 muestran la menor densidad de energía y potencia, lo que es coherente con la baja capacidades a baja corriente, y la baja retención de capacidad a altas densidades de corriente. Los demás carbones (E-D800-1, E-D800-2, E-Z900 y E-Z900-HN), presentan un comportamiento similar, con una máxima densidad de energía (30 Wh kg^{-1} y 15 Wh L^{-1}), más alta que las correspondientes a las muestras activadas con aire (11 Wh kg^{-1} y 5 Wh L^{-1}) y a la del carbón comercial (14 Wh kg^{-1} y 9 Wh L^{-1}). La máxima potencia específica de las muestras activadas con ZnCl_2 y CO_2 (900 W kg^{-1} y 583 W L^{-1}), es mayor que la determinada para los carbones activados con aire (80 W kg^{-1} y 47 W L^{-1}) y el carbón comercial (141 W kg^{-1} y 93 W L^{-1}), esto está de acuerdo con la mayor retención de capacidad con la corriente de los primeros frente a los segundos.

IV.I.5.2 Medidas de capacidad en el electrolito orgánico

La Tabla IV.5 muestra los resultados de capacidad eléctrica específica y volumétrica a 1 mA cm^{-2} obtenidos para algunos carbones activados seleccionados. Como se puede apreciar, todos los materiales estudiados presentan menor capacidad que en el electrolito ácido. Dependiendo del carbón, la capacidad en electrolito orgánico es entre 25 a 42 % de la capacidad determinada en electrolito ácido.

Esto es esperable por dos motivos [21-25]: (i) los iones del electrolito orgánico son más grandes y por lo tanto no toda el área del carbón es accesible para formar la doble capa electroquímica. (ii) la ausencia de H^+ en el electrolito orgánico, no permite la ocurrencia de reacciones pseudocapacitivas vinculadas a los grupos funcionales oxigenados superficiales del carbón.

En términos generales, los carbones con mayor área presentan mayor capacidad eléctrica aunque también debe tenerse en cuenta el tamaño de microporo. Esto es debido a que cuando el tamaño medio es grande, todos los microporos tienen suficiente tamaño para que los iones del electrolitos se electroadsorban y formen la doble capa. Si el tamaño medio es pequeño, un porcentaje de los poros de menor tamaño pueden ser menores que el tamaño de los iones del electrolito y estos iones no pueden electroadsorberse y formar la doble capa. Por ejemplo, los carbones E-H350 y E-K650 tienen áreas muy parecidas (441 y 457 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ respectivamente), mientras que el tamaño medio de microporos es 1.39 y 0.76 nm para el E-H350 y el E-K650 respectivamente. Esto determina una mayor capacidad eléctrica para el carbón E-H350 comparado con el otro.

Tabla IV.5 Capacidad eléctrica específica y capacidad eléctrica volumétrica, determinadas a 1 mA cm^{-2} (C_{SI} y C_{VI} respectivamente), para los carbones en polvo vegetales. Medidas realizadas en electrolito orgánico ($\text{Et}_4\text{NBF}_4 \text{ 1M}$).

Grupo	Muestra	L_0 (nm)	S_{av} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	C_{SI} (F g^{-1})	C_{VI} (F cm^{-3})
A	E-H650	1.93	155	50	37
	E-L650	1.50	193	32	13
	E-A400-1	0.83	286	23	14
B	E-H350	1.39	441	53	43
	E-K650	0.76	457	33	20
	E-Z900	1.17	843	110	62

Nota: L_0 = tamaño medio de microporos ($\pm 0.01 \text{ nm}$); S_{av} = área superficial total promedio ($\pm 5 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$).

La Figura IV.22 muestra como varía la capacidad eléctrica con la densidad de corriente. Se puede observar que todas las muestras presentan una buena retención de capacidad debido a la ausencia de reacciones pseudocapacitivas. De igual forma, los carbones presentan una caída a corrientes altas, lo cual está relacionado con la menor movilidad de los iones del electrolito orgánico (mayor resistencia iónica) [22, 25].

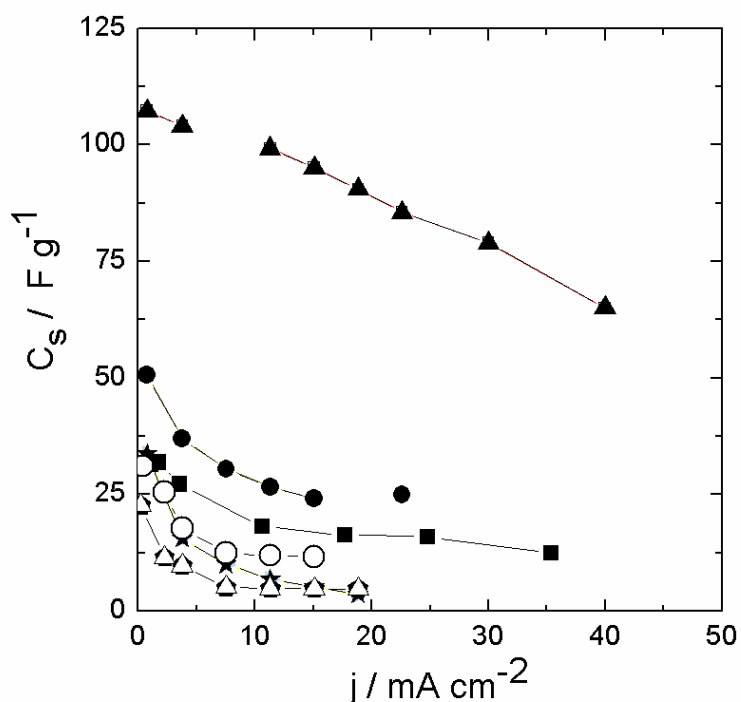


Figura IV.22 Capacidad eléctrica específica vs. densidad de corriente para algunos carbones activados, en electrolito orgánico. E-Z900 (triángulos cerrados), E-H650 (círculos cerrados), E-K650 (cuadrados cerrados), E-H350 (estrellas cerradas), E-L650 (círculos abiertos) y E-A400-1 (triángulos abiertos).

El electrolito orgánico ofrece la posibilidad de que el supercondensador funcione con mayor voltaje, pudiendo ser mayor que 1 (hasta 2 V en este trabajo) que el electrolito acuoso (hasta 1 V). Por ello, aunque la capacidad eléctrica en el electrolito orgánico sea menor que en el electrolito acuoso, la densidad de energía máxima

alcanzada es en todos los carbones mayor cuando se utiliza el electrolito orgánico (ver Figuras IV.23 y IV.24).

Un ejemplo es el carbón E-Z900, cuya energía máxima en electrolito orgánico es 50 Wh kg^{-1} y 32 Wh L^{-1} , mientras que en el electrolito ácido es 30 Wh kg^{-1} y 15 Wh L^{-1} . La potencia de los carbones en electrolito orgánico es levemente menor para los mismos carbones en electrolito acuoso, llegando hasta los 600 W kg^{-1} y 400 W L^{-1} para el carbón E-Z900.

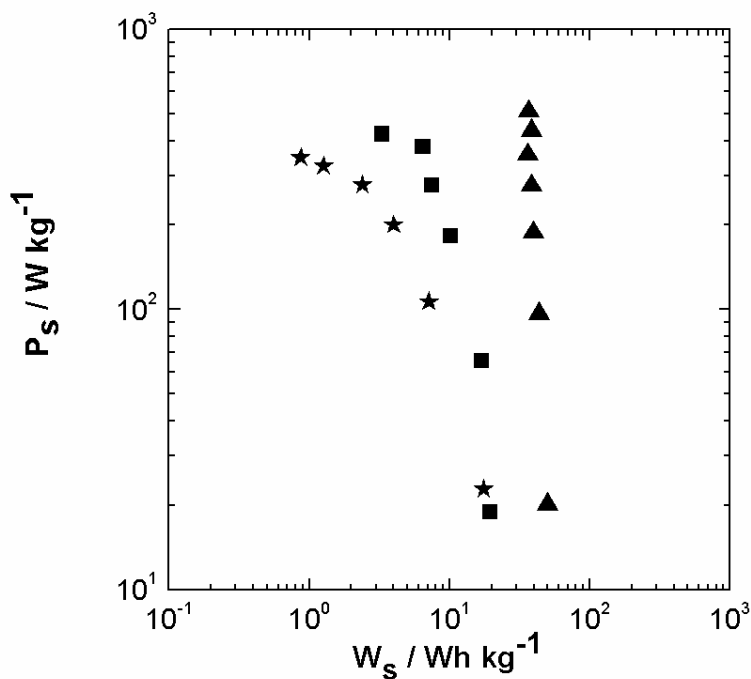


Figura IV.23. Potencia específica vs. energía específica de algunos carbones en electrolito orgánico. Estrellas (E-H350);cuadrados (E-K650) y triángulos (E-Z900).

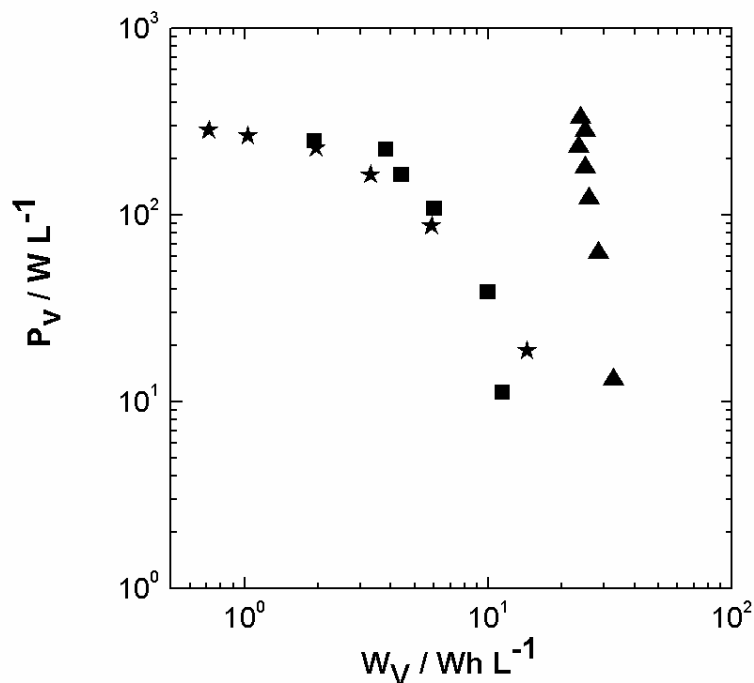


Figura IV.24 Potencia volumétrica vs. energía volumétrica de algunos carbones en electrolito orgánico. Los símbolos se corresponden con los de la Figura IV.23.

IV.2 Conclusiones

Los carbones en polvo preparados en este trabajo son microporosos y presentan un amplio rango de superficies específicas. Esto es consecuencia de la variedad de métodos de preparación utilizados y de las condiciones de activación empleadas. Los carbones que presentaron mayor área superficial fueron los carbones activados con CO_2 y $ZnCl_2$.

El contenido de grupos funcionales oxigenados en la superficie de los carbones también varía según el método y condición de preparación utilizada. En términos generales, los carbones preparados a menores temperaturas presentan mayor concentración superficial de estos grupos. El tratamiento oxidativo con ácido nítrico

resultó ser un buen método para la generación de grupos funcionales oxigenados factibles de dar reacciones pseudocapacitivas.

La conductividad eléctrica de los carbones tiene una marcada dependencia con la temperatura máxima de preparación, con un fuerte cambio entre 500 y 700 °C. Los carbones preparados a temperaturas por encima de los 800 °C presentan una adecuada conductividad (hasta 1 S cm^{-1}) para su aplicación como electrodo y comparable al carbón comercial de referencia. Los carbones que tienen baja conductividad eléctrica pueden ser utilizados como electrodos si se procesan agregando una pequeña cantidad de un mejorador de la conductividad eléctrica.

La capacidad eléctrica de los carbones es proporcional al área superficial pero también depende de la cantidad de grupos funcionales oxigenados en la superficie. Los mejores resultados se alcanzaron para el carbón activado con ZnCl_2 a 900 °C seguido de un tratamiento oxidativo con ácido nítrico, obteniéndose una capacidad eléctrica en electrolito ácido de 203 F g^{-1} y 116 F cm^{-3} . En este caso la densidad de energía acumulada ha sido de 30 Wh kg^{-1} y 15 Wh L^{-1} . Estos valores de capacidad y energía son superiores a los determinados para el carbón comercial.

En electrolito orgánico, aunque los valores de capacidad eléctrica son menores que los determinados en el electrolito ácido, la densidad de energía acumulada es mayor, llegando hasta los 50 Wh kg^{-1} y 32 Wh L^{-1} para el carbón activado con ZnCl_2 . La potencia eléctrica de los carbones en electrolito orgánico es levemente menor para los mismos carbones en electrolito ácido. Para el carbón activado con ZnCl_2 se llega hasta los 600 W kg^{-1} y 400 W L^{-1} , mientras que en electrolito ácido llega hasta los 900 W kg^{-1} y 583 W L^{-1} .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Marsh H., Rodríguez-Reinoso F.: Activated carbons. Elsevier, Oxford, UK (2006)
- [2] Mora E., Blanco C., Pajares J.A., Santamaría R., Menéndez R.: Chemical activation of carbon mesophase pitches. *J. Colloid Interf. Sci.* 298, 341-347 (2006)
- [3] Mochidzuki K., Soutric F., Tadokoro K., Antal Jr M.J., Toth M., Zelei B., Varhegyi G.: Electrical and Physical Properties of Carbonized Charcoals. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 5140-5151 (2003)
- [4] Rufford T.E., Hulicova-Jurcakova D., Zhu Z., Lu G.Q.: Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors. *Electrochem. Commun.* 10, 1594 -1597 (2008)
- [5] Rufford T.E., Hulicova-Jurcakova D., Zhu Z., Lu G.Q.: Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. *J. Power Sources* 195, 912-918 (2010)
- [6] Y. Önal Y., Akmil-Başar C., Sarıcı-Özdemir Ç., Erdoğan S.: Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl₂. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 138-143 (2007)
- [7] Pastor-Villegas P., Meneses Rodríguez J.M., Pastor-Valle J.F., García García M.: Changes in commercial wood charcoals by thermal treatments. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80, 507–514 (2007)

- [8] Jiménez L.F., Baquero M.C., Díaz J.: Carbonizados de origen vegetal (COV) para la generación de Antroposoles. Obtención y caracterización fisicoquímica. Rev. Colom. Quím. 35 (2), 177-190 (2006)
- [9] Shen W., Li Z., Liu Y.: Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. Recent Pat. Chem. Eng. 1, 27-40 (2008)
- [10] Jagtoyen M., Derbyshire F.: Activated Carbons From Yellow Poplar And White Oak By H₃PO₄ Activation. Carbon 36 (7-8), 1085-1097 (1998)
- [11] Huilacova-Jurcakova D., Puzly A. M., Poddubnaya O. I., Suárez-García F., Tascon J.M.D., Lu G.Q.: Highly Stable Performance of Supercapacitors from Phosphorus-Enriched Carbons. J. Am. Chem. Soc. 131 (14), 5026-5027 (2009)
- [12] Shen W., Li Z., Liu Y.: Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. Recent Pat. Chem. Eng. 1, 27-40 (2008)
- [13] Rong H.Q., Ryu Z.Y., Zheng J.T., Zhang Y.L.: Effect of air oxidation of rayon-based activated carbon fibers on the adsorption behavior for formaldehyde. Carbon 40, 2291-2300 (2002)
- [14] Li Z.Q., Lu C.J., Xia Z.P., Zhou Y., Luo Z.: X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. Carbon 45, 1686-1695 (2007)
- [15] Celorrio V., Calvillo L., Pérez-Rodríguez S., Lázaro M.J., Moliner R.: Modification of the properties of carbon nanocoils by different treatments in liquid phase. Micropor. Mesopor. Mat. 142, 55-61 (2011)

- [16] Kennedy L.J., Vijaya J.J., Sekaran G.: Effect of Two-Stage Process on the Preparation and Characterization of Porous Carbon Composite from Rice Husk by Phosphoric Acid Activation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 1832-1838 (2004)
- [17] Chien W., Chandra D., Lamb J. H.: X-ray diffraction studies of Li-based complex hydrides after pressure cycling. *International Centre for Diffraction Data*, 190-195 (2008)
- [18] Radeke K.H., Backhaus K.O., Swiatkowski A.: Electrical conductivity of activated carbons. *Carbon* 29, 122-123 (1991)
- [19] Barranco V., Celorrio V., Lázaro M.J., Rojo J.M.: Carbon Nanocoils as Unusual Electrode Materials for Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 159 (4), A464-A469 (2012)
- [20] Nian Y.-R., Teng H.: Nitric Acid Modification of Activated Carbon Electrodes for Improvement of Electrochemical Capacitance. *J. Electrochem. Soc.* 149 (8), A1008-A1014 (2002)
- [21] Centeno T.A., Stoeckli F.: The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons. *Electrochim. Acta* 52, 560-566 (2006)
- [22] Conway B.E.: *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications.* Kluwer Academic, New York (1999)
- [23] Béguin F., Frackowiak E.: *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems.* CRC Press, Taylor & Francis Group, New York (2010)

- [24] M. Inagaki, F. Kang, M. Toyoda, H. Konno. *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. Elsevier, New York (2014)
- [25] F. Béguin, E. Frąckowiak. *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim (2013)

CAPÍTULO V

**RESULTADOS: MONOLITOS DE CARBÓN A PARTIR DE PIEZAS DE
MADERA *E.GRANDIS***

V.1 Discusión de resultados

V.1.1 Caracterización estructural (estudios de SEM y EDX)

En la Figura V.1 se muestra una foto representativa, de los monolitos de carbón obtenidos a partir de la carbonización y/o activación de los monolitos de madera. Los monolitos obtenidos son de dos tipos, según el corte longitudinal y según el transversal, tal como se describió en el Capítulo II. Además, en los dos casos, se han hecho orificios con el fin de estudiar si estos orificios afectan o no al comportamiento electroquímico de los monolitos de carbón. Se puede apreciar que en todos los casos la integridad estructural de la madera se mantiene luego de la carbonización y de la posterior activación. En el caso de los monolitos con orificios, los orificios también mantienen la estructura sin deformaciones importantes (ver Figura V.2).

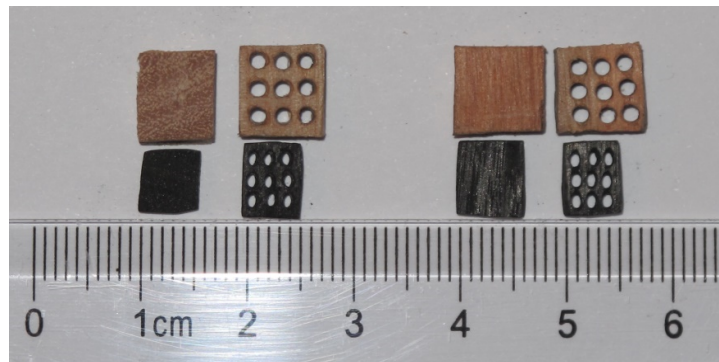


Figura V.1 Fotografía representativa de los monolitos de madera *E.grandis* y de los monolitos de carbón.

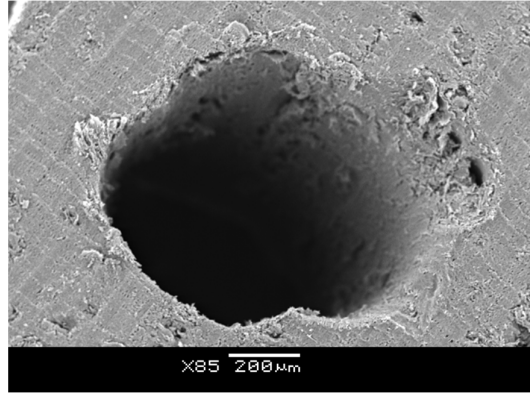


Figura V.2 *Micrografía obtenida mediante SEM, de uno de los orificios del monolito T-MC900+ZnCl₂/900-O.*

Durante la carbonización el volumen se redujo aproximadamente un 60 % en comparación con el volumen del monolito de madera precursor para ambos tipos de cortes (transversal o longitudinal) con o sin orificios. También se pudo observar un encogimiento (menor al anterior) luego de la activación con los diferentes agentes activantes. En el caso de la activación con CO₂, este encogimiento fue mayor para el corte transversal (13.6 %) que para el longitudinal (1.3 %). Coherente con esto, el grado de activación (burn off) también fue mayor para el corte transversal (16 y 21% para T-MC900+CO₂ y T-MC900+CO₂-O, respectivamente) que para el longitudinal (8 y 7% para L-MC900+CO₂ y L-MC900+CO₂-O, respectivamente). Por lo tanto, aunque la anisotropía de los monolitos de madera no induce ninguna diferencia en la reducción de volumen durante la carbonización, sí que produce una diferenciación respecto de la activación con CO₂, que esta favorecida en los monolitos transversales frente a los longitudinales.

Probablemente, la microestructura más abierta del monolito de carbón obtenido a partir del corte transversal (Figura V.3.c) favorece la entrada del CO₂ en comparación con el monolito obtenido a partir del longitudinal (Figura V.3.d).

Además, las Figuras V.3.e, V.3.f, V.4.a y V.4.b muestran claramente que la microestructura de los monolitos de carbón activados con CO₂ es más abierta para la dirección transversal (a lo largo de la dirección del tronco del árbol) que para la dirección longitudinal (perpendicular a la dirección de crecimiento del tronco del árbol).

Las activaciones químicas con ZnCl₂ y con MnSO₄ también producen monolitos con distinta microestructura según el tipo de corte. Como puede apreciarse en las Figuras V.5.a y V.5.b, el monolito activado con ZnCl₂ a 900 °C a partir del corte transversal, tiene una estructura más abierta que el preparado a partir del corte longitudinal. Lo mismo puede observarse en las Figuras V.6.a y V.6.b para el monolito activado con MnSO₄.

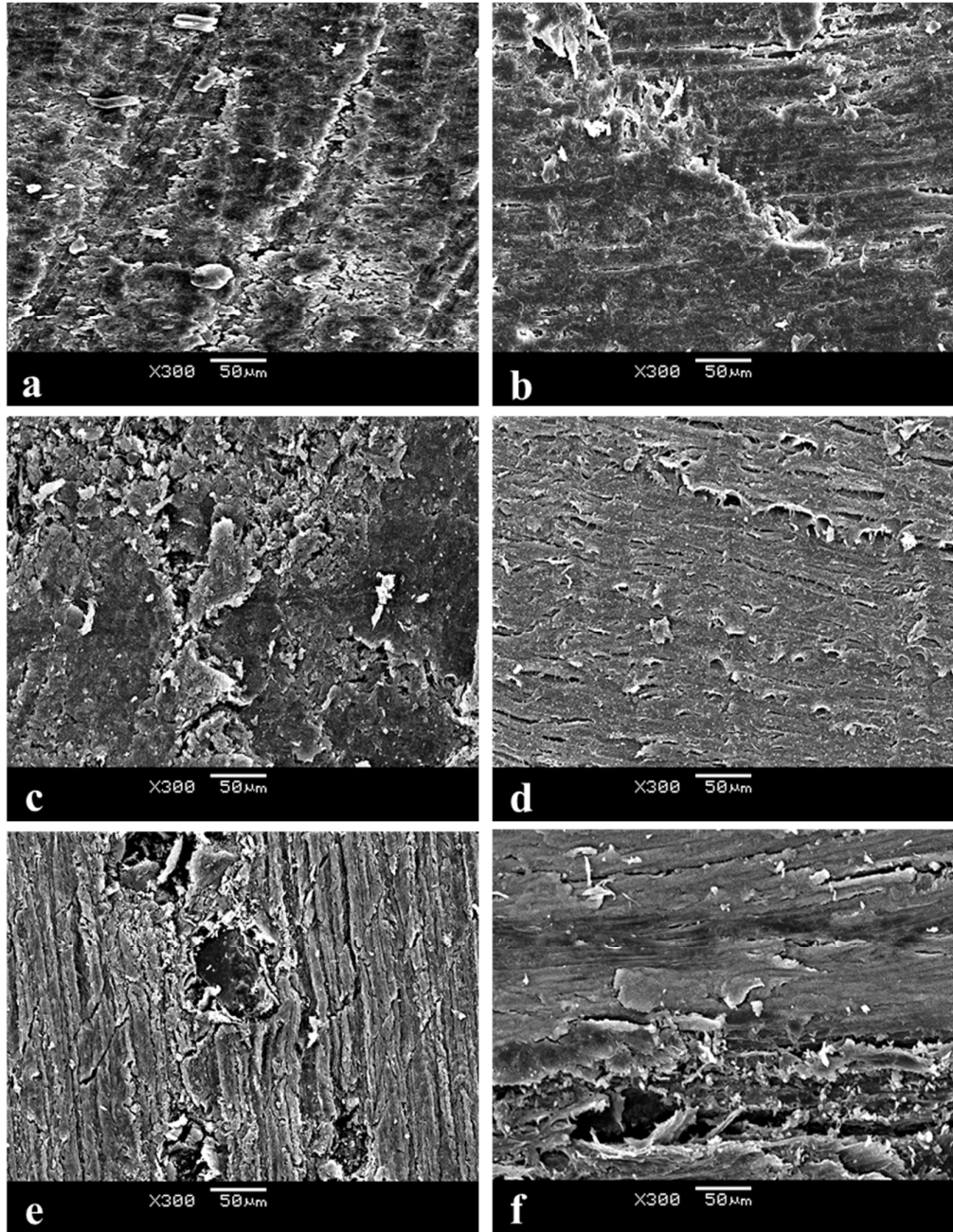


Figura V.3 Micrografías obtenidas mediante SEM, de madera y monolitos de carbón. (a) monolito de corte transversal de madera; (b) monolito de corte longitudinal de madera; (c) monolito de carbono de corte transversal de madera; (d) monolito de carbono de corte longitudinal de madera; (e) monolito de carbono de corte transversal de madera activado con CO_2 ; (f) monolito de carbono de corte longitudinal de madera activado con CO_2 . Las figuras fueron obtenidas de la cara rectangular mayor de ambos tipos de monolitos (longitudinal o transversal).

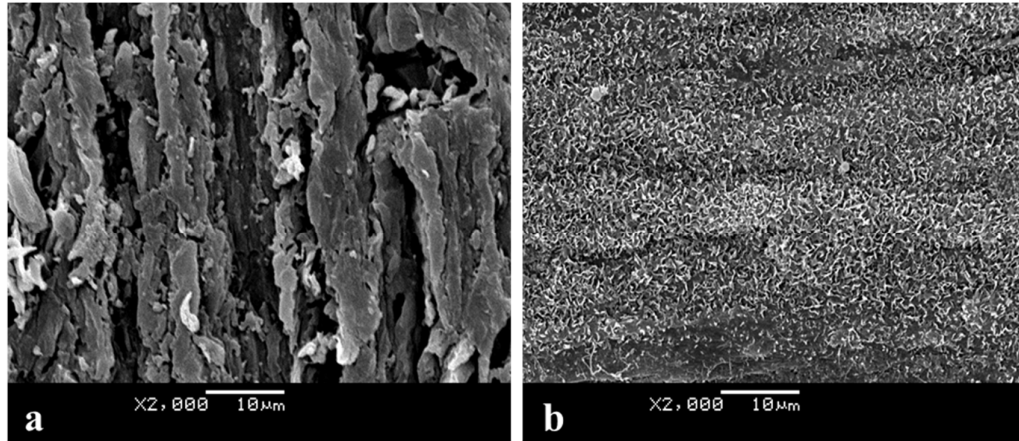


Figura V.4 Micrografías magnificadas, obtenidas mediante SEM, de monolitos de carbono activados con CO_2 , a partir de: (a) corte transversal; (b) corte longitudinal. Las figuras fueron obtenidas de la cara rectangular mayor de ambos tipos de monolitos (longitudinal o transversal).

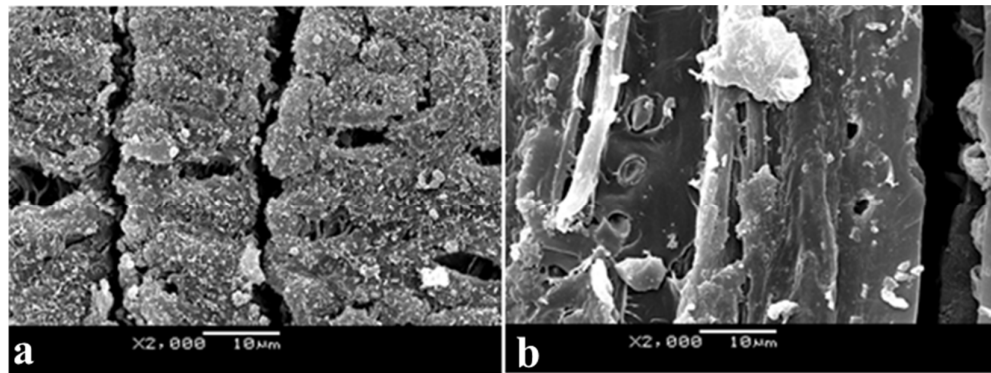


Figura V.5 Micrografías obtenidas mediante SEM, de monolitos activados con ZnCl_2 a $900\text{ }^\circ\text{C}$, a partir de: (a) corte transversal y (b) corte longitudinal.

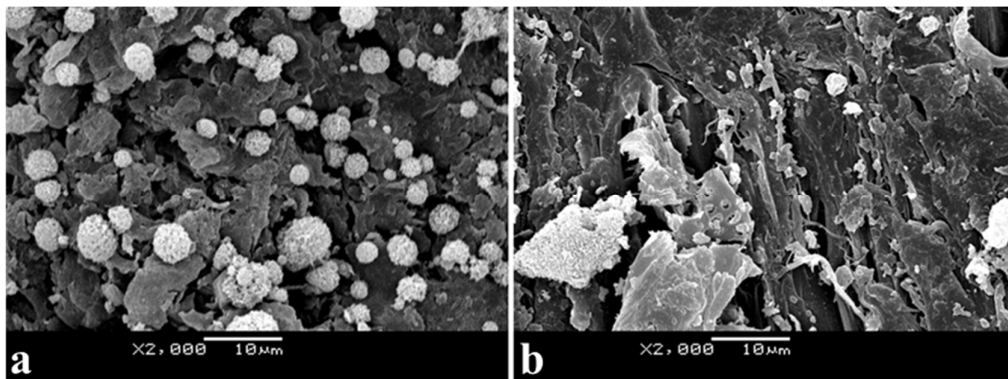


Figura V.6 Micrografías obtenidas mediante SEM, de monolitos activados con MnSO_4 a $900\text{ }^\circ\text{C}$, a partir de: (a) corte transversal y (b) corte longitudinal.

En este caso, en ambos tipos de corte, y especialmente en el corte transversal, pueden observarse aglomerados blancos con tamaños entre 1 y 5 nm aproximadamente que están distribuidos por toda la superficie del monolito. Analizando la composición química de estos aglomerados (recuadro 1 en la Figura V.7) se encontró una composición atómica del 15.8 % en Mn y 50.2 % en O. Sin embargo, el análisis de la superficie donde no están estos aglomerados (recuadro 2 en la Figura V.7) muestra que la composición es apenas 1.5 % en Mn y 25.0 % en O. Estos resultados permiten deducir que los aglomerados son óxidos de manganeso del tipo MnO_3 y/o MnO_2 . Esto sería bueno desde el punto de vista del comportamiento electroquímico del monolito ya que como se mencionó en la *Sección I.2*, la deposición de óxidos de metales de transición, tales como el óxido de manganeso, sobre materiales de carbón puede aumentar la capacidad eléctrica específica del material mediante el aporte pseudocapacitivo de estos óxidos.

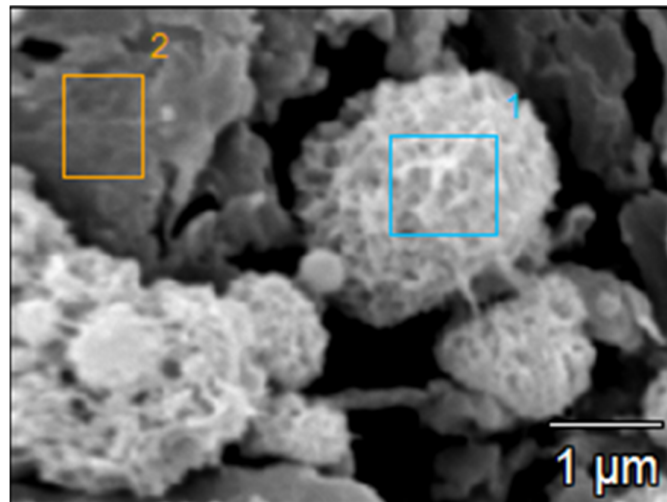


Figura V.7 Micrografía obtenida mediante SEM, del monolito de carbono, activado con $MnSO_4$, a partir de corte transversal. Los recuadros 1 y 2 indican las zonas analizadas mediante EDX.

El efecto de la temperatura de activación cuando se utiliza ZnCl_2 como agente activante se puede deducir a partir de la comparación de las diferentes micrografías de SEM obtenidas para los monolitos T-MC900+ ZnCl_2 450, T-MC900+ ZnCl_2 650 y T-MC900 ZnCl_2 900, que se corresponden con las Figuras V.8.a, V.8.b y V.5.a respectivamente. Mientras que el monolito activado a 650 °C presenta una apariencia similar al monolito activado a 900 °C, con hendiduras a lo largo de la cara mayor del monolito, el monolito activado a 450 °C presenta una estructura superficial más heterogénea con agregados e imperfecciones en toda la superficie del monolito. El análisis químico superficial de este último monolito reveló la presencia de Zn y Cl, 9.8 % y 1.7 % (porcentajes atómicos) respectivamente; esto hace pensar en la presencia de ZnCl_2 , posiblemente debida a una defectuosa eliminación durante el lavado posterior a la activación y/o a que el agente activante no ha reaccionado totalmente durante la activación.

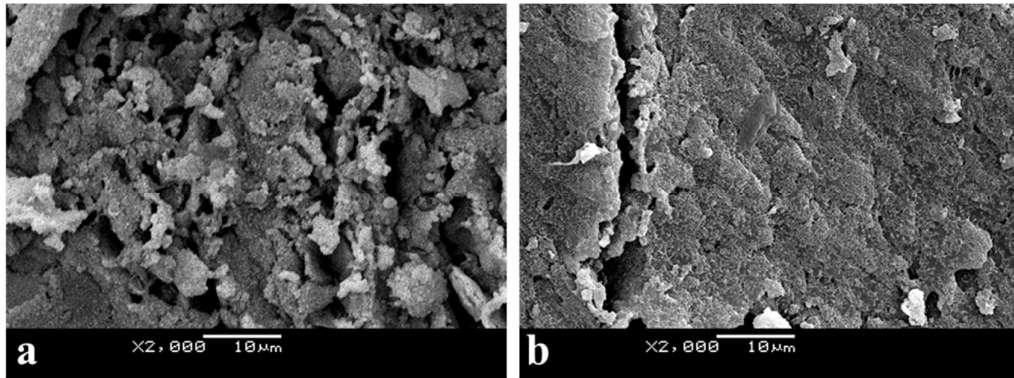


Figura V.8 Micrografías obtenidas mediante SEM, del monolito preparado a partir del corte transversal, activado con ZnCl_2 a diferentes temperaturas. (a) 450 °C; (b) 650 °C.

V.1.2 *Caracterización textural*

En las Figuras V.9 a V.12 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, obtenidas a 77 K para los diferentes monolitos preparados.

Las isothermas de los carbonizados obtenidos a partir del corte transversal (Figuras V.9.a y V.9.b) son del Tipo I, según la clasificación de IUPAC [1]. Presentan además una mayor pendiente a bajas presiones relativas (p/p_0 entre 0 y 0.05), indicando una mayor predominancia de microporos estrechos para el corte transversal que para el longitudinal. Las correspondientes a los carbonizados obtenidos a partir del corte longitudinal (V.9.c y V.9.d) se acercan a un tipo IV, ya que presentan histéresis y una cierta pendiente para presiones relativas mayores a 0.4, indicando la posible presencia de mesoporosidad.

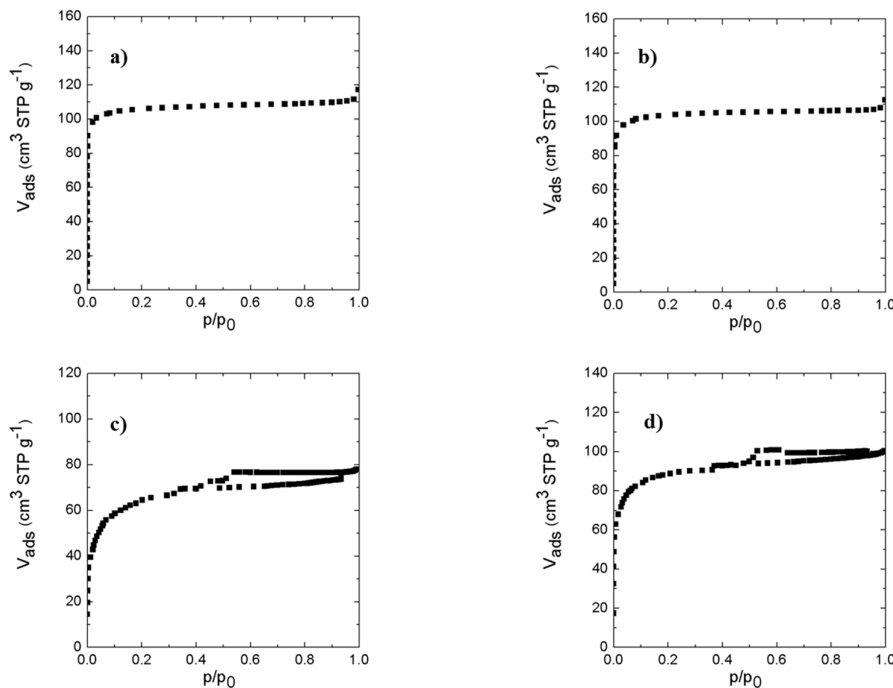


Figura V.9 *Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los monolitos carbonizados. (a) T-MC900, (b) T-MC900-O, (c) L-MC900 y (d) L-MC900-O.*

La presencia de orificios no produce una diferencia significativa en la isoterma para un mismo tipo de corte. Los monolitos activados con CO₂ presentan isothermas Tipo IV con pronunciada pendiente a presiones relativas bajas (ver Figura V.10)- Esto indica que los monolitos tienen microporos con tamaños por debajo de 1 nm.

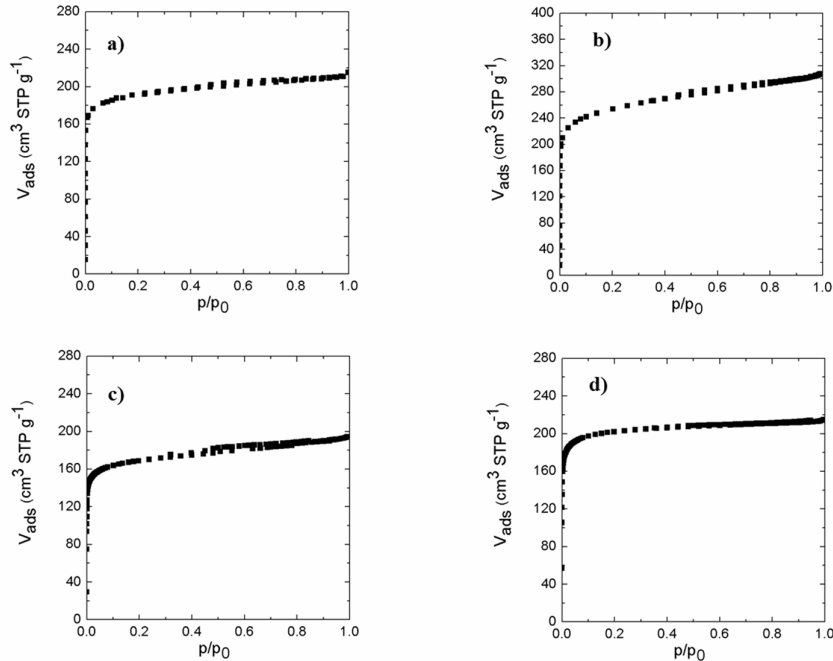


Figura V.10 *Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los monolitos activados con CO₂. (a) T-MC900+CO₂800, (b) T-MC900+CO₂800-O (c) L-MC900+CO₂800 y (d) L-MC900+CO₂800-O.*

Por otro lado, las activaciones con ZnCl₂ permiten obtener monolitos con diferentes características texturales según la temperatura de activación elegida (Figura V.11)- A 450 °C, el monolito obtenido presenta una isoterma del Tipo II según la definición de IUPAC, indicativo de que se trata de un sólido poco poroso y/o con macroporos, es decir con heterogeneidad superficial. A mayores temperaturas (650 y 900 °C) los monolitos obtenidos presentan isothermas Tipo I, lo que indica que son

principalmente microporosos y el monolito con orificios presenta una isoterma Tipo IV, indicativa de la presencia de mesoporos.

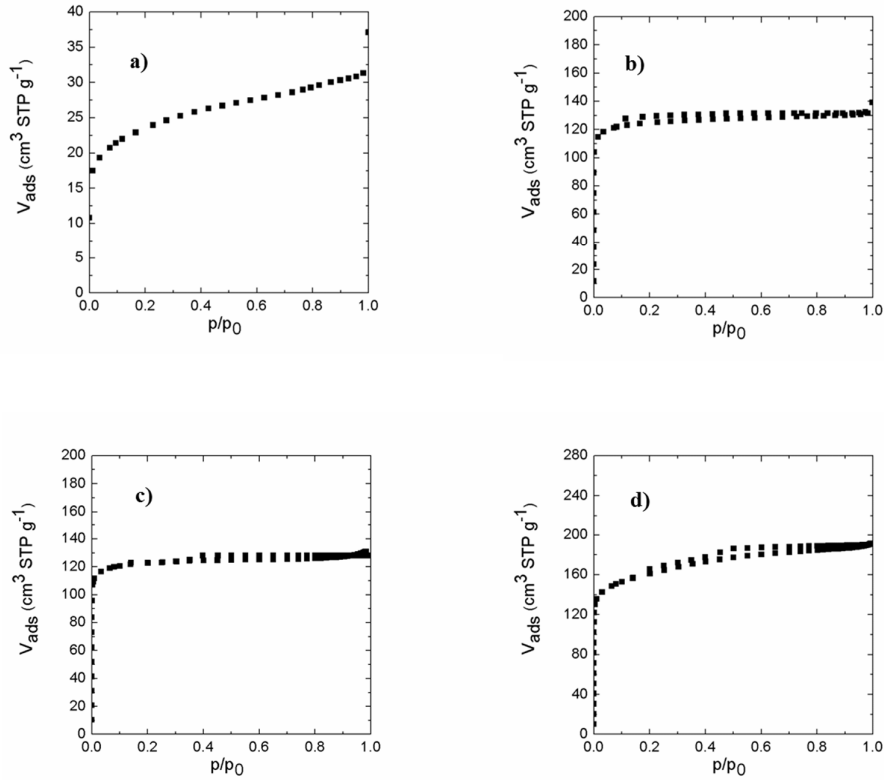


Figura V.11 *Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los monolitos activados con ZnCl_2 . a) $T\text{-MC900}+\text{ZnCl}_2450$, b) $T\text{-MC900}+\text{ZnCl}_2650$, c) $T\text{-MC900}+\text{ZnCl}_2900$ y d) $T\text{-MC900}+\text{ZnCl}_2900+O$.*

Por último, el monolito preparado con MnSO_4 presenta una isoterma Tipo IV (ver Figura V.12), con histéresis, indicando cierto grado de mesoporosidad.

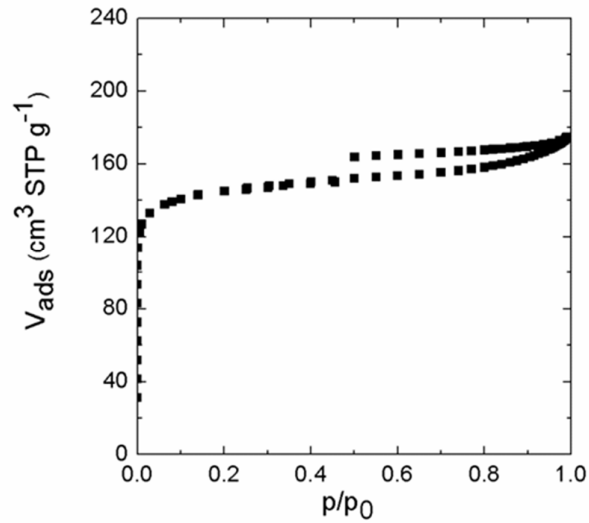


Figura V.12 *Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K del monolito activado con $MnSO_4$ (T-MC900+ $MnSO_4$ 900).*

En la Tabla V.1 se recogen los resultados obtenidos para los diferentes monolitos de carbón, activados y no activados. Concretamente, los valores de: volumen de microporos (W_0), tamaño de microporo (L_0), área superficial microporosa (S_{mic}), superficial externa (S_{ext}), área superficial total (S_{TOT}), área superficial de comparación (S_{comp}) y área superficial total promedio (S_{av}). La tabla está dividida en dos grupos: (i) los monolitos preparados a partir del corte transversal y (ii) los monolitos preparados a partir del corte longitudinal.

Excepto el monolito sin activar preparado a partir del corte longitudinal (L-MC900), todos los monolitos son microporosos, es decir con $L_0 < 2$ nm, y la mayoría con tamaños menores que 1 nm.

En términos generales y para un mismo corte, los monolitos sin activar, es decir, los monolitos que han sido preparados solamente mediante carbonización de la madera, tienen un área superficial menor que los monolitos activados. La única excepción es

el monolito activado con $ZnCl_2$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (T-MC900+ $ZnCl_2$ 450) el cual tiene un área superficial S_{av} inesperadamente baja ($44\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). Esto es probablemente debido a la obstrucción de la porosidad por el agente activante y/o a la obstrucción por productos que queden luego de la reacción con la matriz carbonosa. Todos los demás monolitos activados tienen mayor S_{av} que los monolitos carbonizados, sea el corte transversal o longitudinal.

Tabla V.1 Caracterización textural de los monolitos de carbón.

Corte	Monolito	W_0 ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	L_0 (nm)	S_{mic} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	S_{TOT} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	S_{comp} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	S_{av} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)
Transversal	T-MC900	0.17	0.61	557	2	559	600	580
	T-MC900-O	0.16	0.78	413	1	414	394	404
	T-MC900+ CO_2 800	0.29	0.63	921	2	923	917	920
	T-MC900+ CO_2 800-O	0.37	0.81	914	9	923	923	923
	T-MC900+ $ZnCl_2$ 450	0.030	1.38	43	1	44	44	44
	T-MC900+ $ZnCl_2$ 650	0.19	0.59	644	2	646	692	669
	T-MC900+ $ZnCl_2$ 900	0.19	0.76	500	2	502	452	477
	T-MC900+ $ZnCl_2$ 900-O	0.24	0.71	676	6	682	656	669
T-MC900+ $MnSO_4$ 900	0.22	0.72	611	9	620	613	616	
Longitudinal	L-MC900	0.09	>2	-	-	-	190	190
	L-MC900-O	0.13	1.61	161	13	174	257	215
	L-MC900+ CO_2 800	0.25	0.95	526	63	589	584	587
	L-MC900+ CO_2 800-O	0.32	0.93	688	4	692	666	679

Nota: W_0 = Volumen total de microporos; L_0 = tamaño medio de microporos ($\pm 0.01\text{ nm}$); S_{mic} = área superficial microporosa; S_{TOT} = área total = $S_{mic} + S_{ext}$; S_{comp} = área superficial total de comparación; S_{av} = área superficial total promedio = $[(S_{mic} + S_{ext}) + S_{comp}]/2$ ($\pm 5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$).

Comparando los diferentes métodos de activación empleados, se puede concluir que la activación física con CO₂ es la más conveniente, ya que se logran obtener monolitos con mayores S_{av}, alcanzándose los 923 m² g⁻¹. Las activaciones químicas con ZnCl₂ y MnSO₄ son menos satisfactorias desde el punto de vista de la porosidad. Esto es una diferencia importante con respecto a los resultados obtenidos para los carbones activados en polvo, donde se observó que la mejor opción era la activación química con ZnCl₂. Es probable que la difusión del agente activante hacia el interior del monolito sea la mayor limitación en la activación. El CO₂, por tratarse de un gas, difunde mejor hacia el interior del monolito que un agente activante químico en solución acuosa.

La activación con ZnCl₂ muestra diferentes resultados según la temperatura máxima de activación. Por un lado, la activación a 450 °C da una S_{av} de tan sólo 44 m² g⁻¹. Tan baja área superficial puede ser explicada por un bloqueo de los poros, bien por restos del agente activante o por productos de la reacción entre el agente activante y la estructura carbonosa. Los dos tipos de productos podrían permanecer cubriendo los poros debido a un lavado insuficiente luego de la activación. A mayores temperaturas, 650 y 900 °C, los monolitos tienen mayor S_{av} (669 y 477 m² g⁻¹ respectivamente). El monolito con orificios (T-MC900+ZnCl₂900-O) presenta mayor área superficial que el correspondiente sin orificios (MC900+ZnCl₂900).

Mediante la activación con MnSO₄ a 900 °C se obtiene un monolito con valor medio de S_{av}, 616 m² g⁻¹.

Si se comparan los valores de los parámetros texturales desde el punto de vista del tipo de corte, transversal o longitudinal (ver resultados con sombreado naranja en la Tabla V.1), se puede observar que los monolitos carbonizados preparados a partir del

corte transversal, con orificios (T-MC900-O) o sin orificios (T-MC900), tienen mayor S_{av} (404 y 580 $m^2 g^{-1}$ respectivamente) que los monolitos carbonizados preparados a partir del corte longitudinal, 215 y 190 $m^2 g^{-1}$ para el L-MC900-O y el L-MC900 respectivamente. Por lo tanto, utilizando las mismas condiciones de carbonización, se alcanza mayor S_{av} en los monolitos preparados a partir del corte transversal que en los preparados a partir del corte longitudinal. En base a esto se podría concluir que la anisotropía de la madera, tiene una influencia directa sobre el valor del área superficial del monolito de carbón obtenido. Según la estructura típica de la madera, las células tubulares alargadas y los vasos conductores están alineados a lo largo del eje de crecimiento del tronco del árbol [2, 3]; esta disposición podría favorecer el desarrollo de porosidad a lo largo de esta dirección.

La activación con CO_2 conduce a un aumento significativo de S_{av} para los monolitos de carbón obtenidos a partir del corte transversal, hasta 917 y 923 $m^2 g^{-1}$ para el monolito T-MC900+ CO_2 y T-MC900+ CO_2 -O, respectivamente. Estos valores de S_{av} son más altos que los obtenidos para los monolitos obtenidos a partir del corte longitudinal, 587 y 679 $m^2 g^{-1}$ para L-MC900+ CO_2 y L-MC900+ CO_2 -O respectivamente.

En relación al tamaño medio de microporo (L_0), la activación física o química no cambia sustancialmente el valor de L_0 (en comparación con el precursor, el monolito sólo carbonizado) para los monolitos obtenidos a partir del corte transversal, excepto para el monolito T-MC900+ $ZnCl_2$ 450. Sí se observa una disminución de L_0 para los monolitos obtenidos a partir del corte longitudinal cuando estos se activan con CO_2 . Una vez más, el desarrollo de porosidad se ve afectado por la anisotropía de los monolitos de carbón de partida. Esto marca una diferencia con otros monolitos de

carbón isotropos, generalmente obtenidos a partir de otros precursores químicos, por ejemplo polímeros comerciales bien definidos. En cuanto a la presencia de orificios en los dos tipos de monolitos, ya sea el obtenido a partir del corte longitudinal o el transversal, esto no cambia apreciablemente el tamaño medio de microporos ni el área superficial (ver Tabla V.1).

V.1.3 Caracterización química (TPD)

Los resultados del análisis de TPD realizado a los monolitos se muestran en la Tabla V.2. Mediante estos resultados queda demostrada la presencia de grupos funcionales oxigenados superficiales, los cuales son factibles de dar reacciones pseudocapacitivas que se sumarían a la capacidad debida a la doble capa electroquímica, esta última asociada al área superficial total del monolito. El contenido de estos grupos oxigenados (proporcionales a la cantidad de CO y CO₂ desprendido) es similar al de los carbones en polvo preparados a temperaturas mayores a 800 °C (ver Tabla IV.3). El hecho de que los monolitos sean preparados mediante carbonización a elevada temperatura (900 °C) hace que la mayor parte de los grupos funcionales oxigenados se descompongan, obteniéndose contenidos de [CO] y [CO₂] menores o cercanos a 1 mmol g⁻¹. Si se comparan las cantidades de CO y CO₂ desprendidas para los monolitos sólo carbonizados, se puede concluir que los obtenidos a partir del corte longitudinal tienen valores superiores que los correspondientes transversales. A su vez, la activación con CO₂ no produce cambios significativos en el contenido de grupos funcionales oxigenados en el caso de los monolitos obtenidos a partir del corte transversal. Por el contrario, en el caso de los obtenidos a partir del corte longitudinal, este tipo de activación aumenta levemente el

contenido de grupos funcionales que se desorben como CO. Desde el punto de vista de la concentración superficial de los grupos oxigenados, la activación con CO₂ hace disminuir esta concentración. Además de no aumentar, o aumentar levemente la cantidad de los grupos oxigenados, la activación aumenta significativamente el área superficial, haciendo disminuir los cocientes [CO]/S_{av} y [CO₂]/S_{av}.

Tabla V.2 Resultados de TPD para los diferentes monolitos.

Tipo de corte	Monolito	[CO] (mmol g ⁻¹)	[CO ₂] (mmol g ⁻¹)	[CO]/S _{av} (μmol m ⁻²)	[CO ₂]/S _{av} (μmol m ⁻²)
Transversal	T-MC900	0.20	0.23	1.21	0.40
	T-MC900-O	0.16	0.20	0.41	0.49
	T-MC900+CO ₂ 800	0.28	0.18	0.30	0.20
	T-MC900+CO ₂ 800-O	0.24	0.28	0.26	0.30
	T-MC900+ZnCl ₂ 450	0.15	0.34	3.50	7.77
	T-MC900+ZnCl ₂ 650	0.11	0.80	0.16	1.20
	T-MC900+ZnCl ₂ 900	0.06	0.17	0.13	0.35
	T-MC900+ZnCl ₂ 900-O	0.11	0.16	0.17	0.25
	T-MC900+MnSO ₄ 900	0.29	0.32	0.48	0.52
	Longitudinal	L-MC900	1.26	0.71	6.63
L-MC900-O		1.04	0.34	4.83	1.58
L-MC900+CO ₂ 800		1.82	0.67	3.10	1.14
L-MC900+CO ₂ 800-O		1.30	0.34	1.91	0.50

En cuanto a las activaciones con ZnCl₂ y MnSO₄, éstas no producen un cambio significativo en la cantidad de grupos funcionales oxigenados, permaneciendo igual, o incluso menor (monolitos T-MC900 y T-MC900+O). Un caso excepcional son los cocientes [CO]/S_{av} y [CO₂]/S_{av} del monolito T-MC900+ZnCl₂450 (3.50 y 7.77 μmol m⁻² respectivamente). Aunque los valores de [CO] y [CO₂] por unidad de masa no son muy altos para este monolito, su baja área superficial hace que la concentración superficial sea bastante alta. La alta concentración superficial de

grupos oxigenados induce a esperar un alto aporte pseudocapacitivo en este monolito.

V.1.4 Caracterización eléctrica

En la Tabla V.3 se muestran los valores de conductividad eléctrica para los diferentes monolitos de carbón. La conductividad de los monolitos obtenidos a partir del corte transversal es mayor que la de los longitudinales en todos los casos, independientemente de si son activados o no y de cuál sea el método de activación empleado. Por lo tanto, la conductividad eléctrica está directamente influenciada por la anisotropía del monolito.

Tabla V.3 *Conductividad eléctrica de los monolitos de carbón.*

Monolito	Corte transversal	Corte longitudinal
	σ (S cm⁻¹)	σ (S cm⁻¹)
MC900	27	17
MC900+CO ₂ 800	6	4
MC900+ZnCl ₂ 450	16	9
MC900+ZnCl ₂ 650	18	7
MC900+ZnCl ₂ 900	24	8
MC900+MnSO ₄ 900	26	10

La mayor conductividad eléctrica de los monolitos obtenidos a partir del corte transversal es consecuencia de una mejor conectividad de las partículas del carbón a lo largo de la dirección de crecimiento del tronco del árbol. Otras propiedades físicas, como por ejemplo, la velocidad acústica, tienen mayor valor a lo largo de la

dirección de crecimiento del tronco del árbol [3], lo que también es debido a un mejor contacto de las partículas de madera a lo largo de esa dirección. La conductividad eléctrica de los monolitos de carbón es superior a la determinada para el carbón comercial Norit Super-30 (0.16 S cm^{-1}) y para otros carbones en polvo [4]. La conductividad de los monolitos de carbón también es superior a la determinada para cualquiera de los carbones en polvo vegetales preparados en este trabajo (hasta 1 S cm^{-1} para los carbones tratados térmicamente a $1030 \text{ }^\circ\text{C}$). Así, por ejemplo, el carbón en polvo C900 (carbonizado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$) tiene una conductividad eléctrica de 0.1 S cm^{-1} , mientras que los monolitos carbonizados a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (T-MC900 y L-MC900) tienen una conductividad de 27 y 17 S cm^{-1} respectivamente. Si la conductividad eléctrica de los monolitos de carbón solo dependiera de la temperatura de preparación, estos monolitos deberían tener una conductividad eléctrica muy parecida al carbón en polvo C900, pero evidentemente, el hecho de que los monolitos estén conformados por una sola pieza, les permite tener una conductividad eléctrica sustancialmente mayor que los electrodos hechos con los carbones en polvo, donde la conducción eléctrica debe darse a través del contacto por compactación de las partículas de carbón que conforman el electrodo.

La conductividad eléctrica de los monolitos de carbón preparados en este trabajo también es mayor que la de otros monolitos de carbón obtenidos a partir de precursores químicos comerciales, por ejemplo polímeros ($1 - 10 \text{ S cm}^{-1}$) [5, 6].

La activación de los monolitos hace disminuir la conductividad eléctrica, lo que es una consecuencia de la porosidad generada. La disminución que se encontró es mayor que la reportada para otros monolitos de carbón obtenidos a partir de precursores químicos [6].

V.1.5 Caracterización electroquímica

Los valores de capacidad eléctrica medidos a una densidad de corriente de 1 mA cm^{-2} se muestran en la Tabla V.4. Los mayores valores alcanzados para estos monolitos son superiores a los mejores valores obtenidos para los carbones en polvo (ver Tabla IV.4), y son parecidos a los reportados en la literatura para otros monolitos [5 – 8].

Con el fin de analizar el efecto de la anisotropía de los monolitos en sus propiedades electroquímicas, se compararán los resultados obtenidos para los monolitos carbonizados y para los activados con CO_2 (ver resultados sombreados con color naranja en la Tabla V.4). Los resultados para los monolitos activados con ZnCl_2 y MnSO_4 se analizarán posteriormente.

Según los resultados que se muestran en la Tabla V.4, se puede observar que: (i) los monolitos no activados, preparados a partir del corte transversal o longitudinal, con orificios o sin orificios, muestran capacidades eléctricas C_{S1} y C_{V1} menores que 60 F g^{-1} y 30 F cm^{-3} respectivamente; (ii) los monolitos activados con CO_2 tienen mayores valores de capacidad eléctrica comparados con los no activados; (iii) los monolitos transversales muestran mayor capacidad eléctrica que los longitudinales; (iv) los monolitos con orificios muestran mayor capacidad específica que los que no tienen orificios y (v) no se ha observado un efecto significativo de los orificios en la capacidad volumétrica.

Tabla V.4 Capacidad eléctrica específica (C_{S1}) y volumétrica (C_{V1}), ambas medidas a 1mA cm^{-2} . El electrolito es H_2SO_4 2 M.

Tipo de corte	Monolito	C_{S1} (F g^{-1})	C_{V1} (F cm^{-3})
Transversal	T-MC900	50	18
	T-MC900-O	47	14
	T-MC900+CO ₂ 800	186	88
	T-MC900+CO ₂ 800-O	260	88
	T-MC900+ZnCl ₂ 450	38	21
	T-MC900+ZnCl ₂ 650	85	41
	T-MC900+ZnCl ₂ 900	57	38
	T-MC900+ZnCl ₂ 900-O	104	53
	T-MC900+MnSO ₄ 900	33	22
	Longitudinal	L-MC900	37
L-MC900-O		55	28
L-MC900+CO ₂ 800		136	90
L-MC900+CO ₂ 800-O		180	73

La conclusión parcial del análisis de estos resultados, es que la activación con CO_2 aumenta los valores de capacidad específica y volumétrica de manera significativa. Este aumento de la capacidad específica es más importante para los monolitos obtenidos a partir del corte transversal que para el longitudinal, y más para los monolitos con orificios en comparación con los monolitos sin orificios. Esto no se cumple para la capacidad volumétrica, donde los valores para el monolito obtenido a partir del corte transversal o longitudinal, sea con orificios o no, son muy parecidos. Este comportamiento se debe a que la densidad de los monolitos obtenidos a partir del corte transversal es menor que la de los longitudinales, y a que los monolitos con orificios tienen menor densidad que los monolitos sin orificios (ver valores de la densidad aparente en la Tabla III.3).

Si asumimos que la principal contribución a la capacidad específica es debida a la capacidad de doble capa, la capacidad específica que se mide a 1 mA cm^{-2} (C_{S1}), es decir, la capacidad determinada en condiciones donde no hay efectos cinéticos importantes, se puede analizar en base al área superficial (S_{av}) y al tamaño promedio de los microporos (L_0). El gráfico de C_{S1} en función de S_{av} (no se muestra este gráfico) para todos los monolitos de carbono, sin activar y activados con CO_2 , resulta en una dispersión de puntos importante. Esto sugiere que L_0 tiene que influir notablemente en el valor de la capacidad experimental medida. En efecto, los resultados del análisis textural que se muestran en la Tabla V.1, indican que no sólo hay cambios de S_{av} de un monolito a otro, también hay cambios en L_0 . Valores muy bajos de L_0 pueden hacer que haya un área superficial que no es accesible a los iones del electrolito por cuestiones estéricas, y por tanto esa área no contribuye a la capacidad de la doble capa. La capacidad eléctrica de un monolito que tiene un L_0 muy pequeño, sería más baja a la que se espera para un monolito con la misma área superficial pero con mayor valor de L_0 . Además, esto puede explicar por qué los monolitos T-MC900, T-MC900-O, L-MC900 y L-MC900-O muestran valores cercanos de C_{S1} , aunque los dos primeros presentan valores más grandes de S_{av} en comparación con los dos últimos. Para comprobar el efecto de L_0 en C_{S1} , los monolitos que tienen $L_0 < 0.8 \text{ nm}$ se han descartado. Con los restantes monolitos, se ha representado C_{S1} frente a S_{av} , obteniéndose el gráfico de la Figura V.13. Este gráfico demuestra que hay una dependencia lineal entre C_{S1} y S_{av} con un factor de correlación de 0.998 con una pendiente de la recta igual a 0.25 F m^{-2} . Este valor, que debería ser atribuido a una capacidad superficial de doble capa, es mucho mayor que el valor reportado para materiales de carbono en polvo y con características

texturales similares (0.10 F m^{-2} en el electrolito ácido) [9, 10]. Por lo tanto, además de la contribución de la doble capa, debe de haber una contribución pseudocapacitiva importante (1.5 veces la contribución de la doble capa) en los monolitos de carbón estudiados en este trabajo.

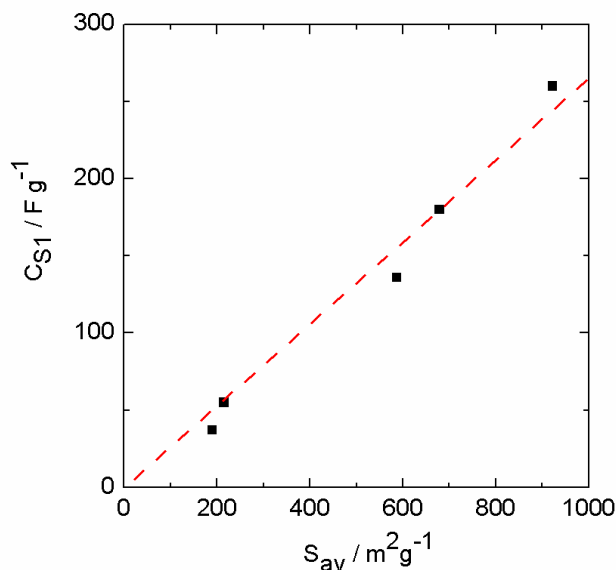


Figura V.13 Gráfico de C_{S1} vs. S_{av} para los monolitos carbonizados y los activados con CO_2 , todos ellos con $L_o > 0.8 \text{ nm}$.

Para comprobar experimentalmente que hay una contribución pseudocapacitiva importante, algunos monolitos fueron estudiados mediante voltametría cíclica en celda de tres electrodos. La voltametría de la Figura V.14 muestra picos anchos entre -0.05 y -0.3 V (vs $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4$), lo cual proporciona evidencia de pseudocapacidad además de la capacidad de doble capa. Esta pseudocapacidad está asociada a los grupos funcionales oxigenados superficiales de los monolitos, lo cual fue confirmado y determinado a partir de las experiencias de TPD como contenido másico y superficial de CO y CO_2 desprendido.

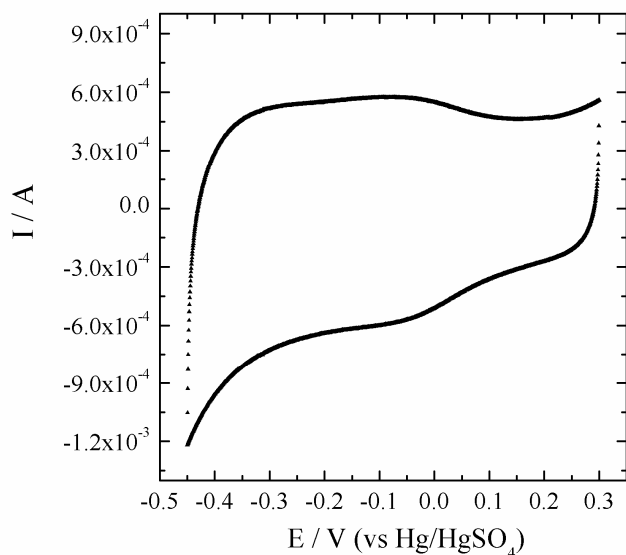


Figura V.14. Voltametría cíclica en celda de tres electrodos obtenida a la velocidad de barrido de 0.5 mV s^{-1} . Monolito L-MC900-O. El electrodo de referencia usado fue el de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$.

La dependencia de la capacidad específica (C_S) y volumétrica (C_V) en función de la densidad de corriente (j) para los monolitos carbonizados y los activados con CO_2 , se muestra en las Figuras V.15.a y V.15.b. Para todos los monolitos, C_S y C_V disminuyen al aumentar j . Esta disminución está asociada a la presencia de una resistencia en serie equivalente (ESR), generalmente observada en las celdas electroquímicas de este tipo y representada en el circuito equivalente de la Figura III.9. Este descenso de la capacidad eléctrica al aumentar la corriente también puede estar relacionado con el hecho de que la pseudocapacidad no se detecta a altas corrientes, al contrario que la capacidad de doble capa [11, 12]. Los valores de ESR para los diferentes monolitos de carbón se discutirán más profundamente cuando se analicen los resultados de impedancia electroquímica.

Los monolitos de carbón de este trabajo tienen mayor retención de capacidad que los reportados en la literatura. Por ejemplo, el monolito T-MC900+CO₂800-O muestra una retención de la capacidad del 79 % cuando j cambia de 5 a 40 mA cm⁻², mientras que en el caso del monolito reportado por Liu y col. [7], la retención de capacidad es de sólo 46 % en el mismo rango de j .

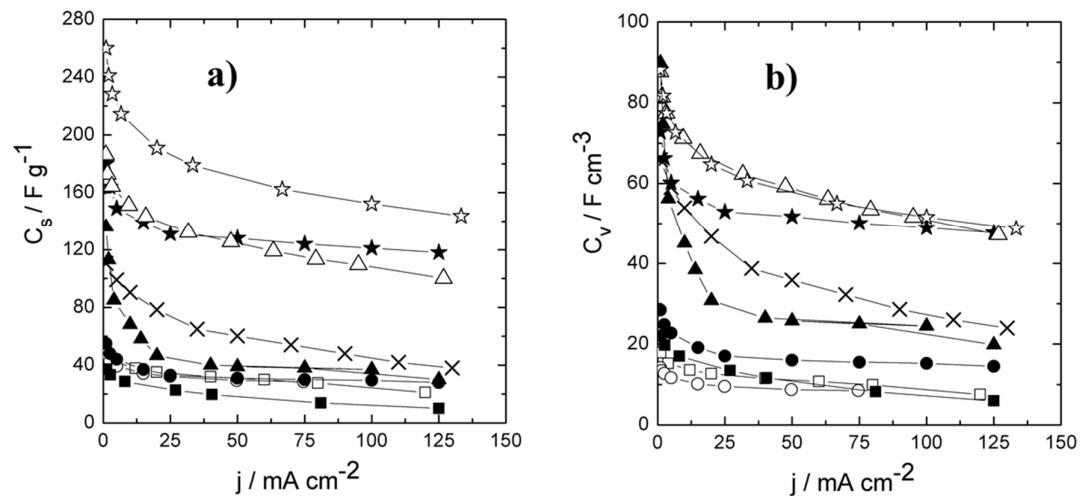


Figura V.15 Capacidad eléctrica específica (C_s) y volumétrica (C_v) en función de la densidad de corriente. Medidas en celdas de dos electrodos con el electrolito ácido. Diferentes monolitos de carbón sin activar y activados con CO₂, y el carbón comercial Norit Super-30 (estrellas). Los símbolos abiertos corresponden a los monolitos obtenidos a partir del corte transversal y los cerrados a los del longitudinal. Las estrellas se corresponden con los activados con orificios, triángulos con los monolitos activados sin orificios, los círculos con los no activados con orificios y los cuadrados a los no activados sin orificios.

En cuanto a los monolitos activados con ZnCl₂ y MnSO₄, las capacidades eléctricas determinadas a 1 mA cm⁻² son bastante menores a las que se determinó para los monolitos activados con CO₂. La diferencia de capacidad no es proporcional a la diferencia en S_{av} encontrada para estos grupos de monolitos. Aunque la diferencia en S_{av} no es tan grande, hasta 669 m² g⁻¹ para los monolitos activados con ZnCl₂ y hasta 923 m² g⁻¹ para los monolito activados con CO₂ obtenidos a partir del corte transversal, la diferencia de capacidad específica entre estos grupos de monolitos es

importante (180 y 260 F g^{-1} para los activados con CO_2 y hasta 104 F g^{-1} para los activados con ZnCl_2). La máxima capacidad eléctrica se obtuvo para el monolito T-MC900+ZnCl₂900+O (104 F g^{-1} y 53 F cm^{-3}) con un área superficial, S_{av} de $669 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mientras que el monolito T-MC900+ZnCl₂650 tuvo una capacidad eléctrica de 85 F g^{-1} y 41 F cm^{-3} con la misma S_{av} . En este caso, análogamente a lo analizado para los otros monolitos, la diferencia en el tamaño promedio de microporo es la explicación para esta diferencia de capacidades teniendo igual área superficial. El monolito T-MC900+ZnCl₂650 tiene un L_o menor (0.59 nm) que el monolito T-MC900+ZnCl₂900+O (0.71 nm), y por lo tanto, una parte del área superficial del monolito T-MC900+ZnCl₂650 no es accesible a los iones del electrolito para formar la doble capa electroquímica.

La capacidad eléctrica del monolito T-MC900+ZnCl₂900 (38 F g^{-1} y 21 F cm^{-3}) es la más baja que se determinó para los monolitos activados, lo cual está de acuerdo con la baja S_{av} ($44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) de este monolito y su baja densidad. De todas formas, este monolito tiene una capacidad eléctrica muy superior a la que debería tener en base a la doble capa electroquímica. Teniendo en cuenta que la capacidad superficial de doble capa comúnmente reportada en la literatura es en promedio 0.10 F m^{-2} , la capacidad de doble capa para este monolito debería ser 4.4 F g^{-1} . Por lo tanto, la diferencia entre la capacidad determinada y este valor, $38 - 4.4 = 33.6 \text{ F g}^{-1}$, debe provenir de la pseudocapacidad debida a los grupos funcionales oxigenados superficiales presentes en el monolito. Eso es coherente con el alto valor de $[\text{CO}]/S_{av}$ y $[\text{CO}_2]/S_{av}$ determinados para este monolito (3.50 y $7.70 \mu\text{mol m}^{-2}$ respectivamente). La presencia de reacciones pseudocapacitivas en este monolito se comprueba también mediante la voltametría cíclica que se muestra

en la Figura V.16. En esta voltametría se aprecian claramente los picos anchos entre 0.2 y 0.4 V, que corresponden a reacciones pseudocapacitivas.

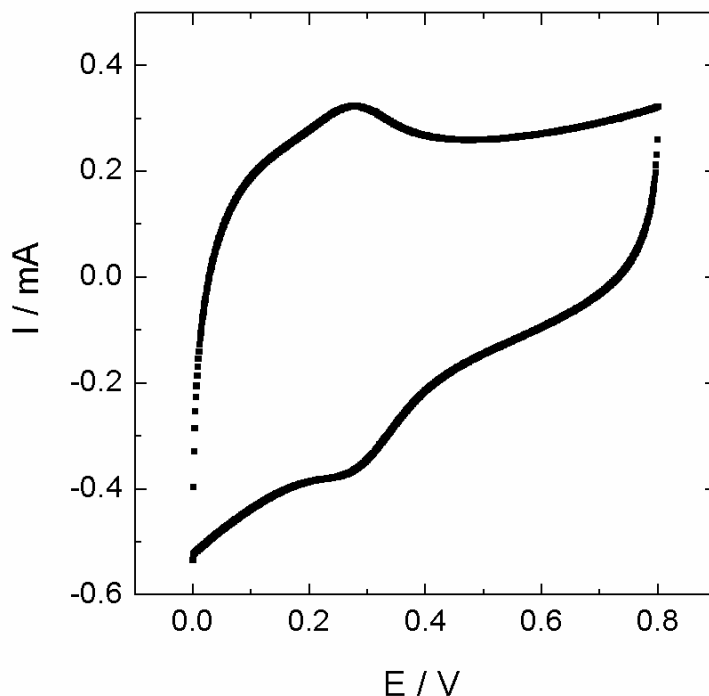


Figura V.16. Voltametría cíclica del monolito T-MC900+ZnCl₂450, realizada en electrolito ácido a una velocidad de barrido de 1 mV s⁻¹

Relativo al monolito activado con MnSO₄, la capacidad eléctrica (33 F g⁻¹ y 22 F cm⁻³) de éste es más baja que lo esperado por su área superficial (616 m² g⁻¹). Este bajo valor de capacidad sugiere la no existencia de reacciones pseudocapacitivas, lo cual era esperado debido a la presencia de óxido de manganeso sobre la superficie del monolito de carbón (imágenes de SEM). Las Figuras V.17 y V.18 muestran la variación de la capacidad eléctrica específica (C_s) y volumétrica (C_v) de los monolitos activados con ZnCl₂ y con MnSO₄.

A mayores densidades de corriente, la capacidad eléctrica de los monolitos decrece, de acuerdo con lo discutido para los gráficos de las Figuras V.15.a y V.15.b, o sea debido a la resistencia ESR, y a que a mayores corrientes únicamente la doble capa se ve implicada en la capacidad, la rápida cinética impide que aparezcan las reacciones pseudocapacitivas que sí se dan a bajas corrientes. La retención de capacidad de estos monolitos es parecida a la de los monolitos analizados anteriormente.

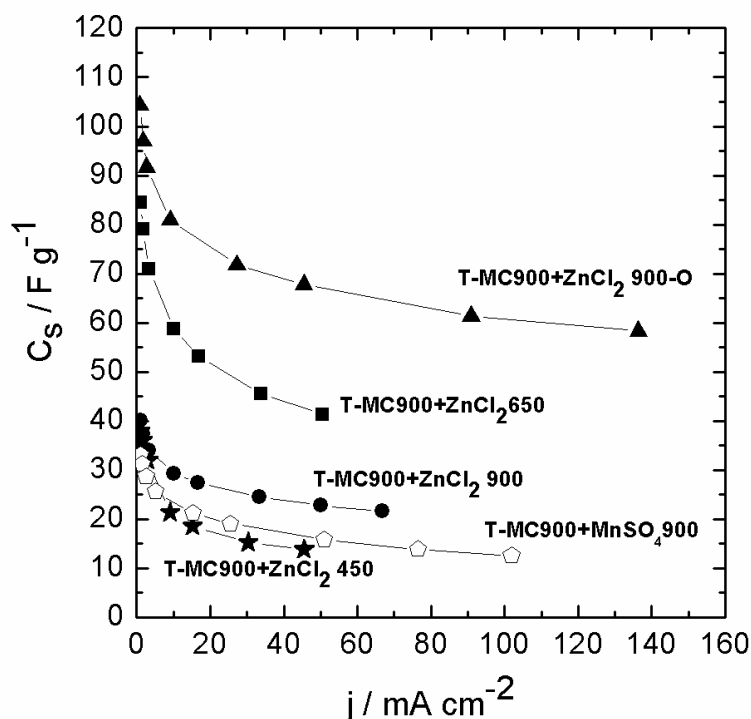


Figura V.17 Capacidad eléctrica específica (C_s) en función de la densidad de corriente para los monolitos de carbón que fueron activados con ZnCl_2 y MnSO_4 .

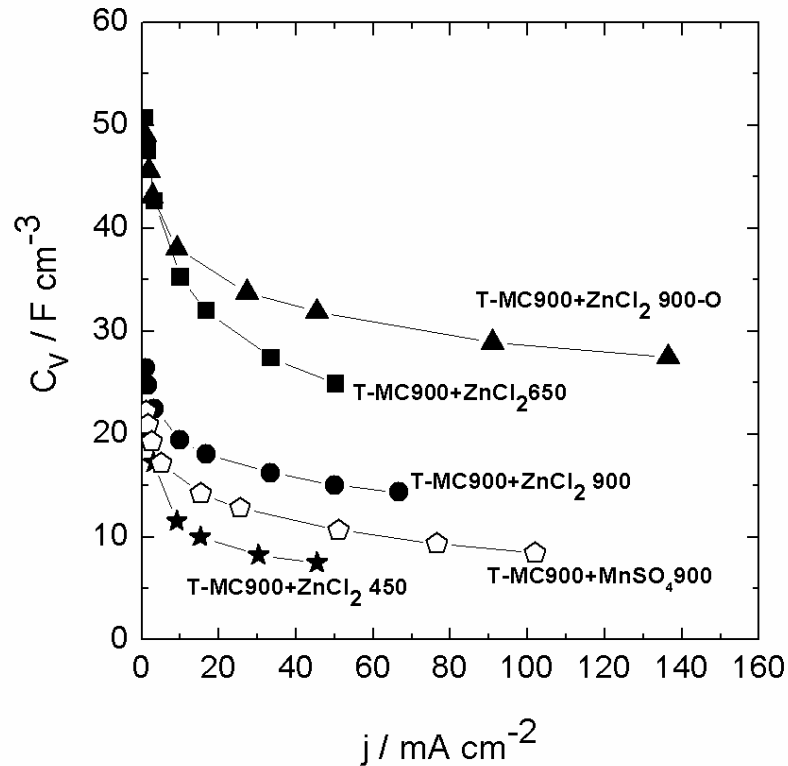


Figura V.18 Capacidad eléctrica volumétrica (C_v) en función de la densidad de corriente para los monolitos de carbón que fueron activados con ZnCl_2 y MnSO_4 .

Con el fin de estudiar las resistencias vinculadas a la celda electroquímica armada con los diferentes monolitos, se realizaron medidas de impedancia electroquímica según lo detallado en la parte experimental, *Sección III.4.2.6*. A partir del diagrama de Nyquist se obtienen los valores de la resistencia del electrolito (R_s) vinculada a la movilidad de los iones de éste, la resistencia del arco (R_a) vinculada a la resistencia de contacto electrodo-colector de corriente además de a la resistencia eléctrica intrínseca del monolito, y la resistencia total de la celda (R_T) siendo $R_T = R_s + R_a$. Los valores de estas resistencias, así como los valores de la resistencia equivalente en

serie (ESR) deducida de las medidas galvanostáticas en corriente continua se muestran en la Tabla V.5. Se puede observar que la resistencia del electrolito es baja con respecto a la resistencia total, variando en un rango acotado (entre 0.17 y $0.35 \Omega \text{ cm}^2$), y está dentro de los valores esperados para el electrolito usado (solución acuosa 2 M en H_2SO_4) [5]. Según estos resultados, no parece haber ninguna correlación entre el valor de R_s con la anisotropía de los monolitos, ni con el hecho de que el monolito sea o no activado. Si existe una correlación directa entre la presencia de orificios y el valor de R_s , ya que todos los monolitos aumentan el valor de R_s cuando el monolito tiene orificios, en comparación con el monolito producido en las mismas condiciones pero sin orificios.

Tabla V.5. Valores de resistencia del electrolito (R_s), del arco (R_a) y total (R_T) obtenidas a partir del diagrama de Nyquist obtenido para los diferentes monolitos. También se muestran los valores de la resistencia equivalente en serie (ESR) obtenida a partir de las curvas galvanostáticas de carga y descarga.

Corte	Monolito	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_a ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_T ($\Omega \text{ cm}^2$)	ESR ($\Omega \text{ cm}^2$)
Transversal	T-MC900	0.17	0.83	1.00	0.76
	T-MC900-O	0.27	0.39	0.66	0.70
	T-MC900+CO ₂ 800	0.22	0.45	0.67	0.91
	T-MC900+CO ₂ 800-O	0.31	2.10	2.41	3.40
	T-MC900+ZnCl ₂ 450	0.26	0.25	0.51	0.86
	T-MC900+ZnCl ₂ 650	0.22	1.01	1.23	1.20
	T-MC900+ZnCl ₂ 900	0.29	0.93	1.22	1.49
	T-MC900+ZnCl ₂ 900-O	0.35	1.41	1.76	2.60
	T-MC900+MnSO ₄ 900	0.26	2.71	2.97	3.02
	Longitudinal	L-MC900	0.30	0.75	1.05
L-MC900+O		-	-	-	1.44
L-MC900+CO ₂ 800		-	-	-	5.69
L-MC900+CO ₂ 800+O		-	-	-	13.03

En general, los valores de R_a son bastante mayores que los de R_s . Teniendo en cuenta la alta conductividad eléctrica de los monolitos (ver Tabla V.3), la resistencia intrínseca de los monolitos es despreciable frente a los valores de R_a medidos. Por lo tanto, la resistencia de contacto electrodo-colector de corriente es la resistencia que domina el valor de R_a . Como R_a es mucho mayor que R_s , la resistencia dominante del conjunto de la celda es la resistencia del contacto electrodo-colector de corriente. También debemos mencionar que existe una buena concordancia entre los valores de R_T y ESR para todos los monolitos. En forma general se puede concluir que los monolitos obtenidos a partir del corte longitudinal presentan mayores valores de R_T (o ESR), y que los orificios en los monolitos activados producen un aumento importante de esta resistencia lo que es debido a un aumento de la resistencia R_a y en la R_s .

En las Figuras V.19 y V.20 se muestran los gráficos de capacidad imaginaria (C'') en función de la frecuencia angular (ω) para los monolitos obtenidos a partir del corte transversal, carbonizados y activados con CO_2 , y para el carbonizado obtenido a partir del corte longitudinal sin orificios.

A partir de estos gráficos se obtiene el valor del tiempo de respuesta, o tiempo de relajación de la celda (τ), mediante la ecuación III.20. Los valores de τ son más bajos para los monolitos no activados, 0.5 y 1.8 s para los monolitos T-MC900 y T-MC900+O respectivamente, que para los monolitos activados en CO_2 , 7.0 y 23.0 s para los monolitos T-MC900+ CO_2 800 y T-MC900+ CO_2 800+O respectivamente, y 0.92 s para el monolito L-MC900. Si se comparan los valores de τ de los carbonizados obtenidos a partir del corte transversal, se observa que el monolito con orificios (T-MC900-O) tiene un valor 3 veces superior al de sin orificios (T-MC900).

A su vez, el monolito T-MC900 tiene un τ casi el doble que el monolito L-MC900. Comparando los valores de la resistencia del electrolito R_s para estos tres monolitos (ver Tabla V.5) se observa que el mayor τ siempre se corresponde con el mayor valor de R_s , indicando que existe una influencia negativa de la resistencia del electrolito en el tiempo de respuesta de la celda.

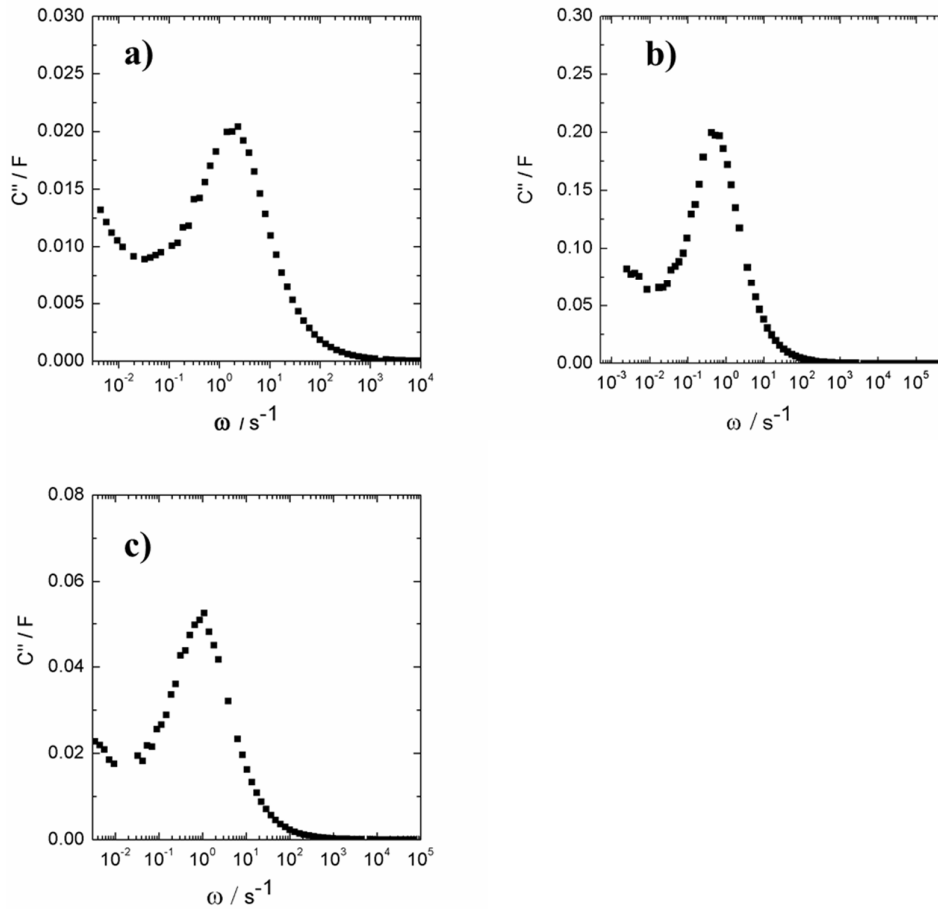


Figura V.19 Capacidad imaginaria (C'') en función de la frecuencia angular (ω) para los monolitos: (a) T-MC900, (b) T-MC900+O y (c) L-MC900.

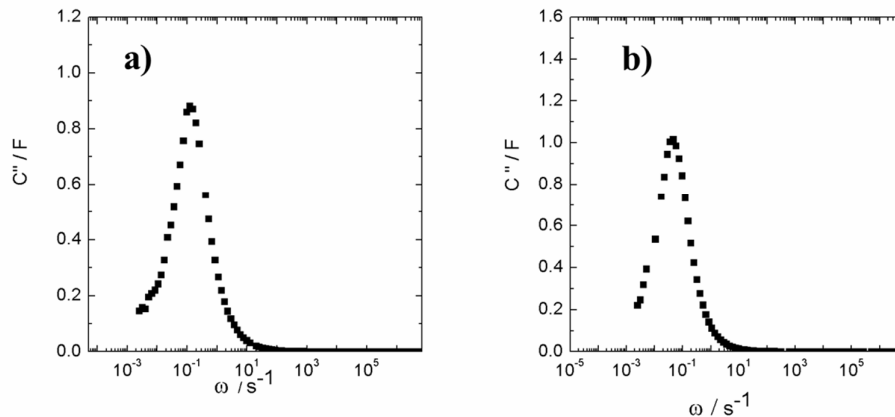


Figura V.20 Capacidad imaginaria (C'') en función de la frecuencia angular (ω) para el monolito (a) T-MC900+CO₂800 y (b) T-MC900+CO₂800+O.

En las Figuras V.21.a y V.21.b se muestra el gráfico de Ragone en base gravimétrica y en base volumétrica, para los monolitos carbonizados y los activados con CO₂. Comparando estos resultados entre sí, se observa que los monolitos obtenidos a partir del corte transversal (símbolos abiertos) presentan una mayor densidad de energía y potencia que los longitudinales (símbolos cerrados). Para un mismo tipo de monolito, los monolitos activados muestran mayor densidad de energía y potencia que los precursores (monolitos carbonizados). Los monolitos con orificios muestran una mejor performance (mayor energía y potencia) en base gravimétrica. La mayor densidad de energía, $W_s = 36 \text{ Wh kg}^{-1}$ y $W_L = 12 \text{ Wh L}^{-1}$, se obtiene para el monolito T-MC900+CO₂800-O. La mayor potencia obtenida es para el monolito T-MC900, con $P_s = 2181 \text{ W kg}^{-1}$ y $P_L = 783 \text{ W L}^{-1}$.

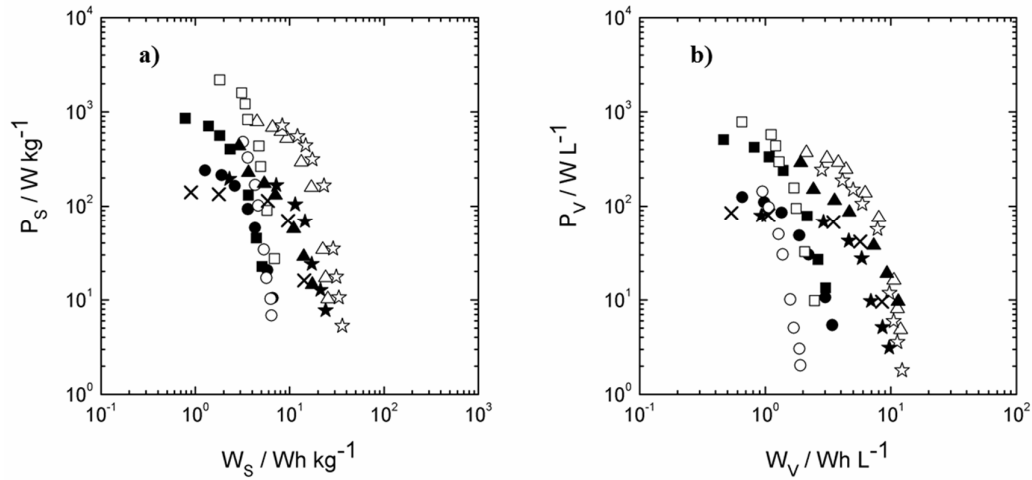


Figura V.21. *Plot de Ragone. (a) variación de potencia específica (P_S) en función de la energía específica (W_S) y (b) variación de la potencia volumétrica (P_V) en función de la energía volumétrica (W_V), para los monolitos sin activar y los monolitos activados con CO_2 y para el carbón comercial Norit Super-30. Los símbolos son los mismos que los de la Figura V.15.*

Los resultados de potencia y energía son mejores que los obtenidos para los carbones en polvo preparados en este trabajo, y comparables a los reportados para materiales de carbono de diferente naturaleza [6, 12]. Por ejemplo, en comparación con los resultados reportados por Kunowsky y col. [6] para monolitos comerciales activados, los monolitos preparados en este trabajo alcanzan prácticamente la misma densidad de energía (36 Wh kg^{-1} para el monolito T-MC900+ CO_2 800-O y 38 Wh kg^{-1} para el comercial), pero con una densidad de potencia mucho mayor (718 W kg^{-1} para el T-MC900+ CO_2 800-O y 176 W kg^{-1} ,). Por otro lado, la energía volumétrica de los monolitos preparados en este trabajo es bastante menor que la reportada por los mismos autores para el monolito comercial (12 Wh L^{-1} y 44 Wh L^{-1} respectivamente). En cuanto la potencia volumétrica, ésta sigue siendo mayor para el monolito

T-MC900+CO₂800-O (243 W L⁻¹) que para el monolito comercial (183 W L⁻¹).

En comparación con el carbón activado comercial Norit Super-30 (cruces negras en los gráficos de las Figuras V.21.a y V.21.b), los monolitos activados con CO₂ presentan mayor densidad de energía y potencia, tanto en base gravimétrica como en base volumétrica.

V.2 Conclusiones

Se prepararon monolitos de carbón mediante carbonización y posterior activación, a partir de monolitos de madera con dos cortes diferentes: transversal y longitudinal al eje de crecimiento del tronco del árbol *E. grandis*

Los monolitos de carbón obtenidos conservaron la estructura tridimensional de los monolitos de madera precursores, presentando una muy buena resistencia estructural.

La conductividad eléctrica de los monolitos es muy buena, llegando hasta los 27 S cm⁻¹ para el monolito carbonizado obtenido a partir del corte transversal y hasta 17 S cm⁻¹ para el carbonizado obtenido a partir del corte longitudinal. Las activaciones producen un leve descenso en la conductividad, pero en todos los casos se mantiene por encima de 1 S cm⁻¹. Los valores de conductividad eléctrica de los monolitos de carbón son comparables a los publicados en la literatura para otros monolitos de carbón y son superiores a los obtenidos para los mejores carbones en polvo, tanto los preparados en este trabajo como los preparados por otros autores. La buena conductividad eléctrica de los monolitos y la buena resistencia estructural son dos ventajas frente a los carbones en polvo desde el punto de vista su aplicación como electrodo de supercondensadores.

El área superficial de los monolitos de carbón sin activar es moderada, hasta $580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para los obtenidos a partir del corte transversal, y hasta $215 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para los longitudinales. En consecuencia, la capacidad eléctrica a 1 mA cm^{-2} de estos monolitos apenas supera 50 F g^{-1} y 28 F cm^{-3} .

La activación con CO_2 produce los mejores resultados ya que aumenta considerablemente el área superficial de los monolitos, alcanzándose un valor de hasta $923 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para los obtenidos a partir del corte transversal, y $679 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para los longitudinales. Los monolitos activados con CO_2 presentan los mayores valores de capacidad eléctrica, 260 F g^{-1} y 88 F cm^{-3} para el monolito obtenido a partir del corte transversal con orificios.

Las activaciones de los monolitos obtenidos a partir del corte transversal con ZnCl_2 a diferentes temperaturas, y con MnSO_4 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, no dan buenos resultados si se comparan con los obtenidos mediante la activación con CO_2 . En el caso de las activaciones con ZnCl_2 y MnSO_4 , el área superficial alcanzada es menor que con CO_2 , y por ende, también lo es la capacidad eléctrica. Se alcanza valores de 104 F g^{-1} y 53 F cm^{-3} para el monolito con orificios que fue activado con ZnCl_2 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

La activación con ZnCl_2 a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ dio los peores resultados, con un área superficial de tan sólo $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y una capacidad eléctrica de 38 F g^{-1} y 18 F cm^{-3} .

Mediante SEM, se pudo determinar la presencia de aglomerados de MnO_2 y/o MnO_3 en la superficie del monolito activado con MnSO_4 , aunque luego no ha dado buenos resultados desde el punto de vista electroquímico. Estos aglomerados no tienen un aporte pseudocapacitivo importante.

El análisis TPD de los monolitos muestra la presencia de grupos funcionales oxigenados. Especialmente elevada ha sido la concentración superficial de estos grupos en el monolito activado con ZnCl_2 a $450\text{ }^\circ\text{C}$, llegando hasta los 6.63 y $3.73\text{ }\mu\text{mol m}^{-2}$ de CO y CO_2 . Por ende, en mayor o menor medida, los monolitos de carbón preparados tienen un aporte pseudocapacitivo a la capacidad eléctrica total.

La anisotropía de la madera tiene incidencia directa en las propiedades estructurales, texturales, eléctricas y electroquímicas de los monolitos obtenidos.

En términos generales se puede concluir que los monolitos obtenidos a partir de un corte transversal del tronco del árbol presentan una estructura más abierta que los longitudinales, lo que facilita la generación de porosidad mediante la activación y, consecuentemente, posibilita la obtención de una mayor capacidad eléctrica específica. En términos de capacidad volumétrica los valores son bastante parecidos, debido a la mayor densidad aparente de los monolitos obtenidos a partir del corte longitudinal.

Todos los monolitos presentan una caída en la capacidad eléctrica al aumentar la densidad de corriente. La resistencia total de la celda, determinada a partir de las medidas de impedancia electroquímica es muy cercana a la ESR determinada a partir de las curvas galvanostáticas de carga y descarga, siendo mayor para los monolitos obtenidos a partir del corte longitudinal que para los obtenidos a partir del corte transversal. El valor de esta resistencia para estos monolitos está fuertemente influenciado por la resistencia de contacto entre el monolito y el colector de corriente. También, según estos resultados, los orificios harían aumentar la resistencia total de la celda a causa de un aumento de la resistencia del electrolito, trayendo aparejado además, un aumento del tiempo de respuesta de la celda.

Para un mismo tipo de corte, los monolitos activados muestran mayor densidad de energía y potencia que los precursores (monolitos carbonizados). Los monolitos con orificios muestran una mejor performance (mayor energía y potencia) en base gravimétrica. La mayor densidad de energía específica, $W_s = 36 \text{ Wh kg}^{-1}$ y $W_L = 12 \text{ Wh L}^{-1}$, se determinó para el monolito obtenido a partir del corte transversal con orificios y activado con CO_2 , mientras que la mayor potencia se determinó para el monolito carbonizado obtenido a partir del corte transversal sin orificios $P_s = 2181 \text{ W kg}^{-1}$ y $P_L = 783 \text{ W L}^{-1}$. Estos resultados son mejores a los determinados para los carbones en polvo preparados en este trabajo y comparables a los reportados en bibliografía para materiales de carbono de diferente naturaleza, inclusive monolitos comerciales activados. En comparación con el carbón en polvo comercial Norit Super-30, los monolitos activados con CO_2 presentan mayor densidad de energía y potencia, tanto en base gravimétrica como en base volumétrica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Marsh H., Rodríguez-Reinoso F.: Activated carbons. Elsevier, Oxford, UK (2006)
- [2] Lewin M., Goldstein I.: Wood structure and composition. Marcel Dekker Inc, New York (1991)
- [3] Byrne C.E., Nagle D. C.: Carbonization of wood for advanced materials applications. Carbon, 35, 259-266 (1997)
- [4] Frackowiak E., Béguin F.: Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. Carbon 39, 937-950 (2001)
- [5] García A., Miles P., Centeno T.A., Rojo J.M.: Uniaxially oriented carbon monoliths as supercapacitor electrodes. Electrochimica Acta 55, 8539-8544 (2010)
- [6] Kunowsky M., Garcia A., Barranco V., Rojo J.M., Ibañez J., Carruthers D., Linares-Solano A.: Dense carbon monoliths for supercapacitors with outstanding volumetric capacitances. Carbon 68, 553- 562 (2014)
- [7] Liu M.C., Kong L. B., Zhang P., Luo Y.C., Long K.: Porous wood carbon monolith for high-performance supercapacitors. Electrochim. Acta 60, 443-448 (2012)
- [8] Ruiz V., Blanco C., Santamaría R., Ramos-Fernández J.M., Martínez-Escandell M., Sepúlveda-Escribano A.M., Rodríguez-Reinoso F.: An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors. Carbon 47, 195-200 (2009)

- [9] F. Stoeckli and T. A. Centeno, *J. Mater. Chem.*, A1, 6865 (2013)
- [10] Barranco V., Lillo-Rodenas M.A., Linares-Solano A., Oya A., Picó F., Ibañez J., Agullo-Rueda F., Amarilla J.M and Rojo J.M.: Amorphous Carbon Nanofibers and Their Activated Carbon Nanofibers as Supercapacitor Electrodes. *J. Phys. Chem.*, C 114, 10302-10307 (2010)
- [11] Burke A., Miller M.: Testing Electrochemical Capacitors: Capacitance, resistance, energy density and power capability. *Electrochemical Acta* 55, 7538-7548 (2010)
- [12] Béguin F., Frackowiak E.: *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim (2013)

CONCLUSIONES GENERALES

Conclusiones generales

Los monolitos de carbón obtenidos conservaron la estructura tridimensional de los monolitos de madera precursores, presentando una muy buena resistencia estructural siendo mayor a la de los electrodos preparados a partir de los carbones en polvo. Esto es una ventaja fundamental con respecto a los carbones en polvo ya que no es necesario el agregado de aglomerantes para la preparación del electrodo.

Los materiales de carbón preparados son microporosos y presentan un amplio rango de superficies específicas dependiendo del método y condiciones de preparación. En el caso de los carbones en polvo, las mayores superficies se obtuvieron para los carbones activados con CO_2 y ZnCl_2 . A diferencia de los carbones en polvo, las activaciones químicas de los monolitos no dieron buenos resultados; para estos materiales las mayores superficies se obtuvieron mediante la activación con CO_2 .

El contenido de grupos funcionales oxigenados en la superficie de los materiales de carbón preparados también varía según el método y condición de preparación utilizada. En términos generales, los materiales preparados a menores temperaturas presentan un mayor contenido de estos grupos. El tratamiento oxidativo con ácido nítrico es un buen método para la generación de grupos funcionales oxigenados factibles de dar reacciones pseudocapacitivas.

La conductividad eléctrica de los carbones en polvo tiene una marcada dependencia con la temperatura máxima de preparación. Los carbones preparados a temperaturas por encima de los $800\text{ }^\circ\text{C}$ presentan una adecuada conductividad (hasta 1 S cm^{-1}) para su aplicación como electrodo de supercondensadores con valores comparables al del carbón comercial de referencia Norit Super-30. Los monolitos de carbón presentaron mayor conductividad eléctrica que los carbones en polvo llegando hasta

los 27 S cm^{-1} . Los valores obtenidos a partir del corte transversal son mayores que para el longitudinal. Esta mayor conductividad permite que los monolitos alcancen mayores valores de potencia eléctrica que los carbones en polvo para un mismo electrolito.

La capacidad eléctrica de los materiales preparados es proporcional al área superficial pero también depende de la cantidad de grupos funcionales oxigenados en la superficie.

Los mejores resultados de los carbones en polvo se alcanzaron para el carbón activado con ZnCl_2 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ seguido de un tratamiento oxidativo con ácido nítrico. En electrolito orgánico, aunque los valores de capacidad eléctrica son menores que los determinados en el electrolito ácido, la densidad de energía acumulada es mayor debido al mayor voltaje usado con este electrolito. La potencia eléctrica de los carbones en electrolito orgánico es levemente menor para los mismos carbones en electrolito ácido.

En los monolitos, las mayores capacidades eléctricas en electrolito ácido correspondieron a los monolitos activados con CO_2 , y en particular a estos monolitos con orificios. Para un mismo tipo de corte, los monolitos activados muestran mayor densidad de energía y potencia que los precursores (monolitos carbonizados). Estos resultados son mejores a los determinados para los carbones en polvo preparados en este trabajo o el carbón comercial Norit Super-30 analizados en el mismo electrolito, y son comparables a los reportados en bibliografía para materiales de carbono de diferente naturaleza. En términos de capacidad volumétrica los valores son bastante parecidos, debido a la mayor densidad aparente de los monolitos obtenidos a partir del corte longitudinal.

En términos generales, los resultados obtenidos en esta tesis permitirían concluir que los monolitos de carbón obtenidos a partir de cortes transversales de madera

E. grandis son más adecuados que los carbones en polvo para su aplicación como electrodo de supercondensadores. Esta afirmación puede hacerse si se comparan los materiales caracterizados en electrolito ácido, y sólo teniendo en cuenta la capacidad eléctrica, la conductividad eléctrica y la energía y potencia eléctrica específica. Otros estudios, por ejemplo estudios de ciclabilidad y análisis de los monolitos utilizando electrolito orgánico, deberían realizarse para completar la caracterización de estos materiales. De todas formas, en la elección final del mejor material para ser usado como material de electrodos en supercondensadores comerciales, se deberán tener en cuenta otras características tales como las posibilidades de escalado del electrodo, costos de producción, etc.

APÉNDICES

A.I Nomenclatura de las muestras

Nomenclatura de los carbones en polvo

La primera parte del nombre de la muestra, indica el precursor utilizado para su preparación: **E** (Madera de *E. grandis*); **C300** (carbonizado obtenido a partir de *E. grandis* a 300 °C) y **C650** (carbonizado obtenido a partir de *E. grandis* a 650 °C).

Luego del primer guión se indica con una letra el agente activante utilizado seguido de la temperatura máxima de preparación: **A** (aire); **D** (dióxido de carbono); **H** (ácido fosfórico); **L** (hidróxido de litio); **K** (hidróxido de potasio) y **Z** (cloruro de zinc).

Luego del segundo guión (en el caso que corresponda) se indica el tiempo a la temperatura máxima de preparación: **1** (una hora) y **2** (dos horas). Si no se indica nada es que el tiempo fue de una hora.

En las muestras que se obtuvieron mediante tratamiento térmico a 1030 °C, se indica con el nombre de la muestra precursora seguida de **+TT** (tratamiento térmico).

La muestra que se obtuvo mediante tratamiento oxidativo con ácido nítrico, se indica con el nombre de la muestra precursora seguida de **+HN**.

Los diferentes carbonizados se indican con la letra **C** seguida de la temperatura máxima de obtención.

En la Tabla A.I.1 se describen las diferentes muestras y su nomenclatura correspondiente.

Tabla A.I.1 Nomenclatura de las diferentes muestras de carbón en polvo.

Carbón	Descripción
E-D800-1	Carbón activado obtenido a partir de madera, utilizando CO ₂ a 800 °C durante 1 hora.
E-D800-2	Carbón activado obtenido a partir de madera, utilizando CO₂ a 800 °C durante 2 horas.
C300-D800-1	Carbón activado obtenido a partir de un carbonizado preparado a 300 °C, utilizando CO ₂ a 800 °C durante 1 hora.
C650-D800-1	Carbón activado obtenido a partir de un carbonizado preparado a 650 °C, utilizando CO₂ a 800 °C durante 1 hora.
E-A400-1	Carbón activado obtenido a partir de madera, utilizando aire a 400 °C durante 1 hora.
E-A400-2	Carbón activado obtenido a partir de madera, utilizando aire a 400 °C durante 2 horas.
C300-A400-1	Carbón activado obtenido a partir de un carbonizado preparado a 300 °C, utilizando aire a 400 °C durante 1 hora.
C650-A400-1	Carbón activado obtenido a partir de un carbonizado preparado a 650 °C, utilizando aire a 400 °C durante 1 hora.
E-H350	Carbón activado obtenido a partir de madera, utilizando H ₃ PO ₄ a 350 °C durante 1 hora.
E-H650	Carbón activado obtenido a partir de madera, utilizando H₃PO₄ a 650 °C durante 1 hora.
E-K350	Carbón activado obtenido a partir de madera, utilizando KOH a 350 °C durante 1 hora.
E-L650	Carbón activado obtenido a partir madera, utilizando LiOH a 650 °C durante 1 hora.
E-Z900	Carbón activado obtenido a partir de un carbonizado preparado a partir de madera, utilizando ZnCl ₂ a 900 °C durante 1 hora.

C300	Carbonizado obtenido a 300 °C.
C350	Carbonizado obtenido a 350 °C.
C500	Carbonizado obtenido a 500 °C.
C600	Carbonizado obtenido a 600 °C.
C650	Carbonizado obtenido a 650 °C.
C900	Carbonizado obtenido a 900 °C.

E-H350+TT	Carbón activado E-H350 sometido a tratamiento térmico a 1030 °C durante 11 horas.
E-L650+TT	Carbón activado E-L650 sometido a tratamiento térmico a 1030 °C durante 11 horas.
E-Z900+TT	Carbón activado E-Z900 sometido a tratamiento térmico a 1030 °C durante 11 horas.

E-Z900+HN	Carbón activado E-Z900 sometido a tratamiento oxidativo con solución de ácido nítrico 4 M a 83 °C durante 1.5 horas.
------------------	---

Nomenclatura de los monolitos de carbón

La primera letra del nombre indica si el monolito es obtenido a partir del corte transversal o longitudinal del tronco del árbol: **T** (transversal) y **L** (longitudinal).

Luego del primer guión se indica el precursor para la activación seguido del agente activante utilizado (**CO₂** o **ZnCl₂**) y la temperatura máxima de activación:

MC900 (monolito de madera carbonizado a 900 °C durante 1 hora).

La letra **O** luego del segundo guión indica que el monolito en cuestión tiene orificios. En la Tabla A.I.2 se indican las diferentes muestras y su nomenclatura correspondiente.

Tabla A.I.2 *Nomenclatura de las diferentes muestras de monolitos de carbón.*

Tipo de Corte precursor	Monolito	Descripción
Transversal	T-MC900	Monolito carbonizado a 900 °C.
	T-MC900-O	Monolito carbonizado a 900 °C con orificios.
	T-MC900+CO ₂ 800	Monolito carbonizado a 900 °C y luego activado con CO ₂ a 800 °C.
	T-MC900+CO₂800-O	Monolito carbonizado a 900 °C y luego activado con CO₂ a 800 °C con orificios.
	T-MC900+ZnCl ₂ 450	Monolito carbonizado a 900 °C y luego activado con ZnCl ₂ a 450 °C.
	T-MC900+ZnCl₂650	Monolito carbonizado a 900 °C y luego activado con ZnCl₂ a 650 °C.
	T-MC900+ZnCl ₂ 900	Monolito carbonizado a 900 °C y luego activado con ZnCl ₂ a 900 °C.
	T-MC900+ZnCl₂900-O	Monolito carbonizado a 900 °C y luego activado con ZnCl₂ a 900 °C con orificios.
	T-MC900+MnSO ₄ 900	Monolito carbonizado a 900 °C y luego activado con MnSO ₄ a 900 °C.

Longitudinal	L-MC900	Monolito carbonizado a 900 °C.
	L-MC900-O	Monolito carbonizado a 900 °C con orificios.
	L-MC900+CO ₂ 800	Monolito carbonizado a 900 °C y luego activado con CO ₂ a 800 °C.
	L-MC900+CO ₂ 800-O	Monolito carbonizado a 900 °C y luego activado con CO₂ a 800 °C con orificios.

Nota: En todos los casos el tiempo de activación es de 1 hora.

A.II Diagramas de Nyquist obtenidos para diferentes monolitos

En las Figuras A.II.1 a A.II.10 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para diferentes monolitos. Todos los diagramas fueron obtenidos en un rango de frecuencia comprendido entre 10^{-4} y 10^6 Hz y utilizando un equipo de medida Solartron 1260.

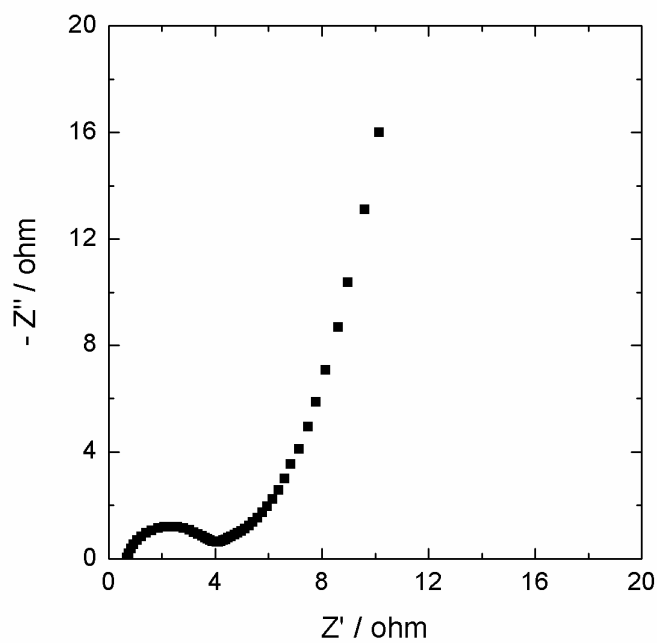


Figura A.II.1 Diagrama de Nyquist correspondiente al monolito T-MC900.

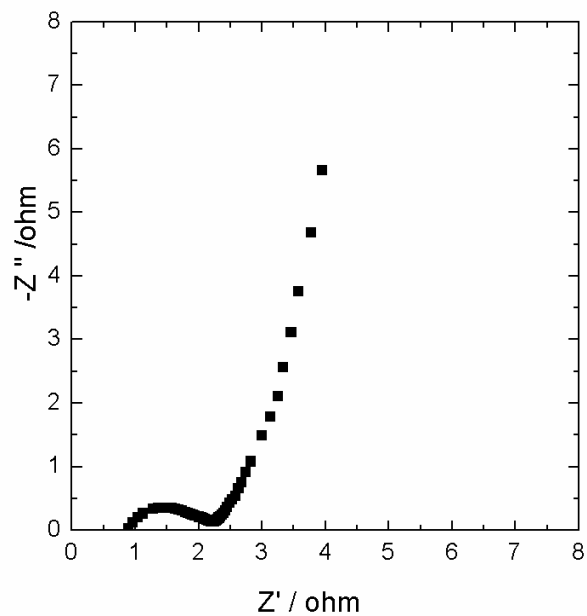


Figura A.II.2 Diagrama de Nyquist correspondiente al monolito T-MC900-O.

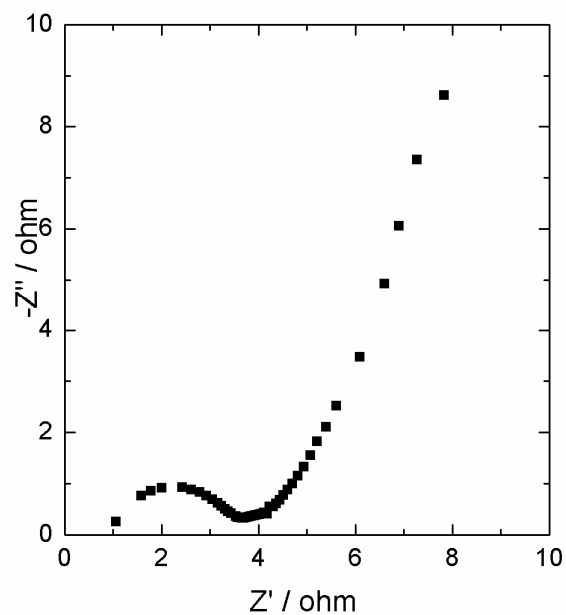


Figura A.II.3 Diagrama de Nyquist correspondiente al monolito L-MC900.

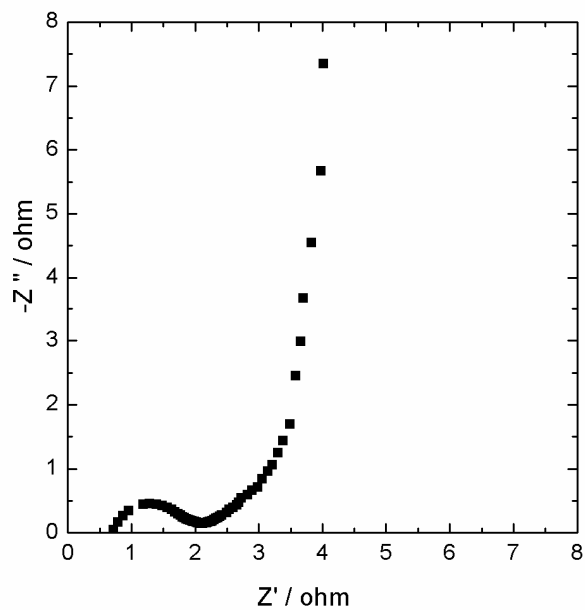


Figura A.II.4 Diagrama de Nyquist correspondiente al monolito T-MC900+CO₂800.

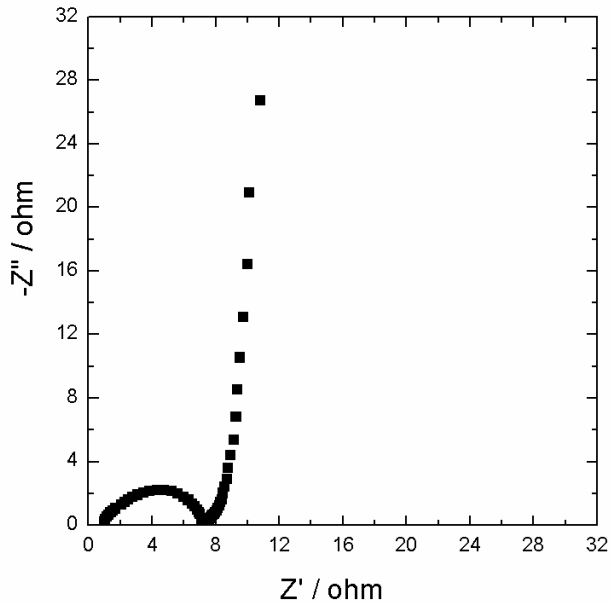


Figura A.II.5 Diagrama de Nyquist correspondiente al monolito T-MC900+CO₂800-O.

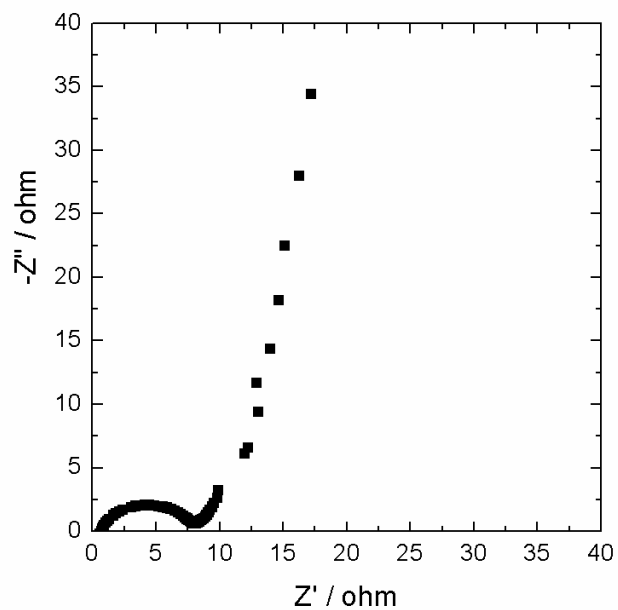


Figura A.II.6 Diagrama de Nyquist correspondiente al monolito T-MC900+ZnCl₂450.

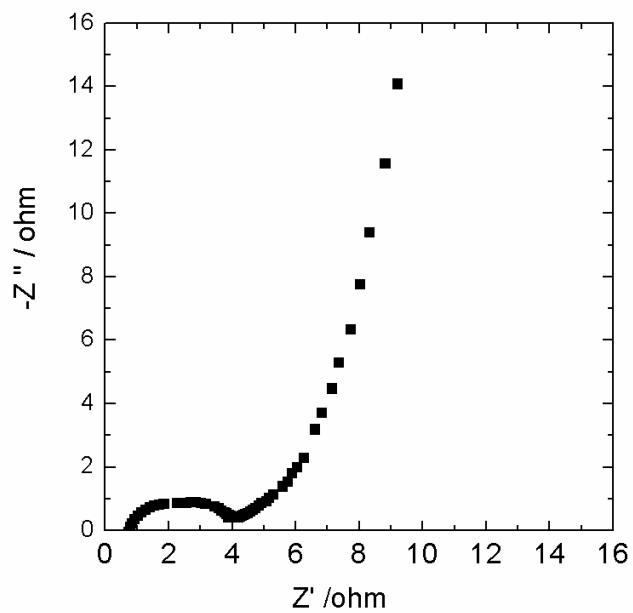


Figura A.II.7 Diagrama de Nyquist correspondiente al monolito T-MC900+ZnCl₂650.

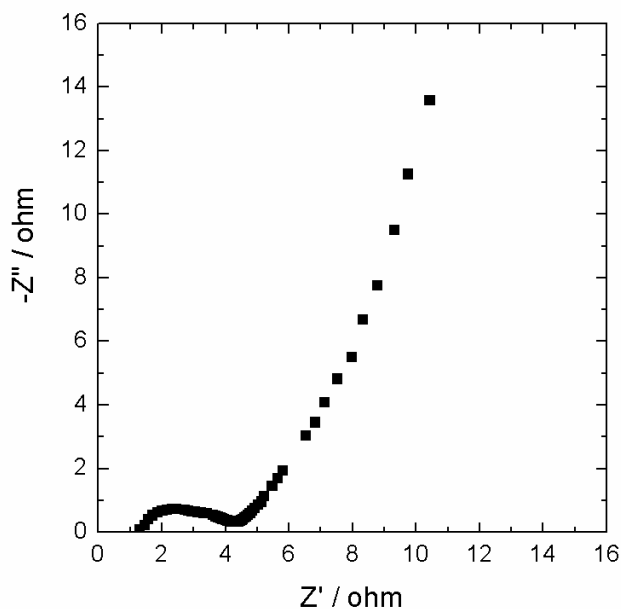


Figura A.II.8 Diagrama de Nyquist correspondiente al monolito T-MC900+ZnCl₂900.

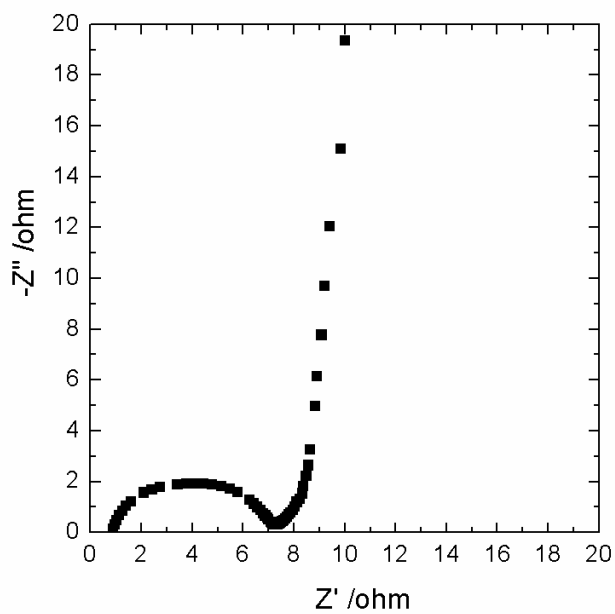


Figura A.II.9 Diagrama de Nyquist correspondiente al monolito T-MC900+ZnCl₂900-O

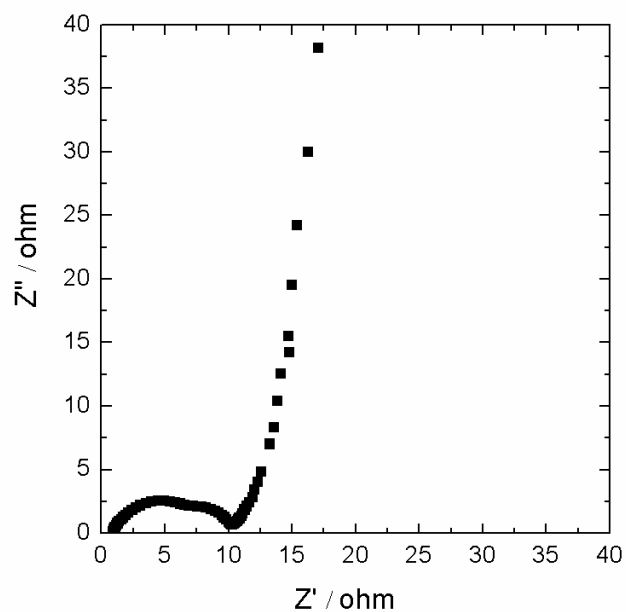


Figura A.II.10 Diagrama de Nyquist correspondiente al monolito T-MC900+MnSO₄900

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS ASOCIADAS A LA TESIS

Publicaciones científicas asociadas a la tesis

Los resultados experimentales obtenidos en esta tesis, dieron lugar a dos publicaciones científicas en revistas internacionales arbitradas:

- **“*E. grandis* as a biocarbons precursor for supercapacitor electrode application”.**

Andrés Cuña, Nestor Tancredi, Juan Bussi, Cristina Deiana, María Fabiana Sardella, Violeta Barranco, José María Rojo. Waste Biomass Valor. (2014) 5:305-313.

- **“Biocarbon Monoliths as Supercapacitor Electrodes: Influence of Wood Anisotropy on Their Electrical and Electrochemical Properties”.**

Andrés Cuña, Nestor Tancredi, Juan Bussi, Violeta Barranco, Teresa A. Centeno, Angie Quevedo and José M. Rojo. Journal of the Electrochemical Society, 161 (12), A1806-A1811, 2014.

A continuación se adjuntan las mencionadas publicaciones

E. grandis as a Biocarbons Precursor for Supercapacitor Electrode Application

Andrés Cuña · Nestor Tancredi · Juan Bussi ·
Ana Cristina Deiana · María Fabiana Sardella ·
Violeta Barranco · José M. Rojo

Received: 10 January 2013 / Accepted: 28 June 2013 / Published online: 9 July 2013
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2013

Abstract Wood residues are ordinary wastes in the forestry industry and their valorization is an important issue. *Eucalyptus grandis* wood dust was chosen as a model wood residue and biocarbons (BCs) and activated BCs were prepared from it and studied as active materials for supercapacitor electrodes. Several ordinary activation methods were used and microporous activated BCs with specific surface areas up to $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and different content of oxygenated surface groups were obtained. The preparation or activation temperature is the parameter that mainly affects the electrical conductivity. For temperatures above $700 \text{ }^\circ\text{C}$, the samples reach an electrical conductivity as high as 1 S cm^{-1} . The specific capacitance of the activated BCs reaches values up to 203 F g^{-1} in acidic electrolyte. The highest specific capacitance is obtained when chemical activation with ZnCl_2 at $900 \text{ }^\circ\text{C}$ followed by chemical oxidation with nitric acid is used. BCs activated with ZnCl_2 at $900 \text{ }^\circ\text{C}$ and CO_2 at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ displayed good rate capability and the maximum power density. Activation with ZnCl_2 at $900 \text{ }^\circ\text{C}$ also leads to BCs with the maximum

energy density. These results show that *E. grandis* wood dust is a promising low cost and environmental friendly precursor for biocarbon electrodes.

Keywords Wood residues · Energy storage · Supercapacitors · Activated carbons · Biocarbons · *Eucalyptus grandis* wood

Introduction

Wood residues are ordinary wastes in the forestry industry. In Uruguay, recent estimations of the amount of forest residues for the period 2012–2020 indicate that sawmill residues are more than $1,000,000 \text{ m}^3$ per year (450,000 tons), while forest residues range between 1.2 and 1.8 million m^3 per year (1–1.5 million ton). The valorization of these residues is then an important issue both from the technical and the economical viewpoint. One way for this valorization is the preparation of activated carbon from them and the utilization of the prepared activated carbon as active electrode materials for supercapacitors.

Supercapacitors are promising electrochemical energy storage devices with important advantages over batteries, including higher power density and larger number of charge/discharge cycles. They have found applications in electric transportation technologies, emergency backup power and grid system stability, in fuel cells and eolic energy generation [1–3].

Specific energy storage in supercapacitors is proportional to the specific electrical capacitance of the active material electrodes, which is influenced by their textural properties and the amount of the electrochemically active surface functional groups. Dealing with textural properties, large specific surface areas and suitable pore size distributions are

A. Cuña (✉) · N. Tancredi · J. Bussi
Cátedra de Físicoquímica, Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, General Flores 2124, CC 1157, 11800 Montevideo, Uruguay
e-mail: acuna@fq.edu.uy

A. C. Deiana · M. F. Sardella
Facultad de Ingeniería, Instituto de Ingeniería Química,
Universidad Nacional de San Juan, Av. Libertador 1109,
5400 San Juan, Argentina

V. Barranco · J. M. Rojo
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Sor Juana Inés de la Cruz, 3, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

required to maximize the double layer capacitance. Although mesopores in the range of 2–5 nm were considered to be more appropriate than micropores to act as reservoirs for the electrolyte ions in mixed microporous/mesoporous materials [4], the finding that the electrolyte ions can be accommodated into the micropores as desolvated or partially desolvated ions arouse new interest on microporous materials [2]. Pseudocapacitive contribution, which comes from reversible redox reactions at the electrode surface, is strongly dependent on the nature of the active electrode materials. Metal oxides, conducting polymers, and carbons have been extensively studied in the last decades for those purposes [1, 3, 5].

Other physical–chemical properties must be taken into account to improve the performance of supercapacitors. In particular, high electrical conductivity is an important property to provide high power density, and no chemical reactivity to reach long cycle life [6, 7]. Additionally, low cost and environmentally friendly materials should contribute to satisfy requirements of the massive use of supercapacitors in the future.

Carbons and activated carbons are the most widely used materials for supercapacitor electrodes [2, 3, 7, 8] because they can satisfy all the requirements for this application: high specific surface area, open porosity, high conductivity, electrochemical stability and moderate low cost. In addition, carbon materials are almost invariably associated with an appreciable concentration of surface functional groups, containing oxygen, hydrogen, and to a lesser degree, nitrogen, sulfur and halogens which can participate in pseudocapacitive redox reactions [8–11]. These functional groups may also be incorporated onto the carbon surface by different types of physical or chemical treatments. Recent studies have identified some correlations between pseudocapacitance and the amount of surface functional groups generating CO and CO₂ in temperature-programmed desorption (TPD) [9, 12, 13].

Activated carbons are currently prepared from a precursor, such as a polymer, a mineral carbon or some kind of biomass wastes [14]. Regarding the latter, biomass wastes are a renewable source, available in large amounts, and still at low cost [15–17]. The use of biomass derived carbons (biocarbons) as active electrode materials for supercapacitors has been reported in the last years [5, 15, 18–20]. The biomass nature and the activation method determine the electrochemical performance, with textural properties, electrical conductivity and electrochemical active surface functional groups all affecting the overall capacitance.

Eucalyptus wood is a tree cultivated over the world that shows the advantage of its rapid growing. Its wood is currently used for manufacturing furniture and for obtaining cellulose paste and allows the preparation of activated carbons with high microporosity [17, 21–25]. The use of this wood as biocarbon precursor for supercapacitor electrode application has not been reported yet.

In this work, *Eucalyptus grandis* wood dust was chosen as carbon precursor, as a model wood residue, and biocarbons (BCs) and activated BCs were obtained by several procedures. Their textural, chemical and electrical properties were determined. They were also tested as active electrode materials for supercapacitors.

Materials and Methods

Sample Preparation

BCs and activated BCs were obtained from *E. grandis* wood dust, which was chosen as a biomass precursor. Wood carbonization, chemical or physical activation, or oxidation were performed under experimental conditions usually employed in previous studies [14]. A summary of the preparation procedures including oxidizing or activating agents, temperatures and times is shown in Table 1. The preparation or activation parameters, i.e. procedure, reagents, temperature and time are shown in the corresponding columns. Concentration of the chemical agent in the aqueous solution expressed as mass percentage (%). E.g. stands for *E. grandis* wood dust as starting material. Other samples (C300, C650, M9, M12 and M13) were also chosen as starting materials. These samples were also obtained from the *E. grandis* precursor.

In some particular cases, the already obtained activated BCs were additionally oxidized in nitric acid or heat treated under nitrogen flow. All the thermal treatments were carried out in a horizontal Carbolite (CTF 12/75) furnace under a controlled gas flow. The gases used were: nitrogen of 99.998 % purity, carbon dioxide of 99.98 % purity, and air. The flow of the three gases was of 200 cm³ min⁻¹. For carbonizations, the samples obtained were labelled as C followed by the temperature applied, in Celsius degree, e.g. C500. All chemicals were of analytical grade. For chemical activations, aqueous solutions of the activating agent were prepared. The activating agent solution/wood weight ratio was 7/1 for LiOH, 5/1 for H₃PO₄, 6/1 for KOH, and 1/1 for ZnCl₂. After the chemical activations, the samples were washed with distilled water up to neutral pH of the washing water, and then dried in still air at 105 °C for 24 h. In some particular cases, the chemically activated BCs were additionally heated under nitrogen flow at 1,030 °C for 11 h. They are heat treated samples, labelled as the name of the activated carbons followed by +TT.

X-ray Diffraction

The X-ray diffractograms were obtained on a Bruker D8 Advance XRD diffractometer, using Cu-K_α radiation.

Table 1 Preparation of biocarbons and activated biocarbons

Sample	Activation method or sample treatment	Activating agent	Temperature (°C)	Time (h)	Starting material
M1	Physical	CO ₂	800	1	E.g.
M2	Physical	CO ₂	800	2	E.g.
M3	Physical	CO ₂	800	1	C300
M4	Physical	CO ₂	800	1	C650
M5	Physical	Air	400	1	E.g.
M6	Physical	Air	400	2	E.g.
M7	Physical	Air	400	1	C300
M8	Physical	Air	400	1	C650
M9	Chemical	H ₃ PO ₄ 28 %	350	1	E.g.
M10	Chemical	H ₃ PO ₄ 28 %	650	1	E.g.
M11	Chemical	KOH 50 %	650	1	E.g.
M12	Chemical	LiOH 9 %	650	1	E.g.
M13	Chemical	ZnCl ₂ 80 %	900	1	E.g.
C300	Carbonization	–	300	2	E.g.
C350	Carbonization	–	350	2	E.g.
C500	Carbonization	–	500	2	E.g.
C550	Carbonization	–	550	2	E.g.
C650	Carbonization	–	650	2	E.g.
C900	Carbonization	–	900	2	E.g.
M9 + TT	Thermal treatment	–	1,030	11	M9
M12 + TT	Thermal treatment	–	1,030	11	M12
M13 + TT	Thermal treatment	–	1,030	11	M13
M14	Chemical oxidation in HNO ₃ 4 M	–	83	1.5	M13

Textural Characterization

The porous texture of 18 samples was studied by N₂ adsorption/desorption isotherms at 77 K, performed by a Micromeritics ASAP 2010. The analysis by application of the Dubinin–Radushkevich equation led to the volume of the micropores, W_0 , the average micropore width, L_0 , and the micropore surface area, S_{mic} . The external surface area (i.e. non-microporous), S_{ext} , was deduced from comparison with a non-porous carbon used as reference (*Vulcan 3G*). Then, the total surface area was calculated as $S_{mic} + S_{ext}$. In order to get a reliable determination of the specific surface areas, the nitrogen adsorption isotherms were also analyzed by other methods such as the comparison plot, S_{comp} . The average surface area (S_{av}) was calculated as $S_{av} = [(S_{mic} + S_{ext}) + S_{comp}]/2$ [26–28].

TPD Experiments

For 18 samples, Temperature-Programmed Desorption (TPD) experiments were performed in DTA-TGA equipment (TA instruments, SDT Q600) coupled to a mass spectrometer (Thermostar, Pfeiffer, TM GSD 301T). The amounts of CO and CO₂ evolved from the samples were

determined during the heating up to 900 °C (heating rate of 5 °C min⁻¹) under a dry argon flow (100 cm³ min⁻¹). The contents of CO and CO₂ are referred to the weight of sample. The weight of every sample was 10–20 mg. CaC₂O₄·H₂O was used as a calibration standard for the intensities of the CO and CO₂ signals.

Electrical Conductivity Measurements

Electrical conductivity of the BCs and activated BCs was measured on pellets that were processed as composites. Polyvinylidene fluoride (PVDF), a widely used binder inert against the aqueous electrolyte H₂SO₄ and with a very low electrical conductivity, was added for improving the pellet handling. The PVDF content (10–15 wt% of the pellet weight) was chosen as the minimum amount required for obtaining handled pellets. This quantity is lower than the percolation threshold, therefore the composite electrical conductivity is dominated by that of the carbon. In some particular cases, a small amount of carbon black, CB (5–10 wt% of the pellet weight) was added to check the effect of this component on the electrical conductivity of the pellet. The pellets of 6 mm in diameter, 1.0–1.5 mm in thickness, and 40–50 mg in weight were obtained after cold

pressing at 10 MPa. Two-probe AC measurements were carried out in a 1260 Solartron gain-phase analyzer (frequency range 1 Hz–1 MHz) at room temperature. Silver paint was applied at the two circular surfaces of the pellets. Electrical conductivity was calculated according to $\sigma = h \cdot R^{-1} \cdot A^{-1}$; where R is the resistance measured, h is the pellet thickness and A is the circular surface area.

Electrochemical Measurements

Two-electrode SwagelokTM-type cells having two tantalum rods as current collectors were used. A glassy microfibre paper (Whatman 934 AH) was used as separator. The electrodes (50–120 mg) were prepared by mixing the carbon sample (70–75 wt%), PVDF (15–20 wt%) and CB (10–15 wt%). The three components were mixed and ground in an agate mortar. Then, cylindrical pellets of 6 mm in diameter and 1–2 mm in thickness were obtained after cold pressing at 10 MPa. Eighteen samples were studied in 2 M aqueous H₂SO₄ electrolyte. The specific capacitance was measured at room temperature by a 1286 Solartron potentiostat/galvanostat. Galvanostatic charges and discharges were performed at a current density in the range 1–200 mA cm⁻². The specific capacitance was determined according to the equation: $C = 2 \cdot I \cdot t_d / E_2 \cdot m_e$, where I is the current applied, t_d is the discharge time, E_2 is the voltage range during the discharge, and m_e is the mass of the carbon sample in one electrode. Cyclic voltammetries were performed at voltage scan rates of 1, 2 and 5 mV s⁻¹. Both galvanostatic and voltammetric measurements were carried out at room temperature in the voltage range of 0–1 V.

Results and Discussion

Textural and Chemical Surface Characterization

Table 2 summarizes the results obtained of the total surface area (S_{av}), microporous surface area (S_{mic}), average pore width (L_0) and contents of surface functional groups generating CO and CO₂ in TPD, named here-after as [CO] and [CO₂]. A wide variation of S_{av} , from 42 to 908 m² g⁻¹, was found. This is a consequence of the variety of preparation methods used, that included different temperatures, activating agents and activation times [14]. S_{av} is close to S_{mic} in agreement with the fact that all the carbons are microporous. Indeed, L_0 ranges from 0.6 to 2.0 nm. Samples in Table 2 are ordered according to the S_{av} , and in order to facilitate the discussion they were grouped into two groups: A for samples with $S_{av} < 400$ m² g⁻¹ and B for samples with $S_{av} > 400$ m² g⁻¹. Activated BCs in group A were obtained by activation with LiOH (M12 and M12 + TT), air (M5, M6 and M7) and H₃PO₄ (M10). The low S_{av} which was

found for M12 is probably due to a strong attack of the LiOH under the experimental conditions here used [29]. The heat treatment under N₂ flow at 1,030 °C led to a decrease of S_{av} . Thus, the M12 + TT sample shows $S_{av} = 42$ m² g⁻¹ while the starting sample M12 shows $S_{av} = 193$ m² g⁻¹. The decrease in S_{av} can be associated with removal of a part of the micropores and contraction of the carbon structure. Group A also contains the non-activated BCs (C500, C650 and C900), and their low S_{av} values (from 283 to 351 m² g⁻¹), are in agreement with the results reported for others BCs [30]. Among the activated BCs in group B, those obtained by activation with ZnCl₂ (M13 and M14) display the largest S_{av} (843 and 838 m² g⁻¹ respectively). The oxidation in HNO₃ did not change significantly the S_{av} value. It can be seen that the heat treatment of samples activated with H₃PO₄ (M9) and activated with ZnCl₂ (M13) led to an increase of surface area, that can be explained on the basis of a portion of the activating agent still remaining in the activated BCs M9 and M13 after washing with distilled water. So, the subsequent heating under N₂ flow continued the activation.

Regarding the contents of oxygenated functional groups, the samples that were prepared at temperatures below 700 °C, including chemically activated and air-oxidized samples, showed higher content of oxygenated functional groups than the samples that were prepared above 700 °C, i.e. physically and chemically activated samples as well as heat treated samples. Air oxidized samples (M5, M6 and M7) showed oxygenated groups contents close to those of BCs as their activation temperatures were close to the carbonization ones. As an example, the C500 sample shows [CO] = 3.78 mmol g⁻¹ and [CO₂] = 0.74 mmol g⁻¹, which are close to those found for M5, M6 and M7 (see Table 2.). The high content of oxygenated functional groups found for the air activated BCs can be due to carbon–oxygen reactions involved in the activation process [31].

Correlation of Electrical Conductivity and Preparation Temperature

Figure 1 shows the dependence of the electrical conductivity as a function of the preparation temperature. A variation by more than 8 orders of magnitude is observed. It can be noted that the sharp increase of conductivity happens in the range 500–700 °C. Conductivity changes from 10⁻⁸ S cm⁻¹ for temperatures below 500 °C to 1 S cm⁻¹ for temperatures above 700 °C. In the case of the M8, although it was activated at 400 °C its precursor (C650) had been obtained at 650 °C; consequently its conductivity is higher than that of other samples prepared at 400 °C. The high electrical conductivity observed for the samples obtained at high temperature can be explained on the basis of a higher structural order of the aromatic structure with

Table 2 Textural, TPD results and specific capacitance of the BCs and activated BCs

Group	Sample	Textural analysis							TPD results		Specific capacitance C_i (F g ⁻¹)
		W_o (cm ³ g ⁻¹)	L_o (nm)	S_{mic} (m ² g ⁻¹)	S_{ext} (m ² g ⁻¹)	$S_{mic} + S_{ext}$ (m ² g ⁻¹)	S_{comp} (m ² g ⁻¹)	S_{av} (m ² g ⁻¹)	[CO] (mmol g ⁻¹)	[CO ₂] (mmol g ⁻¹)	
A	M12 + TT	–	≈>2	–	–	–	42	42	0.11	0.24	13
	M6	0.03	1.19	50	≈0	50	50	50	2.72	1.25	61
	M10	0.13	1.93	135	7	142	167	155	5.59	0.65	119
	M12	0.11	1.50	147	34	181	205	193	5.12	0.86	75
	M7	0.10	0.84	238	1	239	243	241	3.17	0.66	70
	C500	0.18	1.28	281	2	283	282	283	3.78	0.74	40
	M5	0.12	0.83	289	2	291	280	286	3.00	0.84	69
	C900	0.12	0.86	279	1	280	315	297	1.05	0.46	32
	C650	0.13	0.70	371	3	374	328	351	1.96	0.84	56
B	M9	0.28	1.39	403	12	415	466	441	2.25	1.31	125
	M11	0.17	0.76	447	13	460	453	457	1.65	2.18	128
	M9 + TT	0.30	1.02	588	8	596	604	600	0.33	0.21	100
	M2	0.24	0.68	706	11	717	705	711	0.28	0.64	125
	M1	0.26	0.74	703	14	717	716	717	0.52	0.96	140
	M3	0.23	0.59	780	3	783	764	774	0.80	0.54	135
	M14	0.49	1.26	778	2	780	897	838	2.77	1.95	203
	M13	0.48	1.17	821	2	823	863	843	0.49	0.24	177
	M13 + TT	0.52	1.14	912	7	919	897	908	0.05	0.08	190

conjugation and π bonds; that facilitate the motion of electrons. Figure 2 displays X-ray diffractograms of BCs, activated BCs and heat treated samples, which were obtained at increasing temperature. Two broad peaks appear at approximately $2\theta = 25^\circ$ and 44° . For the BCs, the peak at $2\theta = 44^\circ$ became more intense as the preparation temperature increased. It indicates that carbonization at high temperature tends to produce a more organized aromatic carbon with marked sp^2 bonding character than the amorphous-like carbon with higher sp^3 bonding character prepared at a lower temperature [30, 32, 33]. In a lesser extent, differences in the electrical conductivity can also be observed for activated BCs obtained at the same preparation temperature with different activating agents (Fig. 1). Differences from one to three orders of magnitude can be observed for the M8, M10, M11 and M12 sample, which were obtained at 650 °C. Similar differences are found for the M13, M14 and C900 samples, which were obtained at 900 °C. On one hand, these differences in conductivity can be associated with the presence of oxygenated groups at the carbon surface and their negative contribution to the electrical conductivity [34]. On the other hand, changes in microporous volume as well as in pore diameter can affect the electrical conductivity measured.

Figure 1 also shows that the addition of carbon black (CB), which is commonly used to improve electrical

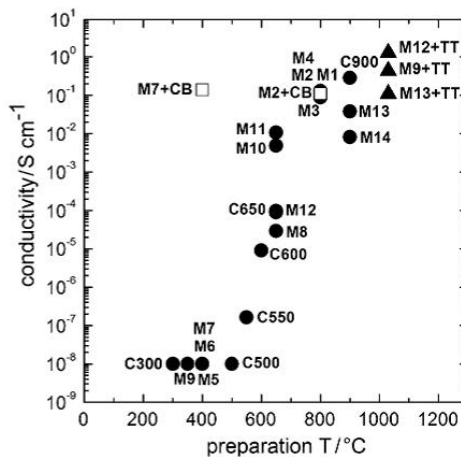


Fig. 1 Electrical conductivity versus preparation temperature for the BCs and activated BCs (filled circles), heat treated carbons (filled triangles), and carbons with a small amount of carbon black added (open squares)

conductivity of supercapacitor electrodes, can affect differently the electrical conductivity of the samples. For instance, for the M7 biocarbon showing a low conductivity (10^{-8} S cm⁻¹), the addition of carbon black made it

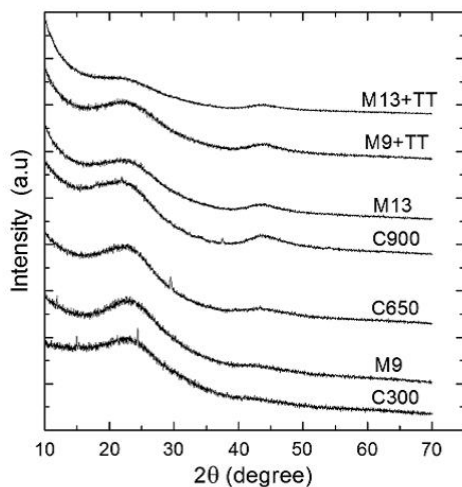


Fig. 2 X-ray diffractograms of several BCs and activated BCs

possible to increase the electrical conductivity by 7 orders of magnitude, up to $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ (see M7 + CB in Fig. 1). However, the addition of CB to the M2 sample did not change the electrical conductivity, which is ca. $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ for both M2 and M2 + CB. This is due to the fact that the electrical conductivity of M2 is close to that of CB.

From the point of view of using the carbons prepared in this work as supercapacitor electrodes, the carbons obtained at temperatures below 700°C show a low electrical conductivity, and consequently they are not suitable as electrode materials. However, these carbons can display other interesting characteristics such as a large specific surface area and a significant content of oxygenated groups, both characteristics favouring a high specific capacitance. Then, these carbons could be used as electrodes if a small amount of CB is added. The samples prepared at temperatures above 700°C , show high electrical conductivity, and hence they can be used as supercapacitor electrodes without any CB addition.

Electrochemical behaviour of the BCs and activated BCs as supercapacitor electrodes

It is well known that the specific capacitance has two components: the double layer capacitance, directly related to the specific surface area, and the pseudocapacitance, related to the content of surface functional groups capable of participate in reversible redox reactions [1–3]. According to the former criterion, the BCs and activated BCs are

grouped into two groups, as it was stated before. Then, the influence of the content of oxygenated functional groups on the specific capacitance is discussed for some particular cases.

For group A, the specific capacitances are lower than 100 F g^{-1} . This result agrees with the low S_{av} values although in some samples the content of oxygenated functional groups evolved as CO is high. There is one exception; M10 with a specific capacitance of 119 F g^{-1} , which was obtained by activation with H_3PO_4 at 650°C . A high pseudocapacitance contribution is expected for this sample according to its relatively high content of oxygenated functional groups ($[\text{CO}] = 5.59 \text{ mmol g}^{-1}$ and $[\text{CO}_2] = 0.65 \text{ mmol g}^{-1}$). Besides the pseudocapacitance due to the oxygenated surface groups, a pseudocapacitive contribution could be caused by the presence of phosphate and polyphosphate functional groups [35].

For group B, specific capacitances are higher than 100 F g^{-1} , which agree with the higher S_{av} values. These activated BCs were obtained by activation with ZnCl_2 (M13 and derivatives M13 + TT and M14), by activation with CO_2 (M1, M2 and M3) and also by activation with H_3PO_4 (M9, M9 + TT) and with KOH (M11). The ZnCl_2 activated samples exhibit specific capacitances ($177\text{--}203 \text{ F g}^{-1}$) higher than the other samples. The good results observed for activation with ZnCl_2 are in agreement with those reported by Rufford et al. [15, 19], also for biomass activation. The highest specific capacitance (203 F g^{-1}) was found for the M14 sample, which was obtained from the M13 sample after further nitric acid oxidation. Taking into account that the M13 and M14 sample have close specific surface areas (843 and $838 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively), the higher specific capacitance of the M14 sample can be explained by the higher pseudocapacitive contribution associated with the higher content of oxygenated functional groups. Indeed, the TPD results (Table 2) show higher content of oxygenated functional groups desorbed as CO and CO_2 for M14 ($[\text{CO}] = 2.77 \text{ mmol g}^{-1}$ and $[\text{CO}_2] = 1.95 \text{ mmol g}^{-1}$) than for M13 ($[\text{CO}] = 0.49 \text{ mmol g}^{-1}$ and $[\text{CO}_2] = 0.24 \text{ mmol g}^{-1}$). Moreover, in Fig. 3, the voltammogram obtained for M14 shows a broad peak, between 0.2 and 0.5 V , which is typical of redox reactions of oxygenated surface functional groups. The increase of the pseudocapacitance after nitric acid oxidation agrees with the results reported for other carbonaceous materials [9, 36]. CO_2 activated BCs (M1, M2 and M3) show specific capacitances ranging from 125 to 140 F g^{-1} , slightly lower than the aforementioned activated BCs. The decrease in specific capacitance is in agreement with their lower specific surface areas (9–15 % lower) and their lower content in oxygenated functional groups when compared to M14. The M9 and M2 activated BCs show the same specific capacitance, 125 F g^{-1} . The M2 sample shows a larger specific surface

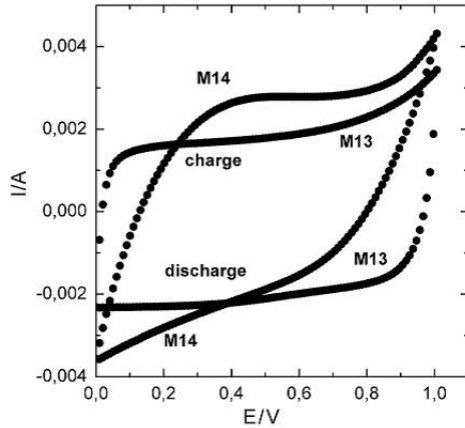


Fig. 3 Cyclic voltammies obtained in aqueous 2 M H_2SO_4 electrolyte for the activated BCs M13 and M14, at 1 mV s^{-1} scan rate

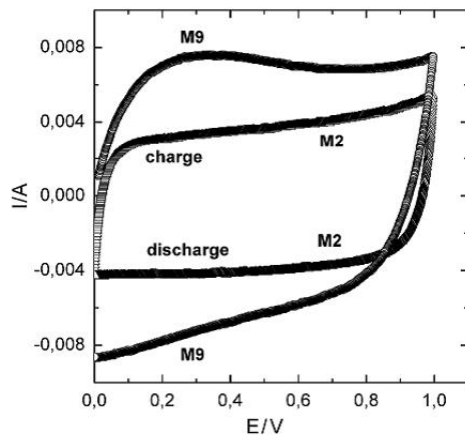


Fig. 4 Cyclic voltammies obtained in aqueous 2 M H_2SO_4 electrolyte for the activated BCs M2 and M9, at 2 mV s^{-1} scan rate area, and consequently higher double layer capacitance. The M9 sample shows higher content of oxygenated functional groups, and then higher pseudocapacitance. This fact is confirmed by the cyclic voltammogram shown in Fig. 4, where broad peaks between 0.2 and 0.5 V are clearly observed for the M9 sample. Both contributions, double layer capacitance and pseudocapacitance, are balanced in such a way that they lead to the same specific capacitance for both samples.

The dependence of the specific capacitance as a function of the current density for some activated BCs is shown in

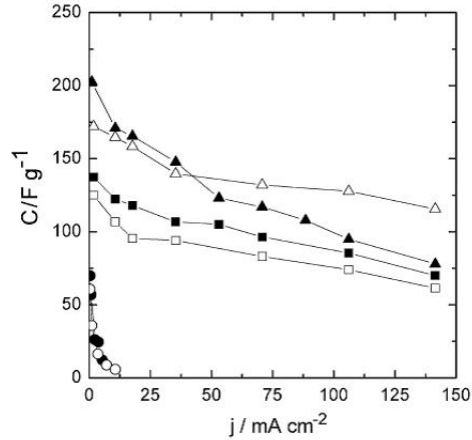


Fig. 5 Specific capacitance vs. current density for some activated biocarbons in aqueous 2 M H_2SO_4 electrolyte. Symbols stand for as follows: filled triangles for M14, open triangles for M13, filled squares for M1, open squares for M2, filled circles for M5 and open circles for M6

Fig. 5. The M5 (filled circles) and M6 (open circles) samples have in common a low specific surface area and high content of oxygenated functional groups. At low current density (1 mA cm^{-2}), the specific capacitance is low, which is consistent with their low S_{av} ; the pseudocapacitive contribution must be high, according to their high content in oxygenated functional groups desorbed as CO and CO_2 . At higher current densities ($>1 \text{ mA cm}^{-2}$), the specific capacitance decreases strongly as the current density increases. This significant decrease is associated with the high content of oxygenated functional groups of those samples. The samples M1 (closed squares) and M2 (open squares) have larger S_{av} (717 and $711 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) but lower contents of oxygenated functional groups. At low current density, their specific capacitance is higher, in agreement with their larger specific surface area. At higher current densities, the capacitance retention is higher compared to the M5 and M6 sample. This result agrees with higher double layer capacitance and a lower pseudocapacitance, as deduced from the larger S_{av} and lower content of oxygenated functional groups. The samples M13 (open triangles) and M14 (closed triangles) show higher specific capacitances in agreement with their larger S_{av} (843 and $838 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). At low current density, M14 shows higher specific capacitance than M13. This can be explained by: (1) the similar double layer capacitance of both M13 and M14, in agreement with their close S_{av} , and (2) by the higher pseudocapacitive contribution in M14 as a consequence of its higher content in oxygenated functional groups: $[\text{CO}] = 0.49 \text{ mmol g}^{-1}$

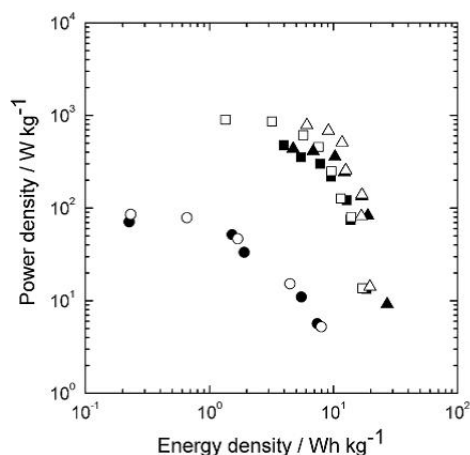


Fig. 6 Power density versus energy density for some activated biocarbons. Symbols stand for as in the caption of Fig. 5

and $[\text{CO}_2] = 0.24 \text{ mmol g}^{-1}$ in M13 and $[\text{CO}] = 2.77 \text{ mmol g}^{-1}$ and $[\text{CO}_2] = 1.95 \text{ mmol g}^{-1}$ in M14. At higher current densities, the capacitance retention is higher in M13, in agreement with its higher double layer capacitance as compared to the pseudocapitance.

In Fig. 6 the Ragone plot is shown for the samples as those represented in Fig. 5. The energy density (W) was calculated as: $W = \frac{1}{2} C \cdot E_2^2$, where C is the specific capacitance and E_2 is the voltage range during the galvanostatic discharge. The power density (P) was calculated as: $P = W/t_d$, where W is the energy density and t_d is the discharge time. The samples M5 and M6 show the lowest energy density and power density, which agree with their low specific capacitances at low current density and their low capacitance retention at high current densities, respectively. The other samples (M1, M2, M13 and M14) display similar P versus W trends, with a maximum energy density (30 Wh kg^{-1}) higher than that for M5 and M6 (11 Wh kg^{-1}). The maximum power density of M1, M2, M13 and M14 (900 W kg^{-1}) is much higher than that of M5 and M6 (80 W kg^{-1}). Both, the higher energy density and higher power density agree with the higher double layer contribution to the overall specific capacitance of the samples M1, M2, M13 and M14 as compared to the samples M5 and M6.

Conclusions

BCs and activated BCs were prepared from *E. grandis* wood dust, an ordinary wood residue. The electrical conductivity of

obtained carbons is in the range 10^{-8} – 1 S cm^{-1} , showing a sharp variation for the samples that were prepared at temperatures in the range 500–700 °C. The specific capacitance reaches values up to 203 F g^{-1} in acidic electrolyte. The highest specific capacitance was obtained when chemical activation with ZnCl_2 at 900 °C followed by chemical oxidation with nitric acid was used. These were the best conditions to achieve high specific surface area and high content of oxygenated functional groups. Good agreement between specific capacitance and both textural properties and surface oxygenated groups content were found. Finally, BCs activated with ZnCl_2 at 900 °C and with CO_2 at 800 °C displayed high capacitance retention and high power density. Activation with ZnCl_2 at 900 °C also leads to BCs with high energy density.

Acknowledgments Financial support from the projects (MAT 2011-25198 and ANII PR_FSE_2009_1_09) is gratefully acknowledged. A. Cuña thanks the Spanish AECID and Uruguayan ANII for the grants received. V. Barranco thanks the Spanish MINECO for R&C contract. The authors thank Teresa A. Centeno, from INCAR-CSIC, for helpful discussions on the textural characterization of carbons.

References

- Sharma, P., Bhatti, T.S.: A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Convers. Manag.* **51**, 2901–2912 (2010)
- Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P., Taberna, P.L.: Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nm. *Science* **313**, 1760–1763 (2006)
- Conway, B.E.: *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic, New York (1999)
- Fuertes, A.B., Pico, F., Rojo, J.M.: Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbons. *J. Power Sources* **133**, 329–336 (2004)
- Pang, H., Wang, S., Li, G., Ma, Y., Li, J., Li, X., Zhang, L., Zhang, J., Zheng, H.: Cu Superstructures fabricated using tree leaves and Cu-MnO₂ superstructures for high performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **1**, 5053–5060 (2013)
- Sánchez-González, J., Stoeckli, F., Centeno, T.A.: The role of the electrical conductivity of carbons in the electrochemical capacitor performance. *J. Electroanal. Chem.* **657**, 176–180 (2011)
- Inagaki, M., Konno, H., Tanaiki, O.: Carbon materials for electrochemical capacitors. *J. Power Sources* **195**, 7880–7903 (2010)
- Pandolfo, A.G., Hollenkamp, A.F.: Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources* **157**, 11–27 (2006)
- Barranco, V., Celorrio, V., Lázaro, M.J., Rojo, J.M.: Carbon nanocoils as unusual electrode materials for supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **159**(4), A464–A469 (2012)
- Centeno, T.A., Hahn, M., Fernández, J., Kotz, R., Stoeckli, F.: Correlation between capacitances of porous carbons in acidic and aprotic EDLC electrolytes. *Electrochem. Commun.* **9**, 1242–1246 (2007)
- Frackowiak, E., Béguin, F.: Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* **39**, 937–950 (2001)
- Ruiz, V., Blanco, C., Raymundo-Piñero, E., Khomenko, V., Béguin, F., Santamaría, R.: Effects of thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behaviour in supercapacitors. *Electrochim. Acta* **52**, 4969–4973 (2007)
- Centeno, T.A., Stoeckli, F.: The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor

- performances of activated carbons. *Electrochim. Acta* **52**, 560–566 (2006)
14. Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F.: *Activated Carbons*. Elsevier, Oxford (2006)
 15. Rufford, T.E., Hulicova-Jurcakova, D., Zhu, Z., Lu, G.Q.: Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors. *Electrochem. Commun.* **10**, 1594–1597 (2008)
 16. Ioannidou, O., Zabaniotou, A.: Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11**, 1966–2005 (2007)
 17. Savova, D., Apak, E., Ekinci, E., Yardim, F., Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova, V.: Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass Bioenergy* **21**, 133–142 (2001)
 18. Peng, C., Yan, X., Wang, R., Lang, J., Ou, Y., Xue, Q.: Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochim. Acta* **87**, 401–408 (2013)
 19. Rufford, T.E., Hulicova-Jurcakova, D., Zhu, Z., Lu, G.Q.: Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. *J. Power Sources* **195**, 912–918 (2010)
 20. Biswal, M., Banerjee, A., Deo, M., Ogale, S.: From dead leaves to high energy density supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* **6**, 1249–1259 (2013)
 21. Dubey, S.P., Gopal, K.: Removal of chromium (VI) from contaminated drinking water by ecofriendly adsorbent: equilibrium, isotherm and kinetic study. *Water Sci. Technol.* **9**(6), 671–679 (2009)
 22. Apipreeya, K., Phussadee, P., Prasert, P.: Binary component sorption of Cu (II) and Pb(II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark. *J. Ind. Eng. Chem.* **15**(4), 465–470 (2009)
 23. Phussadee, P., Prasert, P.: Activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark using phosphoric acid activation. *Bioresour. Technol.* **99**(17), 8540–8543 (2008)
 24. Amaya, A., Piriz, J., Tancredi, N., Cordero, T.: Activated carbon pellets from eucalyptus char and tar TG studies. *J. Therm. Anal. Calorim.* **89**(3), 987–991 (2007)
 25. Amaya, A., Medero, N., Tancredi, N., Silva, H., Deiana, C.: Activated carbon briquettes from biomass materials. *Bioresour. Technol.* **98**(8), 1635–1641 (2007)
 26. Centeno, T.A., Sevilla, M., Fuertes, A.B., Stoeckli, F.: On the electrical double-layer capacitance of mesoporous templated carbons. *Carbon* **43**, 3012–3039 (2005)
 27. Setoyama, N., Suzuki, T., Kaneko, K.: Simulation study on the relationship between a high resolution α_c -plot and the pore size distribution for activated carbon. *Carbon* **36**, 1459–1467 (1998)
 28. Kaneko, K., Ishii, C., Ruike, M., Kuwabara, H.: Origin of superhigh area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons. *Carbon* **30**, 1075–1088 (1992)
 29. Mora, E., Blanco, C., Pajares, J.A., Santamaría, R., Menéndez, R.: Chemical activation of carbon mesophase pitches. *J. Colloid Interf. Sci.* **298**, 341–347 (2006)
 30. Mochizuki, K., Soutric, F., Tadokoro, K., Antal Jr, M.J., Toth, M., Zelei, B., Varhegyi, G.: Electrical and physical properties of carbonized charcoals. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 5140–5151 (2003)
 31. Shen, W., Li, Z., Liu, Y.: Surface chemical functional groups modification of porous carbon. *Recent Pat. Chem. Eng.* **1**, 27–40 (2008)
 32. Celorrio, V., Calvillo, L., Pérez-Rodríguez, S., Lázaro, M.J., Moliner, R.: Modification of the properties of carbon nanocoils by different energy treatments in liquid phase. *Microporous Mesoporous Mater.* **142**, 55–61 (2011)
 33. Kennedy, L.J., Vijaya, J.J., Sekaran, G.: Effect of two-stage process on the preparation and characterization of porous carbon composite from rice husk by phosphoric acid activation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 1832–1838 (2004)
 34. Radeke, K.H., Backhaus, K.O., Swiatkowski, A.: Electrical conductivity of activated carbons. *Carbon* **29**, 122–123 (1991)
 35. Hulicova-Jurcakova, D., Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Suárez-García, F., Tascón, J.M.D., Lu, G.Q.: Highly stable performance of supercapacitors from phosphorus-enriched carbons. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5026–5027 (2009)
 36. Nian, Y., Teng, H.: Nitric acid modification of activated carbon electrodes for improvement of electrochemical capacitance. *J. Electrochem. Soc.* **149**(8), A1008–A1014 (2002)



Biocarbon Monoliths as Supercapacitor Electrodes: Influence of Wood Anisotropy on Their Electrical and Electrochemical Properties

Andrés Cuña,^{a,b} Nestor Tancredi,^{a,b,z} Juan Bussi,^a Violeta Barranco,^c Teresa A. Centeno,^d Angie Quevedo,^a and José M. Rojo^c

^aCátedra de Físicoquímica, Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo 11800, Uruguay

^bArea Energías Renovables, Instituto Polo Tecnológico de Pando, Facultad de Química, Universidad de la República, Pando, Canelones 91000, Uruguay

^cInstituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Cantoblanco 28049 Madrid, Spain

^dInstituto Nacional del Carbón-CSIC, Oviedo 33080, Spain

Biocarbon monoliths were obtained from *Eucalyptus grandis* and the influence of wood anisotropy on the electrical and electrochemical performance as supercapacitor electrodes was studied. They were produced from wood pieces cut along the transversal and longitudinal direction of the tree trunk, followed by pyrolysis and, for some of them, also by activation with CO₂. Monoliths with drilled channels were also obtained. All the monoliths were characterized by SEM, nitrogen adsorption/desorption isotherms, electrical conductivity measurements and electrochemical measurements, the latter in 2M aqueous H₂SO₄ electrolyte. Electrical conductivity and specific capacitance are higher for the transversal carbon monoliths than for the longitudinal ones. The electrical conductivity reaches values up to 27 S cm⁻¹ for the transversal monolith. The specific capacitance reaches values up to 260 F g⁻¹ for the transversal monolith that was activated and drilled. However, the highest volumetric capacitance, of 90 F cm⁻³, is found for the longitudinal monolith that was activated and non-drilled. The energy density and power density, both referred to gravimetric and volumetric magnitudes, reach values as high as 36 Wh kg⁻¹ and 12 Wh L⁻¹, and 2181 W kg⁻¹ and 783 W L⁻¹, respectively. Comparison with a commercial powder activated carbon is provided.

© 2014 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.0391412jes] All rights reserved.

Manuscript submitted April 24, 2014; revised manuscript received August 7, 2014. Published August 21, 2014.

Supercapacitors are promising energy storage devices that bridge the gap between current conventional capacitors and batteries, offering higher energy density than conventional capacitors and higher power density and longer cycle life than batteries. They have found considerable interest in electric transportation technologies, emergency backup power and grid system stability and fuel cells.^{1–3} Supercapacitor charge-discharge performs through the reversible electroadsorption and electrode desorption of the electrolyte ions at the surface of the active electrode material (double layer capacitance) as well as through reversible redox reactions (pseudocapacitance) in which are involved functional groups placed at the surface of the active electrode materials and some electrolyte ions. The three types of active electrode materials are: carbons, transition metal oxides and conducting polymers.

Carbon materials have been largely investigated as they meet all requirements for supercapacitor electrodes:^{3–5} large specific surface area, open porosity, high conductivity, good electrochemical stability and moderate cost. Carbons are currently prepared from a wide variety of precursors, such as polymers, coals, biomass residues, etc.⁶ Regarding the latter, they are a renewable source, available in large amounts, and still at low cost.^{10–12} Their use as active electrode materials for supercapacitors has been already reported.^{10,13–17}

Typical electrodes processed from a carbon powder as active electrode material usually requires the addition of: (i) a binder to conform the electrode, and (ii) a high electrical conductor to enhance the electrode electrical conductivity. However, the presence of the binder can hinder the access of the electrolyte to the pores of the active electrode material. If some particles of the active electrode material are embedded in the binder, they do not contribute to the electrode capacitance.^{18–20}

Carbon monoliths are made from linked carbon particles and usually do not contain binders or other additives. They have been checked as supercapacitor electrodes and showed higher electrical conductivity, higher specific capacitance and better structural integrity than those items processed with binders.²⁰ In some monoliths, the presence of straight channels accounts for a rapid ionic transport

between the electrolyte bulk and the carbon walls which leads to an enhanced capacitance retention at high current density.²¹ Carbon monoliths are prepared from various precursors and by using different procedures: silica monoliths acting as templates,²² fiberboard,²³ biomass materials,^{24–26} mesophase pitch,²⁷ various synthetic polymeric materials,^{28–32} bones,³³ etc. Recently, a surface-modified porous wood carbon monolith with high consistency and large porosity exhibited excellent electrochemical performance as compared with conventional electrodes made from activated carbon powder.³⁴ It is well-known that wood is an anisotropic raw material due to both cellular morphology and sub-cellular structural features; moreover, the carbon monoliths retain the anatomical characteristics of the precursor and their physical properties (mechanical properties, acoustic velocity, gas permeability) are directionally dependent.²⁶ However, in spite of the potentiality of the wood-based carbon electrodes, no studies dealing with the influence of the wood anisotropy on the electrical and electrochemical properties of the carbon monoliths have been carried out yet.

In this work, biocarbon monoliths are prepared from *E. grandis* wood pieces by pyrolysis and subsequent activation in CO₂. Wood pieces were cut in two directions, along the longitudinal and transversal direction of the tree trunk. In some particular cases, the wood pieces were also drilled to obtain channels in the carbon monolith. The performance of all carbon monoliths as electrodes for supercapacitors is studied and interpreted in relation to the two directions mentioned.

Experimental

Sample preparation.— Parallelepiped wood monoliths (WMs) were obtained from cutting pieces of *Eucalyptus grandis* wood along two directions. A convention for labeling the transversal and longitudinal cut directions of the wood is shown in Figure 1. In some particular cases, nine cylindrical straight channels of 1.5 mm in diameter were obtained by drilling normally to the WM largest rectangular face, with a Pro'skit PK-500 mini drill (Figure 2). Biocarbon monoliths (BCMs) were obtained by pyrolysis of WMs at 900 °C for 2 h under N₂ (99.998%) flow (200 mL min⁻¹). The heating rate was 2 °C min⁻¹. The cooling rate was uncontrolled to reach the room

^zE-mail: nestor@fq.edu.uy

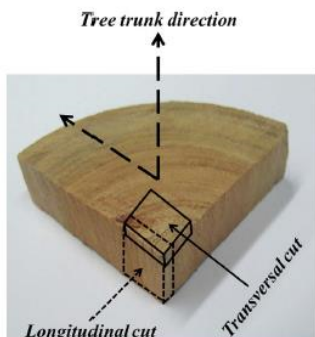


Figure 1. Convention for labeling the directions of transversal and longitudinal wood monoliths. The direction of the electric field for the electrochemical measurements is shown.

temperature. Other biocarbon monoliths (*a*BCMs) were obtained by activation of BCMs under CO_2 flow (200 mL min^{-1}) at 800°C for 2 h. Under N_2 flow (200 mL min^{-1}), the temperature was risen up to 800°C at 2°C min^{-1} . Then the gas was changed to CO_2 keeping the same flow and the same temperature for 2 h. Once the time was over, the CO_2 flow was changed again to N_2 , and the oven was switched off. All the thermal treatments were carried out in a horizontal Carbolite (CTF 12/75) oven. To label the monoliths, T and L stand for transversal and longitudinal cuts, respectively, *a* stands for the activated monoliths and *d* stands for the presence of drills. For comparison, a commercial powder activated carbon Norit DLC super-30 (called here-after Super-30) was chosen. Parallelepiped pellets ($10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) or cylindrical pellets (13 mm in diameter and 0.8 mm in height) were obtained by mixing and grinding the powder carbon with the powder polymer PVDF (10 wt%), and then by compacting at 2 Ton cm^{-2} for 2 min.

Scanning electron microscopy (SEM).— Pictures of the monoliths WMs, BCMs and *a*BCMs were obtained by a JEOL 5900 equipment.

Textural characterization.— The porous texture was studied by N_2 adsorption/desorption isotherms at 77 K , using a Micromeritics ASAP 2010. The analysis by the Dubinin-Radushkevich equation led to the volume of the micropores, W_0 , the average micropore width, L_0 , and the micropore surface area, S_{mic} . The external surface area, i.e. non-microporous, S_{ext} , and the total surface area, S_{comp} were deduced from comparison with a non-porous carbon used as reference (*Vulcan 3G*). A reliable value for the specific surface area (S_{av}) was calculated from the average of both determinations, $S_{\text{av}} = (S_{\text{DR}} + S_{\text{comp}})/2$, where $S_{\text{DR}} = S_{\text{mic}} + S_{\text{ext}}$.³⁵

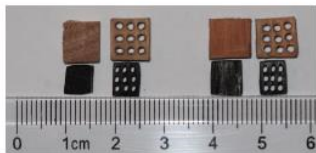


Figure 2. Representative photographs of the wood and biocarbon monoliths. Transversal monoliths and longitudinal ones are placed on the left and right hand of the figure.

Electrical conductivity measurements.— Electrical conductivity of the BCMs and *a*BCMs was measured by applying the electrical field in the direction perpendicular to the largest rectangular face by the four-probe Kelvin's method.³⁶ Then, the electrical measurements on the transversal monoliths were done along the direction of the tree trunk. The measurements on the longitudinal monoliths were done in a direction perpendicular to the tree trunk (Figure 1). The electrical measurements on the commercial activated carbon Super-30 were carried out on parallelepiped pellets as already reported.³⁷ The four-probe AC measurements were carried out in a 1260 Solartron gain-phase analyzer (frequency range 0.1 Hz–1 MHz) at room temperature. A commercial silver paint was chosen to get the four probes. The electrical conductivity was determined according to $\sigma = 1/R \cdot l \cdot A^{-1}$; where R is the resistance measured, l is the distance between measuring voltage probes and A is the cross-section area.

Electrochemical measurements. Most measurements were carried out in two-electrode SwagelokTM-type cells having two tantalum rods as current collectors. A glassy microfibre paper (Whatman 934 AH) was chosen as separator. The carbon monoliths had cross-section areas of 0.25 – 0.39 cm^2 and thicknesses of 0.12 – 0.25 cm . The weight of the monoliths was in the range 10 – 50 mg . The Super 30-based electrodes, of 60 mg in weight, had a cylindrical shape, of 13 mm in diameter and 0.8 mm in height. In all cases, the cross-section area was taken to determine the current density. 2M aqueous H_2SO_4 was the electrolyte. Before the cell assembly, the electrodes were soaked in the electrolyte under primary vacuum ($\approx 3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$). The specific (gravimetric) and volumetric capacitances were determined from galvanostatic charge/discharge measurements in the two-electrode cell. The specific capacitance C_s was determined according to the equation: $C_s = 2 \cdot I \cdot t_d/E_2 \cdot m_c$, where I is the current applied, t_d is the discharge time, E_2 is the voltage range during the discharge, and m_c is the mass of one carbon monolith, or the mass of Super-30 in one pellet. The volumetric capacitance C_V was determined according to the equation: $C_V = C_s \cdot \rho$, where ρ is the bulk density of the monoliths or the Super-30 pellet. The bulk density was determined by measuring the weight and the geometrical dimensions of each electrode either monolith or pellet. The voltage range was 0 – 1 V . The current densities applied were in the range 1 – 200 mA cm^{-2} .

In some particular cases, a three-electrode cell having the carbon monoliths as working electrodes, a platinum wire as counter electrode and $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ as reference electrode was used. The electrolyte was the 2M aqueous solution H_2SO_4 . For the two types of cells, the galvanostatic and voltammetric measurements were carried out at room temperature by a PGSTAT 302N Autolab potentiostat/galvanostat.

Results and Discussion

Morphological, textural and electrical characterization.— Figure 2 shows that the structural integrity of the wood monoliths (WM) is kept after pyrolysis and after pyrolysis plus activation. During the pyrolysis, the WM volume was reduced to about 60% for the transversal and longitudinal monoliths either undrilled or drilled. An additional shrinkage was observed after the subsequent CO_2 activation; it was higher for the transversal and drilled transversal monoliths (13.6%) than for the longitudinal and drilled longitudinal ones (1.3%). The activation degree (burn-off) was higher for the transversal monoliths (16 and 21% for T-*a*BCM and T-*a*BCM-*d*, respectively) than for the longitudinal ones (8 and 7% for L-*a*BCM and L-*a*BCM-*d*, respectively). Therefore, while the anisotropy of the wood monoliths does not induce any difference in the volume reduction during carbonization, that anisotropy makes easier the activation of the transversal monoliths as compared to the longitudinal ones. Probably the more open microstructure of the transversal carbon monolith (Figure 3c) favors its activation as compared to the longitudinal carbon monolith (Figure 3d). In any case, the same activation treatment leads to surface areas and micropore sizes that are different for the transversal and longitudinal activated monoliths, either drilled or not, as discussed below. Figures 3e and 3f on the one hand and Figures 4a and 4b on the other, clearly show that the microstructure of the activated carbon monoliths

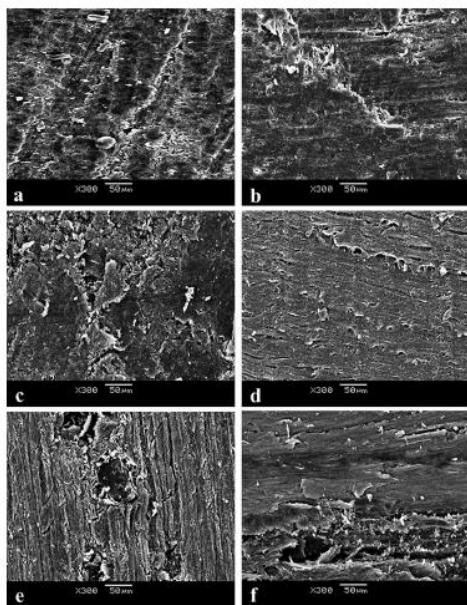


Figure 3. SEM micrographs of wood and biocarbon monoliths. (a) transversal wood monolith; (b) longitudinal wood monolith; (c) transversal biocarbon monolith; (d) longitudinal biocarbon monolith; (e) transversal activated biocarbon monolith; (f) longitudinal activated biocarbon monolith. The pictures are taken on the largest rectangular face of the two types of monoliths.

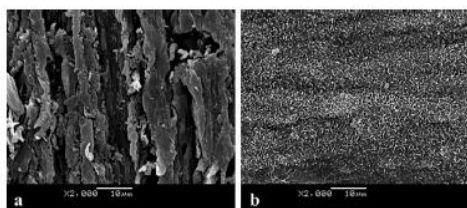


Figure 4. Magnified SEM pictures of the activated biocarbon monoliths. (a) transversal monolith; (b) longitudinal monolith. The pictures were taken on the largest rectangular face of the monoliths.

is more open for the transversal direction (along the tree trunk) than for the longitudinal direction (perpendicular to the tree trunk).

The textural parameters of all the carbon monoliths, transversal or longitudinal, activated or non-activated and drilled or undrilled, are summarized in Table I. With the exception of the longitudinal non-activated and undrilled monolith (L-BCM), all the other monoliths show porosity derived from the presence of micropores. The microporous surface area (S_{mic}) accounts for more than 92% of the total surface area (S_{av}). The transversal non-activated carbon monoliths, either undrilled (T-BCM) or drilled (T-BCM-*d*), show S_{av} values of 580 and 404 $m^2 g^{-1}$, respectively. These values are higher than those corresponding to the longitudinal carbon monoliths, of 190 and 215 $m^2 g^{-1}$ for L-BCM and L-BCM-*d*, respectively. Therefore, the same carbonization treatment leads to larger S_{av} for the transversal monoliths than for the longitudinal ones, i.e. S_{av} of the carbon monoliths depends on the anisotropy of the starting wood monoliths. According to the typical wood structure, elongated tubular cells and vessels are mainly aligned along the axis of the tree trunk;^{26,38} this arrangement can favor the development of a larger S_{av} in the transversal carbon monoliths. Activation with CO_2 on the already obtained carbon monoliths leads to a significant increase of S_{av} . This parameter shows values of 917 and 923 $m^2 g^{-1}$ for the transversal non-drilled monolith (T-*a*BCM) and drilled one (T-*a*BCM-*d*), respectively, and values of 587 and 679 for the longitudinal non-drilled monolith (L-*a*BCM) and drilled one (L-*a*BCM-*d*), respectively. The activated powder carbon Super-30 shows a value of S_{av} of 971 $m^2 g^{-1}$, which is slightly higher than the values found for the transversal activated monoliths T-*a*BCM and T-*a*BCM-*d*. In relation to the average micropore size, the activation treatment does not change that parameter for the transversal monoliths but decreases that parameter for the longitudinal ones. Again, the development of porosity and surface area are affected by the anisotropy of the starting carbon monoliths. This result marks a difference from isotropic carbon monoliths obtained from chemical precursors. Regarding drilling on the two types of monoliths, either longitudinal or transversal, it does not appreciably change the average micropore size and the surface area, as deduced from Table I.

The electrical conductivity of the carbon monoliths is rather high, higher for the transversal monoliths than for the longitudinal ones and higher for the non-activated monoliths than for the activated ones (Table II). The higher values found for the transversal monoliths as compared to the longitudinal ones point out that the electrical conductivity is affected by the anisotropy of the monoliths. Moreover, the higher values found for the transversal monoliths point to a better connectivity of the carbon particles along the tree trunk direction. Other physical properties, such as the acoustic velocity, also displayed higher values along the tree trunk direction.²⁶ The activation treatment makes to decrease the electrical conductivity of the two kinds of carbon monoliths, longitudinal and transversal, as a consequence of the development of porosity; the decrease is higher than that reported for other isotropic carbon monoliths obtained from chemical precursors.³⁹ Comparing the activated carbon monoliths with the pellets having the activated carbon Super-30, the electrical conductivity of the former, either longitudinal or transversal, are at least one order of magnitude

Table I. Textural properties of transversal (T) and longitudinal (L) biocarbon monoliths (BCM), activated monoliths (*a*), and drilled (*d*) or not monoliths. The activated commercial Super-30 carbon is included as a reference.

Sample	V_{tot} ($cm^3 g^{-1}$)	W_o ($cm^3 g^{-1}$)	L_o (nm)	S_{mic} ($m^2 g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 g^{-1}$)	S_{tot} ($m^2 g^{-1}$)	S_{comp} ($m^2 g^{-1}$)	S_{av} ($m^2 g^{-1}$)
T-BCM	0.17	0.17	0.61	557	2	559	600	580
T-BCM- <i>d</i>	0.16	0.16	0.78	413	1	414	394	404
T- <i>a</i> BCM	0.32	0.29	0.63	921	2	923	917	920
T- <i>a</i> BCM- <i>d</i>	0.45	0.37	0.81	914	9	923	923	923
L-BCM	0.12	0.09	>2	-	-	-	190	190
L-BCM- <i>d</i>	0.15	0.13	1.61	161	13	174	257	215
L- <i>a</i> BCM	0.30	0.25	0.95	526	63	589	584	587
L- <i>a</i> BCM- <i>d</i>	0.33	0.32	0.93	688	4	692	666	679
Super-30	0.79	0.60	1.24	968	9	977	965	971

Table II. Electrical conductivity (σ), specific (C_{SI}) and volumetric (C_{VI}) capacitance both measured at 1 mA cm^{-2} , and bulk density (ρ) of the biocarbon monoliths. T and L stand for transversal and longitudinal, respectively, *a* stands for activated monoliths. *d* stands for drilled monoliths. The results obtained for the activated commercial Super-30 carbon are taken as references.

Sample	σ (S cm^{-1})	C_{SI} (F g^{-1})	ρ (g cm^{-3})	C_{VI} (F cm^{-3})
T-BCM	27	50	0.36	18
T-BCM- <i>d</i>	-	47	0.30	14
T- <i>a</i> BCM	6	186	0.47	88
T- <i>a</i> BCM- <i>d</i>	-	260	0.34	88
L-BCM	17	37	0.59	22
L-BCM- <i>d</i>	-	55	0.52	28
L- <i>a</i> BCM	4	136	0.66	90
L- <i>a</i> BCM- <i>d</i>	-	180	0.40	73
Super-30	0.16	110	0.60	66

higher than the latter. It agrees with a better link of the carbon particles in the monolith than in the compacted pellet.²⁰

Electrochemical characterization.— The galvanostatic plot obtained for the monolith T-*a*BCM-*d* in the two-electrode cell is shown as an example in Figure 5a. The discharge time (t_d) and the voltage range during discharge (E_2) are parameters measured at each current density to determine the specific and volumetric capacitance, energy and power. The dependence of the specific (gravimetric) and volumetric capacitance as a function of the current density is shown in Figures 5b and 5c, respectively. For all monoliths, and also for the compacted pellet having Super-30, C_S and C_V decrease as j increases. The decrease is associated with the presence of an equivalent series resistance (ESR) of the cells as usually observed. At low current density (1 mA cm^{-2}) our monoliths show values close to those reported for other carbon monoliths.^{21,34,39,40} The activated monoliths, either transversal or longitudinal, show higher values of C_S and C_V than the corresponding non-activated monoliths. Moreover, the activated monoliths show higher values of C_S and C_V than the activated Super-30 carbon. The specific and volumetric capacitances measured at 1 mA cm^{-2} are compared for all the carbon monoliths as well as for Super-30 in Table II. Coming back to the Figures 5b and 5c, at higher current densities (i.e. $> 1 \text{ mA cm}^{-2}$) the carbon monoliths prepared in this work show high capacitance retention, even higher than those reported in the literature. For instance, the carbon monolith T-*a*BCM-*d* shows a specific capacitance retention of 79% when j changes from 5 to 40 mA cm^{-2} while carbon monoliths obtained from poplar wood showed a capacitance retention of only 46% in the same range of j .³⁴

Comparing the monoliths prepared in this work, it is observed that: (i) the non-activated carbon monoliths, either transversal or longitudinal, drilled or non-drilled, show low values of capacitances, below 60 F g^{-1} and 30 F cm^{-3} for C_{SI} and C_{VI} , respectively, (ii) the activated carbon monoliths show higher values of specific and volumetric capacitances as compared to the non-activated ones, (iii) the transversal activated monoliths show higher specific capacitances but similar volumetric capacitances than the longitudinal activated ones, and (iv) the drilled activated monoliths show higher specific capacitances but similar volumetric capacitances than the non-drilled activated ones. Therefore, the activation gives rise to an increase of the specific capacitance, the increase being more important for the transversal monoliths than for the longitudinal ones and for the drilled monoliths than for the undrilled ones. The activation also gives rise to an increase of the volumetric capacitance but the values of the volumetric capacitance are close for transversal and longitudinal, drilled and undrilled monoliths. This can be explained by the contribution of the bulk density to the volumetric capacitance, the density being lower for the transversal monoliths with regard to the longitudinal ones and for the drilled monoliths with regard to the undrilled ones (Table II).

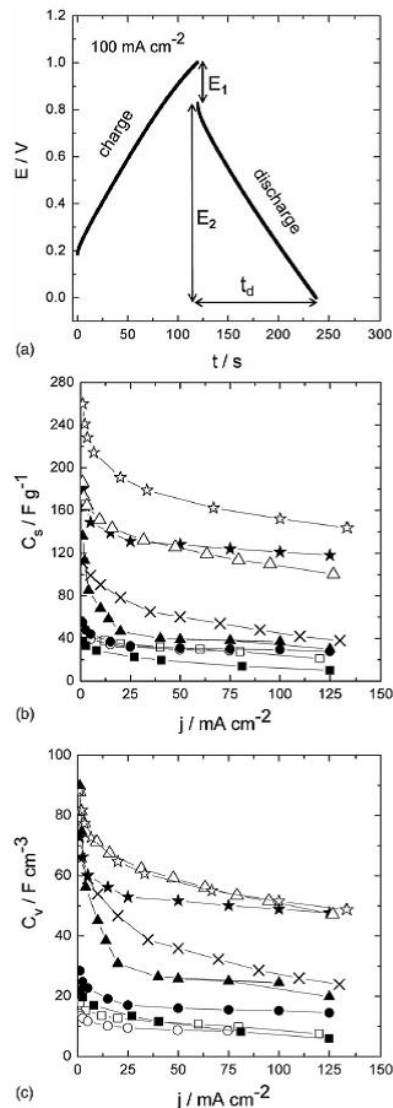


Figure 5. (a) Galvanostatic plot recorded on the monolith T-*a*BCM-*d* at the current density of 100 mA cm^{-2} . (b) Specific capacitance vs. current density for all monoliths and the activated commercial Super-30 carbon. Symbols stand for as follows: Open symbols for transversal monoliths and closed symbols for longitudinal monoliths. Stars for activated and drilled monoliths. Triangles for activated and undrilled monoliths. Circles for non-activated and drilled monoliths. Squares for non-activated and undrilled monoliths. Crosses for the activated commercial Super-30. (c) Volumetric capacitance vs. current density for all monoliths and the activated Super-30. Symbols stand for as in the caption of Figure 5b.

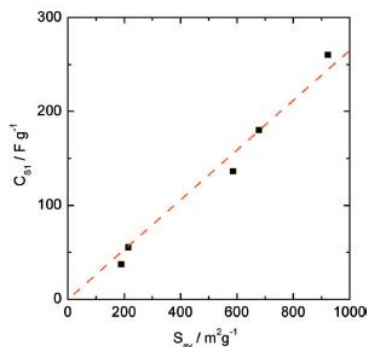


Figure 6. Dependence of the specific capacitance measured at 1 mA cm^{-2} as a function of the specific surface area. The straight line stands for the best fitting.

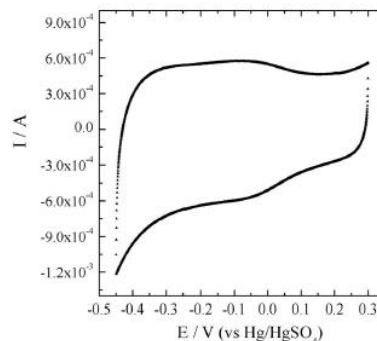


Figure 7. Cyclic voltammetry recorded on the monolith L-BCM-d at the scan rate of 0.5 mV s^{-1} . The measurements were carried out in a three-electrode cell in which $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ was the reference electrode.

Assuming that the main contribution to the specific capacitance is due to the double layer capacitance, the specific capacitance measured at 1 mA cm^{-2} (C_{S1}), i.e. under conditions not affected by kinetic effects, can be discussed on the basis of the specific surface area (S_m) and the average micropore size (L_0). The plot of C_{S1} vs. S_m displaying scattered points (not shown) suggests that L_0 has some influence on the scattered pattern. An inspection of Table I show that not only S_m changes from monolith to monolith but L_0 changes as well. If L_0 shows a low value, the surface area due to micropores with sizes below L_0 , i.e. due to the smaller micropores, could be not available to give the double layer with the electrolyte ions, and hence the double layer capacitance could be underestimated. It explains why the monoliths T-BCM, T-BCM-d, L-BCM and L-BCM-d show close values of C_{S1} while the two former monoliths show larger values of S_m as compared to the two latter ones. To check the effect of L_0 on C_{S1} , the monoliths having $L_0 < 0.8 \text{ nm}$ are ruled out and the plot of C_{S1} vs. S_m is shown in Figure 6. The linear dependence found, with a correlation factor of 0.998, accounts for proportionality between C_{S1} and S_m . The slope is 0.25 F m^{-2} . This value, which is much higher than that reported for a double layer capacitance, of ca. 0.10 F m^{-2} in acidic electrolyte,^{35,41} evidences the presence of a significant pseudocapacitance. To check it, cyclic voltammeteries were recorded in a three electrode cell for some carbon monoliths. Figure 7 shows as an example the humps observed at -0.05 and -0.3 V (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$), which provide evidence of a pseudocapacitance in addition to the double layer capacitance.

The Ragone plots for the gravimetric and volumetric magnitudes are shown in Figures 8a and 8b, respectively. The gravimetric and volumetric energy densities W_S and W_V were calculated according to: $W_S = \frac{1}{2} C_S \cdot E_2^2$ and $W_V = \frac{1}{2} C_V \cdot E_2^2$, where C_S and C_V are the specific and volumetric capacitances measured at each current density and E_2 is the voltage range during the galvanostatic discharge at each current density (Figure 5a). The gravimetric and volumetric power densities P_S and P_V were calculated according to: $P_S = W_S/t_d$ and $P_V = W_V/t_d$, where t_d is the discharge time at each current density (Figure 5a). Comparing the carbon monoliths, the transversal monoliths (open symbols) show higher gravimetric energy and power density than the longitudinal ones (closed symbols). For the same type of carbon monolith, either longitudinal or transversal, the activated monoliths show higher gravimetric energy and power density than the starting ones. The drilled monoliths show better performances than the undrilled ones only on gravimetric energy and power density. Regarding the volumetric energy and power density, no significant differences are found for the longitudinal and transversal monoliths and for the drilled and undrilled monoliths. The activated monoliths show higher values in both volumetric energy and power density than

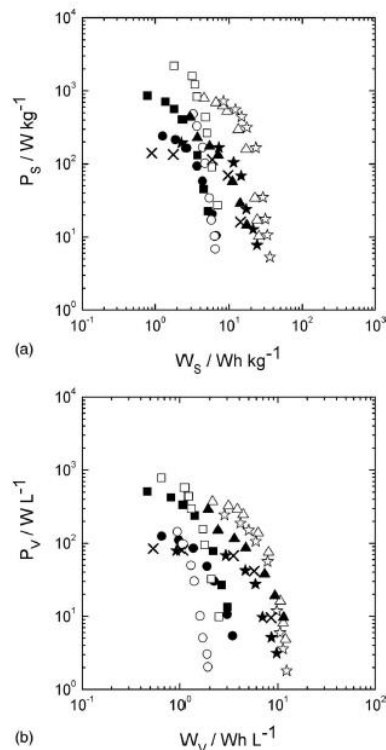


Figure 8. (a) Gravimetric power density vs. gravimetric energy density. (b) Volumetric power density vs. volumetric energy density. In (a) and (b) the symbols stand for as in the caption of Figure 5b.

the non-activated ones. The highest gravimetric energy density ($W_s = 36 \text{ Wh kg}^{-1}$) and volumetric one ($W_v = 12 \text{ Wh L}^{-1}$) is obtained for the monolith T-aBCM-d. The highest gravimetric power density ($P_s = 2181 \text{ W kg}^{-1}$) and volumetric one ($P_v = 783 \text{ W L}^{-1}$) is obtained for the monolith T-BCM. In comparison with the activated powder Super-30 carbon, the activated carbon monoliths have better performances, i.e. higher power density on both gravimetric and volumetric basis and higher energy density, mainly on gravimetric basis.

Conclusions

Carbon monoliths were obtained by pyrolysis and by pyrolysis plus activation of pieces of *Eucalyptus grandis* wood, which were cut from two orientations: along and perpendicular to the tree trunk. The carbon monoliths are called longitudinal and transversal for the former and later orientation, respectively. After pyrolysis, the structural integrity of the wood monoliths is kept but the carbon monoliths are smaller than the wood monoliths. After activation with CO_2 , the carbon monoliths shrink again, more for the transversal monoliths than for the longitudinal ones. Activation is favored on the transversal monoliths as deduced from the higher burn-off. The transversal carbon monoliths show larger surface areas and smaller micropores as compared to the longitudinal ones. The anisotropy of the carbon monoliths seems to come from the wood anisotropy.

The anisotropy marks differences in the electrical conductivity of the carbon monoliths. Transversal carbon monoliths show higher electrical conductivity than the longitudinal ones and the two types of monoliths show higher electrical conductivity than the compacted pellet made from commercial activated Super 30 carbon. In the two types of monoliths, the activation leads to a decrease of the electrical conductivity. The anisotropy marks also differences in the specific capacitance of the carbon monoliths, mainly for the activated monoliths. The transversal activated monoliths show higher specific capacitance than the longitudinal activated ones. Moreover, drilling leads to an improvement of the specific capacitance of the two types of activated monoliths, i.e. transversal and longitudinal. The volumetric capacitance is higher for the activated carbon monoliths than for the starting carbon ones; however there are not differences between the transversal and longitudinal monoliths and between the undrilled and drilled ones. The lack of differences on a volumetric basis comes from the contribution of the bulk density. The highest values of the electrical conductivity measured, up to 27 S cm^{-1} , specific capacitance, up to 260 F g^{-1} , and volumetric capacitance, up to 90 F cm^{-3} , are comparable with the highest values reported for carbon monoliths obtained from chemical precursors. Those values are also higher than the values measured on a compacted pellet made from commercial activated Super-30 carbon.

Acknowledgments

Financial support from the projects (MAT 2011-25198, MP 1004 and ANII PR_FSE_2009_1_09) is gratefully acknowledged. A. Cuña thanks the Spanish AECID and Uruguayan ANII for the grants received. V. Barranco thanks the Spanish MINECO for R&C contract.

References

- P. Sharma and T.S. Bhatti, *Energy Covers Manage.*, **51**, 2901 (2010).
- P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, **7**, 845 (2008).
- B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
- M. Inagaki, H. Konno, and O. Tanaiki, *J. Power Sources*, **195**, 7880 (2010).
- A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources*, **157**, 11 (2006).
- V. Barranco, V. Celorio, M. J. Lázaro, and J. M. Rojo, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A464 (2012).
- T. A. Centeno, J. M. Hahn, J. Fernández, R. Kotz, and F. Stoeckli, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1242 (2007).
- E. Frackowiak and F. Béguin, *Carbon*, **39**, 937 (2001).
- H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, Oxford (2006).
- T. E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, and G. Q. Lu, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1594 (2008).
- O. Ioannidou and A. Zabaniotou, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **11**, 1966 (2007).
- D. Savova, E. Apak, E. Ekinici, F. Yardim, N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, and V. Minkova, *Biomass Bioenerg.*, **21**, 133 (2001).
- C. Peng, X. Yan, R. Wang, J. Lang, Y. Ou, and Q. Xue, *Electrochim. Acta*, **87**, 401 (2013).
- T. E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, and G. Q. Lu, *J. Power Sources*, **195**, 912 (2010).
- M. Biswal, A. Banerjee, M. Deo, and S. Ogale, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1249 (2013).
- M. Olivares, J. A. Fernández, J. M. Lázaro, C. Fernández, A. Mañas, V. Gómez, F. Stoeckli, and T. A. Centeno, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 323 (2009).
- G. Dobelet, T. Dizbrite, M. V. Gil, A. Volpert, and T. A. Centeno, *Biomass Bioenerg.*, **46**, 145 (2012).
- T. C. Weng and J. H. Teng, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A368 (2001).
- J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, and M. Chesneau, *J. Power Sources*, **101**, 109 (2001).
- A. García, P. Miles, T. A. Centeno, and J. M. Rojo, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13**, A112 (2010).
- A. García, P. Miles, T. A. Centeno, and J. M. Rojo, *Electrochimica Acta*, **55**, 8539 (2010).
- O. Klepel, H. Strauß, A. Garsuch, and K. Böhm, *Mater. Lett.*, **61**, 2037 (2007).
- A. K. Kercher and D. C. Nagle, *Carbon*, **41**, 3 (2003).
- F. Kurosaki, H. Koyanaka, M. Tsujimoto, and Y. Imamura, *Carbon*, **46**, 850 (2008).
- K. Laszlo, G. Onyestyak, C. Rochas, and E. Geissler, *Carbon*, **43**, 2402 (2005).
- C. E. Byrne and D. C. Nagle, *Carbon*, **35**, 259 (1997).
- P. Adelhelm, Y. S. Hu, L. Chuenschom, M. Antonietti, B. M. Smarsly, and J. Maier, *Adv. Mater.*, **19**, 4012 (2007).
- S. Kang, J. S. Yu, M. Krak, and M. Jaroniec, *Chem. Commun.*, **16**, 1670 (2002).
- S. Han, K. Sohn, and T. Hyeon, *Chem. Mater.*, **12**, 3337 (2000).
- Y. X. Wang, S. H. Tan, D. L. Jiang, and X. Y. Zhang, *Carbon*, **41**, 2065 (2003).
- S. Alvarez, J. Esqueua, C. Solans, and A. B. Fuertes, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 897 (2004).
- K. Kanamori, K. Nakanishi, and T. Hanada, *Adv. Mater.*, **18**, 2407 (2006).
- P. A. Goodman, H. Li, Y. Gao, Y. F. Lu, J. D. Stenger-Smith, and J. Redepenning, *Carbon*, **55**, 291 (2013).
- M. C. Liu, L. B. Kong, P. Zhang, Y. C. Luo, and K. Long, *Electrochim. Acta*, **60**, 443 (2012).
- F. Stoeckli and T. A. Centeno, *J. Mater. Chem.*, **A1**, 6865 (2013).
- E. F. Northrup, *Methods of measuring electrical resistance*, McGraw-Hill Book Co, New York (1912).
- A. Cuña, N. Tancredi, J. Bassi, A. C. Dciana, M. F. Sardella, V. Barranco, and J. M. Rojo, *Waste and Biomass Valor.*, **5**(2), 305 (2014).
- M. Lewin and I. Goldstein, *Wood structure and composition*, Marcel Dekker Inc, New York (1991).
- M. Kunowsky, A. García, V. Barranco, J. M. Rojo, J. Ibañez, D. Carruthers, and A. Linares-Solano, *Carbon*, **68**, 553 (2014).
- V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaría, J. M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, and F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon*, **47**, 195 (2009).
- V. Barranco, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, A. Oya, F. Pico, J. Ibañez, F. Agullo-Rueda, J. M. Amarilla, and J. M. Rojo, *J. Phys. Chem.*, **C 114**, 10302 (2010).