

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**HIDROGEL POLIMÉRICO COMO ELECTROLITO CON
pH NEUTRO CON ADITIVOS RÉDOX PARA USO EN
SUPERCAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**

Por

Arturo Gerardo Sánchez Valdez

**Como requisito para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales**

Mayo, 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**HIDROGEL POLIMÉRICO COMO ELECTROLITO CON
pH NEUTRO CON ADITIVOS RÉDOX PARA USO EN
SUPERCAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**

Por

Arturo Gerardo Sánchez Valdez

**Como requisito para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales**

Mayo, 2024

HIDROGEL POLIMÉRICO COMO ELECTROLITO CON
pH NEUTRO CON ADITIVOS RÉDOX PARA USO EN
SUPERCAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

Aprobación de la Tesis:



DR. LUIS CARLOS TORRES GONZÁLEZ

Presidente



DR. EDUARDO M. SÁNCHEZ CERVANTES

Secretario



DR. ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ

Vocal 1



DRA. NAYELY PINEDA AGUILAR

Vocal 2



DR. RODRIGO MAYÉN MONDRAGÓN

Vocal 3

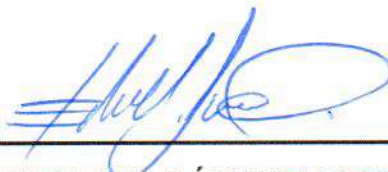


DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS

Sub-Directora de Estudios de Postgrado

HIDROGEL POLIMÉRICO COMO ELECTROLITO CON
pH NEUTRO CON ADITIVOS RÉDOX PARA USO EN
SUPERCAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

Revisión de la Tesis:



DR. EDUARDO M. SÁNCHEZ CERVANTES

Comité Tutorial



DR. ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ

Comité Tutorial



DR. RODRIGO ALONSO CHAN NAVARRO

Comité Tutorial



DRA. NAYELY PINEDA AGUILAR

Comité Tutorial



DR. RODRIGO MAYÉN MONDRAGÓN

Comité Tutorial



DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS

Sub-Directora de Estudios de Postgrado

RESUMEN

ARTURO GERARDO SÁNCHEZ VALDEZ

Universidad Autónoma de Nuevo León

Fecha de graduación: Mayo, 2024

Facultad de Ciencias Químicas

Título de Estudio: Hidrogel polimérico como electrolito con pH neutro con aditivos rédox para uso en supercapacitores electroquímicos

Número de páginas: 113

Candidato para el Grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Área de estudio: Materiales para la conversión y almacenamiento de energía

Propósito y método de estudio: Los wearables son herramientas de gran utilidad para la prevención y el seguimiento de enfermedades; sin embargo, su funcionamiento compromete su tiempo de vida útil entre cada carga, resaltando la necesidad de desarrollar nuevos dispositivos de almacenamiento de energía que auxilien a las baterías integradas en los wearables. Los supercapacitores son ideales para aplicaciones que requieran manejar energía eléctrica de forma puntual; pero, son rígidos y voluminosos provocando que sea complicada su integración en los wearables. Sustituir los electrolitos líquidos por hidrogeles poliméricos se ha propuesto como una estrategia para reducir el tamaño y la rigidez de los supercapacitores. En este trabajo, se prepararon hidrogeles poliméricos con pH neutro de PVA, glicerol y sales de sulfato alcalinas y se probaron como electrolitos con y sin VOSO_4 como aditivo rédox en dispositivos con electrodos de carbón activado.

Contribuciones y conclusiones: Se prepararon hidrogeles poliméricos de PVA, glicerol, Li_2SO_4 , Na_2SO_4 y K_2SO_4 a temperatura ambiente y se caracterizaron sus matrices poliméricas por espectroscopía de IR, espectroscopía Raman y difracción de rayos X. El hidrogel PVA/G/ Na_2SO_4 0.40 mol L^{-1} presentó una conductividad de 11.6 mS cm^{-1} y alcanzó una ventana de potencial de 2.0 V . Este dispositivo presentó una capacitancia específica de 168 F g^{-1} y una energía específica de 93 Wh kg^{-1} en pruebas de carga/descarga a 1.0 A g^{-1} . Se incorporó VOSO_4 en diferentes concentraciones al hidrogel PVA/G/ Na_2SO_4 0.35 mol L^{-1} . El hidrogel con la concentración 30 mmol L^{-1} de VOSO_4 presentó una capacitancia específica de 213 F g^{-1} y una energía específica de 120 Wh kg^{-1} en pruebas de carga/descarga a 1.0 A g^{-1} ; los valores de capacitancia y energía del dispositivo con VOSO_4 presentaron un aumento cercano al 30% si se comparan con los del dispositivo sin VOSO_4 .

FIRMA DEL ASESOR:


Dr. Luis Carlos Torres González

Agradecimientos

2020 comenzó como un año de retos, quién diría que se convirtió en 1 año y medio de doctorado con limitaciones para entrar a trabajar al laboratorio; sin embargo, esto me obligó a mejorar la gestión de mis tiempos a la hora de planificar mis actividades académicas. Evidentemente la frustración de no avanzar como me hubiese gustado el primer año de mi doctorado se presentó cuando me preparé para realizar el examen predoctoral, en este momento fue cuando la motivación de mis amigos, seres queridos y familia me ayudó a dar lo mejor de mí para salir adelante. Debo agradecer al Dr. Luis Carlos por confiar en mí para dirigir este proyecto de tesis de doctorado, hablar con usted siempre es enriquecedor y me ayudó a encontrar otras perspectivas para alcanzar las metas propuestas para alcanzar en este proyecto.

Durante los 3 años en los que realicé mi doctorado conocí a jóvenes que me ayudaron a desarrollar mis habilidades para explicar la forma en la que funcionaban algunos de los equipos del laboratorio; como Othon, Dona, Magno y Pablo. Tuve como estudiante de tesis de licenciado en química Industrial a Patrick, me ayudó a comprender las responsabilidades que conlleva dirigir un proyecto de investigación que tú no puedes realizar, pero que tienes que gestionar para alcanzar los resultados propuestos. Muchas gracias, coincidir con tantas personas complica recordar el nombre de todos.

Durante la pandemia un investigador del laboratorio tenía que hacerse responsable de los estudiantes que asistíamos para llevar a cabo el trabajo experimental; muchas gracias, Dra. Lorena, Dra. Nora, Dra. Salome, Dr. Edgar y Dr. Eduardo por arriesgarse en tiempos con tanta incertidumbre. Muchas gracias por ayudarme a encontrar soluciones a los problemas que se fueron presentando a lo largo del trabajo experimental de mi tesis, sin sus consejos no hubiese podido mejorar mis resultados.

Francisco (Zizco), Jesús, Ana, Esther, Sergio (el me Mamé), Malu, Eduardo, Adriana, Antonio y Sergio fueron los estudiantes de Maestría y Doctorado con los que conviví durante mis 3 años de doctorado, fueron mis compañeros del café y

de la hora de comida, con ellos compartí postres y problemas en el laboratorio, te perdono Zizco por haberme abandonado.

Esta tesis no se hubiese conseguido sin las debidas correcciones durante las reuniones de comité, examen predoctoral y revisiones del texto de los miembros de mi comité tutorial. Muchas gracias Dr. Israel López, Dr. Eduardo Sánchez, Dr. Rodrigo Chan, Dr. Rodrigo Mayén y Dra. Nayeli Pineda. Además, conocer las líneas investigación del Dr. Rodrigo Mayén, durante mi estancia, enriqueció enormemente la forma en la que comprendía muchos de los conceptos que posteriormente me ayudarían a explicar los resultados que obtuve.

Mis amigos me ayudaron a no rendirme, gracias por mentirme diciéndome que tome una buena decisión, gracias por escucharme y por distraerme. Ricardo (Monster), en las horas de café, me presentaba dudas que no me había planteado. Francisco (Zizco) tus streams me ayudaron a sobrellevar la pandemia, siempre teníamos una aventura nueva en el laboratorio. Roberto sé que tengo año contando contigo y definitivamente tienes muy buenos chismes. Carlos compartir experiencias contigo es enriquecedor, y motivarte a dar el paso fue interesante la verdad pensé que no me harías caso. Edgar, siempre tienes una historia nueva, tu opinión siempre es constructiva. Perla tengo poco conociéndote, pero aprecio tu confianza y que escucharas mis quejas del último semestre de mi doctorado.

Valeria me has apoyado mucho, no estoy seguro de que pudiera haber llegado hasta este punto sin tus consejos, sin las veces que me sacaste para distraerme, sin las ocasiones que me diste mi espacio para trabajar en el artículo y en la tesis, muchas gracias por aguantarme como lo haces. Gualy y Andy, espero haberles dado un buen ejemplo, gracias por celebrar mis logros. Mamá y Papá, decir que mis logros son suyos no es suficiente, me han aconsejado a lo largo de mi vida, me han visto crecer, me han apoyado, sin ustedes no podría ser quien soy hoy y tampoco hubiera podido conseguir las metas que me he propuesto, muchas gracias.

TABLA DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Introducción	1
1.2. Justificación	2
1.2.1. Supercapacitores	2
1.2.2. Estrategias para aumentar la energía de los supercapacitores	3
1.2.2.1. Supercapacitores electroquímicos de doble capa eléctrica	3
1.2.2.2. Pseudocapacitores	4
1.2.2.3. Aumento de la ventana de potencial	6
1.2.2.4. Uso de aditivos rédox en el electrolito	8
1.2.3. Empaquetamiento	10
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES	12
2.1. Antecedentes	12
2.1.1. Uso de aditivos rédox en supercapacitores	12
2.1.2. Uso de electrolitos de hidrogel polimérico en supercapacitores	18
2.1.3. Uso de aditivos rédox en electrolitos de hidrogel polimérico	22
2.2. Aportación científica	25
2.3. Hipótesis	25
2.4. Objetivos	25
2.4.1. Objetivo general	25
2.4.2. Objetivos específicos	26
CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS	27
3.1. Materiales	27
3.2. Preparación de los hidrogeles poliméricos	27
3.3. Caracterización de los hidrogeles poliméricos	28
3.3.1. Preparación de la muestra para FTIR, Raman y DRX	28

3.3.2. Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier	28
3.3.3. Espectroscopía Raman	28
3.3.4. Difracción de rayos X	29
3.4. Determinación de conductividad iónica de los hidrogeles poliméricos	29
3.5. Evaluación del desempeño del hidrogel polimérico como electrolito	30
3.5.1. Armado de dispositivos de supercapacitores	30
3.5.2. Espectroscopía de Impedancia	31
3.5.3. Voltamperometría cíclica	31
3.5.4. Ciclos de carga/descarga galvanostáticos	32
CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN Y RESULTADOS	34
4.1. Preparación de los hidrogeles poliméricos	34
4.2. Caracterización de los hidrogeles preparados	37
4.2.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier	37
4.2.2. Espectroscopía Raman	39
4.2.3. Difracción de rayos X	42
4.2.4. Determinación de la conductividad iónica de los hidrogeles preparados	46
4.3. Pruebas en dispositivo	50
4.3.1. Pruebas preliminares	50
4.3.2. Pruebas concluyentes	55
4.3.2.1. Comparación entre los carbones utilizados como electrodos	55
4.3.2.2. Ventana de potencial de trabajo	58
4.3.2.3. Voltamperometría cíclica	60
4.3.2.4. Espectroscopía de impedancia	63
4.3.2.5. Ciclos de carga/descarga galvanostáticos	69
4.4. Incorporación de aditivo rédox al hidrogel polimérico	74
4.4.1. Voltamperometría cíclica	74
4.4.2. Ciclos de carga/descarga galvanostáticos	78
4.5. Comparativo del desempeño con y sin aditivo rédox	84
4.6. Comparativo con la literatura	88

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES y RECOMENDACIONES	91
5.1. Conclusiones	91
5.2. Recomendaciones	97
REFERENCIAS	98
ANEXO 1	106
ANEXO 2	109

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Formación de los hidrogeles a temperatura ambiente _____	34
Tabla 2. Comparativo de Z_R y σ obtenidos a partir de los diagramas de Nyquist _____	48
Tabla 3. Valores calculados para los dispositivos con PVA/G/Na ₂ SO ₄ 0.40 mol L ⁻¹ y Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ como electrolitos _____	54
Tabla 4. Comparativo con la literatura _____	55
Tabla 5. Valores de área superficial y tamaño de promedio de poro de los carbones AB520Y y XE2B _____	58
Tabla 6. Datos obtenidos por espectroscopía de impedancia _____	65
Tabla 7. Comparativo entre los resultados obtenidos de los dispositivos ensamblados en este trabajo _____	86
Tabla 8. Comparativo de los dispositivos sin aditivo rédox con la literatura ____	89
Tabla 9. Comparativo del dispositivo con aditivo rédox con la literatura _____	90
Tabla 10. Composiciones de electrodos de trabajo probadas _____	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de un supercapacitor _____	2
Figura 2. Voltamperograma de un supercapacitor _____	4
Figura 3. Voltamperograma de un Pseudocapacitor _____	5
Figura 4. Esquema de operación del aditivo redox en el catolito o el anolito [18] _____	10
Figura 5. Esquema de un electrolito de gel polimérico [20] _____	11
Figura 6. Esquema del mecanismo de formación y microestructura de los geles de PVA-glicerol propuestos por Shi y colaboradores [51] _____	20
Figura 7. Celda de 2 electrodos tipo Swagelock _____	29
Figura 8. Molde de PETG utilizado para controlar el grosor de los hidrogeles	30
Figura 9. Diagrama interno del dispositivo _____	31
Figura 10. Espectros de IR de los hidrogeles a) PVA/G/Li ₂ SO ₄ , b) PVA/G/Na ₂ SO ₄ y c) PVA/G/K ₂ SO ₄ _____	39
Figura 11. Espectros Raman de los hidrogeles a) PVA/G/Li ₂ SO ₄ , b) PVA/G/Na ₂ SO ₄ y c) PVA/G/K ₂ SO ₄ _____	42
Figura 12. Difractogramas de rayos X de los hidrogeles a) PVA/G/Li ₂ SO ₄ , b) PVA/G/Na ₂ SO ₄ y c) PVA/G/K ₂ SO ₄ _____	45
Figura 13. Diagramas de Nyquist de los hidrogeles preparados _____	47
Figura 14. Circuito equivalente _____	48
Figura 15. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido _____	51
Figura 16. Ciclos de carga/descarga de los dispositivos con a) PVA/G/Na ₂ SO ₄ 0.40 mol L ⁻¹ y b) Na ₂ SO ₄ 1.0 mol L ⁻¹ como electrolitos _____	52

Figura 17. Isotermas de fisisorción de N ₂ de los carbones AB520Y y XE2B	56
Figura 18. Distribución de tamaño de poro de los carbones XE2B y AB520Y	57
Figura 19. Apertura de la ventana de potencial a 2.0 mV s ⁻¹ del dispositivo con I hidrogel PVA/G/Na ₂ SO ₄ 0.40 mol L ⁻¹ como electrolito	59
Figura 20. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de potencial para los dispositivos con los hidrogeles a) PVA/G/Na ₂ SO ₄ 0.35 mol L ⁻¹ , b) PVA/G/Na ₂ SO ₄ 0.40 mol L ⁻¹ y c) PVA/G/Na ₂ SO ₄ 0.45 mol L ⁻¹ como electrolitos	61
Figura 21. Comparativo de los voltamperogramas a las velocidades de barrido de potencial a) 10 mV s ⁻¹ y b) 20 mV s ⁻¹	62
Figura 22. Diagrama de Nyquist del dispositivo de un supercapacitor	64
Figura 23. Circuito equivalente propuesto	65
Figura 24. Diagramas de Nyquist y Bode de los dispositivos con el hidrogel a) b) PVA/G/ Na ₂ SO ₄ 0.35 mol L ⁻¹ , c) d) PVA/G/ Na ₂ SO ₄ 0.40 mol L ⁻¹ y a) b) PVA/G/Na ₂ SO ₄ 0.45 mol L ⁻¹ como electrolito	67
Figura 25. Ciclos de carga/descarga tomados a diferentes densidades de corriente de los dispositivos con el hidrogel a) b) PVA/G/ Na ₂ SO ₄ 0.35 mol L ⁻¹ , c) d) PVA/G/ Na ₂ SO ₄ 0.40 mol L ⁻¹ y a) b) PVA/G/Na ₂ SO ₄ 0.45 mol L ⁻¹ como electrolito	70
Figura 26. Relación entre la (a) caída óhmica y (b) la resistencia en serie equivalente de los dispositivos frente a la densidad de corriente aplicada	72
Figura 27. Capacitancia específica calculada en función de la densidad de corriente aplicada	73

Figura 28. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de potencial para los dispositivos con los hidrogeles a) VO_2SO_4 10 mmol L^{-1} , b) VO_2SO_4 20 mmol L^{-1} , c) VO_2SO_4 30 mmol L^{-1} y d) VO_2SO_4 40 mmol L^{-1} como electrolitos	76
Figura 29. Comparativo de la respuesta de los dispositivos con VO_2SO_4 obtenida a 20 mV s^{-1}	77
Figura 30. Ciclos de carga/descarga tomados a diferentes densidades de corriente de los dispositivos con el hidrogel a) b) VO_2SO_4 10 mmol L^{-1} , c) d) VO_2SO_4 20 mmol L^{-1} , e) f) VO_2SO_4 30 mmol L^{-1} y g) h) VO_2SO_4 40 mmol L^{-1}	80
Figura 31. Comparativo de la a) caída óhmica y la b) resistencia en serie equivalente contra la densidad de corriente aplicada	82
Figura 32. Capacitancia específica de los dispositivos con aditivo rédox	83
Figura 33. Comparativo de la respuesta del dispositivo con y sin aditivo rédox a) voltamperograma para 20 mV s^{-1} , b) ciclo de carga/descarga para 1 A g^{-1} y c) capacitancia específica contra densidad de corriente aplicada	85
Figura 34. Caída de la capacitancia específica de los dispositivos con y sin aditivo rédox frente al ciclado	87
Figura 35. Apertura de ventana de potencial para las diferentes composiciones de electrodo de trabajo	107
Figura 36. Voltamperogramas a 1.6 V de las diferentes composiciones de electrodo de trabajo	108
Figura 37. Voltamperograma del dispositivo con solución acuosa de Na_2SO_4 1.0 mol L^{-1}	109
Figura 38. Respuesta del dispositivo con solución acuosa a diferentes velocidades de barrido de potencial	110

Figura 39. Diagrama de Nyquist del dispositivo con solución acuosa _____	111
Figura 40. Diagrama de Bode del dispositivo con solución acuosa _____	112
Figura 41. Respuesta del dispositivo con solución acuosa a diferentes densidades de corriente _____	113

LISTA DE ECUACIONES

[Ecuación 1]	3
[Ecuación 2]	3
[Ecuación 3]	4
[Ecuación 4]	5
[Ecuación 5]	30
[Ecuación 6]	32
[Ecuación 7]	32
[Ecuación 8]	33
[Ecuación 9]	33

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

Los wearables se han convertido en un compañero indispensable en la vida cotidiana de las personas [1], sus funciones van desde el control de la música y la navegación por GPS, hasta monitorear la actividad física y el seguimiento del sueño. Debido a que censan las funciones vitales de su portador en tiempo real, los wearables se han propuesto como herramientas que podrían revolucionar la investigación médica, la monitorización remota de pacientes, así como la prevención y el tratamiento de enfermedades crónicas [2–4]. Desafortunadamente, el funcionamiento constante de sus sensores requiere una gran cantidad de energía eléctrica, provocando que las baterías deban ser cargadas frecuentemente. Esto ha resaltado la necesidad de crear dispositivos de almacenamiento de energía compactos que auxilien a las baterías en los wearables [5, 6].

Los supercapacitores electroquímicos son ideales para aplicaciones que requieran una gran cantidad de energía de forma puntual, como el funcionamiento de los sensores en los wearables. Debido a esto, combinar sensores de bajo consumo energético con supercapacitores electroquímicos podría ser una forma de mejorar la eficiencia energética en los wearables; sin embargo, los supercapacitores electroquímicos son rígidos y voluminosos, por lo que el empaquetamiento de los supercapacitores electroquímicos aunado a sus

bajos valores de energía específica hacen complicada su integración en los wearables.

1.2. Justificación

1.2.1. Supercapacitores

El dispositivo de un supercapacitor se compone de un par de electrodos porosos separados por un electrolito [7], tal como se muestra en la figura 1. En este tipo de dispositivos, la energía se almacena de forma meramente electrostática debido a la formación de la doble capa eléctrica en la superficie de los electrodos; este mecanismo le da la cualidad a los supercapacitores de cargarse en cuestión de segundos y de poseer una vida útil que puede superar los 100,000 ciclos de carga-descarga [8–10].

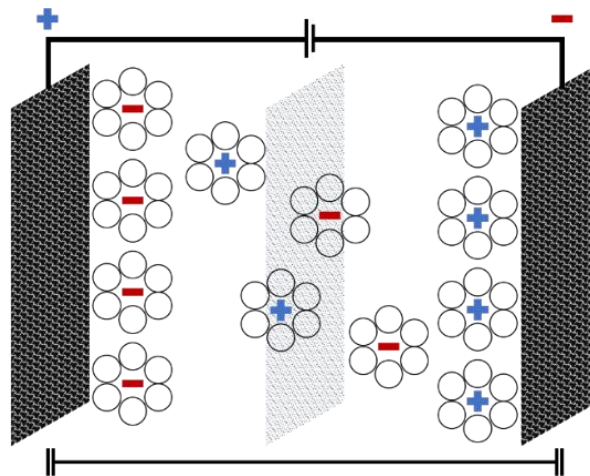


Figura 1. Esquema de un supercapacitor

Una de las principales limitaciones que poseen los supercapacitores son sus limitados valores de energía; como se muestra en la ecuación 1, la energía (E , Wh) de un supercapacitor electroquímico es directamente proporcional a la mitad del producto de la capacitancia (C , F) por la ventana de potencial (ΔV , V) a la que opera el dispositivo [11].

$$E = \frac{1}{2} C \Delta V \quad \text{[Ecuación 1]}$$

Los supercapacitores pueden ser denominados capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica o pseudocapacitores, cada tipo de supercapacitor propone estrategias distintas para aumentar su energía, sin embargo, no son las únicas estrategias propuestas en la literatura. En las siguientes secciones se describe el funcionamiento de los tipos de supercapacitores, los electrodos usualmente empleados y otras estrategias propuestas para aumentar la energía de los supercapacitores.

1.2.2. Estrategias para aumentar la energía de los supercapacitores

1.2.2.1. Supercapacitores electroquímicos de doble capa eléctrica

La capacitancia de un capacitor, compuesto por dos placas metálicas, es igual al producto de la permitividad dieléctrica (ϵ , $C^2 N^{-1} m^{-2}$) de las placas metálicas por su área geométrica (A , m^2) dividido entre la distancia entre las placas (d , m), como se muestra en la ecuación 2.

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad \text{[Ecuación 2]}$$

Este fundamento puede ser aplicado en los supercapacitores electroquímicos, y nos indica que al trabajar con materiales con elevados valores de área superficial podemos aumentar la capacitancia del dispositivo y por consiguiente su energía. Este tipo de dispositivos se denominan comúnmente como capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica y el material utilizado por excelencia como electrodo es el carbón activado, debido a que tanto su área

específica como su distribución de poros pueden ser modificados por métodos físicos y químicos. Los capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica pueden suministrar altos valores de potencia y una larga vida útil en comparación con los pseudocapacitores [12].

1.2.2.2. Pseudocapacitores

La capacitancia de un supercapacitor también puede ser interpretada en función de la carga acumulada por los electrodos (Q , C) y la ventana de potencial a la que opera el dispositivo, tal y como se muestra en la ecuación 3.

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad \text{[Ecuación 3]}$$

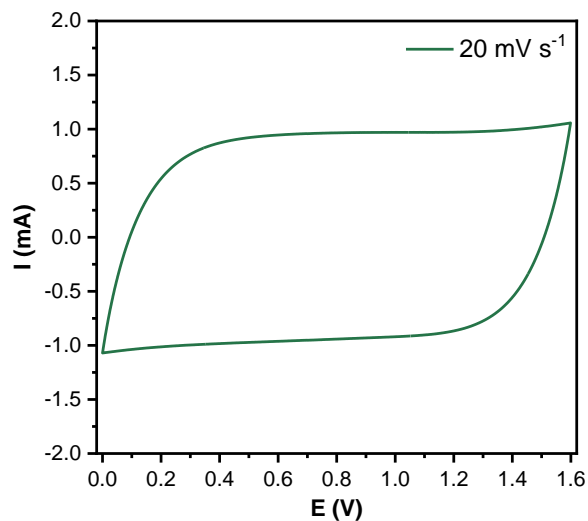


Figura 2. Voltamperograma de un supercapacitor

Cuando se realiza una medición de voltamperometría cíclica en un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica, la corriente de respuesta

resultante al realizar el barrido de potencial está relacionada con la formación de la doble capa eléctrica, figura 2.

Considerando el barrido de potencial, la ecuación 3 puede ser reinterpretada como la ecuación 4.

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad \text{[Ecuación 4]}$$

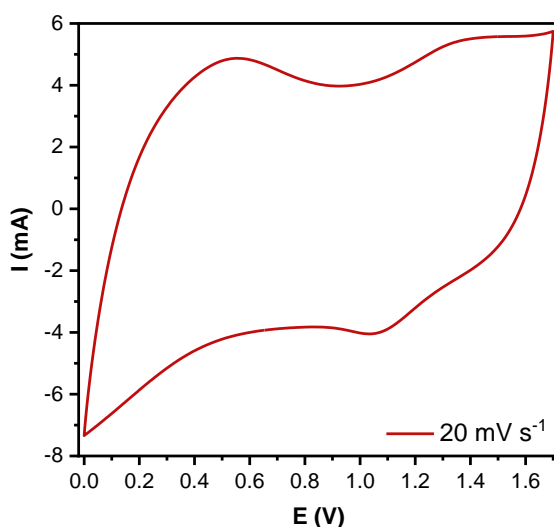


Figura 3. Voltamperograma de un Pseudocapacitor

Donde, I es la corriente de respuesta (A) y dV/dt es la velocidad del barrido de potencial ($V s^{-1}$). Esta reinterpretación de la ecuación 3 nos indica que la capacitancia de un supercapacitor puede ser calculada a partir de la corriente de respuesta en función de la velocidad de barrido aplicada. A partir de esta interpretación parte una de las estrategias más populares para aumentar la energía de un supercapacitor, esta estrategia consiste en aumentar la corriente de respuesta del dispositivo utilizando materiales en los que ocurren reacciones rédox rápidas y reversibles en su superficie, de esta forma se mezcla la corriente

producida con la formación de la doble capa eléctrica con la corriente producida por la formación de los pares redox en la superficie de los electrodos, en la figura 3 se muestra la forma de un voltamperograma típico para este tipo de sistemas.

Este tipo de dispositivos son denominados como pseudocapacitores, en los pseudocapacitores normalmente se utilizan electrodos de óxidos de metales de transición, resinas poliméricas o carbones activados modificados. En los óxidos de metales de transición los fenómenos farádicos están relacionados con la rápida intercalación o desintercalación de las cargas del electrolito en su estructura cristalina durante la carga del dispositivo. Las contribuciones farádicas en las resinas poliméricas están relacionadas con la inserción electroquímica de las cargas del electrolito en los huecos presentes en la superficie de las resinas durante la carga del dispositivo. El carbón activado puede ser modificado incorporando materiales redox o bien modificando su superficie con grupos funcionales que presenten reacciones redox al cargar el dispositivo. A pesar de que los pseudocapacitores presentan mayores valores de energía, en comparación con los capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica, la naturaleza de los materiales utilizados como electrodos brinda poca estabilidad frente al ciclado [7, 13].

1.2.2.3. Aumento de la ventana de potencial

Como se observa en la ecuación 1, la energía de un supercapacitor es directamente proporcional a la ventana de potencial en la que opera el dispositivo [14]. El valor de la ventana de potencial a la que opera un supercapacitor es

atribuido principalmente al electrolito; los electrolitos utilizados en los supercapacitores comerciales son líquidos y de naturaleza orgánica que operan en ventanas de potencial de entre 2.5 y 2.8 V; sin embargo, debido a su naturaleza orgánica son altamente volátiles e inflamables, por lo que su manipulación es peligrosa y el riesgo de explosión de los dispositivos comerciales es latente [15]. Como alternativa a este tipo de electrolitos se ha propuesto utilizar soluciones acuosas de H_2SO_4 o KOH , que a pesar de conseguir operar a ventanas de potencial inferiores a 1.23 V poseen una mayor conductividad eléctrica en comparación con los electrolitos orgánicos; si bien los electrolitos acuosos representan un riesgo menor al ser manipuladas, debido a su naturaleza ácida o alcalina limita la vida útil de los supercapacitores debido a que tienden a corroer los componentes metálicos integrados en los dispositivos, además de comprometer los componentes aledaños al dispositivo en caso de que ocurra la fuga del electrolito [16]. Otra alternativa ha sido utilizar líquidos iónicos como electrolitos, estos tipos de electrolitos pueden operar en ventanas de potencial de hasta 3.0 V; sin embargo, al ser sales fundidas a temperatura ambiente su viscosidad se ve comprometida en función de la temperatura, fenómeno que modifica considerablemente su conductividad iónica [15].

En la década pasada se demostró que al utilizar sales neutras de sulfatos alcalinos tales como el Li_2SO_4 , Na_2SO_4 y K_2SO_4 no solo se podía prevenir la corrosión de componentes metálicos, además, los supercapacitores con estos electrolitos conseguían operar en ventanas de potencial de hasta 1.6 V. Este fenómeno ha sido atribuido al pH de las soluciones y a la energía de solvatación

de los cationes de metales alcalinos y el anión sulfato. Las soluciones de sulfatos alcalinos utilizadas como electrolitos poseen un pH de entre 6 y 7; en este intervalo de pH existe un equilibrio de $H^+|OH^-$, por lo que, para que ocurra la producción de O_2 o H_2 en el sistema, es necesario descomponer las moléculas de agua en OH^- o H_3O^+ . Se necesitan alrededor de 286 kJ mol^{-1} para romper los enlaces de la molécula del agua, mientras que se necesitan entre 160 y 220 kJ mol^{-1} para desolvatar cada una de las moléculas de agua de los iones en las soluciones de sulfatos alcalinos, por lo que primero ocurrirá la desolvatación de las moléculas de agua y posteriormente la ruptura de sus enlaces permitiendo que la ventana de potencial de descomposición del agua se extienda por encima de 1.23 V [17].

1.2.2.4. Uso de aditivos rédox en el electrolito

Inspirados en el funcionamiento de las baterías de flujo, donde se utilizan electrolitos que se oxidan y se reducen durante la carga y descarga, a principios de la década pasada se comenzó a considerar la incorporación de aditivos rédox en los electrolitos de supercapacitores como una estrategia para aumentar la carga acumulada por los electrodos. Esta estrategia se fundamenta en mezclar la formación de la doble capa eléctrica, que ocurre normalmente en capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica, con reacciones rédox que ocurren en la interfase electrodo/electrolito; es importante recalcar que a diferencia de los pseudocapacitores, donde los electrodos son quienes se oxidan o reducen, en esta estrategia solamente se oxidan o reducen las especies añadidas al

electrolito; sin embargo, podríamos decir que tienen un fundamento similar, ya que se busca aumentar la corriente de respuesta del dispositivo mediante la contribución de fenómenos farádicos. La corriente de respuesta obtenida al aplicar barridos de potencial en este tipo de sistemas tiene un patrón muy parecido al de la figura 3.

En la figura 4 se presenta uno de los esquemas bajo los que se propone que operan los aditivos rédox. Los aditivos rédox pueden ser activos en uno o en ambos electrodos del supercapacitor; la interfase donde ocurre la reducción del aditivo durante la carga del dispositivo es denominada catolito, mientras que la interfase donde ocurre la oxidación del aditivo es denominada anolito [18, 19]. En la figura 4 a) se aprecia como, durante la carga los cationes del electrolito son adsorbidos en la superficie del cátodo (doble capa eléctrica) y al mismo tiempo se produce la reducción del aditivo en el catolito (contribución farádica); mientras que en el ánodo solo ocurre la adsorción de los aniones del electrolito (doble capa eléctrica). Cuando se descarga el supercapacitor, el aditivo reducido se oxida y las especies adsorbidas por los electrodos son liberadas al electrolito tal y como se muestra en la figura 4 b). En la figura 4 c) y 4 d) se muestra el proceso donde el aditivo es oxidado en el anolito durante la carga del dispositivo y posteriormente el aditivo oxidado es reducido durante la descarga del dispositivo.

Al incorporar aditivos rédox en electrolitos con pH neutro el aumento de energía se relaciona con el aumento de la carga acumulada por la mezcla de la doble capa eléctrica con las contribuciones farádicas en el electrolito y con la ventana de potencial de trabajo al utilizar electrolitos acuosos con pH neutro.

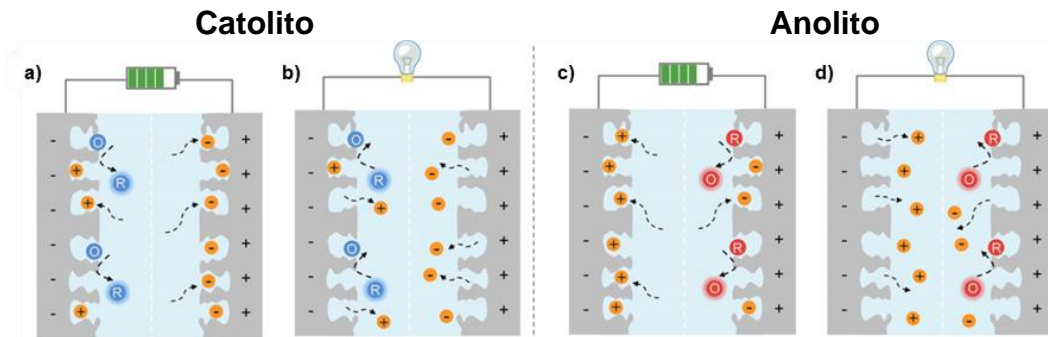


Figura 4. Esquema de operación del aditivo redox en el cátodo o el ánodo [18]

1.2.3. Empaquetamiento

Tanto el empaquetamiento de los capacitores como el de los supercapacitores tiende a ser rígido y voluminoso, este diseño en los dispositivos se debe principalmente a la necesidad de prevenir el riesgo de fuga que conlleva utilizar electrolitos líquidos. El uso de electrolitos poliméricos, tal y como se hace en las baterías de ion litio en la actualidad, es una estrategia atractiva para reducir el tamaño de los supercapacitores; sin embargo, en el caso particular de los supercapacitores, es necesario diseñar electrolitos en los que las cargas puedan moverse rápidamente a través del medio para que la formación de la doble capa eléctrica ocurra de forma prácticamente instantánea.

El uso de hidrogeles poliméricos se ha perfilado como una de las estrategias más populares para conseguir dispositivos de supercapacitores quasisólidos. Un hidrogel polimérico puede ser definido como un líquido (solución acuosa) atrapado en una matriz polimérica, en la figura 5 se muestra el esquema

de un hidrogel polimérico. La conductividad iónica de este tipo de electrolitos generalmente es atribuida a la solución acuosa utilizada como fase líquida, sin embargo, tiende a ser menor debido a la matriz polimérica (fase sólida) puede limitar la velocidad en la que se transfieren las cargas; debido a que, la forma en la que se acomodan las cadenas poliméricas en la matriz puede derivar en restricciones para el transporte de las cargas del electrolito a través del hidrogel.

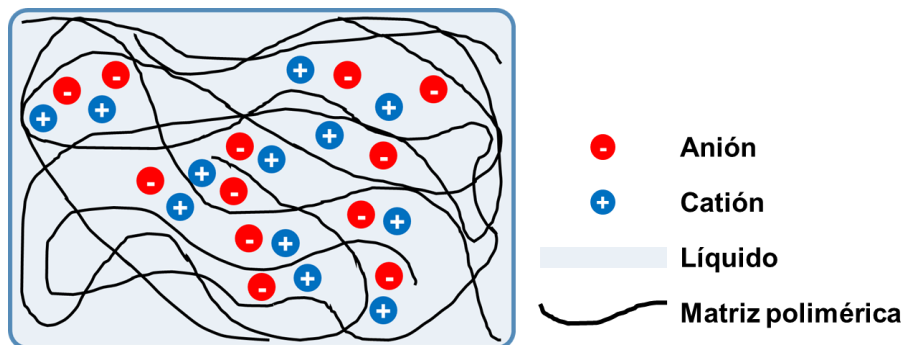


Figura 5. Esquema de un electrolito de gel polimérico [20]

El entrecruzamiento de las cadenas poliméricas da lugar a la formación de la matriz polimérica, el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas puede ocurrir por métodos físicos o químicos dependiendo del polímero o los polímeros utilizados como precursores. El entrecruzamiento por métodos químicos se consigue por medio de una reacción de polimerización en la que los monómeros de las cadenas quedan unidos químicamente; mientras que el entrecruzamiento por métodos físicos se obtiene por el apilamiento de las cadenas poliméricas por interacciones de tipo Van der Waals, como puentes de hidrógeno, tras someterse a cambios bruscos de temperatura [20].

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES

2.1. Antecedentes

2.1.1. Uso de aditivos rédox en supercapacitores

Uno de los primeros reportes en el que se utilizó un aditivo rédox en el electrolito de un supercapacitor fue publicado en 2005, por Tanahashi, que inspirado en los análisis coulombimétricos, decidió estudiar el par rédox Ag^+/Ag . Añadió AgNO_3 en una solución de H_2SO_4 y la utilizó como electrolito de un dispositivo con electrodos de fibras de carbón, observó la reducción del catión Ag^+ en el anolito, lo que derivó en un comportamiento pseudocapacitivo sin necesidad de utilizar electrodos de metales de transición [21]. En 2013, Mai y colaboradores propusieron el par rédox Cu^{2+}/Cu como aditivo rédox en un dispositivo con electrodos de microesferas de carbón; para realizar su estudio, añadieron CuSO_4 en una solución de HNO_3 y la utilizaron como electrolito, concluyeron que la reducción del catión Cu^{2+} a Cu en el anolito favoreció el aumento de la capacitancia específica comparado con el dispositivo sin aditivo rédox [22].

En 2016 Lee y colaboradores utilizaron $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ como electrolito rédox de un dispositivo con electrodos de carbón activado, el dispositivo presentó una capacitancia específica de 597 F g^{-1} y una energía específica de 28.3 Wh kg^{-1} a una ventana de potencial de 1.8 V ; concluyeron que la formación del par rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en el anolito contribuyó a que se obtuviera una

capacitancia específica superior a la de un dispositivo con electrodos de carbón activado [23]. En 2016, Lee y colaboradores estudiaron la posibilidad de añadir VO_2 y SnSO_4 en el electrolito (H_2SO_4) de un dispositivo con electrodos de carbón activado, observaron que era posible hacer un balance de las cargas acumuladas en ambos electrodos al modificar las concentraciones de los aditivos; al optimizar la concentración para cada electrodo, el dispositivo presentó una energía específica de 75 Wh kg^{-1} que fue atribuida a los múltiples estados de oxidación del VO^{2+} y de la reducción del Sn^{2+} , sin embargo, la vida útil de este dispositivo se vio mermada en función del tiempo debido a la formación de SnO en la superficie del electrodo positivo [24].

En 2017, Lee y colaboradores consiguieron reducir la formación de SnO en electrodo positivo al sustituir el SnSO_4 por SnF_2 ; el SnF_2 fue añadido junto con el VO_2 en el electrolito (H_2SO_4) de un dispositivo con electrodos de carbón activado. Este dispositivo presentó una energía específica de 58 Wh kg^{-1} que se mantuvo estable por más de 6000 ciclos de carga y descarga [25]. En 2018, Yan y colaboradores añadieron $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a una solución neutra (Na_2SO_4) y la estudiaron como electrolito de un dispositivo con electrodos de carbón activado, este dispositivo presentó una capacitancia específica de 454 F g^{-1} y una energía específica de 36.9 Wh kg^{-1} ; además, el SC consiguió trabajar a una ventana de potencial de 1.7 V y observaron la formación del par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en el catolito [26].

En 2009, Lota y Frackowiak utilizaron una solución de KI como electrolito redox de un dispositivo con electrodos de carbón activado; al estudiar el

desempeño de este dispositivo observaron la formación del par redox I^-/IO_3^- en el catolito [27]. En 2017, Gorska y colaboradores propusieron el NH_4SCN como electrolito redox de un dispositivo con electrodos de carbón activado, el dispositivo presentó una capacitancia específica de $43 F g^{-1}$ y logro retenerla en más de un 80% al superar los 100,000 ciclos de carga y descarga; observaron que el SCN^- tiene actividad redox en el anolito [28].

En 2018, Akinwolemiwa y colaboradores estudiaron el efecto de utilizar KI o KBr como electrolitos de un dispositivo con electrodos de carbón activado, observaron que la formación de poliyoduros ($I_2(I_3^-)$) en el anolito y la formación de polibromuros ($Br_2(Br_3^-)$) en el anolito; concluyeron que debido a la mayor solubilidad del gas Br_2 la formación de los $Br_2(Br_3^-)$ se da con mayor facilidad, favoreciendo la distribución de carga en los electrodos [29]. En 2019, Platek y colaboradores estudiaron la vida útil de un dispositivo con electrodos de carbón activado con KI como electrolito redox; observaron que, a largo plazo, la formación del par redox $I^-/I_2(I_3^-)$, taponan los poros del carbón activado, dificultando el acceso de las cargas del electrolito a la porosidad en ambos electrodos [30].

En 2019, Wang y colaboradores añadieron $BiBr_3$ en una solución de HCl y la utilizaron como electrolito en un dispositivo con electrodos de carbón activado; este presentó una energía específica de $61 Wh kg^{-1}$, se atribuyó a la formación de los polibromuros en el anolito y la formación del par redox Bi^{3+}/Bi en el catolito, propusieron que estos fenómenos ocurren simultáneamente [31].

En 2020, Abbas y colaboradores estudiaron la influencia del balance de masa en los electrodos de un dispositivo con electrodos de carbón activado en el

que utilizaron una solución de NaNO_3 como electrolito y KI como aditivo redox; al balancear la masa del electrodo positivo y negativo en la relación 1:2, consiguieron compensar la carga generada en el anolito, producto de la formación de los poliyoduros y la doble capa eléctrica, con la carga acumulada en el catolito, solamente por la formación de la doble capa eléctrica [32]. En 2020, Fic y colaboradores incorporaron KBrO_3 como aditivo redox en una solución KBr , este electrolito se probó en un dispositivo con electrodos de carbón activado, determinaron que la presencia del anión BrO_3^- indujo la formación de los pares redox $\text{Br}^-/\text{Br}_2/\text{BrO}_3^-$, observaron que la formación del par redox Br^-/Br_2 disminuyó la evolución de O_2 , lo que les permitió trabajar a una ΔV de 1.8 V [33].

En 2011, Roldán y colaboradores, agregaron índigo carmín a una solución de H_2SO_4 , y la probaron como electrolito de un dispositivo con electrodos de nanotubos de carbón; el dispositivo con índigo carmín presentó una capacitancia específica de 50 F g^{-1} , mientras que el dispositivo sin aditivo redox presentó una capacitancia específica de 20 F g^{-1} ; atribuyeron este comportamiento a la reducción del índigo carmín en leuco índigo carmín en el catolito [34]. En 2012, Roldan y colaboradores añadieron azul de metileno a una solución de H_2SO_4 y la probaron como electrolito de un dispositivo con electrodos de nanotubos de carbón, al incorporar azul de metileno como aditivo redox consiguieron aumentar la capacitancia específica de 5 F g^{-1} a 23 F g^{-1} , atribuyeron este fenómeno a la oxidación del azul de metileno en el anolito [35].

En 2015, Singh y Paul agregaron 1,4-hidroquinona en una solución de H_2SO_4 para probarla como electrolito de un dispositivo con electrodos de carbón

activado; al utilizar la 1,4-hidroquinona como aditivo rédox, la capacitancia específica aumentó en un 40% debido a la oxidación de la 1,4-hidroquinona en el anolito [36]. En 2016, Wang y colaboradores probaron el violeta de pirocatecol como aditivo rédox en una solución de H_2SO_4 como electrolito de un dispositivo con electrodos de carbón activado, la capacitancia específica de este dispositivo presentó un incremento del 200% al añadir el violeta de pirocatecol en el electrolito, debido a la oxidación del 1,2-hidroquinona, presente en el violeta de pirocatecol [37].

En 2016, Gastol y colaboradores estudiaron el 2,5-dibromohidroquinona como aditivo rédox en una solución de KOH que utilizaron como electrolito de un dispositivo con electrodos de carbón activado, observaron que al añadir 2,5-dibromohidroquinona en el electrolito, la capacitancia específica de este dispositivo aumentó de 244 F g^{-1} a 314 F g^{-1} , atribuyeron este aumento a la pérdida de un anión Br^- durante la oxidación del 2,5-dibromohidroquinona en el anolito, y que el Br^- promueve la formación del par rédox $\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$ [38].

En 2016, Carretero-González y colaboradores describieron que la actividad rédox de los colorantes orgánicos como el índigo carmín y el rojo de alizarina S se debe a los donantes de electrones como aminas o hidroxilos presentes en los cromóforos antraquinona y fenotiazina, además, observaron que el índigo carmín presentaba actividad rédox en medio neutro, a diferencia del rojo de alizarina S que presentó actividad en medio ácido [39]. En 2018, Sun y colaboradores agregaron de rojo de alizarina S y ácido bromo amínico como aditivos rédox en una solución de H_2SO_4 que fue utilizada como electrolito de un

dispositivo con electrodos de carbón activado, observaron que al agregar ambos aditivos, el rojo de alizarina S se reducía en el catolito, mientras que el ácido bromo amínico se oxidaba en el anolito durante la carga del dispositivo, propusieron que estos fenómenos rédox ocurrieran de forma simultánea en el anolito y el catolito, a lo que atribuyen el valor de capacitancia específica de 260 F g⁻¹ y una energía específica de 17.8 Wh kg⁻¹, comparado con los 115.6 F g⁻¹ y 7.9 W h kg⁻¹ que obtuvieron al utilizar solamente H₂SO₄ como electrolito [40].

En 2019, Chen y colaboradores, añadieron hidroquinona y p-fenilendiamina como aditivos rédox a una solución de H₂SO₄ que utilizaron como electrolito en un dispositivo con electrodos de carbón activado, este dispositivo presentó una capacitancia específica de 116 F g⁻¹ y una energía específica de 1.85 Wh kg⁻¹, atribuyeron estos valores a la oxidación de la hidroquinona y de la p-fenilendiamina en el anolito durante la carga [41]. En 2020, Suresh Balaji y colaboradores estudiaron un dispositivo con electrodos a base de óxido de grafeno reducido en el que usaron una solución de H₂SO₄ con hidroquinona como aditivo rédox, al utilizar solamente la solución de H₂SO₄ como electrolito obtuvieron una capacitancia específica de 248 F g⁻¹, mientras que al agregar la hidroquinona al electrolito aumentaron el valor de capacitancia específica hasta los 440 F g⁻¹, atribuyeron este fenómeno a la oxidación de la hidroquinona en el anolito [42].

2.1.2. Uso de electrolitos de hidrogel polimérico en supercapacitores

En 2017, Chang y colaboradores estudiaron diferentes hidrogeles poliméricos de PVA ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PVA}$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$, $\text{LiClO}_4/\text{PVA}$, KCl/PVA y LiCl/PVA) como electrolito de dispositivos con electrodos de polipirrole y carbón activado, el hidrogel polimérico $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PVA}$ presentó una menor resistencia y una retención del 90% de la capacitancia específica inicial después de 15,000 ciclos de carga y descarga al ser utilizado como electrolito, este dispositivo alcanzó una ventana de potencial de trabajo de 1.0 V [43]. En 2018, Karaman y colaboradores estudiaron el hidrogel polimérico $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-PVA}$ dopado con B como electrolito en un dispositivo con electrodos de fibras de carbón; para obtener el hidrogel, una vez congelada la mezcla de PVA, H_3BO_3 y H_2SO_4 se dejó reposar a temperatura ambiente durante 2 h, este dispositivo presentó una capacitancia específica de 134 F g^{-1} y una energía específica de 67 Wh kg^{-1} alcanzando una ventana de potencial de trabajo de 1.5 V [44].

En 2018, Guo y colaboradores prepararon un dispositivo de supercapacitor depositando nanotubos de carbón en una de las caras de la película del hidrogel $\text{PVA}/\text{H}_2\text{SO}_4$ y poli anilina en la otra cara; para formar el hidrogel, la solución de PVA y H_2SO_4 se sometió a $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h y después se dejó reposar durante 12 h a temperatura ambiente, el hidrogel polimérico $\text{PVA}/\text{H}_2\text{SO}_4$ presentó una conductividad de 136 mS cm^{-1} [45]. En 2020, Guo y colaboradores prepararon un hidrogel con la composición PVA -polietilenglicol (PEG)- H_2SO_4 , para formar el gel disolvieron el PEG y el PVA en una solución de H_2SO_4 , después agregaron glutaraldehído con la finalidad de catalizar la condensación polimérica entre las

cadenas de PVA y de PEG, este hidrogel se empleó como electrolito de un dispositivo all-in-one de polipirrol soportado sobre polianilina, este dispositivo presentó una capacitancia específica de 773 mF cm^{-2} y una energía específica de $54 \text{ } \mu\text{Wh cm}^{-2}$ [46].

En 2016, Jiang y colaboradores prepararon un hidrogel de PVA dopado con B disolviendo PVA en una solución de KCl; la matriz polimérica fue preparada por electrodeposición, el hidrogel presentó una resistencia de 0.85 ohm . Al probar este hidrogel como electrolito de un dispositivo con electrodos de carbón activado consiguieron una capacitancia específica de 51 F g^{-1} y una energía específica de 7.41 Wh kg^{-1} alcanzando una ventana de potencial de trabajo de 2.0 V [47]. En 2017, Batisse y Raimundo-Piñero compararon el uso de una solución de Na_2SO_4 y del hidrogel polimérico PVA- Na_2SO_4 como electrolito de un supercapacitor con electrodos de carbón activado, la solución de PVA y Na_2SO_4 fue sometida a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h , para después dejarse reposar a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h , este proceso se repitió en dos ocasiones para formar el hidrogel, el dispositivo con el electrolito de hidrogel polimérico alcanzó una ventana de potencial de trabajo de 1.8 V y retuvo la capacitancia específica inicial durante 8000 ciclos de carga y descarga; mientras que al utilizar el electrolito acuoso tuvieron que utilizar una ventana de potencial de trabajo de 1.6 V para obtener la misma retención de la capacitancia inicial [48].

En 2019, Peng y colaboradores probaron el hidrogel polimérico B/PVA-KCl-óxido de grafeno como electrolito de un dispositivo con electrodos de carbón activado; el hidrogel presentó una conductividad de 47 mS cm^{-1} , mientras que el

dispositivo presentó una capacitancia específica de 156 F g^{-1} [49]. En 2018, Rong y colaboradores estudiaron un hidrogel con la composición PVA-H₂O/etilenglicol-LiCl como electrolito; para prepararlo mezclaron agua, etilenglicol y PVA en relación de masa 1:1:1, y después sometieron la mezcla a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min, el hidrogel presentó una conductividad de 15 mS cm^{-1} ; al utilizarlo como electrolito de un dispositivo con electrodos de nanotubos de carbón observaron que la capacitancia específica se mantenía hasta en un 80% a $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ [50].

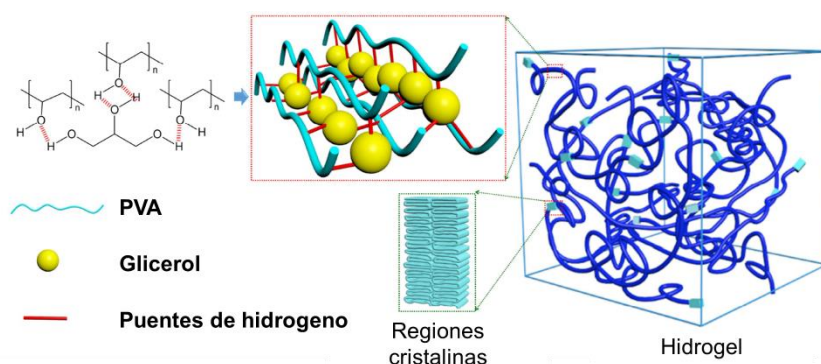


Figura 6. Esquema del mecanismo de formación y microestructura de los geles de PVA-glicerol propuestos por Shi y colaboradores [51]

En 2017, Shi y colaboradores prepararon hidrogeles poliméricos a temperatura ambiente mezclando glicerol, agua y PVA, estos hidrogeles poliméricos fueron preparados disolviendo glicerol y PVA en partes iguales en agua, posteriormente compararon la preparación de los organohidrogeles exponiendo la mezcla a temperatura ambiente o a ciclos de congelamiento. Observaron que los hidrogeles podían formarse sin ser sometidos a ciclos de congelamiento, atribuyeron este fenómeno a la abundancia de puentes hidrógeno

entre los grupos -OH del PVA y del glicerol. En la figura 6 se muestra el esquema del mecanismo de formación de los hidrogeles, así como la microestructura propuestos por Shi y colaboradores; en el esquema de formación propuesto se aprecia que la presencia del glicerol en el organohidrogel también disminuye la formación de regiones cristalinas por la formación de canales entre las cadenas de PVA y las moléculas de glicerol [51].

En 2018, Peng y colaboradores prepararon hidrogeles de composición PVA-NaCl-H₂O/glicerol, uno de estos hidrogeles presentó una resistencia de 2.2 ohm; el valor de resistencia fue atribuido a la presencia de glicerol en el hidrogel ya que favorece el ordenamiento de las cadenas de PVA en forma de canales e inhibe la formación de regiones cristalinas en el gel al ser preparado a temperatura ambiente [52]. En 2019, Peng y colaboradores probaron el hidrogel PVA-NaCl-H₂O/glicerol como electrolito en un dispositivo con electrodos de carbón activado, este dispositivo presentó una capacitancia específica de 210 F g⁻¹ a temperatura ambiente y de 171 F g⁻¹ a -23 °C; en ambos casos el dispositivo alcanzó una ventana de potencial de trabajo de 1.0 V [53].

En 2020 Hu y colaboradores estudiaron el tiempo de formación del organohidrogel compuesto por PVA, glicerol y un aligante de sodio disueltos en agua, en partes iguales; este organohidrogel se mantuvo en reposo a temperatura ambiente y después se sumergió en una solución de NaCl para introducir los iones en el organohidrogel que sería estudiado como electrolito, reportaron que la mezcla comenzaba a volverse viscosa desde el momento en el

que se colocaba en el recipiente en el que se dejaría reposar, y que la transición de solución a gel se completó pasadas 48 h [54].

2.1.3. Uso de aditivos rédox en electrolitos de hidrogel polimérico

En 2014, Fan y colaboradores probaron el hidrogel PVA-H₂SO₄-KI-VOSO₄ como electrolito en un dispositivo con electrodos de carbón activado; este dispositivo presentó una energía específica de 25 kWh kg⁻¹, que se atribuyó a la formación de los I₂(I₃⁻) y los múltiples estados de oxidación del VO²⁺ [55]. En 2016, Veerasubramani y colaboradores probaron el hidrogel PVA-H₃PO₄-Na₂MoO₄ como electrolito en un dispositivo con electrodos de óxido de grafeno, en este sistema ocurrió la reducción del Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ en el catolito. Este dispositivo presentó una capacitancia específica de 38 mF cm⁻² y una densidad de energía de 5 μWh cm⁻² [56].

En 2018, Kundu y Fisher probaron el hidrogel PVA-K₃Fe(CN)₆-K₄Fe(CN)₆ como electrolito de un dispositivo con electrodos de pétalos de grafeno; este dispositivo presentó una capacitancia específica de 390 mF cm⁻² y una densidad de energía de 2 mWh cm⁻³, observaron la formación de los pares rédox [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ en el catolito y [Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻ en el anolito [57]. En 2019, Xie y Zhang incorporaron Na₂MoO₄ en el hidrogel polimérico con la composición óxido grafeno/PVA-Na₂SO₄ y lo probaron como electrolito de un dispositivo con electrodos de papel de carbón; el hidrogel con aditivo rédox presentó una conductividad iónica de 28 mS cm⁻¹, el dispositivo alcanzó una capacitancia específica de 78 mF cm⁻² y una energía específica de 131 mWh m⁻²; además, el

dispositivo consiguió retener en un 85% la capacitancia específica inicial después de 1000 ciclos de carga/descarga galvanostáticos; observaron la reducción del Mo^{6+} en Mo^{5+} y Mo^{4+} en el catolito [58].

En 2019, Wei y Wang probaron el hidrogel PVA- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -KI como electrolito en un dispositivo con electrodos de carbón activado; este dispositivo alcanzó una capacitancia específica de 248 F g^{-1} y una energía específica de 19 W h kg^{-1} ; estos valores fueron obtenidos para una ventana de potencial de trabajo de 1.5 V, observaron la oxidación del I^- en el anolito [59]. En 2020, Chen y colaboradores probaron el hidrogel con la composición PVA- H_2SO_4 - VOSO_4 como electrolito de un dispositivo con electrodos de fibras de carbón; este dispositivo presentó una capacitancia específica de 234 F cm^{-2} , atribuyeron este valor de capacitancia específica a la formación del par rédox $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ en el anolito [60].

En 2015, Zhong y colaboradores probaron los hidrogeles con las composiciones PVA- H_2SO_4 -HQ y PVA- H_2SO_4 -AM, como anolito y catolito en un dispositivo con electrodos de carbón activado, este dispositivo presentó una capacitancia específica de 573 F g^{-1} y una densidad de energía de 18 Wh kg^{-1} , atribuyeron estos valores a la oxidación de la hidroquinona en el anolito y la reducción del azul de metileno a en el catolito [61]. En 2015, Ma y colaboradores probaron el hidrogel con la composición PVA- H_2SO_4 -IC como electrolito con aditivo rédox de un dispositivo con electrodos de carbón activado, el hidrogel presentó una conductividad iónica de 20.3 mS cm^{-1} , el dispositivo alcanzó una capacitancia específica de 382 F g^{-1} y una densidad de energía de 13 Wh kg^{-1} ; en este sistema observaron la oxidación del índigo carmín en el anolito durante la carga [62].

En 2016, Sun y colaboradores probaron el hidrogel con la composición PVA-H₂SO₄-RAS como electrolito con aditivo rédox en un dispositivo con electrodos de carbón activado; el hidrogel presentó una conductividad iónica de 33 mS cm⁻¹ y el dispositivo alcanzó una capacitancia específica de 441 F g⁻¹, así como una densidad de energía de 39 Wh kg⁻¹, observaron la oxidación del rojo de alizarina en el anolito [63]. En 2017, Fang y colaboradores probaron el hidrogel PVA-H₂SO₄-ABA como electrolito con aditivo rédox de un dispositivo con electrodos de nanoesferas de carbón activado dopadas con polianilina; el hidrogel presentó una conductividad iónica de 21 mS cm⁻¹, el dispositivo alcanzó una capacitancia específica de 390 F g⁻¹ y una densidad de energía de 30 Wh kg⁻¹, atribuyeron estos valores a la actividad de la polianilina en el electrodo y a la oxidación del ácido bromo amínico en el anolito [64].

En 2017, Fang y colaboradores probaron el hidrogel PVA/H₂SO₄/antraquinona-2-sulfonato de sodio como electrolito con aditivo rédox de un dispositivo con electrodos de nanoesferas de carbón activado dopadas con polianilina, este dispositivo presentó una capacitancia específica de 430 F g⁻¹ y una densidad de energía de 33 Wh kg⁻¹, estos valores fueron atribuidos a la actividad de la polianilina en el electrodo y a la oxidación de la antraquinona-2-sulfonato de sodio en el anolito [65]. En 2018, Xu y colaboradores probaron el hidrogel PVA-H₂SO₄-AM como electrolito con aditivo rédox de un dispositivo con electrodos de fibras de carbón, el dispositivo alcanzó una densidad de energía de 0.78 mW h cm⁻²; observaron la reducción del azul de metileno en el catolito [66]. En 2019, Fang y colaboradores diseñaron un dispositivo con electrodos de carbón activado en el

que adsorbieron una solución de hidroquinona en el electrodo positivo y una solución de antraquinona-2-sulfonato de sodio en electrodo negativo, utilizaron el hidrogel PVA-H₂SO₄ como separador y electrolito, este dispositivo presentó una densidad de energía de 37 Wh kg⁻¹ [67].

2.2. Aportación científica

La incorporación de aditivos rédox en los hidrogeles PVA/glicerol/sulfato alcalino con pH neutro y su evaluación como electrolitos con y sin aditivos rédox en supercapacitores con electrodos de carbón activado.

2.3. Hipótesis

Los hidrogeles PVA/glicerol/sulfato alcalino con pH neutro, presentan un aumento en la capacitancia específica y la densidad de energía al añadir VOSO₄ como aditivo rédox y ser utilizados como electrolitos con aditivos rédox en un supercapacitor con electrodos de carbón activado.

2.4. Objetivos

2.4.1. Objetivo general

Preparar hidrogeles de PVA/glicerol/sulfato alcalino con pH neutro y evaluar sus propiedades químicas y electroquímicas como electrolito con y sin aditivos rédox en supercapacitores con electrodos de carbón activado.

2.4.2. Objetivos específicos

- Se prepararon hidrogeles de PVA/glicerol/sulfato alcalino con pH neutro.
- Se determinó la presencia de grupos funcionales en los hidrogeles preparados por espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier.
- Se caracterizó la estructura de los hidrogeles preparados se por espectroscopía Raman
- Se determinó la presencia de fases cristalinas en los hidrogeles preparados por difracción de rayos X.
- Caracterizar las propiedades térmicas de los organohidrogeles que se prepararán por pruebas termogravimétricas.
- Se calculó la conductividad iónica de los hidrogeles preparados a partir de los diagramas obtenidos por espectroscopía de impedancia.
- Se empleó el hidrogel PVA/glicerol/ Na_2SO_4 0.40 como electrolito con y sin aditivos rédox en supercapacitores con electrodos de carbón activado.
- Se abrió la ventana de potencial de trabajo del hidrogel PVA/glicero/ Na_2SO_4 0.40 como electrolito por voltamperometría cíclica.
- Se determinó la actividad a diferentes concentraciones del VO_2 como aditivo rédox por voltamperometría cíclica.
- Se evaluó el desempeño de los hidrogeles como electrolito con y sin aditivo rédox en un supercapacitor con electrodos de carbón activado por un elevado número de ciclos de carga/descarga galvanostáticos.
- Se calculó la capacitancia específica, densidad de energía y densidad de potencia por ciclos de carga/descarga galvanostáticos.

CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

En este trabajo se utilizaron precursores grado reactivo; los reactivos comprados a Sigma-Aldrich fueron: Mowiol® 10-98 (Alcohol polivinílico (PVA), Mw ~61,000), glicerol, sulfato de litio anhidro (Li_2SO_4), sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), sulfato de potasio anhidro (K_2SO_4) y sulfato de óxido de vanadio (IV) ($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Los dispositivos preliminares fueron ensamblados utilizando electrodos de carbón PRYNTEX XE2B adquirido previamente. Los dispositivos con los que se obtuvieron los resultados concluyentes se ensamblaron utilizando electrodos de carbón activado de alta área superficial AB520Y que fue comprado a MTI Corporation.

3.2. Preparación de lo hidrogeles poliméricos

La preparación de los hidrogeles poliméricos se llevó a cabo en un sistema de reflujo, la temperatura se controló sumergiendo el sistema en un baño de glicerina a 90 °C. En 7 mL de agua desionizada se agregaron 1.0 g de PVA, 1.0 g de glicerol y la cantidad necesaria de sal de sulfato (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 o K_2SO_4) para que estuviese en concentración de 0.35, 0.40 o 0.45 mol L⁻¹. La mezcla se mantuvo en agitación por 1 h, pasado este tiempo la mezcla se integró completamente formando una solución transparente. Las mezclas fueron vertidas

en un recipiente y se dejaron reposar a temperatura ambiente el tiempo necesario para que ocurriera la gelación del sistema.

3.3. Caracterización de los hidrogeles poliméricos

3.3.1. Preparación de la muestra para FTIR, Raman y DRX

Para caracterizar las interacciones existentes con las cadenas de PVA en los hidrogeles preparados fue necesario remover el agua de los hidrogeles. La remoción del agua en los hidrogeles se llevó a cabo utilizando la liofilizadora Labcom, FreeZone 4.5, el proceso de liofilización se llevó a cabo durante 24 h a una temperatura de $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un vacío de 0.060 torr; las muestras fueron liofilizadas en el CIATEJ unidad noreste.

3.3.2. Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier

Los espectros de FTIR de los hidrogeles poliméricos fueron medidos utilizando un espectrofotómetro Interspec, 200-X con un ATR acoplado de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.3.3. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de los hidrogeles poliméricos preparados fueron medidos utilizando un microscopio Raman Thermo Scientific XRD 3 con un láser de 780 nm desde 50 hasta 3000 cm^{-1} .

3.3.4. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de los hidrogeles poliméricos preparados fueron tomados utilizando un difractómetro de rayos X Bruker Instrument D2 Phaser con fuente de emisión de Cu-K α en el intervalo de 2θ desde 5 hasta 90°.

3.4. Determinación de conductividad iónica de los hidrogeles poliméricos

Las pruebas de espectroscopía de impedancia se realizaron en una celda de tipo Swagelock como la que se muestra en la figura 1. Una vez preparada la mezcla de los hidrogeles se vertió la cantidad necesaria dentro de la celda Swagelock y se dejó reposar a temperatura ambiente hasta que el hidrogel estuviese completamente formado.



Figura 7. Celda de 2 electrodos tipo Swagelock

Una vez formado el hidrogel se midió el potencial de circuito abierto de la celda durante el tiempo que fuese necesario para que el valor de potencial fuese estable. Posteriormente se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia en un intervalo de frecuencias comprendido desde los 100.0 kHz hasta los 100 mHz con una amplitud de voltaje de 10.0 mV.

La conductividad iónica (σ , mS cm^{-1}) de los hidrogeles se calculó a partir del valor de impedancia en el que el diagrama de Nyquist intercepta el eje de Z_{real} utilizando la siguiente ecuación 5.

$$\sigma = \frac{d}{Z' \cdot A} \quad [\text{Ecuación 5}]$$

Donde d es el grosor del electrolito en cm y A es el área geométrica del electrolito. Con la finalidad de controlar el grosor del hidrogel dentro de la celda se acopló un molde impreso como el que se muestra en la figura X, molde tenía un diámetro interno de aproximadamente 8.2 mm y un grosor de 0.45 mm.



Figura 8. Molde de PETG utilizado para controlar el grosor de los hidrogeles

3.5. Evaluación del desempeño del hidrogel polimérico como electrolito

3.5.1. Armado de dispositivos de supercapacitores

Para evaluar el desempeño del hidrogel seleccionado como electrolito de un supercapacitor se utilizó una celda de 2 electrodos de tipo Swagelock. En la figura 3 se presenta un diagrama en el que se muestra que se colocó el hidrogel en medio de electrodos de carbón activado. La formación del hidrogel se realizó insitu sobre los electros de carbón activado.

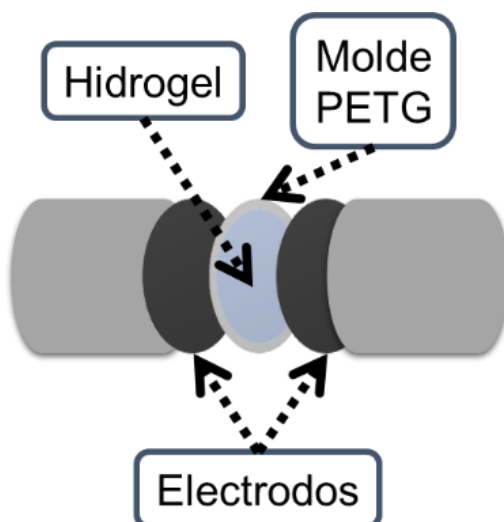


Figura 9. Diagrama interno del dispositivo

3.5.2. Espectroscopía de Impedancia

24 h después de armados los dispositivos se midió el potencial de circuito abierto durante el tiempo necesario hasta que el potencial del dispositivo se estabilizase. Posteriormente se realizaron las mediciones de espectroscopía de impedancia, el rango de frecuencia utilizado fue de 100 kHz a 10 mHz con una amplitud de 10 mV.

3.5.3. Voltamperometría cíclica

La apertura de la ventana de potencial de operación del dispositivo se realizó por medio de voltamperometría cíclica, este procedimiento consistió en abrir la ventana de potencial paulatinamente hasta que se observó la descomposición del solvente. Además, se observó la respuesta del dispositivo a diferentes velocidades de barrido de potencial en la ventana de potencial de operación seleccionada.

3.5.4. Ciclos de carga/descarga galvanostáticos

Una vez seleccionada la ventana de potencial de operación del dispositivo se tomaron ciclos de carga y descarga a diferentes densidades de corriente. Se seleccionó la densidad de corriente en la que el perfil de carga y descarga correspondiera al comportamiento esperado para un supercapacitor y se realizaron pruebas extensivas de ciclado.

La resistencia en serie equivalente (R_{RSE} , ohm cm^2) de los dispositivos se calcula a partir de la caída óhmica observada en la pendiente de descarga, una vez tomado el valor de la caída óhmica se utilizó la ecuación 6 para calcular la resistencia en serie equivalente, donde, ΔU es la caída óhmica en V, I es la corriente aplicada en amperios (A) y A es el área de los electrodos en cm^2 .

$$R_{RSE} = \frac{\Delta U}{2|I|} \cdot A \quad \text{[Ecuación 6]}$$

La capacitancia específica (C_s , F g^{-1}) se calculó utilizando la ecuación 7, donde I es la corriente aplicada, Δt es el tiempo que tarda en descargarse en segundos (s), ΔV_{real} es la resta de la caída óhmica a la ventana de potencial de operación en voltios y m_{el} es la masa del material activo en el electrodo en gramos.

$$C_s = 4 \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V_{real} \cdot m_{el}} \quad \text{[Ecuación 7]}$$

La energía específica (E_s , Wh kg^{-1}) se calculó utilizando la ecuación 8; donde C_s es la capacitancia específica calculada con la ecuación 6, ΔV_{max} es la ventana de potencial de operación en V y m_{el} es la masa del electrodo.

$$E_s = \frac{C_s \cdot \Delta V_{max}^2}{7.2} \quad [\text{Ecuación 8}]$$

La potencia específica (P_s , W kg⁻¹) se calculó utilizando la ecuación 9, a partir de la energía específica y el tiempo de descarga.



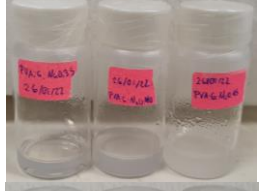



$$P_s = 3600 \frac{E_s}{\Delta t} \quad [\text{Ecuación 9}]$$

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN Y RESULTADOS

4.1. Preparación de los hidrogeles poliméricos

En la tabla 1 se muestra una comparativa visual entre la formación de los hidrogeles poliméricos preparados utilizando las diferentes sales de sulfato en 3 concentraciones. Los hidrogeles PVA/G/Na₂SO₄ y PVA/G/K₂SO₄ en sus diferentes concentraciones se formaron tras haberse dejado en reposo a temperatura ambiente durante 24 h, mientras que para las diferentes concentraciones de Li₂SO₄ se requirió un lapso de entre 48 y 72 h de reposo según su concentración.

Tabla 1. Formación de los hidrogeles a temperatura ambiente

Hidrogel	Comienza el reposo	24 horas de reposo
PVA/G/Li ₂ SO ₄ 0.35, 0.40 y 0.45 mol L ⁻¹		
PVA/G/Na ₂ SO ₄ 0.35, 0.40 y 0.45 mol L ⁻¹		
PVA/G/K ₂ SO ₄ 0.35, 0.40 y 0.45 mol L ⁻¹		

Como se mencionó en los antecedentes; el glicerol tiende a formar puentes de hidrogeno con las cadenas de alcohol polivinílico (PVA), lo que favorece la intercalación de las cadenas de PVA sin la necesidad de utilizar cambios bruscos de temperatura. Considerando este fenómeno, la diferencia del tiempo requerido para que ocurra la formación de los hidrogeles de PVA/G/Li₂SO₄ en comparación con el tiempo requerido para que ocurra la formación de los hidrogeles PVA/G/Na₂SO₄ y PVA/G/K₂SO₄ podría estar relacionado con la fuerza iónica de las especies presentes.

Las series de Hofmeister, figura 9, describen el efecto de las especies iónicas en sistemas macromoleculares en función de su fuerza iónica. Las especies iónicas pueden ser denominadas agentes cosmotrópicos (color rojo) o agentes caotrópicos (color azul). Los agentes cosmotrópicos tienden a fortalecer la red de puentes de hidrógeno, sin embargo, el exceso de este tipo de especies iónicas provoca la precipitación de las macromoléculas. Mientras que los agentes caotrópicos aumentan la solubilidad de las macromoléculas en el sistema, pero, disminuyen la formación de puentes de hidrógeno [59, 68, 69].

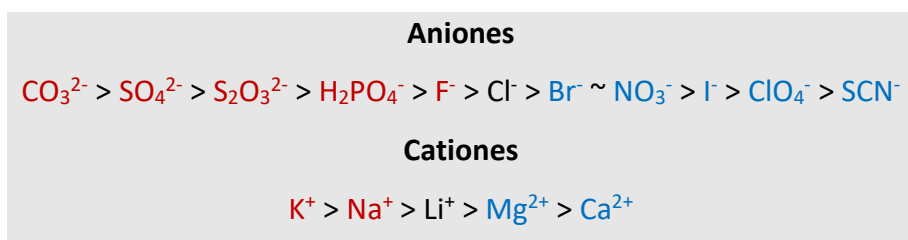


Figura 1. Series de Hofmeister

Considerando que se utilizó el mismo anión (SO₄²⁻) en todos los hidrogeles preparados, podemos deducir que los responsables de la diferencia en el tiempo

requerido para que ocurriese la formación de los hidrogeles fueron los cationes. Considerando las series de Hofmeister también podemos explicar el hecho de que no podemos preparar hidrogeles con Na_2SO_4 y K_2SO_4 en concentraciones mayores a 0.45 mol L^{-1} , debido a que al intentar añadir estas sales en una concentración mayor comenzaba a precipitarse el PVA disuelto. Por otro lado, los hidrogeles $\text{PVA/G/Na}_2\text{SO}_4 0.45 \text{ mol L}^{-1}$ y $\text{PVA/G/K}_2\text{SO}_4 0.45 \text{ mol L}^{-1}$ tienden a ser menos homogéneos en ocasiones alcanzando a tener presencia de PVA precipitado atrapado en su interior. Los hidrogeles $\text{PVA/G/Li}_2\text{SO}_4 0.35 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{PVA/G/Li}_2\text{SO}_4 0.40 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{PVA/G/Li}_2\text{SO}_4 0.45 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{PVA/G/Na}_2\text{SO}_4 0.35 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{PVA/G/Na}_2\text{SO}_4 0.40 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{PVA/G/K}_2\text{SO}_4 0.35 \text{ mol L}^{-1}$ y $\text{PVA/G/Na}_2\text{SO}_4 0.40 \text{ mol L}^{-1}$ son bastante homogéneos. Los hidrogeles de $\text{PVA/G/Li}_2\text{SO}_4$ en sus tres concentraciones, así como los hidrogeles $\text{PVA/G/Na}_2\text{SO}_4 0.35 \text{ mol L}^{-1}$ y $\text{PVA/G/K}_2\text{SO}_4 0.35 \text{ mol L}^{-1}$ tienden a ser traslucidos y bastante blandos. Los hidrogeles $\text{PVA/G/Na}_2\text{SO}_4 0.40 \text{ mol L}^{-1}$ y $\text{PVA/G/Na}_2\text{SO}_4 0.40 \text{ mol L}^{-1}$ son de un color blanca y se mantienen ligeramente traslucidos, estos hidrogeles pueden ser manipulados fácilmente; este es uno de los motivos por el que se probó el hidrogel $\text{PVA/G/Na}_2\text{SO}_4 0.40 \text{ mol L}^{-1}$ como electrolito.

4.2. Caracterización de los hidrogeles preparados

4.2.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica de caracterización que nos permite conocer la naturaleza de los enlaces químicos e interacciones entre las especies presentes en una muestra. La espectroscopía de infrarrojo es posible debido a que la mayoría de las moléculas son capaces de absorber luz en la región infrarroja del espectro electromagnético y una vez absorbida es convertida en vibraciones moleculares. En el caso particular de la caracterización de hidrogeles poliméricos, esta técnica de caracterización nos puede proporcionar información relacionada con las interacciones existentes entre las especies en el hidrogel y las cadenas de PVA que forman la matriz polimérica, así como entre las cadenas de PVA.

En la figura 10 se muestran los espectros de IR de los 9 hidrogeles preparados. Los espectros de IR de los 9 hidrogeles presentan bandas muy similares. Alrededor de 3340 cm^{-1} aparece una banda ancha de gran intensidad asociada a las vibraciones de los grupos -OH presentes en las cadenas de PVA y las moléculas de glicerol [70, 71]. El estiramiento de los grupos -C-CH₂- aparece como una banda de baja intensidad cerca de los 2920 cm^{-1} [72, 73]. Sobre los 1700 cm^{-1} aparece la vibración de los grupos -CH₂-CH₂-, presentes en las cadenas de PVA, como una banda de baja intensidad. El estiramiento de los enlaces C-H de los grupos -CH₂ del PVA aparece cerca de los 1420 cm^{-1} seguido por la deformación de los enlaces C-H sobre los 1330 cm^{-1} [70, 71]. Entre los 1200 y 800 cm^{-1} aparecen bandas que pueden ser asociadas a la presencia de

puentes de hidrogeno entre las cadenas de PVA con el glicerol y los aniones SO_4^{2-} . La vibración de los enlaces C-OH aparece sobre los 1100 cm^{-1} como una banda de gran intensidad junto el estiramiento de los enlaces C-O-H que se aprecia sobre los 1040 cm^{-1} , sobre los 920 cm^{-1} aparece una banda de baja intensidad relacionada con el estiramiento de los enlaces C-O-C y a los 850 cm^{-1} aparece una banda de baja intensidad relacionada con el estiramiento de los enlaces C-O; estas vibraciones están presentes en las cadenas de PVA y las moléculas de glicerol, pero también pueden ser producto de la presencia de puentes de hidrogeno entre las moléculas de glicerol que no pudieron ser eliminadas durante la liofilización de las muestras y las cadenas de PVA. Sobre los 1200 cm^{-1} aparece una banda de muy baja intensidad relacionada con el estiramiento de los puentes de hidrogeno formados entre los -OH de las cadenas de PVA con los -OH del glicerol y los oxígenos del anión SO_4^{2-} . Las vibraciones de los enlaces S-O de los aniones SO_4^{2-} aparecen sobre los 600 cm^{-1} [59, 74, 75].

La banda asociada a los puentes de hidrogeno en la literatura que aparece sobre los 1200 cm^{-1} está presente en los hidrogeles PVA/G/Li₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹, PVA/G/Li₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹, PVA/G/Li₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹, PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹, PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹, PVA/G/K₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹, PVA/G/K₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ y PVA/G/K₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹. En el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹ puede estar siendo enmascarada por las vibraciones de los enlaces C-OH. Esta información confirma que existe una gran abundancia de puentes hidrogeno en

los hidrogeles poliméricos; fenómeno al que se atribuye su gelación a temperatura ambiente [51, 52, 70, 75].

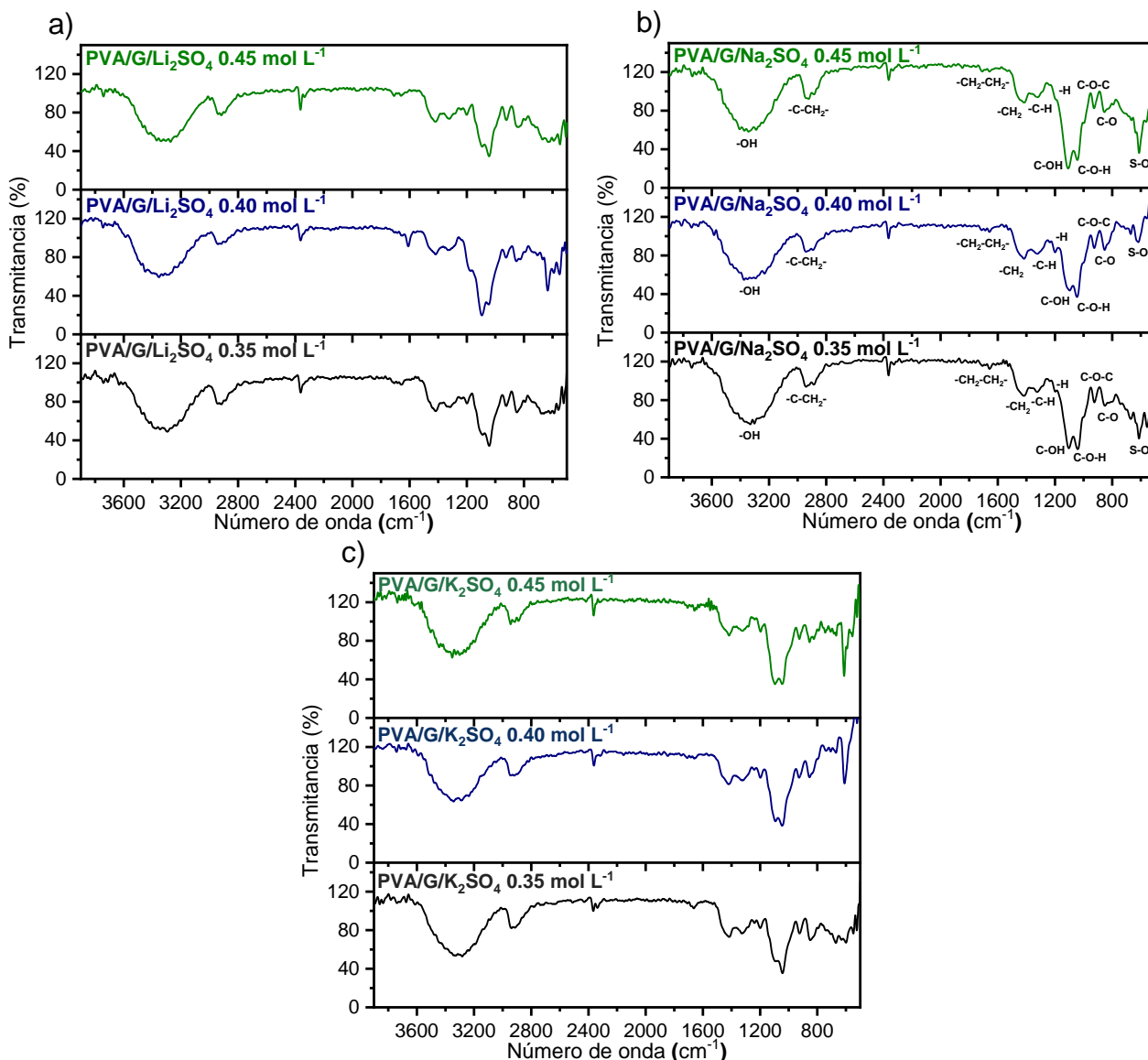


Figura 10. Espectros de IR de los hidrogeles a) PVA/G/Li₂SO₄, b) PVA/G/Na₂SO₄ y c) PVA/G/K₂SO₄

4.2.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización que consiste en incidir una muestra con un haz de luz monocromático para posteriormente analizar las dispersiones inelásticas producidas de esta interacción. Esta técnica

se fundamenta en el efecto Raman. Cuando un haz de luz es dispersado por un átomo o molécula, la mayoría de los fotones que componen el haz son dispersados elásticamente; este fenómeno es conocido como la dispersión de Rayleigh. Sin embargo, una pequeña porción de los fotones puede verse involucrados en procesos de dispersión inelásticos que puede provocar la vibración de la especie que incidió el haz de luz, este fenómeno de dispersión es llamado efecto Raman. La espectroscopía Raman nos puede ayudar a determinar módulos vibracionales que no son observados a simple vista por espectroscopia de IR.

En la Figura 11 se muestran los espectros Raman correspondientes para los hidrogeles que se prepararon. El espectro Raman del hidrogel PVA/G/Li₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹ no pudo ser tomado debido a que la muestra se degradaba al entrar en contacto con el láser, sin embargo, se sigue revisando la literatura, así como la preparación de la muestra para poder tomar este espectro. Los hidrogeles PVA/G/Li₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹, PVA/G/Li₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹, PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ y PVA/G/K₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ presentan espectros muy similares; la forma de estos espectros puede ser atribuida a la distribución de los cristales de las sales en la matriz polimérica durante la liofilización, provocando un menor grado de cristalinidad, esto se discute en la siguiente sección.

La banda de gran intensidad que aparece cerca de los 1400 cm⁻¹ puede ser asociado al estiramiento de los enlaces C-H de los grupos -CH₂ del PVA. La banda ancha y de menor intensidad que aparece alrededor de 1340 cm⁻¹ puede ser asociada al abaniqueo y tijereteo de los enlaces C-H; el abaniqueo de los

enlaces C-OH, del PVA y el glicerol, puede ser asociado a la banda de baja intensidad que aparece cerca de los 1145 cm^{-1} . La banda de baja intensidad que aparece alrededor de los 1095 cm^{-1} puede ser asociada con el estiramiento de los enlaces C-O-H del PVA y el glicerol, el estiramiento de los enlaces $-\text{CH}_2-$ aparece como tres bandas de baja intensidad alrededor de los 915 , 850 y 815 cm^{-1} [25].

Las vibraciones asociadas al anión SO_4^{2-} pueden ser observadas en la mayoría de los casos como una banda bien definida y de gran intensidad sobre los 990 cm^{-1} y como una banda de baja intensidad sobre cerca de los 975 cm^{-1} [76]. La banda que aparece cerca de los 990 cm^{-1} puede ser asociada a las vibraciones del anión SO_4^{2-} presente en los cristales de Li_2SO_4 , Na_2SO_4 y K_2SO_4 ; aparece con gran intensidad en el espectro de los hidrogeles PVA/G/ Li_2SO_4 0.45 mol L^{-1} , PVA/G/ Na_2SO_4 0.35 mol L^{-1} , PVA/G/ Na_2SO_4 0.45 mol L^{-1} , PVA/G/ K_2SO_4 0.35 mol L^{-1} , PVA/G/ K_2SO_4 0.40 mol L^{-1} y PVA/G/ K_2SO_4 0.45 mol L^{-1} . La banda de menor intensidad de que se presenta cerca de los 975 cm^{-1} puede estar relacionada con las vibraciones del anión SO_4^{2-} hidratado, el cual podría estar formando puentes de hidrogeno con las cadenas de PVA y el glicerol. Ambas bandas pueden ser apreciadas en los espectros de los hidrogeles PVA/G/ Li_2SO_4 0.40 mol L^{-1} y PVA/G/ Na_2SO_4 0.40 mol L^{-1} ; sin embargo, la banda de 975 cm^{-1} presenta una mayor intensidad que la banda de 990 cm^{-1} . Esto puede deberse a que en estos hidrogeles existe una mayor existencia de puentes de hidrogeno entre los oxígenos del anión sulfato y los grupos hidroxilo del PVA y el glicerol.

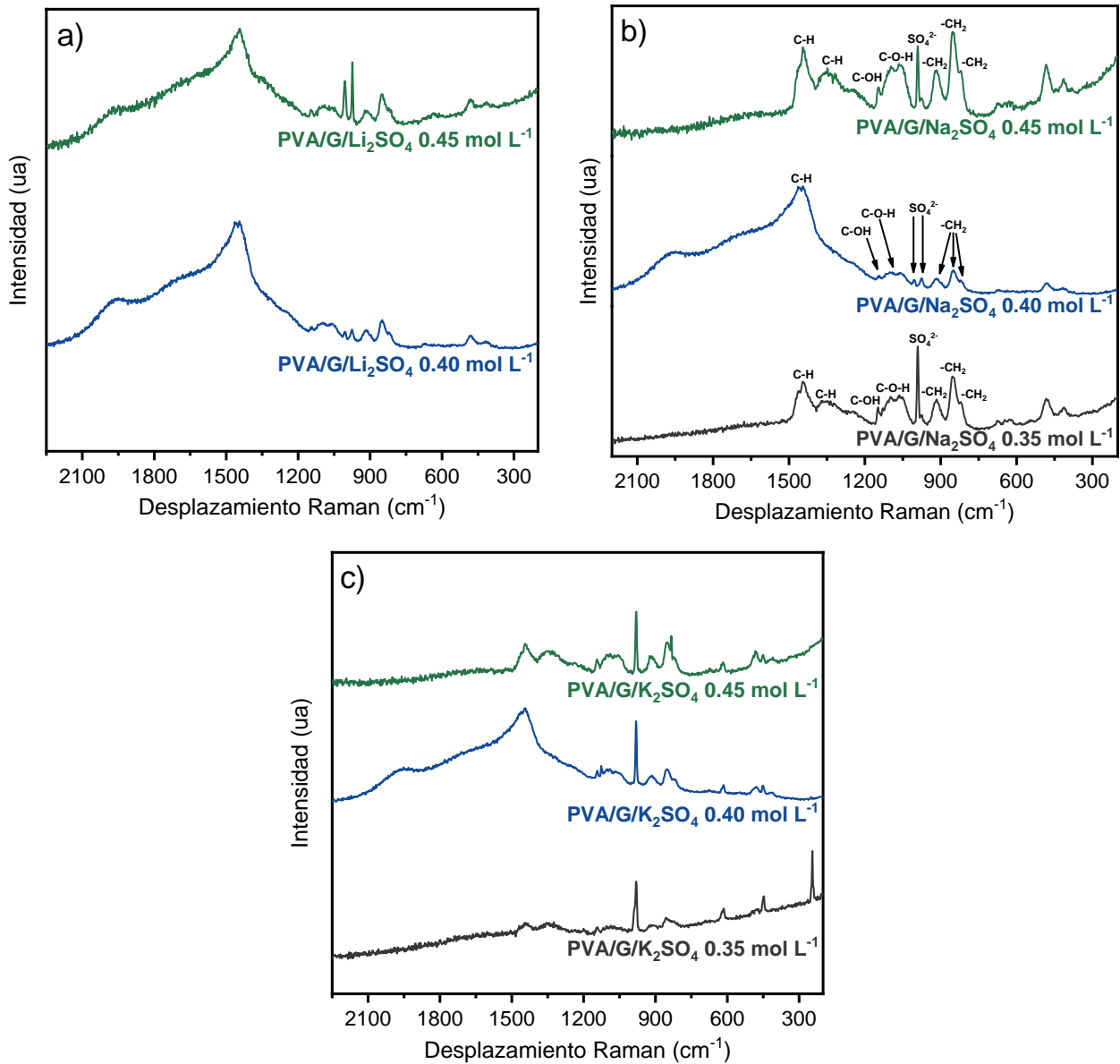


Figura 11. Espectros Raman de los hidrogeles a) PVA/G/Li₂SO₄, b) PVA/G/Na₂SO₄ y c) PVA/G/K₂SO₄

4.2.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que nos permite conocer la estructura cristalina de las muestras. Esta técnica consiste en incidir un haz monocromado de electrones a diferentes ángulos en la superficie de la

muestra; como resultado los electrones son difractados por los planos cristalinos de la muestra, a partir de estos datos es posible determinar la distancia interplanar entre los planos cristalinos de la muestra. Esta técnica de caracterización nos puede ayudar a determinar la presencia de regiones cristalinas en las matrices poliméricas de los hidrogeles preparados. En la figura 12 se muestran los difractogramas obtenidos para los hidrogeles poliméricos preparados, así como del PVA y las sales de sulfato alcalinos.

En todos los difractogramas es posible apreciar la presencia de las reflexiones características de las cadenas de PVA, como una reflexión robusta sobre los 20° en 2θ y otra reflexión de menor intensidad sobre los 42° en 2θ [59, 76, 77]. Las reflexiones ajenas al PVA corresponden a los cristales de Li_2SO_4 , Na_2SO_4 y K_2SO_4 formados durante la liofilización; sin embargo, se aprecia que en función de la concentración de cada una de las sales la intensidad de las reflexiones, que correspondientes al PVA, aparecen en mayor o menor medida. Esto puede ser provocado por dos fenómenos, al tener un mayor arreglo cristalino la intensidad de las reflexiones del PVA se ven opacadas por las de los cristales de las sales; o bien, al prevenir el apilamiento de las cadenas de PVA por la abundancia de puentes de hidrogeno en los sistemas existen arreglos cristalinos de PVA con un menor alcance.

Durante la liofilización de la muestra los cristales de Li_2SO_4 , Na_2SO_4 y K_2SO_4 quedaron atrapados dentro de la matriz polimérica de los hidrogeles que los contenían. Esto provocó que la orientación de los cristales dentro de las muestras liofilizadas no fuese homogénea, provocando el desplazamiento o

enmascaramiento de las reflexiones correspondientes de las sales utilizadas como electrolito.

El sulfato de litio posee una estructura ortorrómbica, en la figura 1 a se aprecia que el patrón de difracción de esta especie presenta una reflexión aguda de gran intensidad alrededor de los 23° en 2θ que corresponde al plano (111) [78]. En los patrones de difracción de los hidrogeles PVA/G/Li₂SO₄ la presencia de este plano cristalino del Li₂SO₄ podría ser responsable de la aparición de una reflexión ancha sobre los 30° en 2θ ; este desplazamiento pudo ser producto de la orientación poco homogénea de los cristales de Li₂SO₄. El sulfato de potasio también posee una estructura ortorrómbica; a diferencia de las sales anteriores en su patrón de difracción la reflexión cerca de los 20° del plano (111) no posee la mayor intensidad, tal como se muestra en la figura 2 c.

Las reflexiones con mayor intensidad se encuentran sobre los 30° y pueden ser causadas por los planos (112), (200) y (130). Sobre los 37° aparecen reflexiones que pueden corresponder a los planos (220) y (041). La reflexión que aparece sobre los 41° puede ser atribuida al plano (222), la reflexión cerca de los 43° al plano (042), cerca de los 50° esta la reflexión del plano (043) y cerca de los 70° la reflexión del plano (313), solo por mencionar las reflexiones con mayor intensidad. Los patrones de los hidrogeles PVA/G/K₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ y PVA/G/K₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹ presentan las reflexiones del K₂SO₄ con mayor o menor intensidad si se comparan con el patrón de difracción de la sal. Las reflexiones que aparecen en el patrón de difracción del hidrogel PVA/G/K₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹ son atribuidas principalmente a la presencia de regiones cristalinas

de PVA y se alcanzan a apreciar las reflexiones del K_2SO_4 que aparecen cerca de los 30° y 37° .

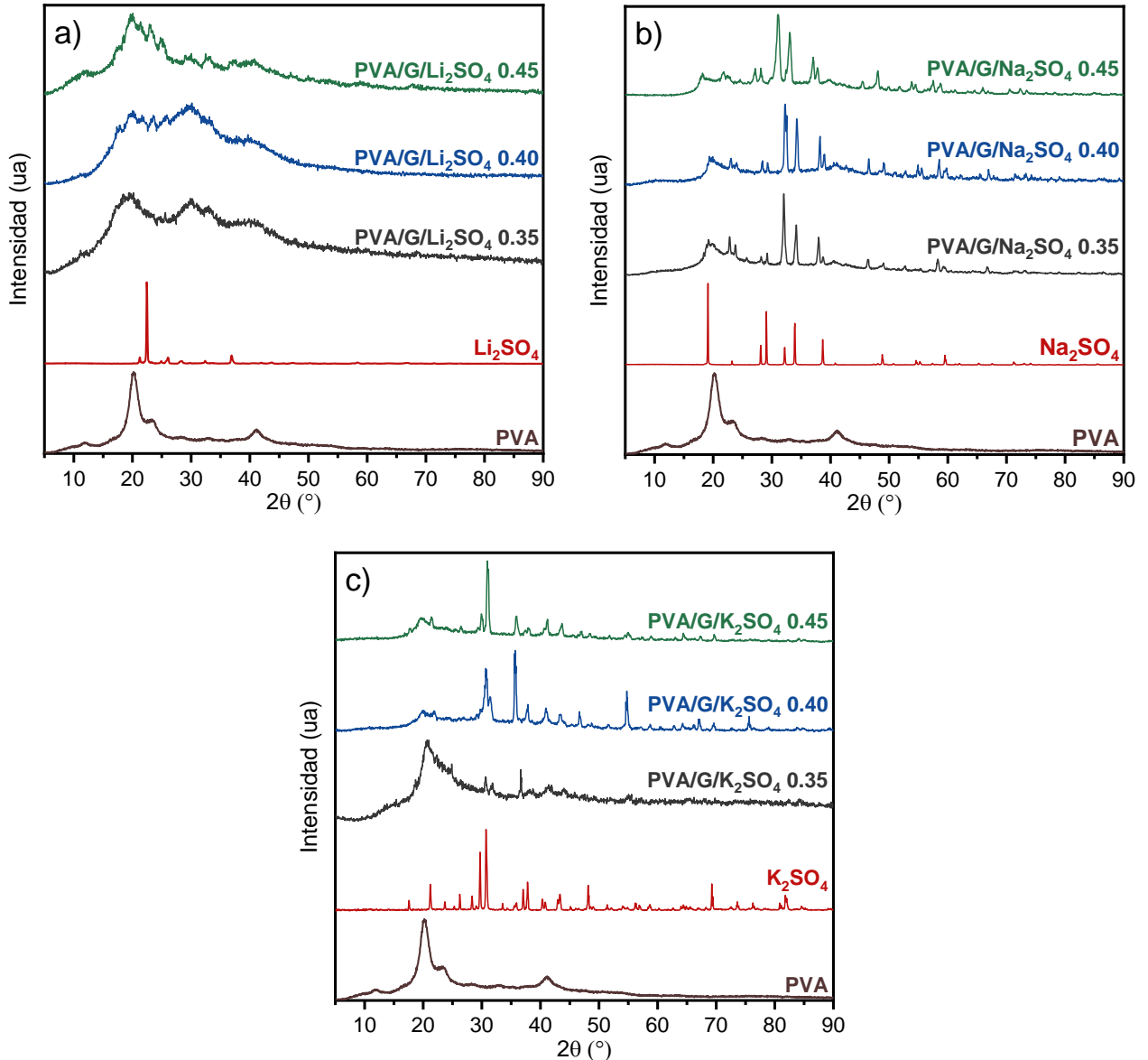


Figura 12. Difractogramas de rayos X de los hidrogeles a) PVA/G/Li₂SO₄, b) PVA/G/Na₂SO₄ y c) PVA/G/K₂SO₄

La diferencia tan notoria en los patrones de difracción de los hidrogeles PVA/G/K₂SO₄ puede deberse a que el catión K⁺ posee una mayor influencia cosmotrópica en comparación con los cationes Na⁺ y Li⁺. Al tener un menor efecto

cosmotrópico, los patrones de difracción de los hidrogeles PVA/G/Li₂SO₄ presentan una mayor intensidad en las reflexiones características para las regiones cristalinas de PVA. Los patrones de los hidrogeles PVA/G/Na₂SO₄ son bastante parecidos entre sí; esto puede deberse a la abundancia de puentes de hidrogeno que se observaron en el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ mediante espectrofotometría de IR, así como los aniones SO₄²⁻ presentes en la espectroscopía Raman. Reforzando la propuesta de utilizar el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.4 mol L⁻¹ como electrolito de un supercapacitor con electrodos de carbón activado.

4.2.4. Determinación de la conductividad iónica de los hidrogeles preparados

La conductividad iónica de los hidrogeles fue determinada a partir de los diagramas de Nyquist contruidos por espectroscopía de impedancia. En la figura 13 se muestra un aumento de los diagramas obtenidos para los hidrogeles, esto con la finalidad de observar el tipo de pendiente que presentan los hidrogeles, así como para determinar el valor en el que las rectas interceptan el eje Z_R.

Las pendientes de los hidrogeles de PVA/G/Na₂SO₄ interceptan al eje de las reales en el menor valor y tienen un ángulo de inclinación mayor a 80°. El diagrama Nyquist para un resistor ideal presenta una proyección de 90° sobre el valor en el que intercepta al eje de las reales, esto se debe a que independientemente de la frecuencia aplicada el resistor siempre tendrá la misma resistencia. En los sistemas de los hidrogeles solo se tiene la resistencia del electrolito, y el ángulo de la pendiente se ve modificado por la difusión de las

cargas a través del electrolito (hidrogel); partiendo de estos argumentos podemos proponer al circuito equivalente que se muestra en la figura 14 para explicar el comportamiento de los diagramas de Nyquist de los hidrogeles.

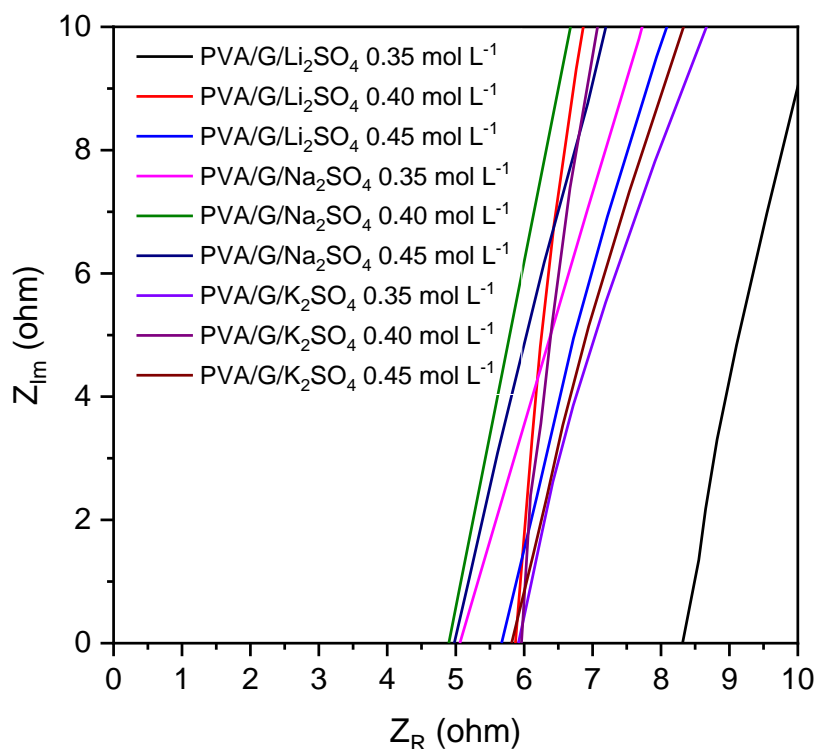


Figura 13. Diagramas de Nyquist de los hidrogeles preparados

Donde, R_1 es la resistencia del electrolito y el elemento W_o1 está relacionado con la migración de las cargas en los hidrogeles, por lo que es el responsable de que las rectas tengan una mayor o menor inclinación. De esta manera podemos proponer que las cargas se mueven con mayor rapidez en las rectas en donde el ángulo de inclinación es más cercano a 90° . A partir de esto, es posible proponer que los hidrogeles con Na_2SO_4 poseen un mejor arreglo en sus matrices poliméricas como para ser utilizados como electrolitos en supercapacitores.

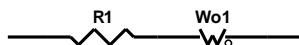


Figura 14. Circuito equivalente

Tabla 2. Comparativo de Z_R y σ obtenidos a partir de los diagramas de Nyquist

Hidrogel	Z_R (ohm)	σ (mS cm ⁻¹)
PVA/G/Li ₂ SO ₄ 0.35 mol L ⁻¹	8.3	6.8
PVA/G/Li ₂ SO ₄ 0.40 mol L ⁻¹	5.9	9.7
PVA/G/Li ₂ SO ₄ 0.45 mol L ⁻¹	5.7	10.0
PVA/G/Na ₂ SO ₄ 0.35 mol L ⁻¹	5.1	11.2
PVA/G/Na ₂ SO ₄ 0.40 mol L ⁻¹	4.9	11.6
PVA/G/Na ₂ SO ₄ 0.45 mol L ⁻¹	5.0	11.4
PVA/G/K ₂ SO ₄ 0.35 mol L ⁻¹	6.0	9.6
PVA/G/K ₂ SO ₄ 0.40 mol L ⁻¹	6.0	9.5
PVA/G/K ₂ SO ₄ 0.45 mol L ⁻¹	5.9	9.8

En la tabla 2 se muestran los valores calculados de conductividad iónica, los hidrogeles PVA/G/Na₂SO₄ presentan los mayores valores de conductividad iónica y son muy similares entre sí. Con base en la caracterización previa, así como con la facilidad de preparar hidrogeles homogéneos se decidió probar el al hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ como electrolito de un supercapacitor con electrodos de carbón activado.

4.3. Pruebas en dispositivo

4.3.1. Pruebas preliminares

Con base en la información obtenida a partir de los resultados previos, se decidió probar el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ como electrolito de un dispositivo con electrodos de carbón activado. El carbón activado utilizado en las pruebas preliminares fue el carbón PRINTEX XE2B, este carbón comúnmente es utilizado para fabricar tinta de impresión; sin embargo, es un carbón activado adecuado para probar el potencial del hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ como electrolito.

En la figura 15 se muestran los voltamperogramas del dispositivo en el que se usó el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ como electrolito. Este dispositivo es un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica (CEDCE), esto quiere decir que la corriente de respuesta que observamos en los voltamperogramas es producto de la formación de la doble capa eléctrica en la superficie de los electrodos. La formación de la doble capa eléctrica es un proceso electrostático que ocurre muy rápido, por lo que, los voltamperogramas de un CEDEC mantienen su forma característica (rectángulo) incluso a velocidades de barrido considerablemente altas como 50 o incluso 100 mV s⁻¹.

Sin embargo, el comportamiento ideal de un CEDEC comienza a verse mermado en el voltamperograma tomado a 1.0 mV s⁻¹ en este dispositivo. Esto podría deberse a que se está utilizando un sistema en el que las cargas se mueven más lento que en sistemas acuosos como electrolito. Por otro lado, al trabajar a estas velocidades de barrido podemos observar que las reacciones de

reducción y oxidación del agua no presentan corrientes considerables, lo que sugiere que es posible probar la ventana de 2.0 V como potencial de trabajo en pruebas más rápidas como lo son los ciclos de carga y descarga galvanostáticos.

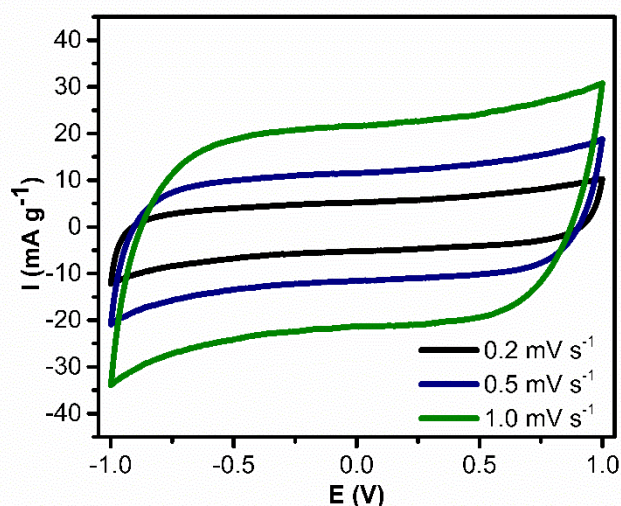


Figura 15. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido

Los ciclos de carga/descarga galvanostáticos son utilizados para observar el desempeño de los supercapacitores; así como para calcular sus valores de resistencia en serie equivalente, capacitancia específica, energía específica y potencia específica. Esta técnica consiste en aplicar una densidad de corriente definida y se mide el tiempo que necesita el dispositivo para alcanzar el valor de la ventana de potencial (carga), posteriormente se aplica la misma densidad de corriente con signo opuesto y se mide el tiempo necesario para que el potencial disminuya hasta 0 V (descarga). Debido a que no existe ningún fenómeno farádico en los CEDCE, su carga y descarga sigue una tendencia lineal en función del tiempo; dando lugar a triángulos, la forma característica de los ciclos de carga/descarga galvanostáticos de los CEDCE.

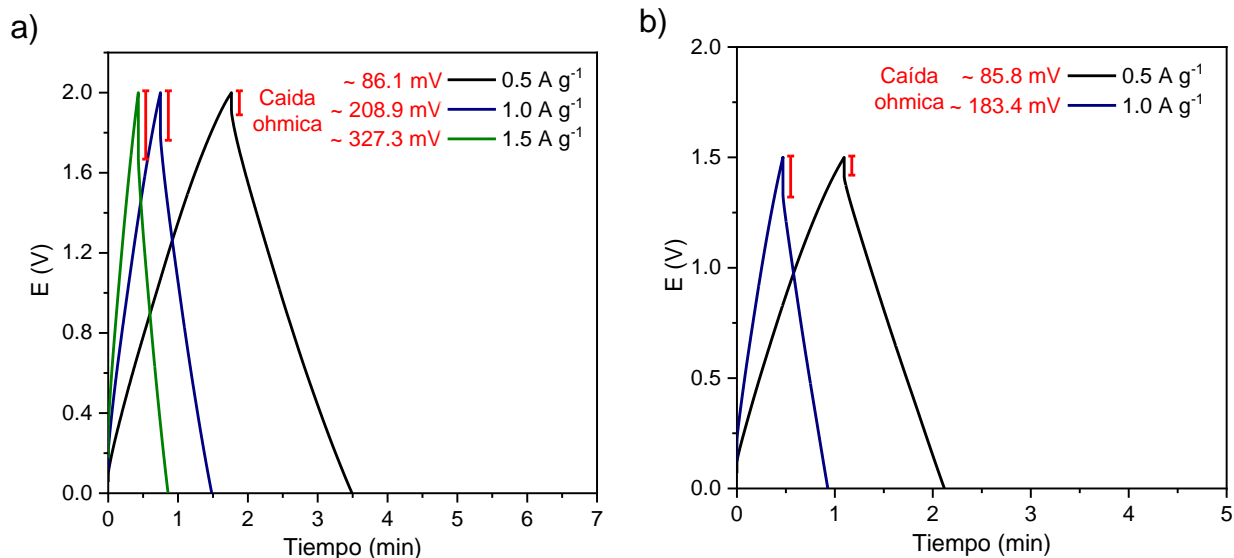


Figura 16. Ciclos de carga/descarga de los dispositivos con a) PVA/G/ Na_2SO_4 0.40 mol L^{-1} y b) Na_2SO_4 1.0 mol L^{-1} como electrolitos

En la figura 16 a) se muestran los ciclos de carga/descarga del dispositivo en el que se utilizó el hidrogel PVA/G/ Na_2SO_4 0.40 mol L^{-1} como electrolito. Los ciclos de este dispositivo presentan la respuesta característica de un CEDCE, además se aprecia una caída óhmica bien definida para cada una de las densidades de corriente aplicadas. En la literatura se dice que un CEDCE debe cargarse y descargarse en un periodo igual o menor a 60 segundos, siguiendo esta recomendación, podemos definir 1.5 A g^{-1} como la densidad de corriente adecuada para la operación de este dispositivo. A diferencia de las velocidades de barrido observadas en los voltamperogramas; 1.5 A g^{-1} es una densidad de corriente comúnmente utilizada en CEDCE, lo que resalta al hidrogel PVA/G/ Na_2SO_4 0.40 mol L^{-1} como un potencial electrolito para este tipo de sistemas.

Con la finalidad de tener una referencia con la cual comparar los valores calculados se ensambló un dispositivo en el que se utilizó una solución de

Na_2SO_4 1.0 mol L^{-1} como electrolito. En la figura 16 b) se muestran los ciclos de carga/descarga de este dispositivo de referencia. La densidad de corriente adecuada para la operación del dispositivo con la solución de Na_2SO_4 es de 1.0 A g^{-1} esto quiere decir que el dispositivo con el hidrogel posee una mayor potencia específica al cargarse y descargarse en un tiempo similar.

En la tabla 3 se presentan los valores de resistencia en serie equivalente, capacitancia específica, energía y potencia específicas calculados a partir de los ciclos de carga y descarga de ambos dispositivos. Al aplicar 0.5 A g^{-1} como densidad de corriente el dispositivo con el hidrogel como electrolito presentó una menor resistencia en serie equivalente es ligeramente menor, mientras que la energía específica presentó un aumento de casi el doble debido a que el dispositivo con el hidrogel operó a una ventana de potencial de 2.0 V . Al aplicar 1.0 A g^{-1} la resistencia en serie equivalente del dispositivo con el hidrogel es ligeramente mayor, en este caso el aumento de la energía específica sigue siendo casi del doble. La resistencia en serie equivalente puede ser considerada como una sumatoria de todas las resistencias presentes en el sistema, por lo que partiendo de la comparación entre los valores obtenidos para ambos dispositivos es posible proponer que el hecho de que las cargas se mueven con menor rapidez en el hidrogel no es representativo en el aumento de la resistencia global del sistema.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Tabla 3. Valores calculados para los dispositivos con PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ y Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹ como electrolitos

Electrolito	Densidad de corriente	Resistencia en serie equivalente	Capacitancia específica	Energía específica	Potencia específica
PVA/G/Na ₂ SO ₄ 0.40 mol L ⁻¹	0.5 A g ⁻¹	14.7 ohm cm ²	54.7 F g ⁻¹	7.6 Wh kg ⁻¹	0.26 kW kg ⁻¹
	1.0 A g ⁻¹	17.3 ohm cm ²	49.7 F g ⁻¹	6.9 Wh kg ⁻¹	0.56 kW kg ⁻¹
	1.5 A g ⁻¹	17.5 ohm cm ²	46.1 F g ⁻¹	6.4 Wh kg ⁻¹	0.90 kW kg ⁻¹
Na ₂ SO ₄ 1.0 mol L ⁻¹	0.5 A g ⁻¹	15.2 ohm cm ²	44.6 F g ⁻¹	4.0 Wh kg ⁻¹	0.23 kW kg ⁻¹
	1.0 A g ⁻¹	15.4 ohm cm ²	41.8 F g ⁻¹	3.7 Wh kg ⁻¹	0.48 kW kg ⁻¹

En la tabla 4 se presenta un comparativo entre los resultados obtenidos en esta sección con resultados reportados en la literatura. La ventana de potencial al utilizar el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ es del doble si se compara con los hidrogeles que contenían NaCl o KCl; esto puede deberse a que la mayoría de las moléculas de agua se encuentran ocupadas formando puentes de hidrógeno con la matriz polimérica, sumado a las propiedades del Na₂SO₄ que permite superar el potencial de descomposición del agua. La energía y la capacitancia específicas del dispositivo son bastante menores en comparación con los sistemas en los que también se utilizó Na₂SO₄, esto puede deberse al hecho de que se utilizó un carbón activado que no está diseñado para ser utilizado como electrodos de supercapacitores. Con base en esta información podemos proponer al hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ como un potencial electrolito semisólido de supercapacitores con electrodos de carbón activado, resultando atractivo además para incorporarle aditivos rédox.

Tabla 4. Comparativo con la literatura

Hidrogel polimérico con pH neutro	Electrodo	Conductividad iónica	Ventana de potencial	Capacitancia específica	Energía específica	Ref
PVA/NaCl/glicerol	AC	52 mS cm ⁻¹	1.0 V	211 F g ⁻¹ , at 0.5 A g ⁻¹	7 Wh kg ⁻¹	[53]
B-PVA/KCl/GO	AC	47 mS cm ⁻¹	1.0 V	140 F g ⁻¹ , at 1.0 A g ⁻¹	5 Wh kg ⁻¹	[49]
PVA-Na ₂ SO ₄	AC	-	1.8 V	120 F g ⁻¹ , at 1.0 A g ⁻¹	13 Wh kg ⁻¹	[48]
PVA-IPI-Na ₂ SO ₄	AC	81 mS cm ⁻¹	1.9 V	246 F g ⁻¹ , at 0.5 A g ⁻¹	121 Wh kg ⁻¹	[74]
PVA/G/Na ₂ SO ₄ 0.40 mol L ⁻¹	AC	17 mS cm ⁻¹	2.0 V	54.7 F g ⁻¹ at 0.5 A g ⁻¹	7.6 Wh kg ⁻¹	*

*Este trabajo

4.3.2. Pruebas concluyentes

4.3.2.1. Comparación entre los carbones utilizados como electrodos

Se utilizó el carbón AB520Y debido a que posee propiedades similares a las que se buscan en electrodos de capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica. La fisisorción es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de carbones activados para conocer sus propiedades texturales como área superficial específica y distribución de poros. Esta técnica consiste en exponer un material a un gas, dentro de un recipiente cerrado herméticamente al vacío y a una temperatura de aproximadamente 77 K; cuando el gas entró en contacto con la superficie del material será adsorbido por los poros debido a interacciones de tipo van der Waals, de ahí su nombre fisisorción [79]. En la Figura 17 se muestran las isothermas de fisisorción de N₂ de los carbones AB520Y y XE2B.

El carbón AB250Y presenta una isoterma de tipo I y un ligero ciclo de histéresis de tipo H₄, según la clasificación de la IUPAC, este tipo de isothermas

son características para carbones activados con una distribución microporosa; ya que en valores de presión relativa cercanos a 10^{-3} se satura el volumen de los microporos dando lugar a una isoterma prácticamente paralela al eje de la presión relativa debido a que el material no puede seguir adsorbiendo N_2 . Por otro lado, el carbón XE2B presenta una isoterma de tipo IV característica para materiales con una distribución mesoporosa; en este tipo de isotermas el ciclo de histéresis está presente debido a los procesos relacionados con el llenado de los mesoporos.

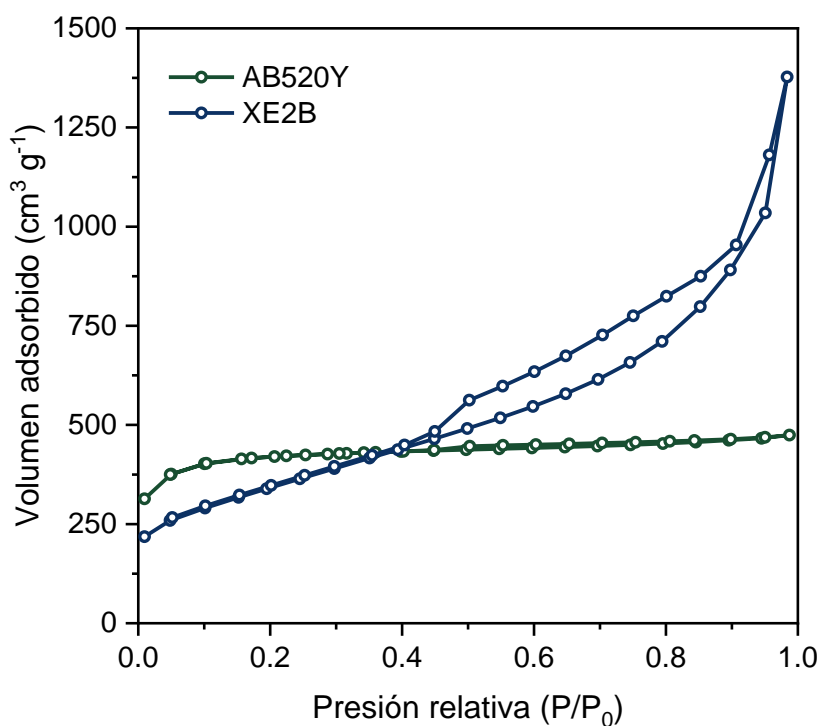


Figura 17. Isotermas de fisiorción de N_2 de los carbones AB520Y y XE2B

En la figura 18 se muestra la distribución de tamaño de poro de los carbones XE2B y AB520Y. Previamente se mencionó que la isoterma del carbón XE2B es característica para un material mesoporoso; un material mesoporoso es

aquel que presenta una distribución de poros de entre 2 y 5 nm. En el gráfico de distribución de tamaño de poro de carbón XE2B se observa un incremento considerable en el volumen adsorbido por poros con un diámetro cercano a los 4 nm, indicando que este carbón posee una gran cantidad de mesoporos con un diámetro de 4 nm.

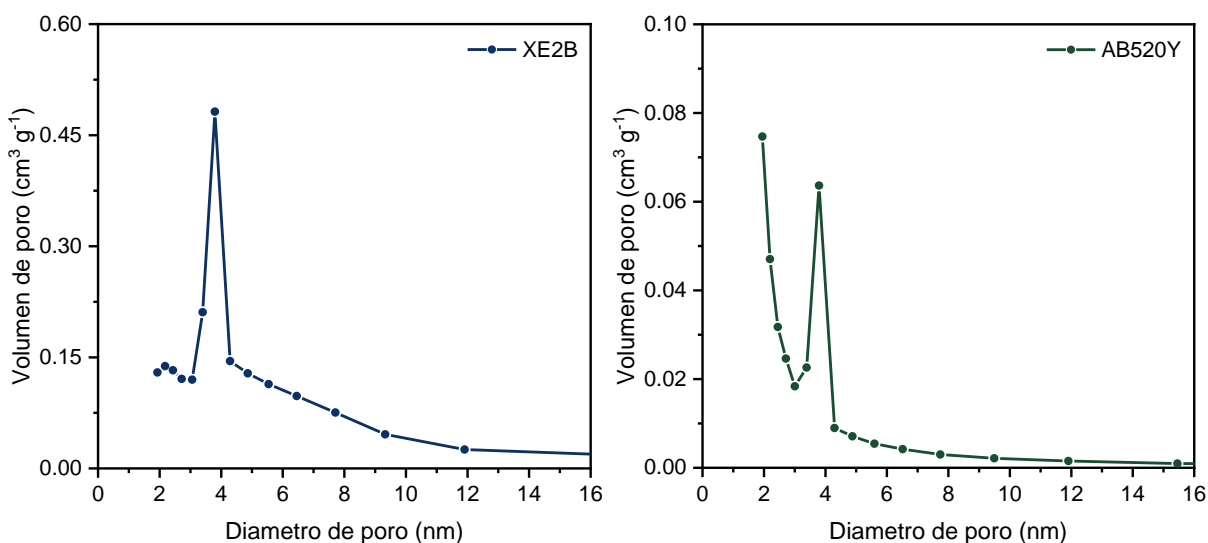


Figura 18. Distribución de tamaño de poro de los carbones XE2B y AB520Y

El carbón AB520Y presentó una isoterma característica para un material microporoso; un material microporoso es aquel que presenta poros con un diámetro menor a 2 nm. A pesar de que el gráfico de distribución de poro del carbón AB520Y también presenta un incremento en el volumen adsorbido por poros con un diámetro cercano a los 4 nm; este material posee una distribución microporosa debido a que el volumen adsorbido se va incrementando al acercarse a los 2 nm, pero por las limitaciones de la técnica es complicado determinar adecuadamente la presencia de poros con un diámetro inferior a los 2 nm. La presencia de microporos puede ser determinada con mayor precisión

por la quimisorción de CO₂ debido a la forma en la que esta molécula es adsorbida por los microporos (enlaces covalentes).

El área superficial y el tamaño de promedio de poro son datos de interés que pueden ser obtenidos a partir de la interpretación de las isothermas de adsorción, en la tabla 5 se presentan los valores obtenidos. Si comparamos el área superficial de los carbones AB520Y y XE2B podríamos concluir que son muy similares; sin embargo, el tamaño promedio de los poros del carbón AB520Y posee una mayor influencia por los microporos presentes en este carbón, mientras que, el tamaño promedio de poros del carbón XE2B posee una mayor influencia por los macroporos presentes en este carbón.

Tabla 5. Valores de área superficial y tamaño de promedio de poro de los carbones AB520Y y XE2B

Carbón	Área superficial	Tamaño promedio de poro
AB520Y	1311 m ² g ⁻¹	3.8 nm
XE2B	1217 m ² g ⁻¹	7.2 nm

4.3.2.2. Ventana de potencial de trabajo

Previamente se mencionó que la energía de un supercapacitor es directamente proporcional a la ventana de potencial de trabajo. La voltamperometría cíclica es una técnica de caracterización electroquímica comúnmente utilizada para determinar la ventana de potencial en la que podrían trabajar los dispositivos armados en el laboratorio. El voltamperograma ideal de un supercapacitor debería de ser un rectángulo debido a la formación de la doble

capa eléctrica en la interfase electrodo/electrolito, conforme nos acercamos a los valores de potencial en los que las moléculas de agua comienzan a romperse, provocando que la corriente de respuesta de los extremos del voltamperograma aumente considerablemente. Cuando ocurre la producción de O_2 la corriente de respuesta crecerá en valores positivos de potencial, en este caso en el extremo derecho del voltamperograma hacia arriba; mientras que, cuando ocurre la producción de H_2 el aumento de la corriente de respuesta aparece en valores negativos de potencial, o bien como una señal pronunciada hacia abajo a la izquierda del voltamperograma.

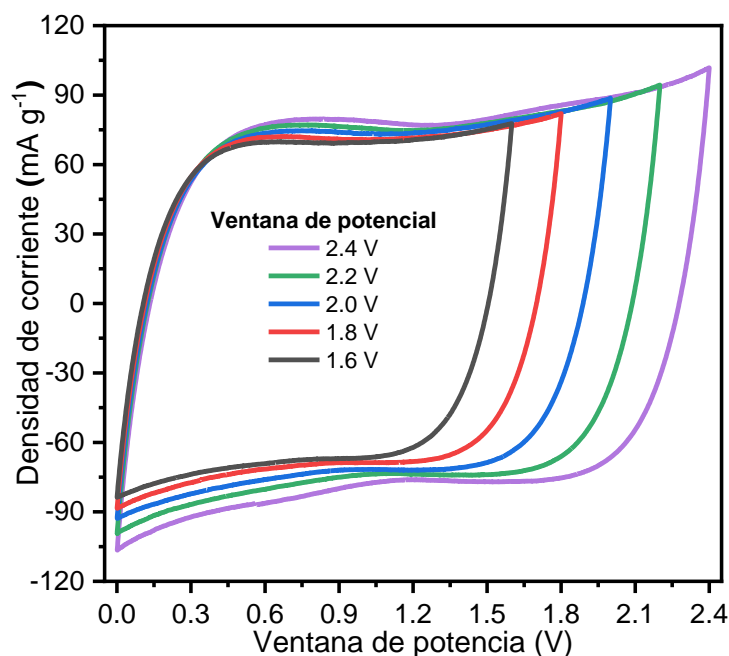


Figura 19. Apertura de la ventana de potencial a 2.0 mV s^{-1} del dispositivo con I hidrogel PVA/G/ Na_2SO_4 0.40 mol L^{-1} como electrolito

En la figura 19 se muestran los voltamperogramas tomados a 2 mV s^{-1} a diferentes ventanas de potencial de un dispositivo en el que se utilizó el hidrogel

PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ como electrolito. A grandes rasgos los voltamperogramas parecen tener un comportamiento bastante estable en los extremos desde 1.6 V hasta 2.4 V; sin embargo, el voltamperograma con una ventana de potencial de 2.4 V presenta 2 señales, una que va de 1.3 a 1.9 V con corriente positivo y otra que va de 0.4 a 1.0 V con corriente negativa. Las señales observadas a 2.4 V también están presentes en el voltamperograma con la ventana de potencial de 2.2 V, pero con menor intensidad. Considerando estos factores se decidió establecer 2.0 V como la máxima ventana de potencial de trabajo a la que este dispositivo pudiese operar.

4.3.2.3. Voltamperometría cíclica

Se consiguió probar los hidrogeles con las tres concentraciones de Na₂SO₄ como electrolitos en dispositivos con electrodos del carbón AB520Y, en la figura 20 se presentan los voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido de potencial. Los voltamperogramas que se muestran en la figura 20.a corresponden a la respuesta del dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹, la forma rectangular de los voltamperogramas de este dispositivo se mantiene desde 2 mV s⁻¹ hasta 10 mV s⁻¹; sin embargo, los voltamperogramas pierden su forma rectangular y comienzan a inclinarse al aplicar las velocidades de barrido de potencial de 20 mV s⁻¹ y 50 mV s⁻¹ presentando una menor tolerancia al aumento de la velocidad de barrido de potencial en comparación con los dispositivos con los hidrogeles de mayor concentración.

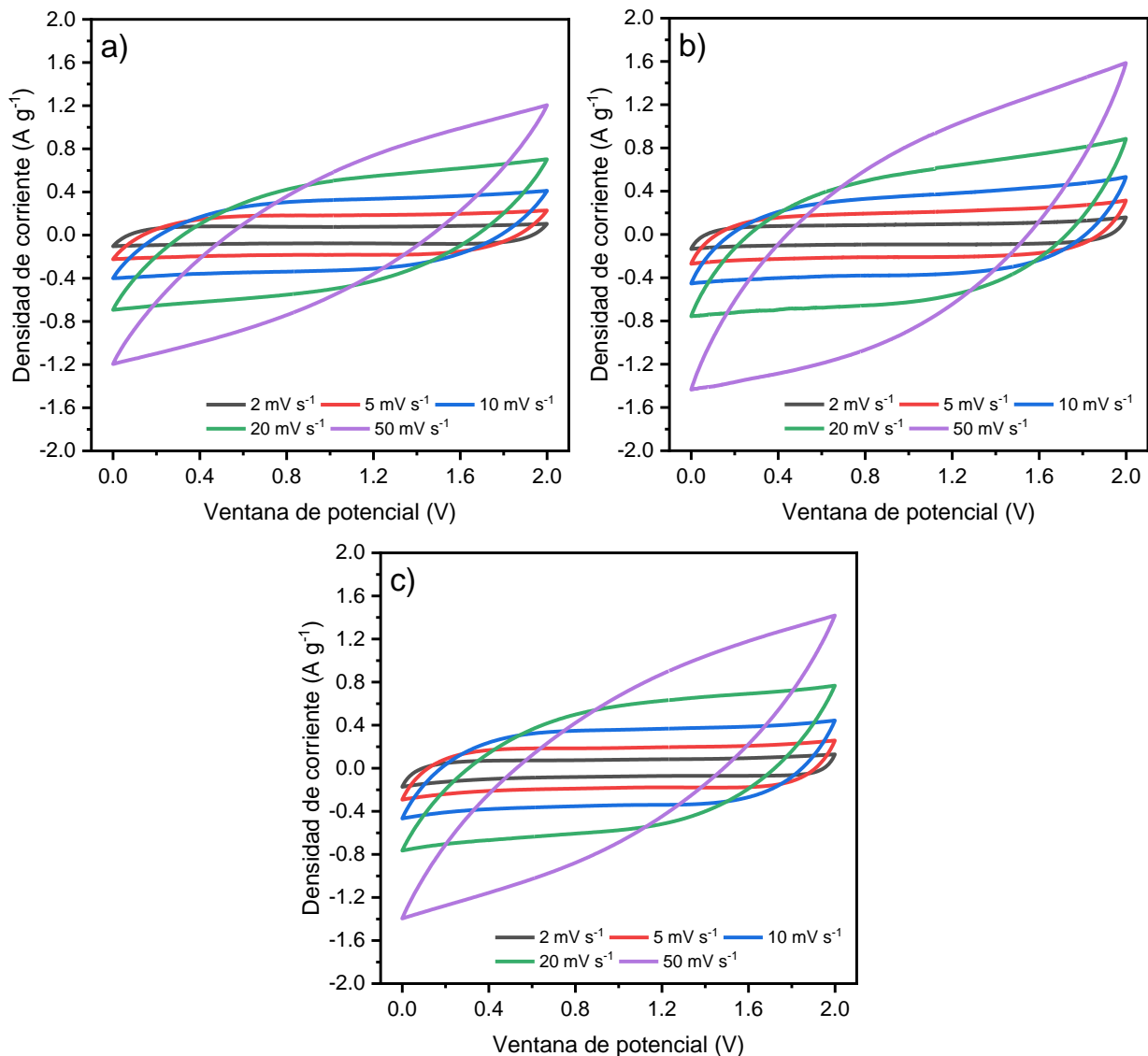


Figura 20. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de potencial para los dispositivos con los hidrogeles a) PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹, b) PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ y c) PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹ como electrolitos

La respuesta del dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ se muestra en los voltamperogramas de la figura 20.b. Estos voltamperogramas obtuvieron los mayores valores de densidad de corriente de respuesta en comparación con los voltamperogramas de los dispositivos con los hidrogeles PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹ y PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹. La forma rectangular de los voltamperogramas de este dispositivo se mantuvo hasta los 20 mV s⁻¹; y a

pesar de que el voltamperograma tomado a 50 mV s^{-1} comienza a deformarse, la figura posee una mayor área aparente que los otros voltamperogramas a la misma velocidad.

En la figura 20.c se muestran los voltamperogramas tomados en el dispositivo en el que se utilizó el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L^{-1} como electrolito a diferentes velocidades de barrido. La corriente de respuesta es bastante similar a la de los voltamperogramas del dispositivo con el hidrogel de concentración 0.35 mol L^{-1} ; sin embargo, el dispositivo con el hidrogel de concentración 0.45 mol L^{-1} presenta una mayor retención de carga al aplicar la velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} comparado con el dispositivo de menor concentración. El desempeño de los dispositivos con los hidrogeles de concentración 0.40 mol L^{-1} y 0.45 mol L^{-1} presentan un comportamiento muy similar en las velocidades de barrido de potencial de 2 mV s^{-1} hasta 20 mV s^{-1} .

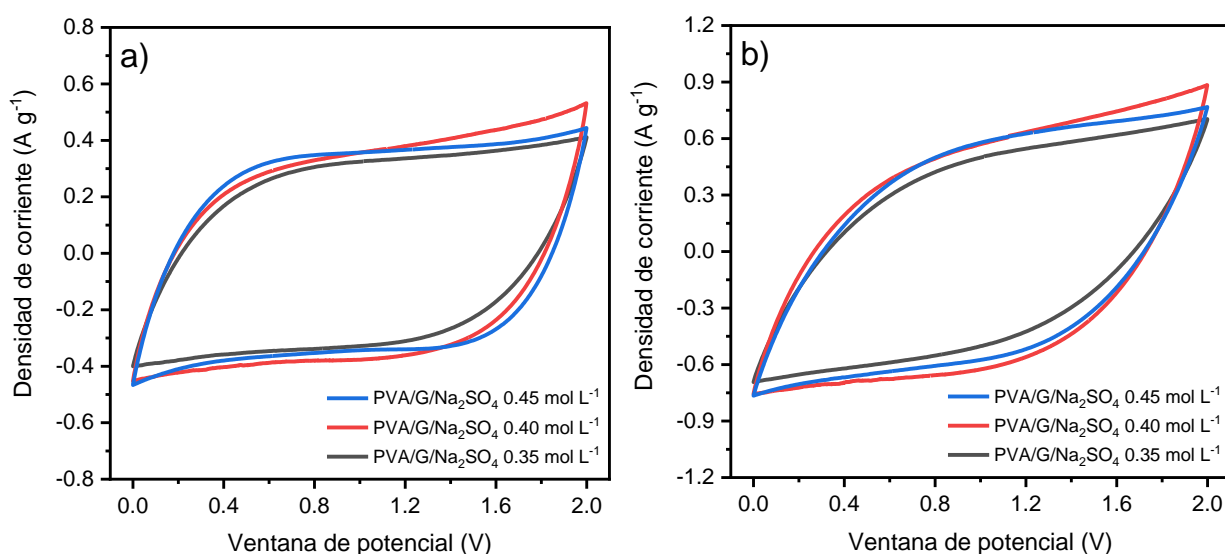


Figura 21. Comparativo de los voltamperogramas a las velocidades de barrido de potencial a) 10 mV s^{-1} y b) 20 mV s^{-1}

Para obtener más información referente a la respuesta de los dispositivos armados frente a la velocidad de barrido se compararon los voltamperogramas a 10 y 20 mV s^{-1} . En la figura 21 a) se muestra el comparativo de los voltamperogramas tomados a 10 mV s^{-1} ; a esta velocidad de barrido de potencial la forma de los voltamperogramas es rectangular; mientras que, los voltamperogramas tomados a 20 mV s^{-1} (figura 21 b)) comienzan a perder esta forma característica, este fenómeno puede estar relacionado con la resistencia a la transferencia de carga que presentan los sistemas. Sin embargo, estos resultados presentan una mayor coherencia a los esperados para un capacitor electroquímico que los obtenidos utilizando el carbón XE2B como electrodo.

4.3.2.4. Espectroscopía de impedancia

En dispositivos de supercapacitores, la espectroscopía de impedancia es una técnica que puede ser utilizada para determinar el valor de la resistencia del electrolito, el valor de la resistencia asociada a la transferencia de carga, el valor de la resistencia asociado a la difusión y el tipo de comportamiento que presenta el dispositivo que se está estudiando.

En la figura 22 se muestra el diagrama de Nyquist del dispositivo de un supercapacitor. Al igual que en la sección 4.2.4, el valor de la resistencia del electrolito (R_A) es aquél que se observa a valores de altas frecuencias tanto en el diagrama de Nyquist como en el diagrama de Bode, la resistencia a la transferencia de carga (R_{AB}) la diferencia entre la resistencia en la que se cierra el semicírculo observados en los diagramas de Nyquist y la resistencia del

electrolito; por otro lado, la resistencia relacionada con los fenómenos difusivos es el intervalo R_{BC} y la proyección de 90° en el valor R_C es atribuido al comportamiento capacitivo de la doble capa eléctrica formada en la interfase electrodo/electrolito [80].

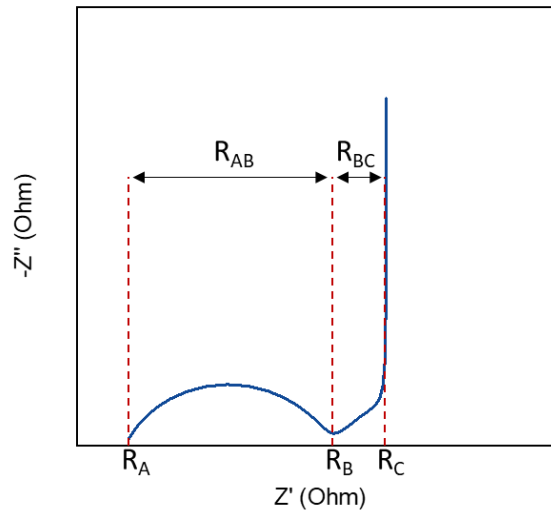


Figura 22. Diagrama de Nyquist del dispositivo de un supercapacitor

Para tener mayor certeza al determinar los valores de resistencia a partir de los diagramas de Nyquist se utilizó un circuito equivalente con el que se consiguió emularlos. En la figura 23 se presenta el circuito equivalente utilizado para simular la respuesta de los gráficos de impedancia, este circuito equivalente se compone por un resistor (R_1) unido en serie a un elemento de fase constante (Q_2) en paralelo a un resistor (R_2) y a un elemento de fase Warburg corto (M_2). La resistencia del R_1 es el valor de la R_A observada en la figura 22, Q_2 da la forma del semicírculo, la resistencia del R_2 corresponde al intervalo R_{AB} mostrado en la figura 22 y M_2 describe los procesos difusivos (pendiente del intervalo R_{BC}) previos a la proyección de la recta en valores de bajas frecuencias [81, 82].

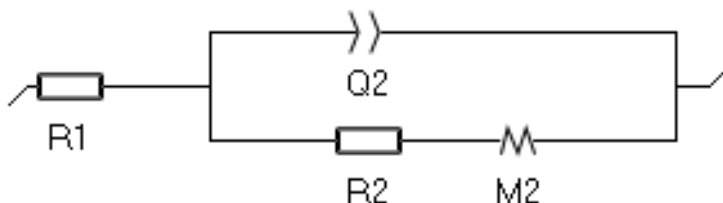


Figura 23. Circuito equivalente propuesto

Los valores que se presentan en la tabla 6, así como los trazos de color rojo en los diagramas de Nyquist y Bode mostrados en la figura 23 fueron obtenidos después de 10 millones de iteraciones en la herramienta Zfit del software EC-Lab, para que los resultados presentasen el menor error posible. El valor de chi cuadrada (X^2) está relacionado con el error de la medición, a menor X^2 los valores con los que se prueba el circuito equivalente presentan un mayor ajuste con relación a los datos obtenidos experimentalmente.

Tabla 6. Datos obtenidos por espectroscopía de impedancia

Hidrogel probado como electrolito	Resistencia asociada a			X^2
	Electrolito	Transferencia de carga	Fenómenos difusivos	
PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹	7.7 ohm	82.4 ohm	79.5 ohm	1.60x10 ⁻²
PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹	6.8 ohm	33.5 ohm	28.2 ohm	8.62x10 ⁻³
PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹	7.9 ohm	66.0 ohm	41.0 ohm	3.47x10 ⁻²

El dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ presentó los menores valores de resistencia. La resistencia del electrolito presentó una tendencia similar a la que se observó en la sección 4.2.4, los tres dispositivos

poseen valores ligeramente diferentes. La diferencia significativa entre los valores de las resistencias en estos dispositivos puede ser observada en la transferencia de carga y los fenómenos difusivos. La resistencia a la transferencia de carga en dispositivos de capacitores electroquímicos con electrodos de carbón activado es el resultado de la resistencia del contacto entre los electrodos y los colectores de corriente, así como de la resistencia del contacto entre los electrodos y el electrolito.

Considerando que los tres dispositivos fueron armados utilizando electrodos de características similares, la diferencia en el valor de la resistencia a la transferencia de carga está relacionado directamente con el contacto que existe entre los electrodos y los diferentes electrolitos; teniendo en cuenta esto, el dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ como electrolito presenta un mejor contacto en la interfase electrodo/electrolito; mientras que, el dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹ presentó el peor contacto en la interfase electrodo/electrolito. Este fenómeno puede ser observado en los diagramas de Nyquist que se presentan en la figura 24. Ya que el diagrama que corresponde al dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ (figura 24.c) posee un semicírculo de menor diámetro en la región R_A-R_B, seguido por el diámetro del semicírculo del dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹ (figura 24.e) y el semicírculo de mayor diámetro lo tiene el diagrama del dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹ (figura 24.a).

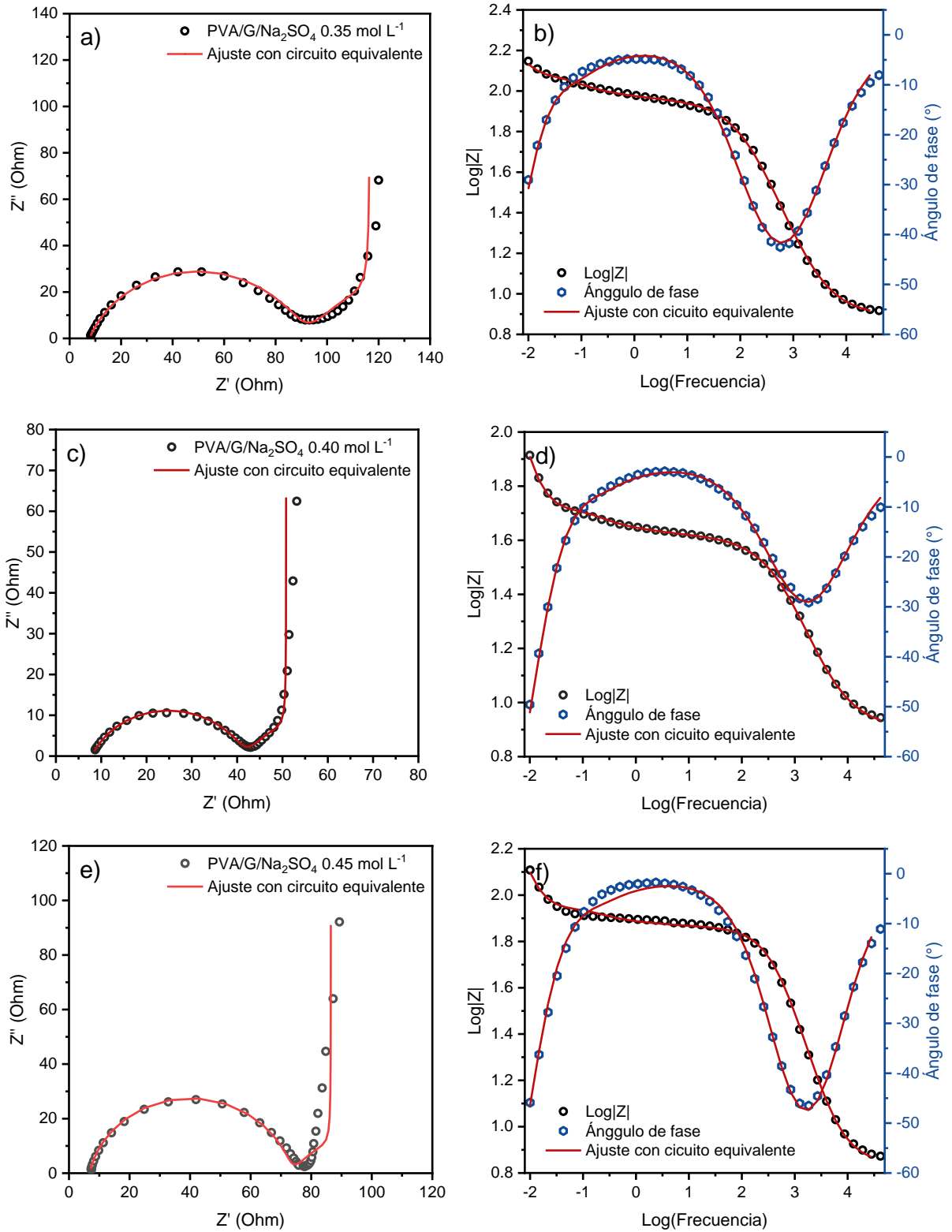


Figura 24. Diagramas de Nyquist y Bode de los dispositivos con el hidrogel
 a) b) PVA/G/ Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹, c) d) PVA/G/ Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ y
 a) b) PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹ como electrolito

En dispositivos de capacitores electroquímicos con electrodos de carbón activado, los procesos difusivos están relacionados con los fenómenos de transporte de carga que ocurren desde el seno de la solución hasta los poros de la superficie de los electrodos carbonosos. Considerando que los electrodos utilizados en los tres dispositivos son similares, podríamos relacionar la diferencia en estos valores de resistencia con las restricciones que limitan el transporte de las cargas a través de las matrices poliméricas de los hidrogeles probados como electrolito. A partir de esta consideración la matriz polimérica del hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ presenta menos restricciones que las matrices de los hidrogeles PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹ y PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹. Esta resistencia está relacionada con el intervalo R_B-R_C, que en los diagramas de Nyquist está ubicado antes de la proyección a 90° en bajas frecuencias.

Además de presentar el valor de X² también se agregaron los trazos resultantes para mostrar los ajustes del circuito equivalente utilizado en los diagramas de Nyquist y de Bode. La respuesta de los tres dispositivos es característica para dispositivos de capacitores electroquímicos con electrodos de doble capa eléctrica. En la tabla 6 se aprecia que el dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ presentó el menor error valor de X² esto se debe a que los trazos rojos que se aprecian en el diagrama de Nyquist (figura 24.c) y el diagrama de Bode (figura 24.d) se ajustan a los puntos obtenidos experimentalmente. Los dispositivos con los hidrogeles PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹ y PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹ presentan un mayor valor de X²; por lo que, los trazos obtenidos al probar el circuito equivalente no se ajustan por completo a los

diagramas de Nyquist y Bode de los dispositivos con los hidrogeles PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹ (figura 24.a y figura 24.b) y PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹ (figura 24.e y figura 24.f) obtenidos experimentalmente. Los trazos obtenidos al probar el circuito equivalente no se ajustan adecuadamente en el intervalo de frecuencias comprendido de 10¹ a 10⁻¹ Hz según los diagramas de Bode, en este intervalo de frecuencias es donde se aprecia la resistencia relacionada a los fenómenos difusivos en los diagramas de Nyquist.

4.3.2.5. Ciclos de carga/descarga galvanostáticos

Con la finalidad de obtener más información relacionada al desempeño de los hidrogeles como electrolito en los dispositivos de supercapacitores se les realizaron pruebas galvanostáticas de carga/descarga a diferentes densidades de corriente, en la figura 25 se muestran los ciclos obtenidos a diferentes densidades corriente de los dispositivos preparados con las 3 concentraciones de Na₂SO₄. A partir de estos resultados se calcularon los valores de resistencia en serie equivalente, capacitancia específica, densidad de energía específica y densidad de potencia específica de cada uno de los dispositivos; en la sección 3.5.4 se presentaron las ecuaciones empleadas para obtener los valores previamente mencionados a partir de los ciclos de carga/descarga obtenidos experimentalmente.

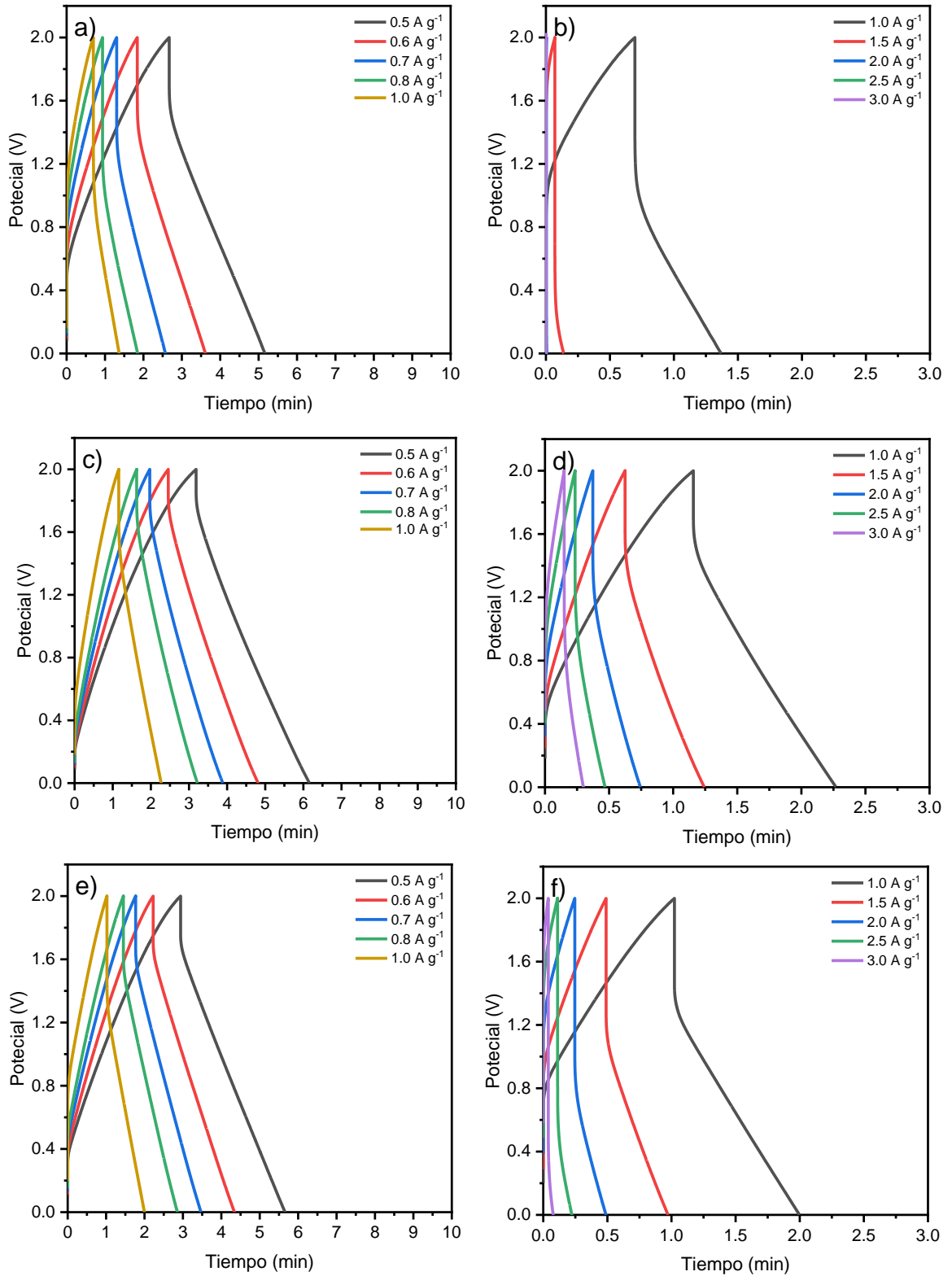


Figura 25. Ciclos de carga/descarga tomados a diferentes densidades de corriente de los dispositivos con el hidrogel a) b) PVA/G/ Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹, c) d) PVA/G/ Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ y a) b) PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹ como electrolito

En la figura 26.a se muestra la tendencia de la caída óhmica, en mV, de cada dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹ relación a la densidad de corriente aplicada. Como se mencionó, a 1 A g⁻¹, el dispositivo con el hidrogel solo utilizó la mitad de la ventana de potencial y a 2.5 A g⁻¹ la caída óhmica era prácticamente igual a la ventana de potencial de trabajo. Por otro lado, los dispositivos con los hidrogeles PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ y PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹ presentaron una pérdida lineal de potencial (aumento de caída óhmica) conforme se aumentaba la densidad de corriente aplicada. Idealmente, la resistencia en serie equivalente de cada dispositivo debería de ser constante independientemente de la densidad de corriente aplicada; a partir de esta consideración, la pérdida de la ventana de potencial debe ser mayor conforme se incrementa la densidad de corriente aplicada.

En el gráfico de la figura 26.b se muestra un comparativo de los valores calculado de la resistencia en serie equivalente de cada dispositivo en función de la densidad de corriente aplicada. El dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ presentó el menor valor de resistencia en serie equivalente, mientras que el dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹ presentó el mayor valor de resistencia en serie equivalente. El valor de resistencia en serie equivalente del dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹ se presenta variaciones entorno a los 20.5 ohm cm⁻², en el caso del dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ los valores de resistencia equivalente varían sobre los 10 ohm cm⁻² y los valores de resistencia equivalente del dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ varían entorno 11.2 ohm

cm⁻². Las variaciones en los valores de resistencia en serie equivalente en función de la densidad de corriente aplicada podrían ser producto de la incertidumbre derivada de la estimación de la caída óhmica; debido a que, esta caída de potencial ocurre de manera prácticamente instantánea, resultando en la necesario tomar una cantidad de puntos superior a las que el potencióstato puede tomar según sus posibilidades de transferencia de datos.

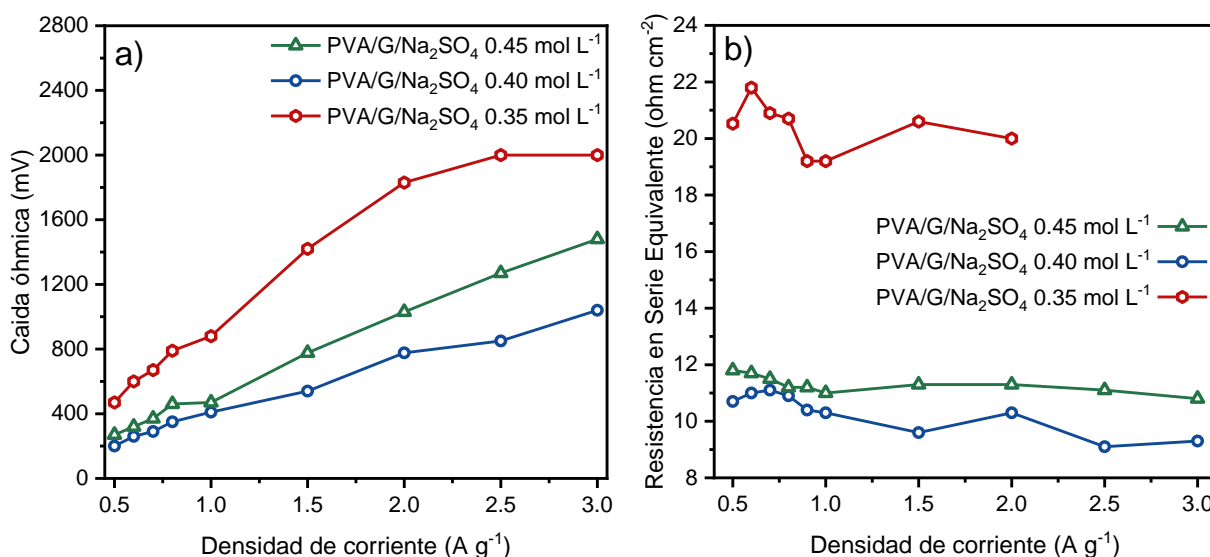


Figura 26. Relación entre la (a) caída óhmica y (b) la resistencia en serie equivalente de los dispositivos frente a la densidad de corriente aplicada

Por otro lado, utilizando la ecuación 7 se calculó la capacitancia específica de los dispositivos. En la figura 27 se muestra la tendencia de capacitancia específica en función a la densidad de corriente aplicada. El dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ presentó el mayor valor de capacitancia específica a todas las densidades de corriente aplicada, a 1 A g⁻¹ alcanzó una capacitancia específica de 168 F g⁻¹. Tras observar y comparar estos resultados hemos observado que el dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ presenta la mejor respuesta al ser probado como electrolito de un supercapacitor

con electrodos de carbón activado, este resultado concuerda con los datos que se obtuvieron al caracterizar las propiedades estructurales de los hidrogeles.

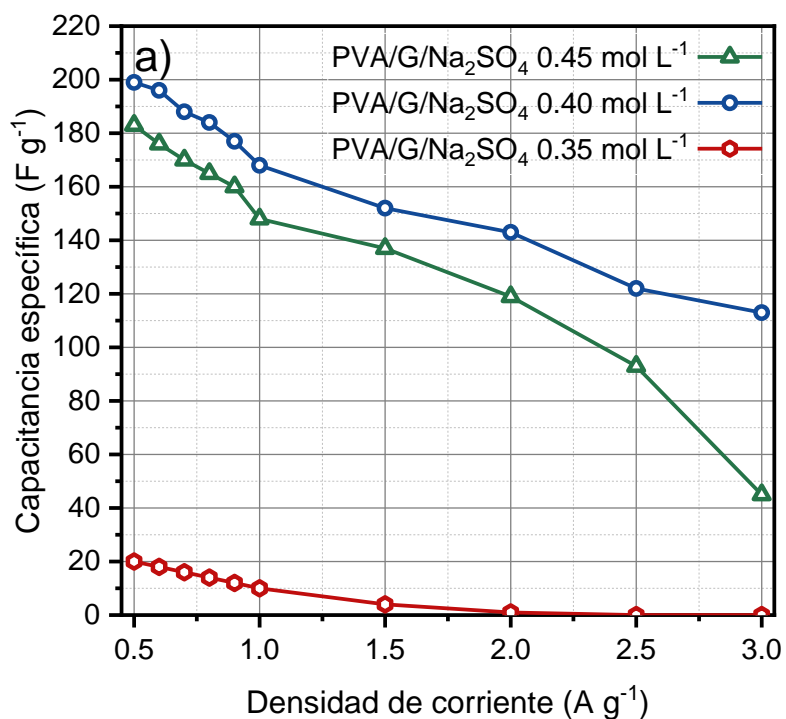


Figura 27. Capacitancia específica calculada en función de la densidad de corriente aplicada

4.4. Incorporación de aditivo rédox al hidrogel polimérico

El VOSO_4 fue el aditivo rédox seleccionado tras realizar un comparativo de los resultados observados en la literatura consultada; sin embargo, utilizar este aditivo rédox modifica la concentración de iones SO_4^{2-} en los hidrogeles de Na_2SO_4 . Consideramos que el hidrogel con la mayor concentración de Na_2SO_4 que se consiguió preparar fue el que contenía 0.45 mol L^{-1} , se comenzó a tener la sospecha de que incorporar el VOSO_4 en hidrogel PVA/G/ Na_2SO_4 0.40 mol L^{-1} podría comprometer las propiedades vistas hasta el momento. Al integrar el aditivo rédox a este hidrogel, se observó que la máxima concentración añadida de VOSO_4 a la que se conseguía preparar un hidrogel homogéneo fue de 0.01 mol L^{-1} o 10 mmol L^{-1} . Este fenómeno limitaría la ventana de concentración que se podría probar en esta etapa del proyecto, debido a esto, se decidió incorporar el VOSO_4 al hidrogel con la menor concentración de Na_2SO_4 , esto partiendo de la premisa de que al aumentar la concentración de SO_4^{2-} en el hidrogel se modificará la respuesta de los dispositivos. Debido a lo anterior, el hidrogel en el que se añadió VOSO_4 como aditivo rédox fue el PVA/G/ Na_2SO_4 0.35 mol L^{-1} , las concentraciones en las que se incorporó el VOSO_4 fueron 10 mmol L^{-1} , 20 mmol L^{-1} , 30 mmol L^{-1} y 40 mmol L^{-1} . Los hidrogeles preparados fueron etiquetados según la concentración de VOSO_4 que se agregó.

4.4.1. Voltamperometría cíclica

El voltamperograma cíclico de un dispositivo con electrodos de carbón activado en el que se incorporó un aditivo rédox por lo general tiende a tener una

forma similar a la de un pseudocapacitor; donde se aprecia en mayor o menor proporción la forma rectangular, asociada a la formación de la doble capa eléctrica, deformada por la formación de los pares rédox (contribuciones farádicas) que ocurren en el sistema. La respuesta de los dispositivos tras aplicar diferentes barridos de potencial se muestra en los voltamperogramas de la figura 28. Al comparar la respuesta de los dispositivos se aprecia que conforme se aumenta la concentración de VO_2^+ en el hidrogel la respuesta a mayores velocidades de barrido mejora hasta la concentración 30 mmol L^{-1} (figura 28.c); mientras que, al superar esta concentración de VO_2^+ la respuesta del dispositivo disminuye considerablemente (figura 28.d).

Cuando un sistema con especies rédox se estudia por técnicas de barrido de potencial, idealmente se producen respuestas de corriente pronunciadas asociadas a la oxidación (corrientes positivas) y reducción (corrientes negativas) de la especie. Sin embargo, en los voltamperogramas obtenidos para los hidrogeles que contenían las diferentes concentraciones de VO_2^+ no es posible indicar estas respuestas óxido/reducción; este comportamiento no solo ha sido observado en este trabajo, y podría estar relacionado con los múltiples estados de oxidación que presenta el vanadio. Al estar presente en primera instancia como el catión VO^{2+} el V se encuentra como V^{4+} , cuando comienza el barrido de potencial con dirección a 2.0 V el V^{4+} se oxida y pasa a V^{5+} ; posteriormente, cuando el barrido de potencial va en sentido contrario el V^{5+} se reduce a V^{4+} , el V^{4+} se reduce a V^{3+} y por último el V^{3+} se reduce a V^{2+} [55]. Por lo que, una vez completado el ciclo de barrido de potencial deberían ocurrir las siguientes

oxidaciones V^{2+} a V^{3+} a V^{4+} a V^{5+} en el barrido de potencial con dirección a los 2.0 V, mientras que en dirección contraria ocurrirán las reducciones mencionadas en el barrido inicial. Estas respuestas de óxido/reducción no presentan una gran intensidad y con frecuencia tienden a traslaparse; por lo que, la respuesta faradaica podría ser enmascarada por respuesta no faradaica de un sistema como el que se está probando.

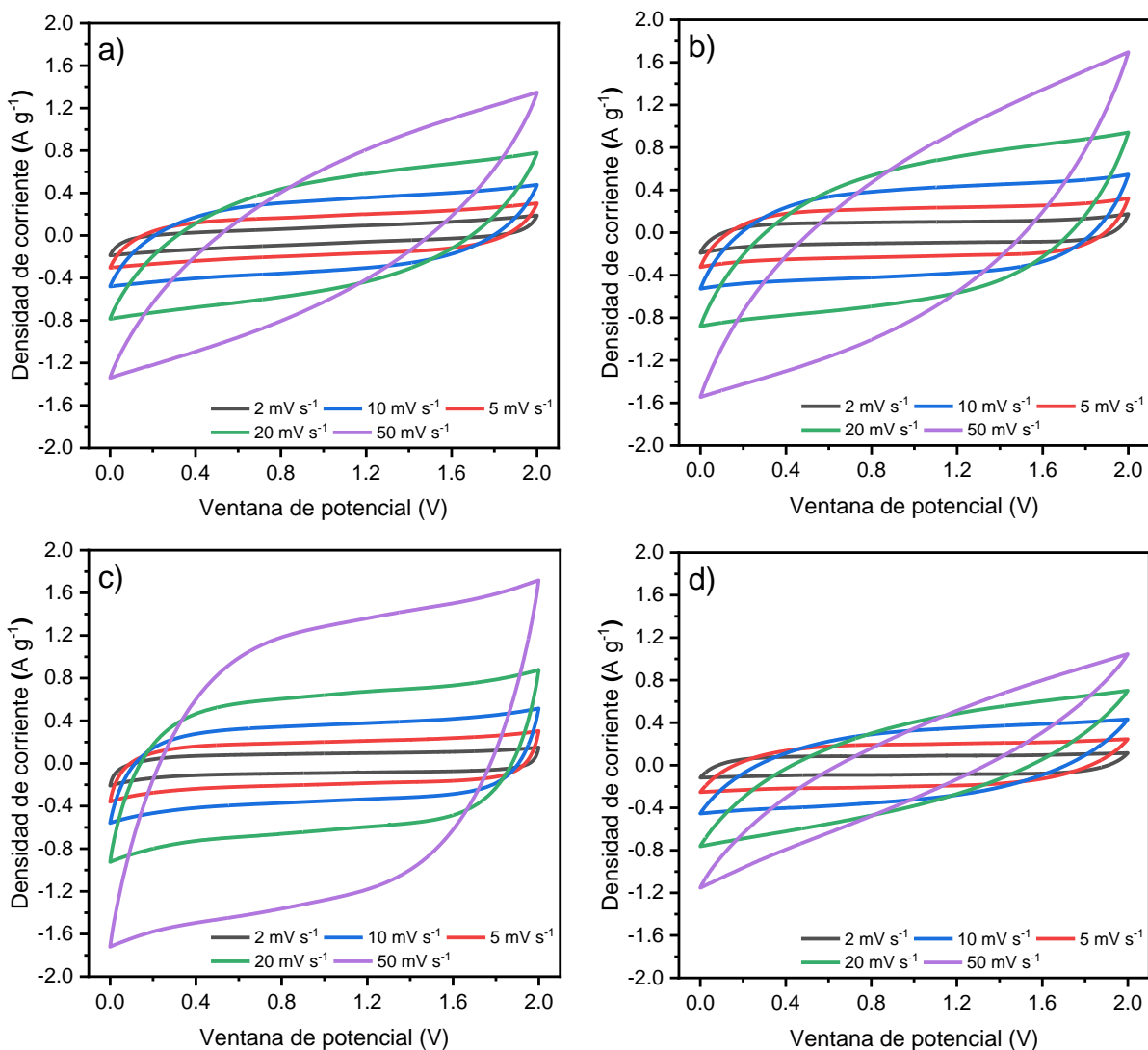


Figura 28. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de potencial para los dispositivos con los hidrogeles a) VOSO₄ 10 mmol L⁻¹, b) VOSO₄ 20 mmol L⁻¹, c) VOSO₄ 30 mmol L⁻¹ y d) VOSO₄ 40 mmol L⁻¹ como electrolitos

En la figura 29 se muestra un comparativo de la respuesta obtenida, a un barrido de potencial de 20 mV s^{-1} , de cada uno de los dispositivos en los que se usaron los hidrogeles con VO_2SO_4 como electrolitos. El dispositivo con el hidrogel VO_2SO_4 30 mmol L^{-1} presentó una mayor tolerancia a 20 y 50 mV s^{-1} incluso si se compara con los hidrogeles que solo contenían Na_2SO_4 . La tendencia de la respuesta de los dispositivos en función de la concentración de VO_2SO_4 se aprecia con mayor claridad, debido a que tanto la forma como la corriente de respuesta crecen en la siguiente relación VO_2SO_4 $40 \text{ mmol L}^{-1} < \text{VO}_2\text{SO}_4$ $10 \text{ mmol L}^{-1} < \text{VO}_2\text{SO}_4$ $20 \text{ mmol L}^{-1} < \text{VO}_2\text{SO}_4$ 30 mmol L^{-1} .

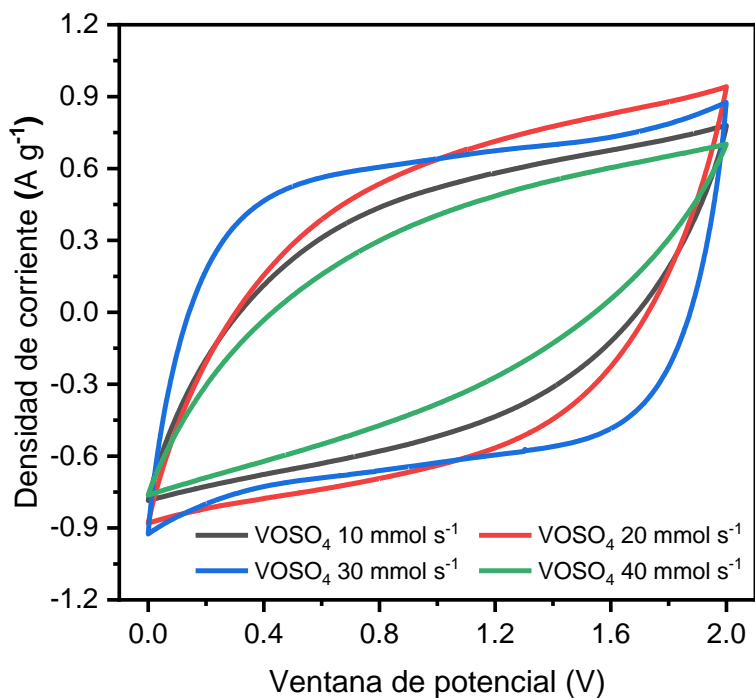


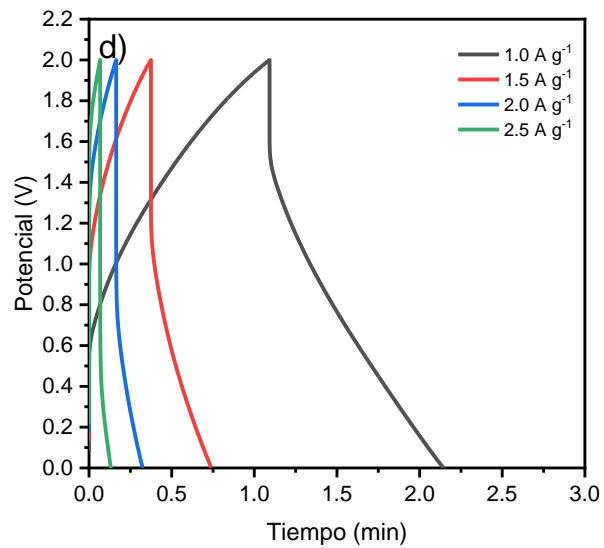
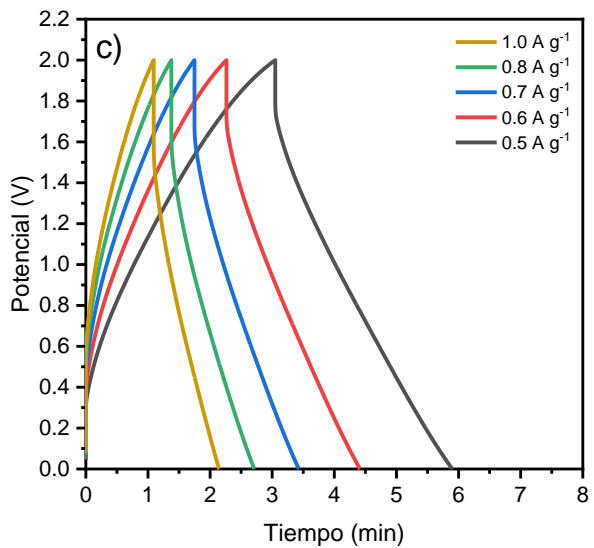
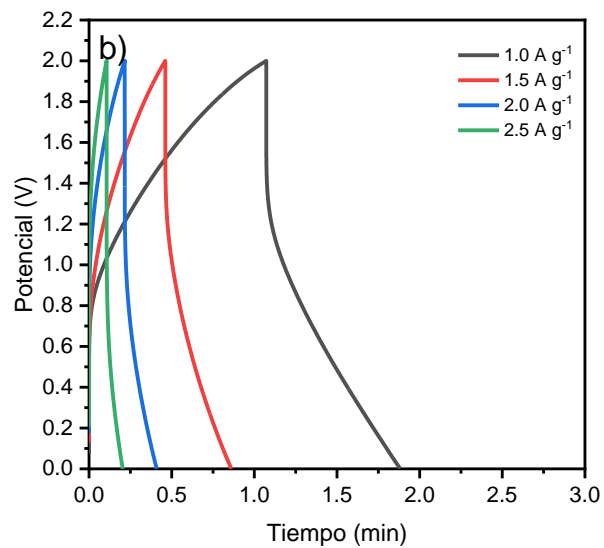
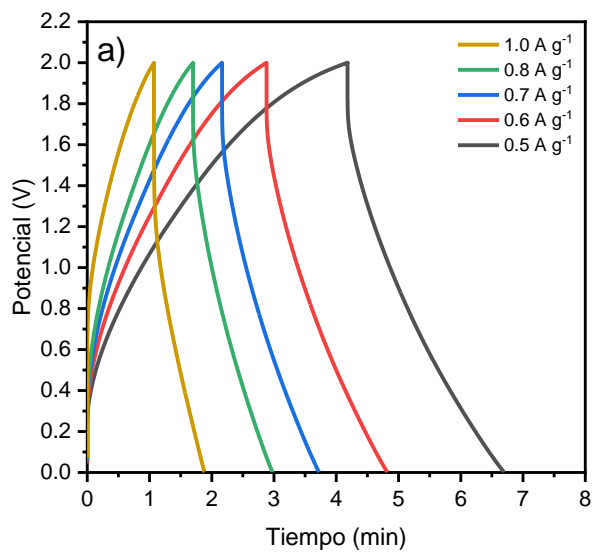
Figura 29. Comparativo de la respuesta de los dispositivos con VO_2SO_4 obtenida a 20 mV s^{-1}

4.4.2. Ciclos de carga/descarga galvanostáticos

Para obtener más información relacionada a la respuesta de los dispositivos con aditivo rédox, se realizaron pruebas galvanostáticas a diferentes densidades de corriente. En la figura 30 se muestran los ciclos de carga/descarga para diferentes densidades de corriente. Los tiempos de carga/descarga de los dispositivos con aditivo rédox resultaron ser ligeramente superiores a densidades de corriente menores a 1 A g^{-1} que los tiempos de carga/descarga de los dispositivos sin aditivo rédox. Los ciclos de carga/descarga de los dispositivos con aditivo rédox presentan en mayor medida una deformación a la respuesta triangular característica de un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica; esta modificación en la respuesta se debe a que independientemente de que la formación de la doble capa eléctrica ocurra de forma prácticamente instantánea.

A densidades de corriente inferiores a 1.0 A g^{-1} los dispositivos con los hidrogeles VO_2SO_4 10 mmol L^{-1} (figura 30.a), VO_2SO_4 20 mmol L^{-1} (figura 30.c) y VO_2SO_4 30 mmol L^{-1} (figura 30.e) presentan respuestas similares entre sí, variando principalmente en los tiempos de carga/descarga obtenidos para las densidades corriente 0.5 y 0.6 A g^{-1} ; sin embargo, conforme la densidad de corriente aumenta hasta 1.0 A g^{-1} la mejor respuesta en los tiempos de carga/descarga es presentada por el dispositivo con el hidrogel VO_2SO_4 30 mmol L^{-1} . La respuesta del dispositivo con el hidrogel VO_2SO_4 40 mmol L^{-1} (figura 30.g), para densidades de corriente inferiores a 1.0 A g^{-1} , resulta ser bastante marginal si se compara con la que han presentado los dispositivos con concentraciones de VO_2SO_4 menores.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN Y RESULTADOS



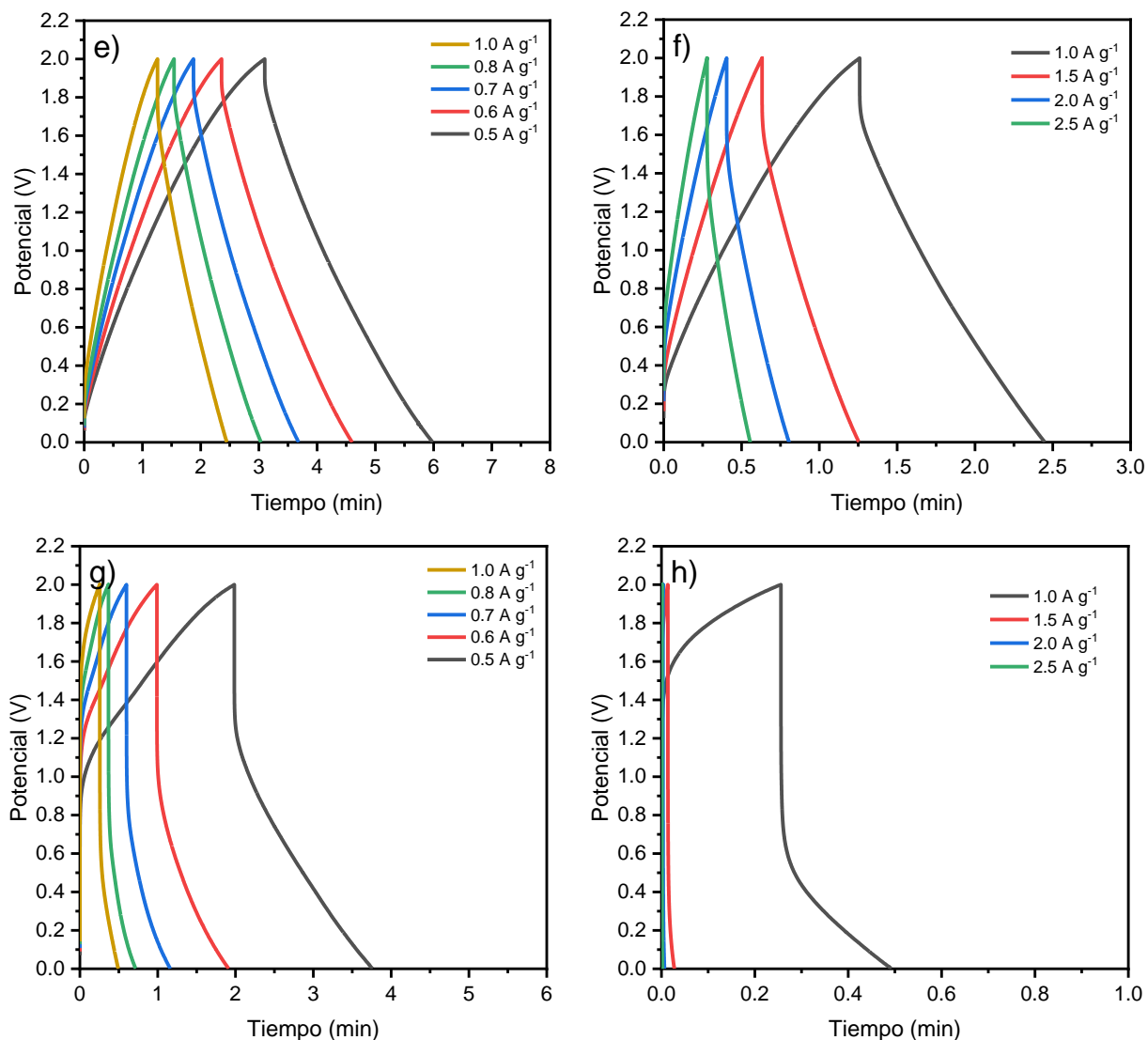


Figura 30. Ciclos de carga/descarga tomados a diferentes densidades de corriente de los dispositivos con el hidrogel a) b) VOSO₄ 10 mmol L⁻¹, c) d) VOSO₄ 20 mmol L⁻¹, e) f) VOSO₄ 30 mmol L⁻¹ y g) h) VOSO₄ 40 mmol L⁻¹

El tiempo de carga/descarga del dispositivo con el hidrogel VOSO₄ 30 mmol L⁻¹ a densidades de corriente superiores a 1.0 A g⁻¹ (figura 30.f) es mayor en comparación con el resto de los dispositivos. Sumado a esto, este dispositivo presenta una mayor tolerancia a densidades de corriente superiores a 1 A g⁻¹. Los dispositivos con los hidrogeles VOSO₄ 10 mmol L⁻¹ (figura 30.b) y VOSO₄ 20 mmol L⁻¹ (figura 30.d) presentan un tiempo de carga/descarga inferior a 1 minuto

al aplicar 1.5 A g^{-1} ; mientras que para el dispositivo con el hidrogel VOSO_4 30 mmol L^{-1} el tiempo de carga/descarga sigue estando por encima del minuto. En el caso del dispositivo con el hidrogel VOSO_4 40 mmol L^{-1} (figura 30.h), el tiempo de carga/descarga es inferior para 1 A g^{-1} .

El dispositivo con el hidrogel VOSO_4 30 mol L^{-1} menor pérdida de potencial (caída óhmica) en comparación con el resto de los dispositivos. En la figura 31.a se muestra la caída óhmica que cada dispositivo presentó en función de la densidad de corriente aplicada. La pérdida de potencial de los dispositivos con los hidrogeles VOSO_4 10 mmol L^{-1} y VOSO_4 20 mmol L^{-1} fue similar, en ambos casos, alrededor de los 2.0 A g^{-1} el valor de la caída óhmica era de aproximadamente la mitad de la ventana de potencial de trabajo. El dispositivo con el hidrogel VOSO_4 30 mmol L^{-1} perdió menos potencial, incluso en comparación con los dispositivos sin aditivo rédox; al aplicar 2.5 A g^{-1} la caída óhmica es cercana a 600 mV o poco más de un cuarto de la ventana de potencial de trabajo. El dispositivo con el hidrogel VOSO_4 40 mmol L^{-1} pierde casi la mitad de su ventana de potencial de trabajo al aplicársele 1 A g^{-1} , esto se relaciona directamente a la pérdida considerable en el tiempo de carga/descarga observado en la figura 30.h.

Los valores de la resistencia en serie equivalente de los dispositivos con aditivo rédox (figura 31.b) presentan una ligera variación en función del valor de densidad de corriente aplicada, la mayor variación se presenta a densidades de corriente inferiores a 1 A g^{-1} . La resistencia en serie equivalente calculada para el dispositivo con el hidrogel VOSO_4 30 mmol L^{-1} en promedio fue 6.0 ohm cm^2 ,

este dispositivo presentó el menor valor de resistencia en serie equivalente. El dispositivo con el hidrogel VOSO_4 10 mmol L^{-1} presentó una resistencia en serie equivalente promedio de 14.3 ohm cm^2 seguido por el valor del dispositivo con el hidrogel VOSO_4 20 mmol L^{-1} de 17.0 ohm cm^2 . El dispositivo con el hidrogel VOSO_4 40 mmol L^{-1} presentó la mayor resistencia en serie equivalente promedio de 20.4 ohm cm^2 . La tendencia de la resistencia en serie equivalente observada está relacionada con el desempeño observado en los ciclos de carga/descarga; el dispositivo con el hidrogel VOSO_4 30 mmol L^{-1} presentó la mejor tolerancia en función a la densidad de corriente aplicada, a su vez este dispositivo presentó las menores pérdidas de potencial (caída óhmica) y de resistencia en serie equivalente. Por otro lado, el dispositivo con hidrogel VOSO_4 40 mmol L^{-1} presentó la menor tolerancia a la densidad de corriente aplicada y los mayores valores de pérdida de potencial (caída óhmica) y resistencia en serie equivalente.

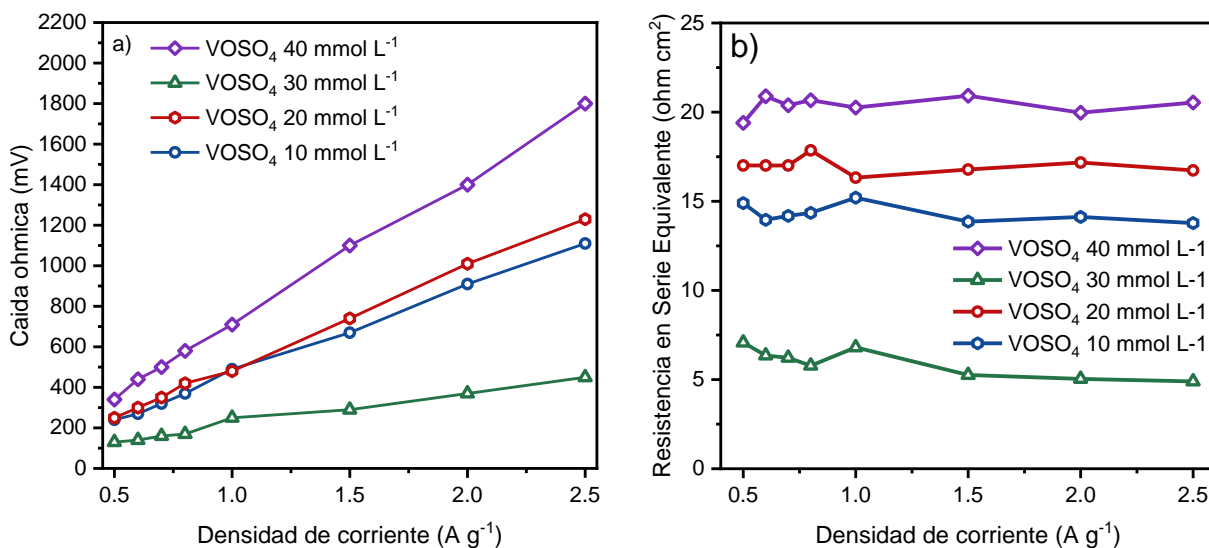


Figura 31. Comparativo de la a) caída óhmica y la b) resistencia en serie equivalente contra la densidad de corriente aplicada

La tendencia de la capacitancia específica contra la densidad de corriente aplicada de los dispositivos con aditivo rédox se muestra en la figura 32. Al aplicar 1 A g^{-1} la capacitancia del dispositivo con el hidrogel VOSO_4 30 mmol L^{-1} fue de 213 F g^{-1} , seguida por la capacitancia de los dispositivos con los hidrogeles VOSO_4 10 mmol L^{-1} y VOSO_4 20 mmol L^{-1} de 155 F g^{-1} y 107 F g^{-1} respectivamente; el dispositivo con el hidrogel VOSO_4 40 mmol L^{-1} presentó la menor capacitancia específica con un valor de 19 F g^{-1} . La tendencia observada en los datos obtenidos por las pruebas galvanostáticas indica que el hidrogel con la concentración 30 mmol L^{-1} de VOSO_4 presentó la mejor tolerancia a diferentes densidades de corriente; así como, el mejor desempeño a 1 A g^{-1} .

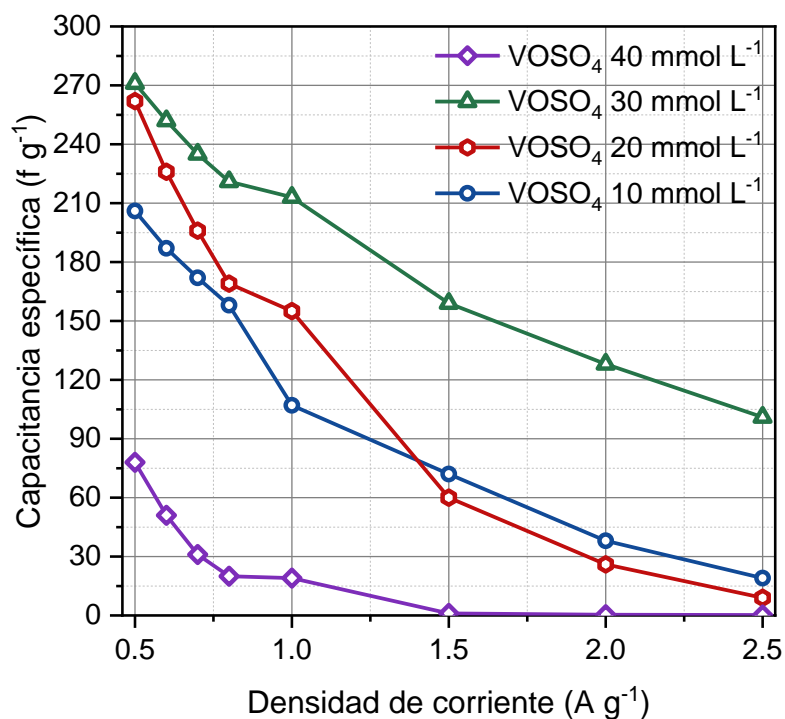


Figura 32. Capacitancia específica de los dispositivos con aditivo rédox

4.5. Comparativo del desempeño con y sin aditivo rédox

Con la finalidad de observar con mayor detalle la diferencia observada al incorporar un aditivo rédox en el dispositivo de un supercapacitor con electrodos de carbón activado, en esta sección se muestra una serie de comparativos entre los resultados obtenidos para dispositivos con y sin aditivo rédox. En la figura 33.a se muestran los voltamperogramas tomados a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s^{-1} , el voltamperograma del dispositivo con el aditivo rédox posee una mayor área que el voltamperograma del dispositivo sin aditivo rédox; la diferencia en la forma de los voltamperogramas puede estar relacionada con las contribuciones farádicas del VO_2 durante los barridos de potencial que se mencionaron en la sección 4.4.1.

Al comparar los ciclos de carga/descarga obtenidos al aplicar una densidad de corriente de 1.0 A g^{-1} , figura 33.b, el ciclo del dispositivo en el que se incorporó el aditivo rédox presenta una menor caída óhmica y un mayor tiempo de carga/descarga; además, la forma triangular se ve ligeramente modificada o deformada en el ciclo del dispositivo con el aditivo rédox siendo un indicativo de la presencia de contribuciones farádicas. Las contribuciones farádicas pueden estar relacionadas con el aumento el tiempo de carga/descarga, mientras que la menor caída óhmica podría deberse a una matriz polimérica con menos restricciones derivada de la optimización (sin ser el propósito) de la concentración de los aniones SO_4^{2-} en el hidrogel con VO_2 ; ya que, la concentración del aditivo rédox fue modificada en intervalos más fina que la concentración de las sales de sulfato con las que se trabajó inicialmente.

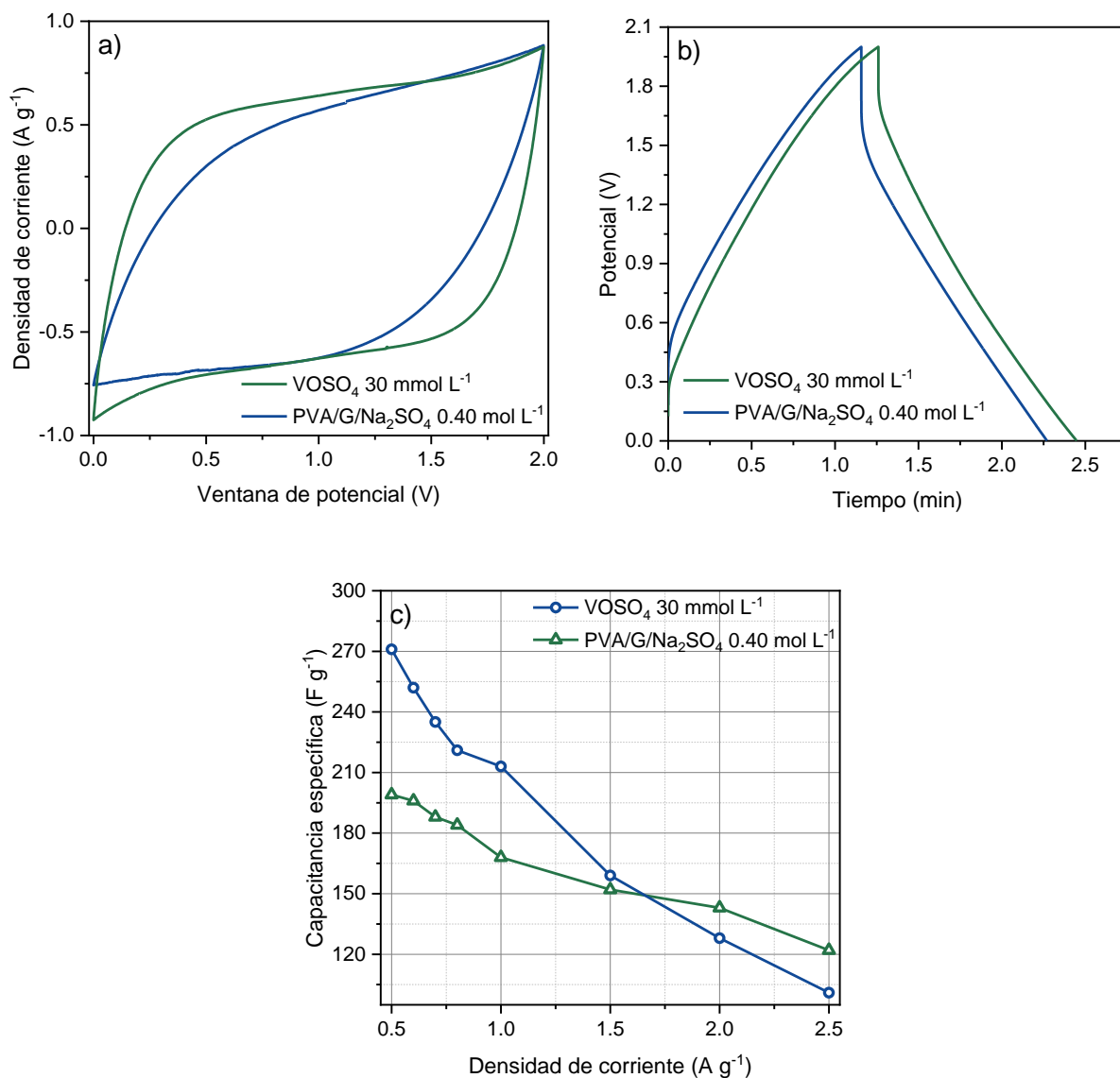


Figura 33. Comparativo de la respuesta del dispositivo con y sin aditivo rédox a) voltamperograma para 20 mV s⁻¹, b) ciclo de carga/descarga para 1 A g⁻¹ y c) capacitancia específica contra densidad de corriente aplicada

En general, el dispositivo en el que se incorporó el aditivo rédox presenta una mejor respuesta que el dispositivo sin aditivo rédox; sin embargo, la capacitancia específica es casi similar en ambos dispositivos al aplicarles 1.5 A g⁻¹ y la capacitancia del dispositivo con aditivo rédox es inferior que la del dispositivo sin aditivo a las densidades de corriente superiores. Este fenómeno

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN Y RESULTADOS

comúnmente es observado en sistemas pseudocapacitivos y podría ser efecto de la rapidez con la que ocurre la medición no permite a los procesos farádicos ocurrir adecuadamente debido al tiempo. Debido a esto, es posible atribuir el aumento de la capacitancia específica en densidades de corriente inferiores a 1.0 A g⁻¹ del dispositivo con aditivo rédox a los fenómenos farádicos que ocurren de forma reversible durante las mediciones galvanostáticas de carga/descarga.

Tabla 7. Comparativo entre los resultados obtenidos de los dispositivos ensamblados en este trabajo

Dispositivo	Electrodo	ΔV	RSE	Capacitancia específica	Energía específica	Potencia específica
PVA/G/NaSO₄ 0.40 mol L⁻¹	PRYNTEX XE2B	2.0 V	17.3 ohm cm ²	50 F g ⁻¹ a 1.0 A g ⁻¹	6.9 Wh kg ⁻¹	0.6 kW kg ⁻¹
PVA/G/NaSO₄ 0.40 mol L⁻¹	AB520Y	2.0 V	11.0 ohm cm ²	168 F g ⁻¹ a 1.0 A g ⁻¹	93 Wh kg ⁻¹	5.0 kW kg ⁻¹
VOSO₄ 30 mmol L⁻¹	AB520Y	2.0 V	6.8 ohm cm ²	213 F g ⁻¹ a 1.0 A g ⁻¹	120 Wh kg ⁻¹	7.6 kW kg ⁻¹

Producto de los resultados preliminares se propuso cambiar carbón XE2B utilizado como electrodo por el carbón AB520Y; ya que, a diferencia del carbón utilizado originalmente, el carbón AB520Y es comercializado como un carbón activado apto capacitores electroquímicos debido, en parte, a las propiedades observadas en la sección 4.3.2.1. Al principio de la tabla 7 se muestran los valores tomados a 1.0 A g⁻¹ del dispositivo con electrodos de carbón XE2B seguido por el dispositivo con electrodos de carbón AB520Y; si se compara la respuesta de ambos dispositivos, se aprecia que tras cambiar el material utilizado como electrodo el dispositivo disminuyó su valor de resistencia en serie equivalente y triplicó el valor de capacitancia específica, aumentando a su vez

considerablemente los valores de energía específica y potencia específica. Este comportamiento confirma la propuesta realizada al final de los resultados preliminares, la cual consistía en que el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ presentaba una respuesta comparable a otros electrolitos de gel polimérico; pero, que el material utilizado como electrodo mermaba la respuesta obtenida.

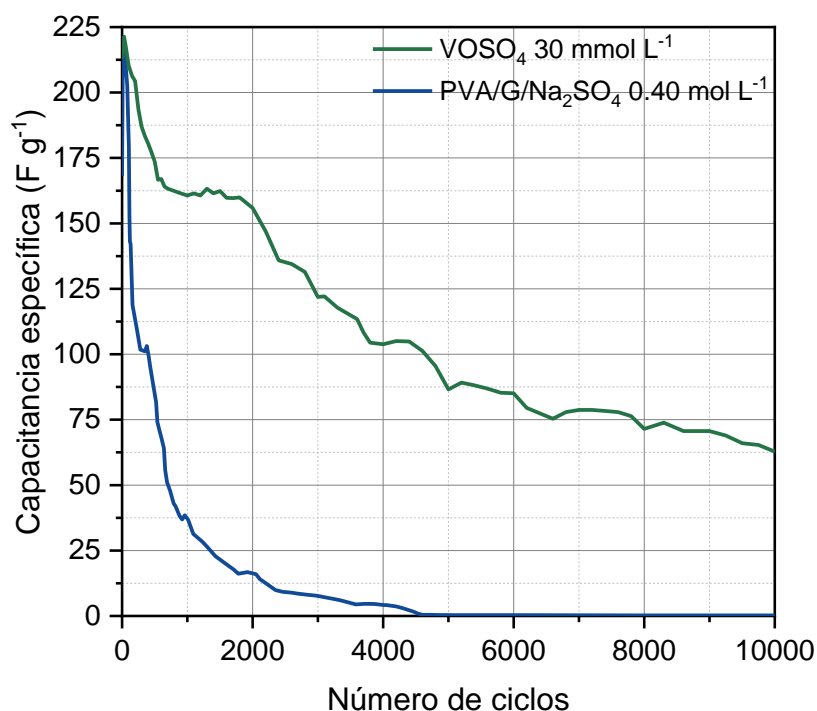


Figura 34. Caída de la capacitancia específica de los dispositivos con y sin aditivo rédox frente al ciclado

La respuesta del dispositivo con aditivo rédox es mostrado en la tercera posición de la tabla 7. Entre las ventajas que presenta el dispositivo con aditivo rédox frente al dispositivo sin aditivo se encuentra una menor resistencia en serie equivalente y un incremento cercano al 20% en la capacitancia específica; por ende, la energía específica y la potencia específica también se ven aumentadas. Para finalizar el comparativo entre los dispositivos con y sin aditivo rédox se

realizaron 10000 ciclos de carga/descarga a cada dispositivo. En la figura 34 se presenta la pérdida de la capacitancia específica que los dispositivos presentaron en función del número de ciclos al que fueron sometidos. La capacitancia específica del dispositivo sin aditivo redox se vio completamente mermada antes de alcanzar los 5000 ciclos de carga/descarga; mientras que el dispositivo con el aditivo redox consiguió completar la prueba de los 10000 ciclos de carga/descarga. Sin embargo, la capacitancia específica del dispositivo con aditivo redox presentó una disminución del 50% antes de llegar a los 4000 ciclos y mantuvo el 30% de su capacitancia específica inicial al terminar el ciclado. El motivo de la respuesta frente al ciclado de ambos dispositivos podría estar relacionado con la calidad del agua utilizada para preparar los hidrogeles, ya que a pesar de ser agua desionizada seguía manteniendo (en cantidades minúsculas) especies iónicas que podrían promover la corrosión y la descomposición de las moléculas de agua en una prueba tan extensiva.

4.6. Comparativo con la literatura

En la tabla 8 se muestra un comparativo de los resultados que mostraron los dispositivos sin aditivo redox preparados en este trabajo contra dispositivos reportados en los que se probaron hidrogeles poliméricos con pH neutro como electrolito de supercapacitores con electrodos de carbón activado. El dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 40 mol L⁻¹ con electrodos de carbón activado AB520Y presenta los valores de capacitancia específica, energía específica y

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN Y RESULTADOS

potencia específica a la densidad de corriente de 1.0 A g^{-1} , este comportamiento podría ser producto de la ventana de potencial a la que trabajó el dispositivo.

Tabla 8. Comparativo de los dispositivos sin aditivo rédox con la literatura

Hidrogel polimérico con pH neutro	Electrodo	Ventana de potencial	Capacitancia específica	Energía específica	Potencia específica	Ref
PVA/NaCl/glicerol	Carbón activado	1.0 V	211 F g ⁻¹ , a <u>0.5 A g⁻¹</u>	7.4 Wh kg ⁻¹	250 W kg ⁻¹	[52]
B-PVA/KCl/GO	Carbón activado	1.0 V	140 F g ⁻¹ , a 1.0 A g ⁻¹	5 Wh kg ⁻¹	492.7 W kg ⁻¹	[49]
PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹	Carbón activado	2.0 V	50.0 F g ⁻¹ a 1.0 A g ⁻¹	6.9 Wh kg ⁻¹	0.6 kW kg ⁻¹	*
PVA-Na₂SO₄	Carbón activado	1.8 V	120 F g ⁻¹ , a 1.0 A g ⁻¹	11 Wh kg ⁻¹	4.8 kW kg ⁻¹	[48]
PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹	Carbón activado	2.0 V	168 F g ⁻¹ , a 1.0 A g ⁻¹	93 Wh kg ⁻¹	5.0 kW kg ⁻¹	*
PVA-IPI-Na₂SO₄	Carbón activado	1.9 V	246 F g ⁻¹ , a <u>0.5 A g⁻¹</u>	121 Wh kg ⁻¹	38 kW kg ⁻¹	[74]

*Este trabajo

En la tabla 9 se realiza un comparativo con los resultados de dispositivos reportados en los que se incorporaron aditivos rédox en los hidrogeles poliméricos utilizados como electrolito. El dispositivo probado en este trabajo presentó una menor capacitancia específica; sin embargo, al trabajar a una mayor ventana de potencial presentó una mayor energía y potencia específicas. Representando una ventaja significativa al compararse con hidrogeles en los que se utilizó el ácido sulfúrico como electrolito e incluso frente al dispositivo en el que se emplearon el ferrocianuro y ferricianuro para promover que tanto el proceso de oxidación como el de reducción ocurriesen al mismo tiempo en el dispositivo.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Tabla 9. Comparativo del dispositivo con aditivo rédox con la literatura

Hidrogel polimérico con aditivo rédox	Electrodo	Ventana de potencial	Capacitancia específica	Energía específica	Potencia específica	Ref
VOSO₄ 30 mmol L⁻¹	Carbón activado	2.0 V	213 F g ⁻¹ a 1.0 A g ⁻¹	120 Wh kg ⁻¹	7.6 kW kg ⁻¹	*
PVA-K₃Fe(CN)₆-K₄Fe(CN)₆	Pétalos de grafeno	1.5 V	390 mF cm ⁻² a 0.5 mA cm ⁻²	2.47 mWh cm ⁻³	0.6 W cm ⁻³	[55]
PVA/H₂SO₄/HQ/AQS	Carbón activado	1.0 V	336 F g ⁻¹ a 1.0 A g ⁻¹	45 Wh kg ⁻¹	0.5 kW kg ⁻¹	[55]
PVA-H₂SO₄-VOSO₄	Filtro de carbono	1.0 V	234 mF cm ⁻² a 2.0 mA cm ⁻²	-	-	[55]

*Este trabajo

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

Se prepararon hidrogeles poliméricos de PVA solo dejándose reposar a temperatura ambiente. Los hidrogeles que contenían Na_2SO_4 fueron más fáciles de preparar en comparación con los hidrogeles que contenían Li_2SO_4 y K_2SO_4 ; este comportamiento pudo deberse que el Na_2SO_4 es un agente cosmotrópico con efecto intermedio al Li_2SO_4 y el K_2SO_4 , ya que los hidrogeles PVA/G/ Li_2SO_4 tendían a ser muy blandos y los hidrogeles PVA/G/ K_2SO_4 presentaban una mayor rigidez siendo los hidrogeles PVA/G/ Na_2SO_4 un intermedio.

Se determinó la presencia de puentes hidrógeno en la matriz polimérica de los hidrogeles por espectroscopía FTIR y espectroscopia Raman. En los espectros de FTIR se asoció la banda cerca de los 1200 cm^{-1} a la presencia de los puentes de hidrógeno y en espectroscopía Raman se atribuyó la abundancia de puentes hidrógeno con la presencia de la banda relacionada con lo aniones SO_4^{2-} hidratados con una mayor abundancia de puentes hidrógeno en los espectros en la que se apreciaba con mayor intensidad.

Se determinó el efecto de la presencia de las sales Li_2SO_4 , Na_2SO_4 y K_2SO_4 , en diferentes concentraciones, sobre las cadenas de PVA en las matrices poliméricas de los hidrogeles. Los patrones de difracción de los hidrogeles PVA/G/ Li_2SO_4 0.35 mol L^{-1} , PVA/G/ Li_2SO_4 0.40 mol L^{-1} , PVA/G/ Li_2SO_4 0.45 mol L^{-1} y PVA/G/ K_2SO_4 0.35 mol L^{-1} presentaron una mayor intensidad en las

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

reflexiones características de las regiones cristalinas de PVA. Los hidrogeles PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹, PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹, PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹, PVA/G/K₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ y PVA/G/K₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹ presentaron una mayor intensidad en las reflexiones de Na₂SO₄ y K₂SO₄ respectivamente. Se determinó que el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ podía llegar a ser la mejor opción para ser probado como electrolito de un supercapacitor a partir de la información obtenida referente a su estructura cristalina y abundancia de puentes hidrógeno.

Se calculó la conductividad iónica de cada uno de los hidrogeles preparados; se observó que el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ presentó la mayor conductividad iónica, sin embargo, solo fue ligeramente superior que la de los hidrogeles PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹ y PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹. Se propuso que la migración de las cargas en estos hidrogeles ocurre de una forma muy similar y que es más rápida en comparación con el resto de los hidrogeles preparados.

El hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ fue probado como electrolito de un supercapacitor con electrodos de carbón activado, los resultados obtenidos de este dispositivo fueron comparados con dispositivo en el que se utilizó una solución 1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ como electrolito. La densidad de corriente recomendada de operación para el dispositivo fue de 1.5 A g⁻¹, mientras que para el dispositivo con solución fue 1.0 A g⁻¹; esto se tradujo en que el dispositivo con hidrogel presentó una potencia específica 2 veces mayor que la potencia específica del dispositivo con solución. A densidades de corriente similares el dispositivo con el hidrogel presentó un ligero aumento en el valor de su

capacitancia específica en comparación con el dispositivo con solución; esto se atribuyó a que el dispositivo con el hidrogel consiguió operar a una ventana de potencial de 2.0 V, mientras que el dispositivo con solución consiguió operar a una ventana de potencial de 1.5 V. El efecto de que el dispositivo con hidrogel trabajó a una mayor ventana de potencial se vio fuertemente reflejado en su energía específica, ya que la energía específica del dispositivo con hidrogel fue casi del doble en comparación con la energía específica del dispositivo con solución.

Los resultados preliminares del hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ fueron comparados con resultados reportados en la literatura para hidrogeles que también tuviesen un pH neutro. Tras realizar esta comparativa se observó el potencial del hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ para ser utilizado como electrolito en un supercapacitor; por lo que, se probó como electrolito de un supercapacitor con electrodos de carbón activado AB520Y.

Los carbones XE2B y AB520Y se caracterizaron por fisorción de nitrógeno con la finalidad de conocer sus propiedades texturales. El área superficial del carbón XE2B fue de 1217 m² g⁻¹ y la del carbón AB520Y fue de 1311 m² g⁻¹. La principal diferencia observada en las características texturales fue la distribución del tamaño de poro, el carbón XE2B presentó una distribución mesoporosa; mientras que, el carbón AB520Y presentó una distribución microporosa. La diferencia en los resultados obtenidos al ser utilizados como electrodos de los dispositivos probados en este trabajo fue atribuida a la distribución del tamaño de poro, siendo la distribución microporosa la más apta

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

para los electrodos de los dispositivos ensamblados con los hidrogeles poliméricos.

La ventana de potencial de trabajo fue seleccionada tras realizar una apertura de 1.6 V hasta 2.4 V en intervalos de 0.2 V a una velocidad de barrido de potencial de 2.0 mV s⁻¹. En las ventanas de potencial de trabajo de 2.2 V y 2.4 V se observó la presencia de fenómenos farádicos; por lo que se definió 2.0 V como la máxima ventana de potencial de trabajo y el resto de las pruebas electroquímicas en los dispositivos se realizaron a 2.0 V.

El dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ presentó las mejores respuestas observadas en voltamperometría cíclica, espectroscopía de impedancia y ciclos galvanostáticos de carga/descarga. En voltamperometría cíclica mostró una mejor tolerancia a mayores velocidades de barrido de potencial en comparación con la respuesta de los dispositivos con los hidrogeles PVA/G/Na₂SO₄ 0.35 mol L⁻¹ y PVA/G/Na₂SO₄ 0.45 mol L⁻¹. Los diagramas de Nyquist y Bode del dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ tuvieron un mejor ajuste con la respuesta generada por el circuito equivalente propuesto para describir la respuesta de los tres dispositivos. Al comparar los ciclos galvanostáticos de carga/descarga, de los tres dispositivos preparados sin aditivo redox, el dispositivo con el hidrogel PVA/G/Na₂SO₄ 0.40 mol L⁻¹ tuvo la menor caída óhmica en función de la densidad de corriente aplicada, la menor resistencia en serie equivalente de 11.2 ohm cm² y la mayor capacitancia específica con un valor de 168 F g⁻¹ a 1.0 A g⁻¹.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Considerando los efectos de la concentración de SO_4^{2-} , observados en la preparación de los hidrogeles de Li_2SO_4 , Na_2SO_4 y Li_2SO_4 , se incorporó el VOSO_4 como aditivo redox en el hidrogel $\text{PVA/G/Na}_2\text{SO}_4$ 0.35 mol L^{-1} . Las concentraciones en las que se añadió el VOSO_4 , al hidrogel, fueron de 10 mmol L^{-1} , 20 mmol L^{-1} , 30 mmol L^{-1} y 40 mmol L^{-1} . Al probar los dispositivos con VOSO_4 por voltamperometría cíclica, el dispositivo con el hidrogel VOSO_4 30 mmol L^{-1} mantuvo la forma característica del voltamperograma de un supercapacitor incluso al realizar un barrido de potencial de 50 mV s^{-1} ; la respuesta de este dispositivo fue atribuida a los múltiples estados de oxidación que posee el V del aditivo redox. El dispositivo con el hidrogel VOSO_4 30 mmol L^{-1} mostró el mejor desempeño en las pruebas galvanostáticas de carga/descarga; presentando la menor caída óhmica en función de la densidad de corriente aplicada, una resistencia en serie equivalente de 6.0 ohm cm^2 y una capacitancia específica de 213 F g^{-1} a 1.0 A g^{-1} .

Se comparó el desempeño de los dispositivos con el hidrogel $\text{PVA/G/Na}_2\text{SO}_4$ 0.40 mol L^{-1} , en los que se utilizaron electrodos de XE2B y AB520Y, con el desempeño del dispositivo con el hidrogel VOSO_4 30 mmol L^{-1} . Al comparar el desempeño de los dispositivos preparados sin aditivo redox se observa un incremento de más de 3 veces en el valor de la capacitancia específica al cambiar los electrodos del carbón XE2B al carbón AB520Y, comprobando que la respuesta del dispositivo preliminar se vio comprometida por el carbón utilizado como electrodo y no por el desempeño del hidrogel utilizado como electrolito. El dispositivo con aditivo redox presentó una capacitancia

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

específica mayor en un 20% a 1 A g^{-1} en comparación con el dispositivo sin aditivo rédox con el mismo electrodo. El dispositivo con aditivo rédox presentó la mayor energía específica de 120 Wh kg^{-1} y la mayor potencia específica de 7.6 kW kg^{-1} de los tres dispositivos preparados con el mejor desempeño de cada sección.

Se realizaron pruebas extensivas de 10000 ciclos galvanostáticos de carga/descarga en los dispositivos con y sin aditivo rédox con electrodos de carbón AB520Y. El dispositivo con aditivo rédox perdió la mitad de su capacitancia específica inicial tras 4000 ciclos; mientras que, el dispositivo sin aditivo rédox perdió casi toda su capacitancia específica inicial antes de alcanzar los 5000 ciclos. Se atribuyeron estos resultados a las impurezas que pudiesen estar presentes en el agua utilizada para preparar los electrolitos.

La hipótesis propuesta en este trabajo de investigación se cumple, ya que al ser probados en condiciones similares 2.0 V y 1 A g^{-1} , el dispositivo con el hidrogel PVA/G/ Na_2SO_4 (electrolito sin aditivo rédox) alcanzó una capacitancia específica de 168 F g^{-1} , una energía específica de 93 Wh kg^{-1} y una potencia específica de 5 kW kg^{-1} ; mientras que, el dispositivo con el hidrogel VOSO_4 30 mmol L^{-1} (electrolito con aditivo rédox) alcanzó una capacitancia específica de 213 F g^{-1} , una energía específica de 120 Wh kg^{-1} y una potencia específica de 7.6 kW kg^{-1} . Por lo que, al añadir VOSO_4 al hidrogel de Na_2SO_4 y probarlo como electrolito con aditivo rédox la capacitancia específica y la densidad de energía del dispositivo incrementaron un 28% y 29% respectivamente. Los incrementos observados son atribuidos a las contribuciones faradaicas derivadas de la formación de los pares rédox del VOSO_4 en el electrolito PVA/G/ Na_2SO_4 .

5.2. Recomendaciones

Es recomendable determinar las propiedades mecánicas de la matriz polimérica de los hidrogeles preparados en este trabajo con la finalidad de comprender con mayor profundidad el efecto del glicerol y de los aniones de las sales en el acomodo de las cadenas poliméricas durante la formación de los hidrogeles.

Realizar pruebas térmicas en los hidrogeles podría ser de utilidad para determinar la relación de la pérdida de agua con el incremento de la temperatura; así como, los estados que la matriz polimérica de los hidrogeles puede presentar a temperaturas superiores a 25 °C.

Recientemente se han observado ventajas en electrolitos poliméricos en los que se utilizan polialcoholes al ser probados en temperaturas inferiores a 0 °C; por lo que, resulta interesante probar los hidrogeles preparados con y sin aditivo rédox a temperaturas inferiores a 0 °C.

Es necesario conocer con mayor detalle el efecto de las concentraciones de VO_2 en la matriz polimérica durante la formación de los hidrogeles; por lo que, resulta interesante caracterizar la matriz polimérica de estos hidrogeles por DRX, FTIR, Raman, pruebas mecánicas (esfuerzo deformación o reológicas) y pruebas térmicas.

Es recomendable realizar pruebas extensivas de ciclado galvanostático de carga/descarga utilizando agua nanopura a 2.0 V o a ventanas de potencial inferiores para observar si el desempeño de los dispositivos puede mejorar.

REFERENCIAS

1. Seneviratne S, Hu Y, Nguyen T, Lan G, Khalifa S (2017) A Survey of Wearable Devices and Challenges. 1–51. <https://doi.org/10.1109/COMST.2017.2731979>
2. Nasiri S, Reza M (2020) Sensors and Actuators A : Physical Progress and challenges in fabrication of wearable sensors for health monitoring. *Sens Actuators A Phys* 312:112105. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112105>
3. Review AC (2020) Wearable Sensors for Health Monitoring : sensors 20:. <https://doi.org/10.3390/s20143927>
4. Hilty DM, Armstrong CM, Luxton DD, Gentry MT, Krupinski EA (2021) A Scoping Review of Sensors, Wearables, and Remote Monitoring For Behavioral Health: Uses, Outcomes, Clinical Competencies, and Research Directions. Springer International Publishing
5. Muralee Gopi CVV, Vinodh R, Sambasivam S, Obaidat IM, Kim H (2020) Recent progress of advanced energy storage materials for flexible and wearable supercapacitor: From design and development to applications. *J Energy Storage* 27:101035. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101035>
6. Chu X, Zhao X, Zhou Y, Wang Y, Han X, Zhou Y, Ma J, Wang Z, Huang H, Xu Z, Yan C, Zhang H, Yang W, Chen J (2020) Nano Energy An ultrathin robust polymer membrane for wearable solid-state electrochemical energy storage. *Nano Energy* 76:105179. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105179>
7. Kim C, Moon JH (2020) 3D Bicontinuous Structure of a Pseudocapacitive Ultrathin Shell/Carbon Core: A Novel Electrode for Thin-Film Supercapacitors with High Areal Energy Density. *ACS Sustain Chem Eng* 8:14711–14717. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02058>
8. Poonam, Sharma K, Arora A, Tripathi SK (2019) Review of supercapacitors: Materials and devices. *J Energy Storage* 21:801–825. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010>
9. Sumboja A, Liu J, Zheng WG, Zong Y, Zhang H, Liu Z (2018) Electrochemical energy storage devices for wearable technology: a rationale for materials selection and cell design. *Chem Soc Rev* 47:5919–5945. <https://doi.org/10.1039/c8cs00237a>
10. Zhang X, Liu X, Zeng Y, Tong Y, Lu X (2020) Oxygen Defects in Promoting the Electrochemical Performance of Metal Oxides for Supercapacitors: Recent Advances and Challenges. *Small Methods* 4:1–18. <https://doi.org/10.1002/smt.201900823>
11. Winter M, Brodd RJ (2004) What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem Rev* 104:4245–4269. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>
12. Heimböckel R, Kraas S, Hoffmann F, Fröba M (2018) Increase of porosity by combining semi-carbonization and KOH activation of formaldehyde resins to prepare high surface area carbons for supercapacitor applications. *Appl Surf Sci* 427:1055–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.095>

13. Chen YM, Yu BZ, Miao YQ, Gao F, Jing GY, Fan HM (2018) Pushing the cycling stability limit of hierarchical metal oxide core/shell nanoarrays pseudocapacitor electrodes by nanoscale interface optimization. *Nanoscale* 10:14352–14358. <https://doi.org/10.1039/c8nr05242e>
14. Li J, An L, Li H, Sun J, Shuck C, Wang X, Shao Y, Li Y, Zhang Q, Wang H (2019) Tunable stable operating potential window for high-voltage aqueous supercapacitors. *Nano Energy* 63:103848. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.06.044>
15. Tripathi AK, Singh RK (2018) Lithium salt assisted enhanced performance of supercapacitor based on quasi solid-state electrolyte. *Journal of Saudi Chemical Society* 22:838–845. <https://doi.org/10.1016/j.jsccs.2018.01.006>
16. Yu M, Lu Y, Zheng H, Lu X (2018) New Insights into the Operating Voltage of Aqueous Supercapacitors. *Chemistry - A European Journal* 24:3639–3649. <https://doi.org/10.1002/chem.201704420>
17. He M, Fic K, Frackowiak E, Novák P, Berg EJ (2016) Ageing phenomena in high-voltage aqueous supercapacitors investigated by in situ gas analysis. *Energy Environ Sci* 9:623–633. <https://doi.org/10.1039/c5ee02875b>
18. Hu L, Zhai T, Li H, Wang Y (2019) Redox-Mediator-Enhanced Electrochemical Capacitors: Recent Advances and Future Perspectives. *ChemSusChem* 12:1118–1132. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802450>
19. Qin W, Zhou N, Wu C, Xie M, Sun H, Guo Y, Pan L (2020) Mini-Review on the Redox Additives in Aqueous Electrolyte for High Performance Supercapacitors. *ACS Omega* 5:3801–3808. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04063>
20. Zhong C, Deng Y, Hu W, Qiao J, Zhang L, Zhang J (2015) A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev* 44:7484–7539. <https://doi.org/10.1039/c5cs00303b>
21. Tanahashi I (2005) Capacitance enhancement of activated carbon fiber cloth electrodes in electrochemical capacitors with a mixed aqueous solution of H₂SO₄ and AgNO₃. *Electrochemical and Solid-State Letters* 8:627–629. <https://doi.org/10.1149/1.2087187>
22. Mai LQ, Minhas-Khan A, Tian X, Hercule KM, Zhao YL, Lin X, Xu X (2013) Synergistic interaction between redox-active electrolyte and binder-free functionalized carbon for ultrahigh supercapacitor performance. *Nat Commun* 4:. <https://doi.org/10.1038/ncomms3923>
23. Lee J, Choudhury S, Weingarth D, Kim D, Presser V (2016) High Performance Hybrid Energy Storage with Potassium Ferricyanide Redox Electrolyte. *ACS Appl Mater Interfaces* 8:23676–23687. <https://doi.org/10.1021/acsaami.6b06264>
24. Lee J, Krüner B, Tolosa A, Sathyamoorthi S, Kim D, Choudhury S, Seo KH, Presser V (2016) Tin/vanadium redox electrolyte for battery-like energy storage capacity

- combined with supercapacitor-like power handling. *Energy Environ Sci* 9:3392–3398. <https://doi.org/10.1039/c6ee00712k>
25. Lee J, Tolosa A, Krüner B, Jäckel N, Fleischmann S, Zeiger M, Kim D, Presser V (2017) Asymmetric tin-vanadium redox electrolyte for hybrid energy storage with nanoporous carbon electrodes. *Sustain Energy Fuels* 1:299–307. <https://doi.org/10.1039/c6se00062b>
 26. Yan L, Li D, Yan T, Chen G, Shi L, An Z, Zhang D (2018) Confining Redox Electrolytes in Functionalized Porous Carbon with Improved Energy Density for Supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces* 10:42494–42502. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16642>
 27. Lota G, Frackowiak E (2009) Striking capacitance of carbon/iodide interface. *Electrochem Commun* 11:87–90. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.10.026>
 28. Gorska B, Bujewska P, Fic K (2017) Thiocyanates as attractive redox-active electrolytes for high-energy and environmentally-friendly electrochemical capacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics* 19:7923–7935. <https://doi.org/10.1039/c7cp00722a>
 29. Akinwolemiwa B, Wei C, Yang Q, Yu L, Xia L, Hu D, Peng C, Chen GZ (2018) Optimal Utilization of Combined Double Layer and Nernstian Charging of Activated Carbon Electrodes in Aqueous Halide Supercapattery through Capacitance Unequalization. *J Electrochem Soc* 165:A4067–A4076. <https://doi.org/10.1149/2.0031902jes>
 30. Platek A, Piwek J, Fic K, Frackowiak E (2019) Ageing mechanisms in electrochemical capacitors with aqueous redox-active electrolytes. *Electrochim Acta* 311:211–220. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.117>
 31. Wang Y, Chang Z, Qian M, Lin T, Huang F (2019) A bridge between battery and supercapacitor for power/energy gap by using dual redox-active ions electrolyte. *Chemical Engineering Journal* 375:122054. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122054>
 32. Abbas Q, Fitzek H, Pavlenko V, Gollas B (2020) Towards an optimized hybrid electrochemical capacitor in iodide based aqueous redox-electrolyte: Shift of equilibrium potential by electrodes mass-balancing. *Electrochim Acta* 337:135785. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135785>
 33. Fic K, Morimoto S, Frackowiak E, Ishikawa M (2020) Redox Activity of Bromides in Carbon-Based Electrochemical Capacitors. *Batter Supercaps* 3:1080–1090. <https://doi.org/10.1002/batt.202000061>
 34. Roldán S, González Z, Blanco C, Granda M, Menéndez R, Santamaría R (2011) Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors. *Electrochim Acta* 56:3401–3405. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.017>
 35. Roldán S, Granda M, Menéndez R, Santamaría R, Blanco C (2012) Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte. *Electrochim Acta* 83:241–246. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.026>

36. Singh C, Paul A (2015) Physisorbed hydroquinone on activated charcoal as a supercapacitor: An application of proton-coupled electron transfer. *Journal of Physical Chemistry C* 119:11382–11390. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01322>
37. Wang Q, Nie YF, Chen XY, Xiao ZH, Zhang ZJ (2016) Use of pyrocatechol violet as an effective redox additive for highly promoting the supercapacitor performances. *J Power Sources* 323:8–16. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.010>
38. Gastol D, Walkowiak J, Fic K, Frackowiak E (2016) Enhancement of the carbon electrode capacitance by brominated hydroquinones. *J Power Sources* 326:587–594. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.081>
39. Carretero-González J, Castillo-Martínez E, Armand M (2016) Highly water-soluble three-redox state organic dyes as bifunctional analytes. *Energy Environ Sci* 9:3521–3530. <https://doi.org/10.1039/c6ee01883a>
40. Sun K, Zhang Z, Peng H, Zhao G, Ma G, Lei Z (2018) Hybrid symmetric supercapacitor assembled by renewable corn silks based porous carbon and redox-active electrolytes. *Mater Chem Phys* 218:229–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.07.052>
41. Chen YC, Lin LY (2019) Investigating the redox behavior of activated carbon supercapacitors with hydroquinone and p-phenylenediamine dual redox additives in the electrolyte. *J Colloid Interface Sci* 537:295–305. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.026>
42. Suresh Balaji S, Mohammad Tauquir S, Karnan M, Moorthy M, Sathish M (2020) Enhancement in the Specific Energy of B-doped Graphene Using Redox Additive Electrolytes. *ChemistrySelect* 5:9825–9833. <https://doi.org/10.1002/slct.202002548>
43. Chang Y hui, Zhou W, Han G yi, Chang Y zhen, Xiao Y ming, Ma W hui (2017) Stabilities of flexible electrochemical capacitors based on polypyrrole/carbon fibers in different gel electrolytes. *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)* 35:961–973. <https://doi.org/10.1007/s10118-017-1957-y>
44. Karaman B, Bozkurt A (2018) Enhanced performance of supercapacitor based on boric acid doped PVA-H₂SO₄ gel polymer electrolyte system. *Int J Hydrogen Energy* 43:6229–6237. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.032>
45. Guo Y, Zheng K, Wan P (2018) A Flexible Stretchable Hydrogel Electrolyte for Healable All-in-One Configured Supercapacitors. *Small* 14:1–9. <https://doi.org/10.1002/sml.201704497>
46. Guo L, Ma W Bin, Wang Y, Song XZ, Ma J, Han XD, Tao XY, Guo LT, Fan HL, Liu ZS, Zhu YB, Wei XY (2020) A chemically crosslinked hydrogel electrolyte based all-in-one flexible supercapacitor with superior performance. *J Alloys Compd* 843:155895. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155895>
47. Jiang M, Zhu J, Chen C, Lu Y, Pampal ES, Luo L, Zhu P, Zhang X (2016) Superior high-voltage aqueous carbon/carbon supercapacitors operating with: In situ electrodeposited

- polyvinyl alcohol borate gel polymer electrolytes. *J Mater Chem A Mater* 4:16588–16596. <https://doi.org/10.1039/c6ta07063a>
48. Batisse N, Raymundo-Piñero E (2017) A self-standing hydrogel neutral electrolyte for high voltage and safe flexible supercapacitors. *J Power Sources* 348:168–174. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.005>
 49. Peng H, Lv Y, Wei G, Zhou J, Gao X, Sun K, Ma G, Lei Z (2019) A flexible and self-healing hydrogel electrolyte for smart supercapacitor. *J Power Sources* 431:210–219. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.058>
 50. Rong Q, Lei W, Huang J, Liu M (2018) Low Temperature Tolerant Organohydrogel Electrolytes for Flexible Solid-State Supercapacitors. *Adv Energy Mater* 8:1–7. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801967>
 51. Shi S, Peng X, Liu T, Chen YN, He C, Wang H (2017) Facile preparation of hydrogen-bonded supramolecular polyvinyl alcohol-glycerol gels with excellent thermoplasticity and mechanical properties. *Polymer (Guildf)* 111:168–176. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.051>
 52. Peng S, Liu S, Sun Y, Xiang N, Jiang X, Hou L (2018) Facile preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)-NaCl-glycerol supramolecular hydrogel electrolyte. *Eur Polym J* 106:206–213. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.07.024>
 53. Peng S, Jiang X, Xiang X, Chen K, Chen G, Jiang X, Hou L (2019) High-performance and flexible solid-state supercapacitors based on high toughness and thermoplastic poly(vinyl alcohol)/NaCl/glycerol supramolecular gel polymer electrolyte. *Electrochim Acta* 324:134874. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134874>
 54. Hu O, Chen G, Gu J, Lu J, Zhang J, Zhang X, Hou L, Jiang X (2020) A facile preparation method for anti-freezing, tough, transparent, conductive and thermoplastic poly(vinyl alcohol)/sodium alginate/glycerol organohydrogel electrolyte. *Int J Biol Macromol* 164:2512–2523. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.115>
 55. Fan LQ, Zhong J, Wu JH, Lin JM, Huang YF (2014) Improving the energy density of quasi-solid-state electric double-layer capacitors by introducing redox additives into gel polymer electrolytes. *J Mater Chem A Mater* 2:9011–9014. <https://doi.org/10.1039/c4ta01408a>
 56. Veerasubramani GK, Krishnamoorthy K, Pazhamalai P, Kim SJ (2016) Enhanced electrochemical performances of graphene based solid-state flexible cable type supercapacitor using redox mediated polymer gel electrolyte. *Carbon N Y* 105:638–648. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.008>
 57. Kundu A, Fisher TS (2018) Symmetric All-Solid-State Supercapacitor Operating at 1.5 v Using a Redox-Active Gel Electrolyte. *ACS Appl Energy Mater* 1:5800–5809. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00981>

58. Xie Y, Zhang Y (2019) Electrochemical performance of carbon paper supercapacitor using sodium molybdate gel polymer electrolyte and nickel molybdate electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry* 23:1911–1927. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04260-2>
59. Wei J, Wang Q (2019) Hofmeister Effect-Aided Assembly of Enhanced Hydrogel Supercapacitor with Excellent Interfacial Contact and Reliability. *Small Methods* 3:1–9. <https://doi.org/10.1002/smtd.201900558>
60. Chen L, Wu C, Qin W, Wang X, Jia C (2020) Enhanced electrochemical behaviors of carbon felt electrode using redox-active electrolyte for all-solid-state supercapacitors. *J Colloid Interface Sci* 577:12–18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.04.056>
61. Zhong J, Fan LQ, Wu X, Wu JH, Liu GJ, Lin JM, Huang ML, Wei YL (2015) Improved energy density of quasi-solid-state supercapacitors using sandwich-type redox-active gel polymer electrolytes. *Electrochim Acta* 166:150–156. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.114>
62. Ma G, Dong M, Sun K, Feng E, Peng H, Lei Z (2015) A redox mediator doped gel polymer as an electrolyte and separator for a high performance solid state supercapacitor. *J Mater Chem A Mater* 3:4035–4041. <https://doi.org/10.1039/c4ta06322h>
63. Sun K, Ran F, Zhao G, Zhu Y, Zheng Y, Ma M, Zheng X, Ma G, Lei Z (2016) High energy density of quasi-solid-state supercapacitor based on redox-mediated gel polymer electrolyte. *RSC Adv* 6:55225–55232. <https://doi.org/10.1039/c6ra06797b>
64. Feng E, Ma G, Sun K, Ran F, Peng H, Lei Z (2017) Superior performance of an active electrolyte enhanced supercapacitor based on a toughened porous network gel polymer. *New Journal of Chemistry* 41:1986–1992. <https://doi.org/10.1039/c6nj02710e>
65. Feng E, Peng H, Zhang Z, Li J, Lei Z (2017) Polyaniline-based carbon nanospheres and redox mediator doped robust gel films lead to high performance foldable solid-state supercapacitors. *New Journal of Chemistry* 41:9024–9032. <https://doi.org/10.1039/c7nj01478c>
66. Xu C, Wang H, Deng J, Wang Y (2018) High-performance flexible redox supercapacitors induced by methylene blue with a wide voltage window. *Sustain Energy Fuels* 2:357–360. <https://doi.org/10.1039/c7se00492c>
67. Fang J, Miao X, Zhang X, Liu Y, Chen S, Chen Y, Wang W, Zhang Y (2019) Enhancing the capacity of activated carbon electrodes by a redox mediator pair for the fabrication of flexible asymmetric solid-state supercapacitors. *J Power Sources* 418:24–32. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.076>
68. Zhang Y, Cremer PS (2010) Chemistry of hofmeister anions and osmolytes. *Annu Rev Phys Chem* 61:63–83. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.59.032607.093635>

69. Filova B, Musilova L, Mracek A, Ramos ML, Veríssimo LMP, Valente AJM, Ribeiro ACF (2020) Effect of sodium salts on diffusion of poly(vinyl alcohol) in aqueous solutions. *J Mol Liq* 304:.. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112728>
70. Yan G, He S, Chen G, Ma S, Zeng A, Chen B, Yang S, Tang X, Sun Y, Xu F, Lin L, Zeng X (2022) Highly Flexible and Broad-Range Mechanically Tunable All-Wood Hydrogels with Nanoscale Channels via the Hofmeister Effect for Human Motion Monitoring. *Nanomicro Lett* 14:84. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00827-3>
71. Wang PH, Chang YR, Lee DJ (2019) Structure for shape stable poly(vinyl alcohol) hydrogel under pH shock. *J Taiwan Inst Chem Eng* 104:341–350. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.09.011>
72. Hu O, Lu J, Chen G, Chen K, Gu J, Weng S, Hou L, Zhang X, Jiang X (2021) An Antifreezing, Tough, Rehydratable, and Thermoplastic Poly(vinyl alcohol)/Sodium Alginate/Poly(ethylene glycol) Organohydrogel Electrolyte for Flexible Supercapacitors. *ACS Sustain Chem Eng* 9:9833–9845. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02464>
73. Anjum N, Joyal N, Iroegbu J, Li D, Shen C (2021) Humidity-modulated properties of hydrogel polymer electrolytes for flexible supercapacitors. *J Power Sources* 499:229962. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229962>
74. Wang P, Lin C, Tseng L, Wen T (2021) Superior hydrogel electrolytes in both ionic conductivity and electrochemical window from the immobilized pair ions for carbon-based supercapacitors. *J Taiwan Inst Chem Eng* 118:152–158. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.01.010>
75. Ali NM, Kareem AA (2022) Ionic conductivity enhancement for PVA/ 20wt.% CuSO₄ gel polymer electrolyte by using glycerin. *Chalcogenide Letters* 19:217–225. <https://doi.org/10.15251/CL.2022.193.217>
76. Virya A, Abella J, Grindal A, Lian K (2020) Na₂SO₄-Polyacrylamide Electrolytes and Enabled Solid-State Electrochemical Capacitors. *Batter Supercaps* 3:194–200. <https://doi.org/10.1002/batt.201900127>
77. Lu C, Chen X (2020) All-Temperature Flexible Supercapacitors Enabled by Antifreezing and Thermally Stable Hydrogel Electrolyte. *Nano Lett* 20:1907–1914. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b05148>
78. Varghese S, Hariharan K (2018) Influence of quenching on the structural and conduction characteristics of lithium sulfate. *Ionics (Kiel)* 24:2591–2599. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2395-0>
79. Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87:1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

80. Mei BA, Munteshari O, Lau J, Dunn B, Pilon L (2018) Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *Journal of Physical Chemistry C* 122:194–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10582>
81. Peyrow Hedayati D, Singh G, Kucher M, Keene TD, Böhm R (2023) Physicochemical Modeling of Electrochemical Impedance in Solid-State Supercapacitors. *Materials* 16:. <https://doi.org/10.3390/ma16031232>
82. Lasia A (2022) The Origin of the Constant Phase Element. *Journal of Physical Chemistry Letters* 13:580–589

ANEXO 1

En esta sección se presentan las pruebas realizadas para seleccionar la composición de los electrodos que se utilizaron en el ensamble de los dispositivos de supercapacitores. En la tabla 1 se muestran las 3 relaciones que fueron probadas para elaborar los electrodos. Las relaciones son nombradas en función de la proporción del componente activo (carbón activado AB520Y)

Tabla 10. Composiciones de electrodos de trabajo probadas

Relación	CA AB520Y	CC Super P	Aglutinante PTFE
90	90%	5%	5%
85	85%	10%	5%
80	80%	15%	5%

Las pruebas para seleccionar la composición adecuada de los electrodos de trabajo se realizaron en una celda de electrolítica de 3 electrodos, como referencia se utilizó un electrodo de Hg/Hg₂SO₄ (K₂SO₄ saturado) y como contra electrodo se utilizó un alambre de platino enroscado, los electrodos se sumergieron una solución de Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

A continuación, se muestran las pruebas de apertura de ventana de potencial realizadas por voltamperometría cíclica para cada una de las composiciones de electrodo de trabajo propuestas.

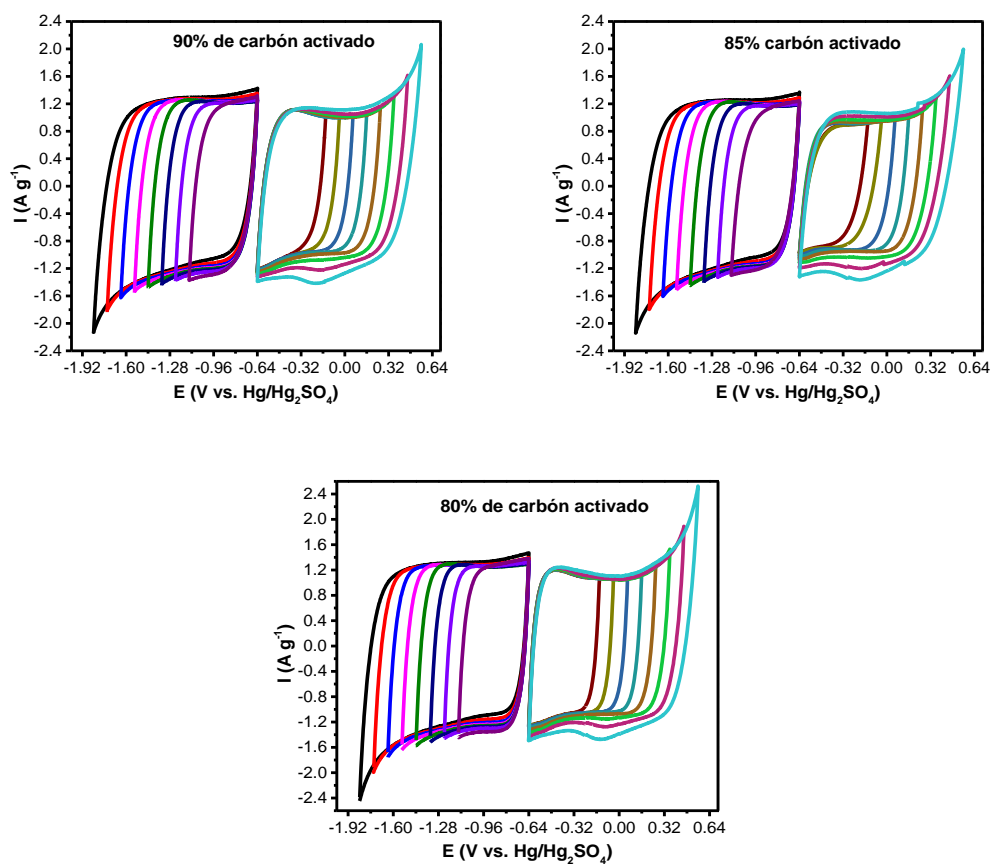


Figura 35. Apertura de ventana de potencial para las diferentes composiciones de electrodo de trabajo

A continuación, se muestra un comparativo entre los voltamperogramas obtenidos a la ventana de potencial propuesta para cada una de las composiciones de electrodo de trabajo propuestas.

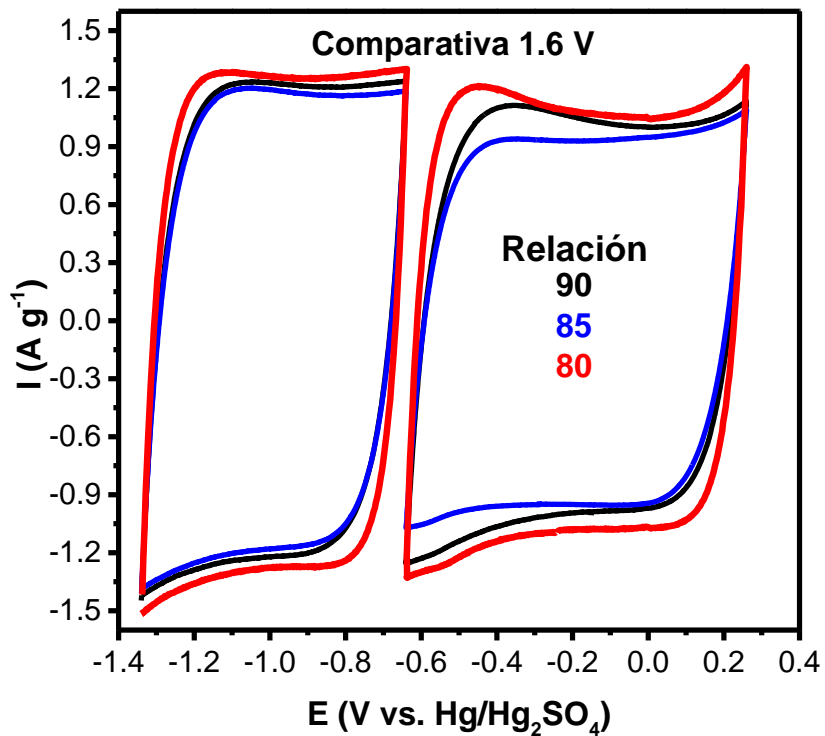


Figura 36. Voltamperogramas a 1.6 V de las diferentes composiciones de electrodo de trabajo

Los voltamperogramas de la relación 80 presentaron la mayor corriente de respuesta consiguiendo también la forma típica del voltamperograma de un supercapacitor.

ANEXO 2

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al probar la composición seleccionada para los electrodos de trabajo en un dispositivo convencional en el que se utilizó una solución acuosa de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} como electrolito.

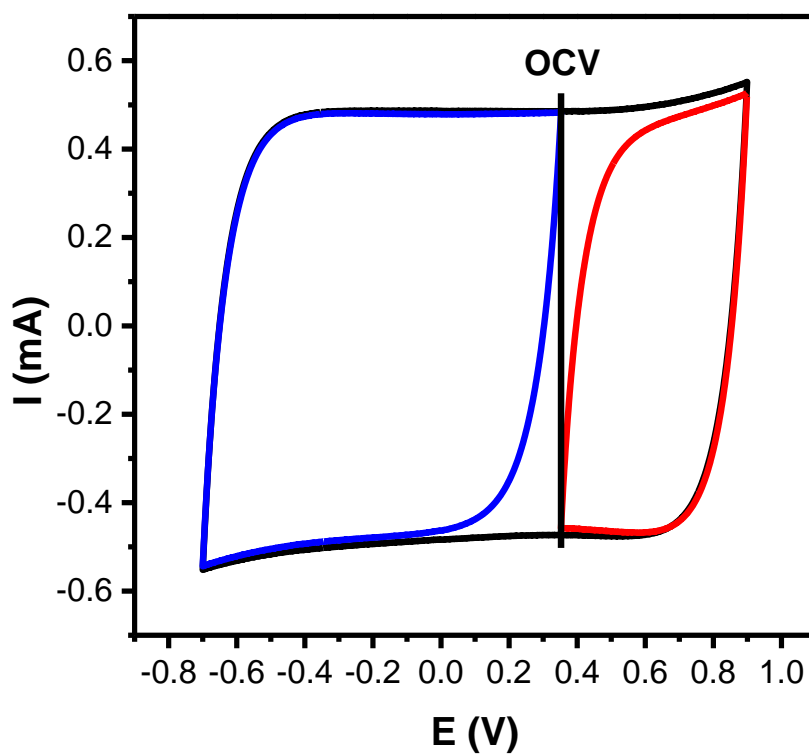


Figura 37. Voltamperograma del dispositivo con solución acuosa de Na_2SO_4 1.0 mol L^{-1}

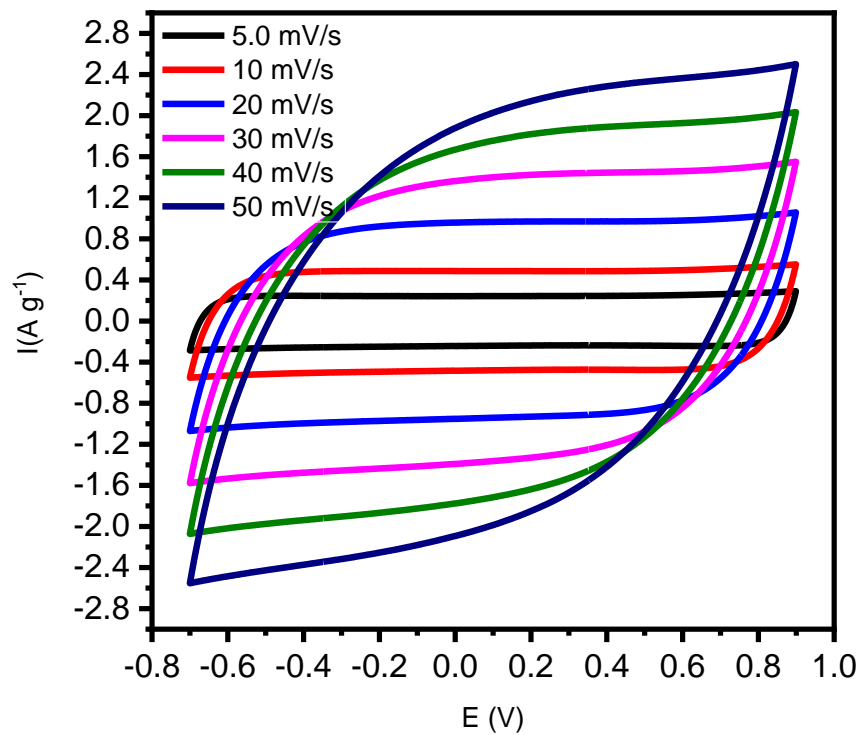


Figura 38. Respuesta del dispositivo con solución acuosa a diferentes velocidades de barrido de potencial

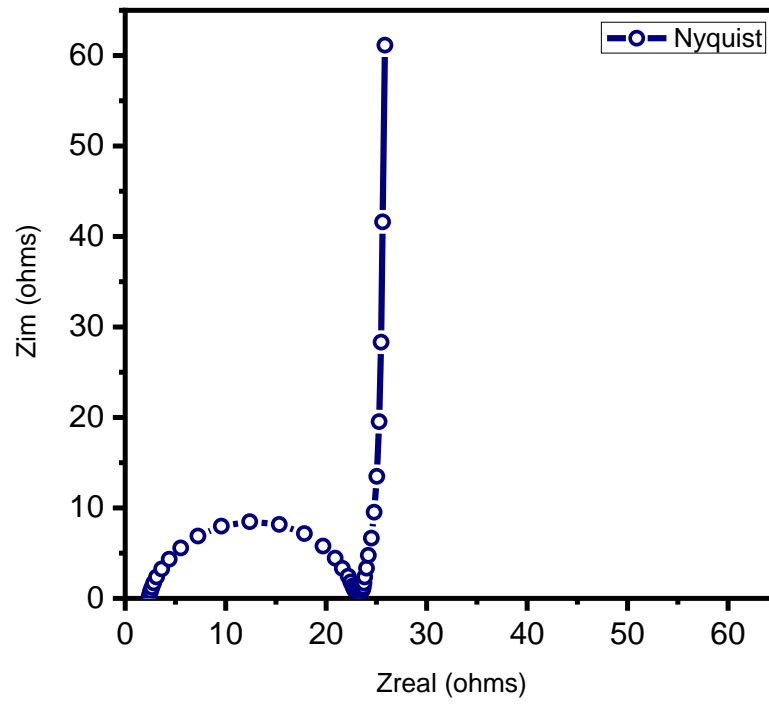


Figura 39. Diagrama de Nyquist del dispositivo con solución acuosa

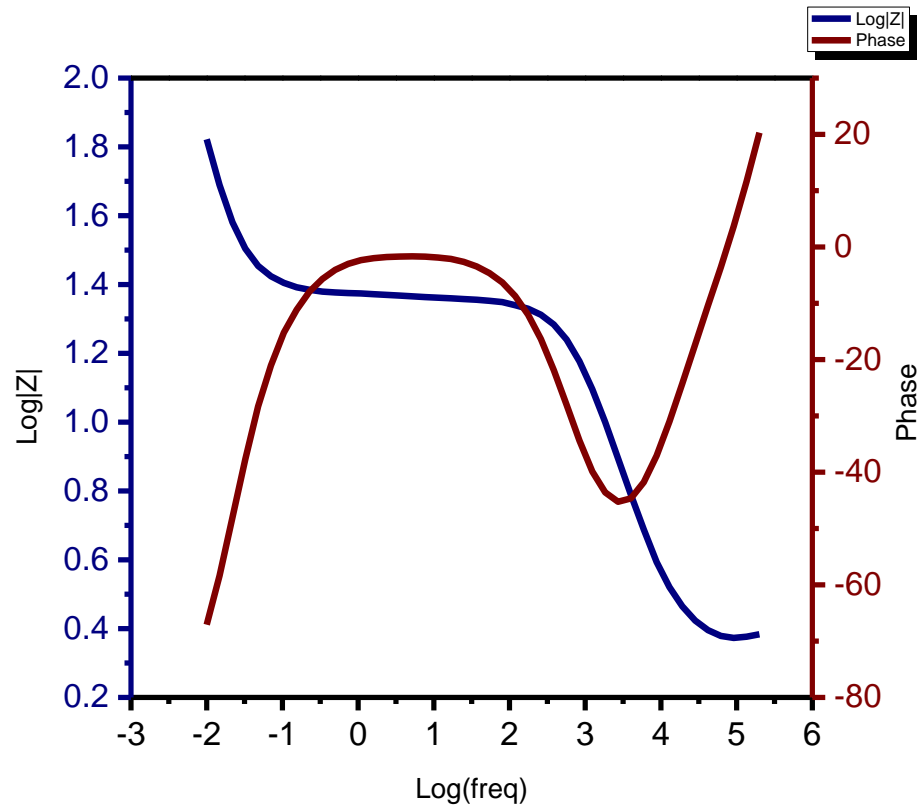


Figura 40. Diagrama de Bode del dispositivo con solución acuosa

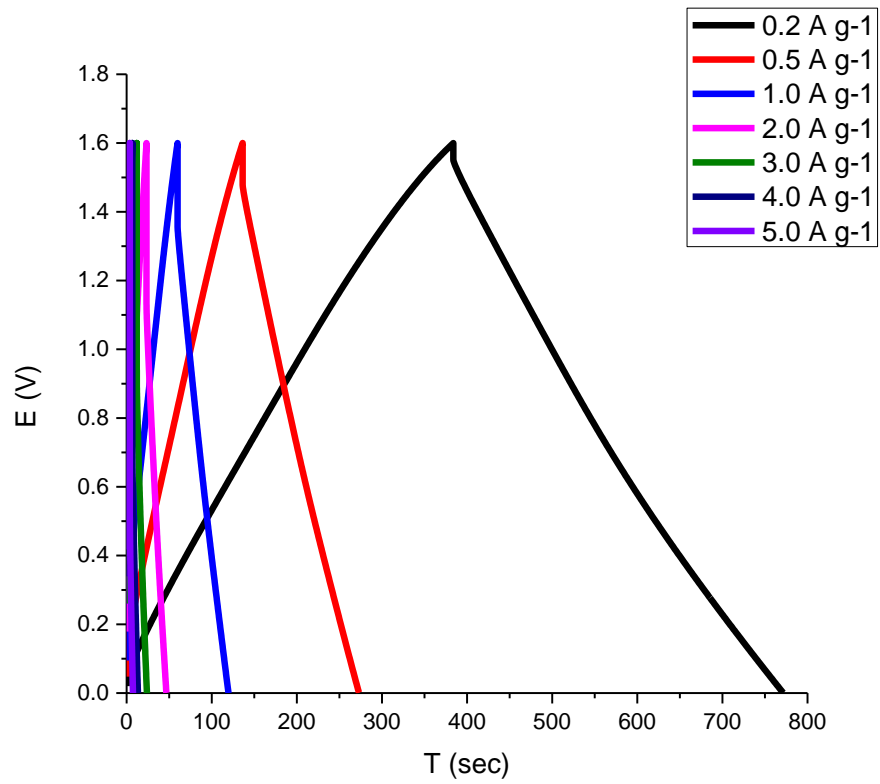


Figura 41. Respuesta del dispositivo con solución acuosa a diferentes densidades de corriente