

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

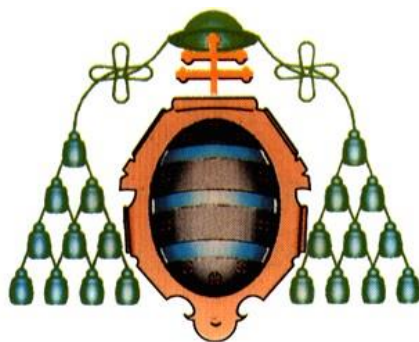
Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de
Materiales

SUPERCONDENSADORES HÍBRIDOS
ASIMÉTRICOS CON ESPECIES REDOX
INORGÁNICAS

TESIS DOCTORAL

Patricia Díaz Baizán

Julio 2016



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de
Materiales

SUPERCONDENSADORES HÍBRIDOS
ASIMÉTRICOS CON ESPECIES REDOX
INORGÁNICAS

TESIS DOCTORAL

Clara Blanco Rodríguez
Zoraida González Arias



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español: Supercondensadores híbridos asimétricos con especies redox inorgánicas.	Inglés: Hybrid asymmetric supercapacitors using inorganic redox species.
2.- Autora	
Nombre: Patricia Díaz Baizán	DNI
Programa de Doctorado: Ciencia y Tecnología de Materiales (RD 1393)	
Órgano responsable: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica	

RESUMEN (en español)

Esta tesis doctoral aborda la mejora de la energía almacenada en supercondensadores basados en materiales de carbono (CBSCs). Para ello se desarrollaron configuraciones de celda asimétricas y se usaron especies electroactivas inorgánicas disueltas en electrolitos acuosos (electrolitos redox) o en forma de depósito sólido sobre los materiales de electrodo. Esto permitió actuar de forma simultánea sobre la capacidad de almacenamiento y el voltaje de operación del sistema, los dos parámetros que más influencia tienen sobre la energía almacenada por el mismo.

Si bien el mecanismo de almacenamiento de energía de los SCs es puramente capacitivo, en estos sistemas existe también una contribución faradaica debida al desarrollo de las reacciones redox de las especies electroactivas. En consecuencia los dispositivos investigados presentan un mecanismo de almacenamiento híbrido: uno de los electrodos presenta un comportamiento típicamente capacitivo (tipo condensador), mientras que en el otro tienen lugar las reacciones de oxidación/reducción (tipo batería).

En primer lugar, se estudió el uso de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ como electrolito redox inorgánico en CBSCs asimétricos. El desarrollo de las reacciones redox asociadas al $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$, junto con la optimización de la configuración de los dispositivos (materiales activos, relación de masas de los electrodos, empleo de membranas de intercambio iónico) permitió incrementar el voltaje de operación hasta 1,9 V, lo que se tradujo en un notable aumento de la energía, alcanzándose valores comparables a los obtenidos en SCs asimétricos con electrolitos orgánicos (20 W h kg^{-1}). Además, estos sistemas mostraron una excelente ciclabilidad, siendo necesarios más de 20.000 ciclos de carga/descarga para observar cambios significativos en su comportamiento electroquímico.



Además, se evaluó el comportamiento de materiales de carbono modificados con Azul de Prusia como electrodos positivos en CBSCs asimétricos empleando un electrolito neutro (KCl). En este caso, el desarrollo de las reacciones redox del depósito de Azul de Prusia permitió alcanzar voltajes de operación de hasta 1,4 V. Como en el caso anterior, este aumento de voltaje, junto con la mejora en los valores de capacidad, supuso un incremento en los valores de energía del sistema de 1,5 a 8,0 W h kg⁻¹.

RESUMEN (en Inglés)

The aim of this doctoral thesis is to increase the energy stored in carbon based supercapacitors (CBSCs). For this end, asymmetric cell configurations were developed and combined with the use of inorganic electroactive species either dissolved in aqueous electrolytes (redox electrolytes) or deposited on the active electrode materials have been used. This made it possible to actuate simultaneously on the capacitance and operating voltage of the systems, the two parameters that most influence the amount of energy stored.

While the energy storage mechanism in SCs is purely capacitive, in these systems there is also a faradaic contribution due to the development of the redox reactions of the electroactive species. Consequently, the systems studied present a hybrid energy storage mechanism: one of the electrodes shows a typically capacitive behavior (capacitor type), while on the other one the redox reactions occur (battery type).

First, the use of Ce₂(SO₄)₃ as inorganic redox electrolyte in asymmetric CBSCs was studied. The development of the redox reactions related to Ce⁺³/Ce⁺⁴, together with the optimization of the configuration of the device (active materials, mass ratio between electrodes, use of exchange-ion membranes) allowed the operating cell voltage to be increased up to 1.9 V, resulting in a significant increase in the amount of energy stored, comparable to values obtained in asymmetric SCs with organic electrolytes (20 W h kg⁻¹). In addition, these systems showed excellent cyclability, more than 20,000 charge/discharge cycles being necessary to observe significant changes in their electrochemical behavior.

Moreover, the behavior of carbon materials modified with Prussian Blue as positive



electrode in asymmetric CBSCs using a neutral electrolyte (KCl) was evaluated. In this case, the development of the redox reactions of the Prussian Blue deposit led to operating voltages of up to 1.4 V. As in the previous case, this voltage enhancement, together with the improvement in capacitance, resulted in an increase in the energy density from 1.5 to 8.0 W h kg⁻¹.

*“El camino del progreso no es ni rápido ni fácil”
Marie Skłodowska-Curie*

“Que nada nos limite. Que nada nos defina. Que nada nos sujete. Que la libertad sea nuestra propia esencia”

Simone de Beauvoir

A mis padres

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a las doctoras Clara Blanco y Zoraida González, directoras de esta Tesis Doctoral, su trabajo y esfuerzo. A Clara, por confiar en mí y darme la oportunidad de continuar mi formación, por mantener siempre la calma y por ser tan meticulosa en su forma de trabajar. A Zoraida, por todo. Por cumplir sus promesas, estar siempre ahí, por su paciencia y por implicarse hasta el final en todo lo que hace. Gracias Zo, por ser amiga, compañera y una de las mejores personas que pude encontrar en un momento en el que parecía que nada podía salir bien.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por permitirme llevar a cabo el desarrollo de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR). Así como al MINECO la financiación de este trabajo de investigación, englobado en el proyecto de investigación *“Desalinización de aguas: optimización de materiales y electrónica para el uso eficiente de energías renovables – DEMATEL”* (MAT2010-20601-C02-01) y por la ayuda pre-doctoral concedida (FPI: BES-2011-045394).

Al doctor Ricardo Santamaría, por saber cuál era el camino y enseñarme la forma de seguirlo. Gracias por tus razonamientos, por ayudarnos a entender mejor todo y hacernos ver que los problemas tienen la importancia que nosotros queremos que tengan.

A la doctora Rosa Menéndez por cuidarme y hacerme sentir parte de la “familia”. A los doctores Marcos Granda y Patricia Álvarez por su apoyo y colaboración.

A todos mis compañeros del Grupo de Materiales Compuestos, los que estuvieron y los que están. A Vanesa, Tere Isa, Silvia y David, porque sin el trabajo previo que realizaron esta tesis doctoral no habría sido posible. A Ana, Cris, Dani, Matías, Natalia, Noel, Laura, Patricia, Rubén y Uriel, por toda la ayuda que me habéis prestado durante este tiempo, por los cafés, por las risas y por hacer que estos 5 años se hayan pasado en un suspiro.

A mis padres por su apoyo incondicional. Gracias por darme la libertad absoluta de decidir sobre mi vida y confiar en que este día iba a llegar. A mis hermanas y a mi hermano, por soportarme e intentar entenderme. A mi cuñado Moisés, por sufrirme por las mañanas de camino al instituto y a mi cuñado Sergio por mostrar interés real por lo que hago. Y por último, los más importantes: Henar, Darío, Pedro y Ángel, porque por vosotros todo merece la pena y con vosotros todo es mejor.

Muchas gracias.

Índice

Resumen	V
Abstract	VII
Tabla de abreviaturas	IX
Listado de figuras	XI
Listado de tablas	XV
1.-INTRODUCCIÓN	1
1.1.-SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA	4
1.1.1.- Sistemas de bombeo hidráulico	6
1.1.2.- Sistemas de aire comprimido	7
1.1.3.- Volantes de inercia	8
1.1.4.- Baterías	9
1.1.5.- Bobinas superconductoras	13
1.1.6.- Condensadores convencionales	15
1.1.7.- Condensadores electroquímicos o supercondensadores	16
1.2.-SUPERCONDENSADORES	18
1.2.1.- Mecanismos de almacenamiento de energía	19
1.2.1.1.- Mecanismo de doble capa eléctrica	19
1.2.1.2.- Mecanismos de pseudocapacidad	22
1.2.1.3.- Otros mecanismos de almacenamiento de energía	23
1.2.2.- Materiales activos de electrodo	24
1.2.2.1.- Materiales de carbono	25
1.2.2.2.- Óxidos de metales de transición	30

1.2.2.3.- Polímeros conductores	31
1.2.3.- Electrolitos	31
1.2.3.1.- Electrolitos acuosos	32
1.2.3.2.- Electrolitos orgánicos	33
1.2.3.3.- Líquidos iónicos	34
1.3.-ESTRATEGIAS PARA AUMENTAR LA ENERGÍA ALMACENADA EN SUPERCONDENSADORES BASADOS EN MATERIALES DE CARBONO	35
<hr/>	
1.3.1.- Estrategias basadas en la mejora de la capacidad	35
1.3.1.1.- Materiales de carbono de elevada área superficial	36
1.3.1.2.- Materiales de carbono pseudocapacitivos	36
1.3.1.3.- Electrolitos redox	39
1.3.2.- Estrategias basadas en el aumento del voltaje de operación	41
1.3.2.1.- Electrolitos de alto voltaje	41
1.3.2.2.- Balance de masas	42
1.3.3.-Estrategias que actúan de forma simultánea sobre la capacidad y el voltaje de operación	43
1.3.3.1.- Sistemas asimétricos carbono/material pseudocapacitivo en medio acuoso	43
1.3.3.2.-Sistemas asimétricos carbon activado/Li en medio orgánico	45
1.3.3.3.-Sistemas asimétricos carbono/carbono con electrolitos redox	46
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

2.- OBJETIVOS	65
<hr/>	
3.- EXPERIMENTAL	69
<hr/>	
3.1.-MATERIALES ACTIVOS DE ELECTRODO	71
3.2.-CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ACTIVOS DE ELECTRODO	73
3.2.1.- Caracterización textural: Adsorción física de gases	73
3.2.2.- Análisis elemental	74
3.2.3.- Análisis termogravimétrico	74
3.2.4.- Conductividad eléctrica	75
3.2.5.- Microscopía electrónica de barrido	76
3.3.-PREPARACIÓN DE ELECTRODOS Y MONTAJE DE CELDAS ELECTROQUÍMICAS	76
3.3.1.- Preparación de electrodos	76
3.3.2.- Selección de electrolitos	77
3.3.3.- Montaje de celdas en configuración de tres electrodos	78
3.3.4.- Montaje de celdas en configuración de dos electrodos	79
3.3.5.- Montaje de celdas en configuración dos/tres electrodos	80
3.4.-CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	81
3.4.1.- Voltamperometría cíclica	81
3.4.2.- Ensayos galvanostáticos	84
3.4.3.- Espectroscopía de impedancia	90
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

4.- RESULTADOS **97**

4.1.-ARTÍCULO I: *Mejora de la densidad de energía en supercondensadores basados en materiales de carbono empleando sulfato de cerio (III) como electrolito redox inorgánico.* Electrochimica Acta 168 (2015) 277-287.....99

4.2.-ARTÍCULO II: *Optimización de un sistema híbrido de almacenamiento de energía basado en materiales de carbono con sulfato de cerio (III) como electrolito redox.* Journal of Power Sources 309 (2016) 50-55.....131

4.3.-ARTÍCULO III: *Mejora de la densidad de energía de supercondensadores basados en materiales de carbono usando electrodos positivos modificados con Azul de Prusia.* Electrochimica Acta (doi:10.1016/j.electacta.2016.07.057).....159

5.- CONCLUSIONES **197**

6.- ANEXOS **203**

6.1.-ANEXO I: *Impacto de las publicaciones científicas*.....205

6.2.-ANEXO II: *Participación en congresos científicos*.....207

6.3.- ANEXO III: *Otras publicaciones*.....209

Resumen

Esta tesis doctoral aborda la mejora de la energía almacenada en supercondensadores basados en materiales de carbono (CBSCs). Para ello se desarrollaron configuraciones de celda asimétricas y se usaron especies electroactivas inorgánicas disueltas en electrolitos acuosos (electrolitos redox) o en forma de depósito sólido sobre los materiales de electrodo. Esto permitió actuar de forma simultánea sobre la capacidad de almacenamiento y el voltaje de operación del sistema, los dos parámetros que más influencia tienen sobre la energía almacenada por el mismo.

Si bien el mecanismo de almacenamiento de energía de los SCs es puramente capacitivo, en estos sistemas existe también una contribución faradaica debida al desarrollo de las reacciones redox de las especies electroactivas. En consecuencia los dispositivos investigados presentan un mecanismo de almacenamiento híbrido: uno de los electrodos presenta un comportamiento típicamente capacitivo (tipo condensador), mientras que en el otro tienen lugar las reacciones de oxidación/reducción (tipo batería).

En primer lugar, se estudió el uso de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ como electrolito redox inorgánico en CBSCs asimétricos. El desarrollo de las reacciones redox asociadas al $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$, junto con la optimización de la configuración de los dispositivos (materiales activos, relación de masas de los electrodos, empleo de membranas de intercambio iónico) permitió incrementar el voltaje de operación hasta 1,9 V, lo que se tradujo en un notable aumento de la energía, alcanzándose valores comparables a los obtenidos en SCs asimétricos con electrolitos orgánicos (20 W h kg^{-1}).

Además, estos sistemas mostraron una excelente ciclabilidad, siendo necesarios más de 20.000 ciclos de carga/descarga para observar cambios significativos en su comportamiento electroquímico.

Además, se evaluó el comportamiento de materiales de carbono modificados con Azul de Prusia como electrodos positivos en CBSCs asimétricos empleando un electrolito neutro (KCl). En este caso, el desarrollo de las reacciones redox del depósito de Azul de Prusia permitió alcanzar voltajes de operación de hasta 1,4 V. Como en el caso anterior, este aumento de voltaje, junto con la mejora en los valores de capacidad, supuso un incremento en los valores de energía del sistema de 1,5 a 8,0 W h kg⁻¹.

Abstract

The aim of this doctoral thesis is to increase the energy stored in carbon based supercapacitors (CBSCs). For this end, asymmetric cell configurations were developed and combined with the use of inorganic electroactive species either dissolved in aqueous electrolytes (redox electrolytes) or deposited on the active electrode materials have been used. This made it possible to actuate simultaneously on the capacitance and operating voltage of the systems, the two parameters that most influence the amount of energy stored.

While the energy storage mechanism in SCs is purely capacitive, in these systems there is also a faradaic contribution due to the development of the redox reactions of the electroactive species. Consequently, the systems studied present a hybrid energy storage mechanism: one of the electrodes shows a typically capacitive behavior (capacitor type), while on the other one the redox reactions occur (battery type).

First, the use of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ as inorganic redox electrolyte in asymmetric CBSCs was studied. The development of the redox reactions related to $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$, together with the optimization of the configuration of the device (active materials, mass ratio between electrodes, use of exchange-ion membranes) allowed the operating cell voltage to be increased up to 1.9 V, resulting in a significant increase in the amount of energy stored, comparable to values obtained in asymmetric SCs with organic electrolytes (20 W h kg^{-1}). In addition, these systems showed excellent cyclability, more than 20,000 charge/discharge cycles being

necessary to observe significant changes in their electrochemical behavior.

Moreover, the behavior of carbon materials modified with Prussian Blue as positive electrode in asymmetric CBSCs using a neutral electrolyte (KCl) was evaluated. In this case, the development of the redox reactions of the Prussian Blue deposit led to operating voltages of up to 1.4 V. As in the previous case, this voltage enhancement, together with the improvement in capacitance, resulted in an increase in the energy density from 1.5 to 8.0 W h kg⁻¹.

Tabla de abreviaturas

ACs	Carbones activados (<i>Activated Carbons</i>)
CAES	Sistemas de aire comprimido (<i>Compressed Air Energy Storage</i>)
CBs	Negros de carbono (<i>Carbon Blacks</i>)
CBSCs	Supercondensadores basados en materiales de carbono (<i>Carbon Based SuperCapacitors</i>)
CDCs	Materiales de carbono derivados de carburos (<i>Carbide Derived Carbons</i>)
CNTs	Nanotubos de carbono (<i>Carbon NanoTubes</i>)
CV	Voltamperometría Cíclica (<i>Cyclic Voltammetry</i>)
EDLCs	Condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica (<i>Electric Double Layer Capacitors</i>)
EIS	Espectroscopía de Impedancia (<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
ESR	Resistencia en serie equivalente (<i>Equivalent Series Resistance</i>)
GCPL	Cronopotenciometría Galvanostática (<i>Galvanostatic Cycling with Potential Limitation</i>)
GF	Filtro de grafito modificado (<i>modified Graphite Felt</i>)
IHP	Plano Interno de Helmholtz (<i>Inner Helmholtz Plane</i>)
LIC	Condensador con compuestos de intercalación de litio (<i>Lithium-Ion Capacitor</i>)
LTO	Óxido de titanio y litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

NHC	Condensador nanohíbrido (<i>NanoHybrid Capacitor</i>)
MWCNTs	Nanotubos de carbono multipared (<i>Multi-Walled Carbon NanoTubes</i>)
MWCNTs-PB	Nanotubos de carbono multipared modificados con Azul de Prusia (<i>Multi-Walled Carbon NanoTubes modified with Prussian Blue</i>)
NHE	Electrodo Normal de Hidrógeno (<i>Normal Hydrogen Electrode</i>)
OHP	Plano exterior de Helmholtz (<i>Outer Helmholtz Plane</i>)
PANI	Polianilina
PB	Azul de Prusia (<i>Prussian Blue</i>)
PHES	Sistemas de bombeo hidráulico (<i>Pumped Hydroelectric Energy Storage</i>)
PTFE	Politetrafluoroetileno
SCs	Supercondensadores
SMES	Bobinas superconductoras (<i>Superconducting Magnetic Energy Storage</i>)
TCD	Detector de conductividad térmica (<i>Thermal Conductivity Detector</i>)
TGs	Termogramas
RFBs	Baterías de flujo redox (<i>Redox Flow Batteries</i>)
SEM	Microscopía de barrido electrónico (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
VRFBs	Baterías de flujo redox de vanadio (<i>Vanadium Redox Flow Batteries</i>)

Listado de figuras

	<i>Capítulo 1: Introducción</i>	página
Figura 1.1	Diagrama de Ragone.	6
Figura 1.2	Esquema de un sistema de bombeo hidráulico (PHES).	7
Figura 1.3	Esquema de un sistema de aire comprimido (CAES).	8
Figura 1.4	Esquema de una batería.	10
Figura 1.5	Esquema de operación básico de una batería de ión litio.	11
Figura 1.6	Esquema de una batería de flujo redox.	13
Figura 1.7	Esquema de un sistema SMES.	14
Figura 1.8	Esquema de un condensador convencional.	15
Figura 1.9	Esquema básico de un supercondensador.	17
Figura 1.10	Modelo de doble capa eléctrica.	20
Figura 1.11	Esquema de un condensador electroquímico de doble capa eléctrica (EDLC).	21
Figura 1.12	Representación esquemática de la red porosa de una partícula de carbón activado.	27
Figura 1.13	Representación esquemática de la química superficial de un material de carbono.	37
Figura 1.14	Reacciones redox asociadas a la presencia de funcionalidades nitrogenadas.	38

Capítulo 3: Experimental		página
Figura 3.1	Esquema del montaje correspondiente a una celda en configuración de tres electrodos.	78
Figura 3.2	Esquema de celda Swagelok® en configuración de dos electrodos.	79
Figura 3.3	Esquema de celda Swagelok® en configuración de dos/tres electrodos.	80
Figura 3.4	Representación esquemática de un voltamperograma cíclico correspondiente al desarrollo de una reacción faradaica. (1) Corriente de oxidación que determina el límite positivo de trabajo del electrodo; (2) corriente de reducción que determina el límite negativo de trabajo del electrodo; I_c : corriente capacitiva.	82
Figura 3.5	Representación esquemática de un voltamperograma cíclico registrado sobre un electrodo que presenta un comportamiento capacitivo (A) ideal (B) con resistividad. (1) Corriente de oxidación que determina el límite positivo de trabajo del electrodo; (2) corriente de reducción que determina el límite negativo de trabajo del electrodo; I_c : corriente capacitiva.	83
Figura 3.6	Ciclos de carga/descarga obtenidos mediante GCPL para un EDLC.	84
Figura 3.7	Ciclos de carga/descarga obtenidos mediante GCPL para un EDLC simétrico empleando una configuración de celda de dos/tres electrodos. (A) Representación de los perfiles correspondientes al sistema global (trazo azul) y a cada uno de los electrodos (positivo y negativo, trazos rojo y verde respectivamente) de forma individual. (B) Representación de los perfiles individuales de los electrodos.	85

Capítulo 3: Experimental		página
Figura 3.8	Ciclos de carga/descarga obtenidos mediante GCPL para un supercondensador híbrido asimétrico con contribución faradaica empleando una configuración de celda de dos/tres electrodos. (A) Representación de los perfiles correspondientes al sistema global (trazo azul) y a cada uno de los electrodos (positivo y negativo, trazos rojo y verde respectivamente) de forma individual. (B) Representación de los perfiles individuales de los electrodos.	87
Figura 3.9	Diagrama de Nyquist característico de un CBSC y circuito eléctrico equivalente.	91
Capítulo 4: Resultados		página
Figura 4.1	Ciclos galvanostáticos (eje izquierdo de ordenadas) y perfiles de potencial para los electrodos positivo y negativo (eje derecho de ordenadas) registrados a $17,7 \text{ mA cm}^{-2}$ obtenidos para los sistemas $A3/H_2SO_4/MWCNTs$ a $1,0 \text{ V}$ (A); $A3/Ce-H_2SO_4/MWCNTs$ a $1,0 \text{ V}$ (B) y $1,5 \text{ V}$ (C); $A3/H_2SO_4/GF$ a $1,0 \text{ V}$ (D); $A3/Ce-H_2SO_4/GF$ a $1,0 \text{ V}$ (E) y $1,5 \text{ V}$ (F).	102
Figura 4.2	Representación del comportamiento electroquímico del sistema $A3/Ce-H_2SO_4/GF$ de partida: (A) Ciclos galvanostáticos obtenidos aplicando un voltaje de operación de $1,5 \text{ V}$ y 44 mA cm^{-2} y (B, C) voltamperogramas cíclicos registrados en la misma celda para el electrodo positivo y el negativo en el rango correspondiente de potenciales de trabajo ($v_{scan} = 5 \text{ mV s}^{-1}$).	132

Capítulo 4: Resultados		página
Figura 4.3	Ciclos galvanostáticos obtenidos para el sistema A2/GF empleando una relación de masas de electrodo (1:3) con un voltaje de operación de 1,9 V (eje izquierdo de ordenadas) y los correspondientes perfiles de potencial para los electrodos positivo y negativo (eje derecho de ordenadas) registrados a 44 mA cm ⁻² empleando (A) separador de fibra de vidrio y una disolución de Ce ₂ (SO ₄) ₃ 0,15 M / H ₂ SO ₄ 1,0 M como electrolito, y (B) empleando una membrana de intercambio iónico y Ce ₂ (SO ₄) ₃ 0,15 M / H ₂ SO ₄ 1,0 M como electrolito en la semicelda positiva y H ₂ SO ₄ 1,0 M en la semicelda negativa.	134
Figura 4.4	Voltamperograma cíclico característico de los procesos redox del PB.	160
Figura 4.5	Ciclos galvanostáticos (eje izquierdo de ordenadas) y perfiles de potencial correspondientes a los electrodos positivo y negativo (eje derecho de ordenadas) registrados a 1,0 V y 17,7 mA cm ⁻² para los sistemas A3/KCl/MWCNTs (A) y A3/KCl-K ₃ [Fe(CN) ₆]/MWCNTs ciclos 1 (B) y 300 (C).	162
Figura 4.6	Ciclos galvanostáticos registrados a 17,7 mA cm ⁻² para el sistema A3/KCl/MWCNTs-PB a (A) 1,0 V y (B) 1,4 V (eje izquierdo de ordenadas) junto con los perfiles de potencial de los electrodos positivo y negativo (eje derecho de ordenadas). (C) Voltamperogramas registrados en el intervalo de potenciales correspondiente para el electrodo MWCNTs-PB ($u_{scan} = 5 \text{ mV s}^{-1}$).	163

Listado de tablas

Capítulo 1: Introducción		página
Tabla 1.1	Características de los materiales de carbono más empleados como electrodo en supercondensadores.	26
Tabla 1.2	Características generales de los distintos tipos de electrolitos empleados en el diseño de supercondensadores.	32
Tabla 1.3	Capacidades específicas de electrodo y densidades de energía para supercondensadores simétricos basados en materiales de carbono empleando electrolitos redox.	40

Capítulo 4: Resultados		página
Tabla 4.1	Características texturales y físico-químicas de los materiales de carbono empleados como material activo de electrodo.	100
Tabla 4.2	Valores de capacidad específica de los electrodos positivo (C_+) y negativo (C_-) para los sistemas estudiados, calculados a partir de los ensayos realizados en celda de dos/tres electrodos.	103
Tabla 4.3	Valores de densidad de energía (E), potencia (P) y eficiencia (ϵ) para los sistemas estudiados, determinados a partir de los ensayos realizados en celda de dos electrodos.	104
Tabla 4.4	Valores de densidad de energía (E), potencia (P) y eficiencia (ϵ) para los sistemas estudiados calculados a partir de los ensayos galvanostáticos realizados en celda de 2 electrodos empleando distintas relaciones de masa y distintos voltajes de operación aplicando 44 mA cm^{-2} .	133

Capítulo 6: Anexos		página
Tabla 6.1	Detalle de las revistas científicas en las que se han publicado los artículos incluidos en esta Tesis Doctoral.	205
Tabla 6.2	Detalle de las revistas científicas en las que se han publicado otros artículos cuya temática no está directamente relacionada.	205

1.- Introducción

El crecimiento demográfico del planeta ha ocasionado diversos problemas de abastecimiento (agua potable, alimentos, materias primas, energía...) a los que también ha contribuido en las últimas décadas el desarrollo económico e industrial [1]. Aunque esta problemática suele asociarse a países en vías de desarrollo, el estilo de vida adoptado por los países con un mayor desarrollo tecnológico ha provocado un crecimiento exponencial del consumo energético a nivel mundial. La evolución de un nuevo modelo de sociedad, basado en la centralización de servicios en torno a grandes núcleos de población, ha requerido de la implementación de los servicios de comunicación y transporte y, con ello, se han visto aumentadas las necesidades energéticas de la población [2].

Actualmente, más del 80 % de la demanda energética mundial se satisface mediante la quema de combustibles fósiles [3]. La explotación indiscriminada de estos recursos, junto con el incremento en los niveles de polución y deterioro medioambiental asociados a los mismos, ha derivado en graves problemas político-sociales. Por ello, ha surgido la necesidad de desarrollar un modelo energético más sostenible, tanto desde el punto de vista económico como medioambiental [3]. En este contexto, el uso de las denominadas “energías renovables” (solar, eólica, geotérmica, mareomotriz,...) junto con el desarrollo del vehículo eléctrico han supuesto un punto de inflexión en esta transición energética [4, 5].

Las energías renovables, basadas en el aprovechamiento directo de los recursos naturales y que, por tanto, pueden considerarse fuentes de energía limpias e inagotables, ven limitada su aplicabilidad por las fluctuaciones que experimentan y que no garantizan un suministro energético continuo. Por este motivo la incorporación de este tipo de energías a la red eléctrica se ha visto condicionado al desarrollo de

sistemas de almacenamiento de energía que permitan crear reservas energéticas en los picos de máxima producción, las cuales, posteriormente, serán consumidas cuando la producción no cubra la demanda, garantizando un suministro de energía adecuado [4, 6].

De forma paralela, la irrupción en el mercado del vehículo eléctrico, junto con el avance tecnológico experimentado por el sector de la electrónica en los últimos años, ha generado nuevas necesidades que requieren la mejora de los dispositivos de almacenamiento de energía actuales [7, 8]. En consecuencia, podría afirmarse que los sistemas de almacenamiento de energía juegan un papel fundamental en el cambio de modelo energético y en el avance de la sociedad de consumo.

1.1.- SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Los sistemas de almacenamiento de energía se caracterizan por la cantidad de energía que almacenan, la potencia máxima que suministran y los tiempos de respuesta de los procesos de carga/descarga relacionados con su funcionamiento. Atendiendo a estos parámetros se puede hablar de sistemas de almacenamiento a gran escala, sistemas de distribución y sistemas de potencia [9].

- **Sistemas de almacenamiento a gran escala:** son capaces de almacenar energías comprendidas entre 10 y 8.000 MW h y suministrar potencias de entre 10 y 1.000 MW con unos tiempos de descarga comprendidos entre 1 y 8 horas. En esta clasificación podemos encontrar los sistemas de bombeo hidráulico (PHES) y algunos tipos de baterías como las de flujo redox, que suelen emplearse en aplicaciones de nivelación de carga y como reservorios estratégicos.

- **Sistemas de distribución:** en estos casos los valores de energía y potencia oscilan entre 50 – 8.000 kW h y 100 – 2.000 kW respectivamente, disminuyendo los tiempos de descarga a la mitad respecto a los anteriores. Se clasifican como tales determinados tipos de baterías de plomo-ácido o zinc-bromo, y celdas de combustible usadas en sistemas de transmisión y compensación de energía.
- **Sistemas de potencia:** caracterizados por valores de energía comprendidos entre 0,03 - 17 kW h, potencias de 0,1 - 2 MW y tiempos de descarga de 1-30 segundos. Estos sistemas, entre los que se encuentran las baterías ión litio, suelen emplearse en dispositivos electrónicos portátiles.

Este tipo de sistemas también pueden clasificarse atendiendo al tipo de energía que almacenan [10]. De este modo se pueden distinguir:

- **Sistemas que almacenan energía eléctrica de forma indirecta:**
 - En forma de energía mecánica, como los sistemas de bombeo hidráulico (PHES) [11], los sistemas de aire comprimido (CAES) [12] y los volantes de inercia [13].
 - En forma de energía química como en el caso de las baterías [14].
- **Sistemas que almacenan energía eléctrica de forma directa,** como las bobinas superconductoras (SMES) [15] y los supercondensadores (SCs) [16].

La Figura 1.1 muestra el conocido como diagrama de Ragone que representa la relación entre la energía almacenada y la potencia suministrada para distintos dispositivos de almacenamiento [17]. A continuación se realizará un breve repaso por este tipo de sistemas.

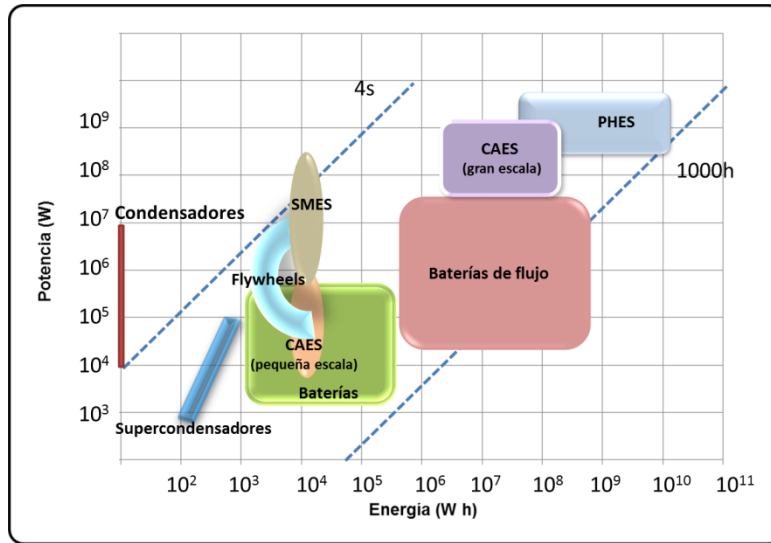


Figura 1.1.- Diagrama de Ragone.

1.1.1.- Sistemas de bombeo hidráulico

Los sistemas de bombeo hidráulico (*Pumped Hydroelectric Energy Storage*, PHES) permiten almacenar energía mecánica. Estos sistemas aprovechan el exceso de energía eléctrica generado en las horas punta de producción para bombear agua desde un depósito hasta otro situado a mayor altura (Figura 1.2). Posteriormente, en los momentos de máxima demanda energética, se hace caer el agua del depósito superior al inferior, a través de una turbina, produciéndose la conversión de energía potencial en energía eléctrica [11].

En estos sistemas, capaces de proporcionar potencias de hasta 5 GW, la capacidad de almacenamiento de energía depende del tamaño de los depósitos de agua y de la diferencia de altura entre los mismos, pudiendo llegar a superar los 30 GW h [10]. Los tiempos de carga o descarga son relativamente largos (varias horas), por lo que habitualmente son utilizados como sistemas de almacenamiento a gran

escala, siendo sus principales inconvenientes los derivados de la construcción de las infraestructuras necesarias para albergarlos [18].

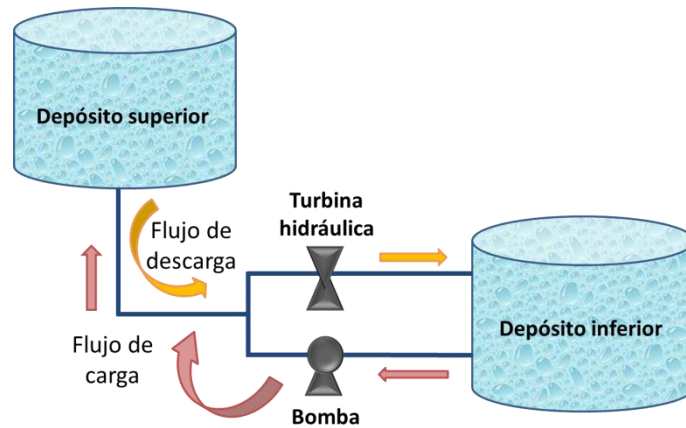


Figura 1.2.- Esquema de un sistema de bombeo hidráulico (PHES).

1.1.2.- Sistemas de aire comprimido

Los sistemas de aire comprimido (*Compressed Air Energy Storage*, CAES) también almacenan energía a gran escala en forma de energía mecánica. En este caso el exceso de energía generado en las horas de máxima producción se emplea en la compresión de aire que, posteriormente, en los momentos de máxima demanda, se hace pasar a través de una turbina para generar electricidad (Figura 1.3) [12].

La cantidad de energía almacenada, que puede llegar hasta los 15 GWh [19], depende de las dimensiones del depósito en el que se almacena el aire comprimido, siendo habitual recurrir a cavidades naturales o minas abandonadas. Generalmente estos sistemas suelen trabajar a carga parcial, ya que el llenado y vaciado completo del depósito puede ocupar varios días, lo que limita la potencia del sistema por debajo de los 300 MW [10]. Al igual que en el caso de los PHES, el principal inconveniente

de este tipo de sistemas es que requieren la construcción de grandes infraestructuras.

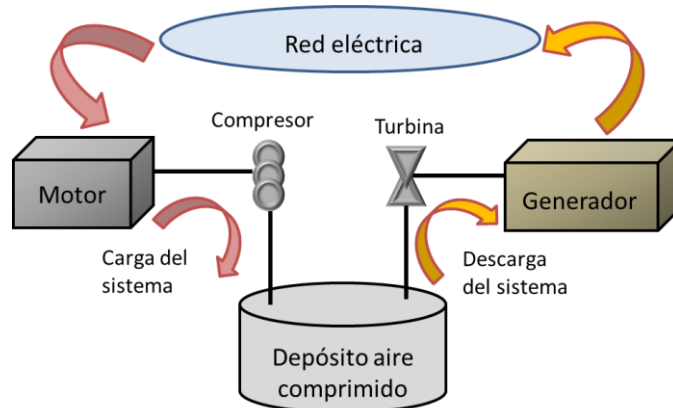


Figura 1.3.- Esquema de un sistema de aire comprimido (CAES).

1.1.3.- Volantes de inercia

Los volantes de inercia o *flywheels* permiten almacenar energía cinética. El fundamento de dichos sistemas es relativamente sencillo: en los momentos de exceso de producción de energía eléctrica ésta se convierte en energía cinética de rotación al pasar por un motor que acelera un volante. Posteriormente, en los momentos en los que la demanda energética aumenta el volante se frena liberándose así la energía eléctrica acumulada [13].

La resistencia a la tracción del material del volante de inercia determina la energía máxima que puede ser almacenada por el sistema, pudiendo alcanzarse valores de hasta 25 kW h y valores de potencia de unos 100 kW [20].

Estos sistemas se emplean en aplicaciones que requieren tiempos de almacenamiento cortos (es necesario mantener el volante girando para evitar la disipación de la energía almacenada), constituyendo una fuente

de alimentación ininterrumpida capaz de almacenar y devolver cantidades de energía moderadas en segundos o minutos. Estas características los han convertido en candidatos ideales para compensar las fluctuaciones de potencia que experimentan los motores híbridos al sustituir una fuente de alimentación por otra [10].

1.1.4.- Baterías

Las baterías son sistemas electroquímicos que almacenan energía química como consecuencia del desarrollo de reacciones redox asociadas a especies electroactivas [14]. La Figura 1.4 muestra el esquema general de una batería, cuyos elementos básicos son:

- **El ánodo:** electrodo (negativo) en el que tienen lugar las reacciones de oxidación. Suele estar constituido por un metal que posee propiedades reductoras como el aluminio, el zinc o el plomo.
- **El cátodo:** electrodo (positivo) en el que se desarrollan las reacciones de reducción. Debe ser una especie oxidante como el dióxido de manganeso, los óxidos de cobalto o el óxido de plomo.
- **El electrolito:** disolución conductora, de naturaleza acuosa, orgánica o polimérica, que permite el transporte iónico entre el ánodo y el cátodo.
- **El separador:** elemento permeable que permite el intercambio iónico entre ánodo y cátodo a través del electrolito pero impide el cortocircuito de los electrodos.

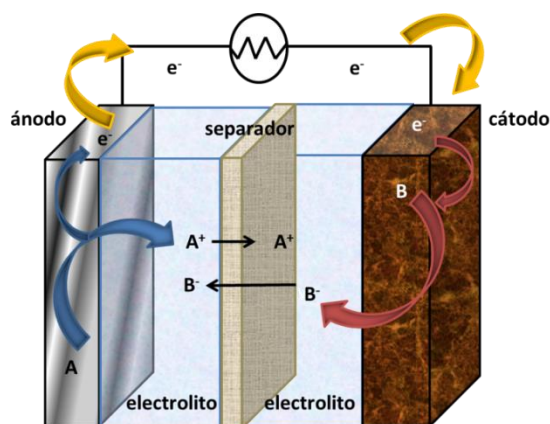


Figura 1.4.- Esquema de una batería.

En general, las baterías se clasifican en dos grupos: baterías primarias y secundarias [14]. Se denominan **baterías primarias** aquellas en las que una vez consumidos los reactivos químicos, como consecuencia del desarrollo de las reacciones electroquímicas correspondientes, éstos no pueden ser sustituidos y por tanto la batería se agota. Se clasifican como tales las baterías de zinc-carbono, las alcalinas y las de litio-óxido de manganeso. A pesar de no poder ser recargadas, los altos valores de densidad de energía que almacenan (de hasta 400 W h kg^{-1}), junto con su bajo coste, hacen que estén presentes en un gran número de dispositivos portátiles eléctricos y electrónicos como linternas, equipos fotográficos, relojes, juguetes o audífonos.

En el caso de las **baterías secundarias** las reacciones electroquímicas responsables del proceso de almacenamiento de energía son reversibles, lo que permite que estos dispositivos sean recargados. En este grupo se encuentran las baterías de plomo-ácido, níquel-cadmio, metal-hidruro e ión litio, siendo éstas últimas las que más se utilizan en la actualidad debido a su mayor capacidad de almacenamiento de energía (que puede alcanzar los 265 W h kg^{-1}) [21].

La Figura 1.5 muestra el modo de operación básico de una batería de ión litio [14]. Durante el proceso de carga, el electrodo positivo, constituido generalmente por compuestos interlaminares de litio con óxidos de metales de transición (como LiCoO_2 , LiMn_2O_4 o LiFePO_4), se oxida generándose un flujo de iones a través del electrolito hacia el ánodo. Los iones de litio migrados se intercalan de forma reversible en la estructura del electrodo negativo (generalmente de grafito). Al mismo tiempo, se genera una corriente de electrones que circula en el mismo sentido, a través del circuito externo, y que compensa el exceso de carga del sistema. El proceso de descarga tiene lugar de forma análoga y en sentido inverso: los iones litio migran desde el ánodo hacia el cátodo, que se reduce, generándose una corriente eléctrica equivalente. Por tanto, en este tipo de sistemas la energía se almacena directamente en los electrodos, siendo ésta proporcional a la capacidad de intercalación iónica de los mismos.

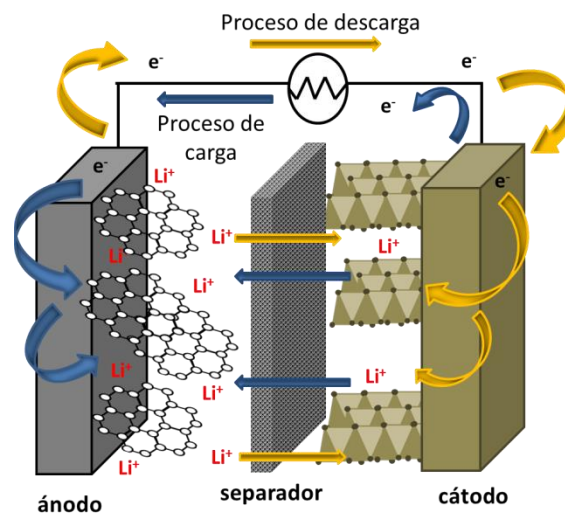


Figura 1.5.- Esquema de operación básico de una batería de ión litio.

Estos sistemas suelen emplearse como fuentes de energía en equipos portátiles, tracción de vehículos eléctricos, sistemas de emergencia o como sistemas auxiliares para la nivelación de picos de demanda energética, estando limitado su uso en aplicaciones que requieran un almacenamiento de energía a mayor escala. Por otro lado, la vida útil de estos dispositivos se ve limitada a causa de los procesos de inserción y desinserción de iones que tienen lugar en los electrodos, los cuales provocan cambios estructurales en los mismos que suponen un paulatino proceso de degradación del sistema [21].

Existe otro tipo de baterías, denominadas **baterías de flujo redox** (*Redox Flow Batteries*, RFBs) que permiten almacenar energía a gran escala [22]. Su principal ventaja frente a las anteriores es que en este tipo de dispositivos los electrodos no almacenan energía de forma directa, sino que actúan como meros soportes de las reacciones de oxidación/reducción asociadas a los procesos de carga/descarga del dispositivo y, por tanto, no experimentan degradación durante dichos procesos. La energía se almacena en el electrolito mediante el desarrollo de las reacciones electroquímicas de las especies electroactivas disueltas [23]. Además, tal como muestra la Figura 1.6, la configuración de celda de estas baterías varía significativamente respecto a las baterías convencionales, ya que el electrolito es bombeado desde unos depósitos externos.

En este tipo de baterías la energía almacenada, que puede alcanzar valores de 120 MW h, depende tanto de la concentración como del volumen del electrolito, mientras que la potencia del sistema (de hasta 15 MW) depende del tamaño de los electrodos y del número de stacks del dispositivo, lo que permite que ambos parámetros puedan modularse de forma independiente [22, 23].

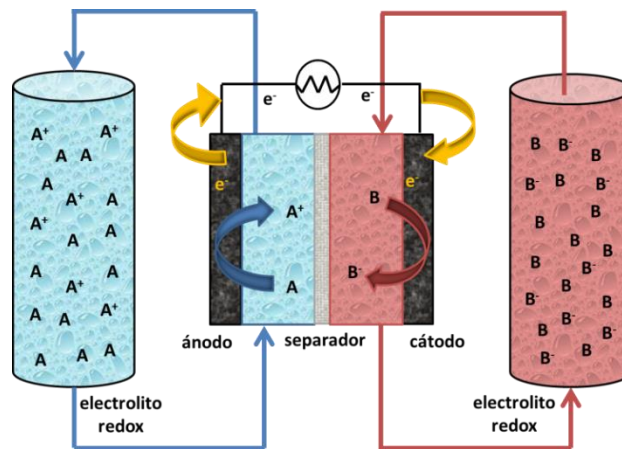


Figura 1.6.- Esquema de una batería de flujo redox.

Los modelos de batería de flujo redox más desarrollados son aquellos que emplean como electrolito disoluciones ácidas de iones de vanadio en distintos estados de oxidación (*Vanadium Redox Flow Batteries*, VRFBs). Al emplear una misma especie electroactiva en las dos semiceldas de la batería se minimizan los riesgos de contaminación cruzada que provocan autodescargas en otras RFBs [23, 24]. Sus principales inconvenientes están relacionados con el uso de membranas de intercambio iónico que suponen mayores costes de producción. Además, presentan valores de densidad de energía relativamente bajos ($< 30 \text{ W h l}^{-1}$), lo que sumado al consumo de energía que supone el bombeo del electrolito, reduce notablemente la eficiencia de este tipo de sistemas.

1.1.5.- Bobinas superconductoras

Las bobinas superconductoras (*Superconducting Magnetic Energy Storage*, SMES) almacenan la energía eléctrica de forma directa mediante un campo magnético que es inducido por el paso de la corriente a su través (Figura 1.7) [15]. Cuando la bobina superconductora es enfriada criogénicamente por debajo de su temperatura crítica de

superconducción se consigue reducir su resistencia a cero, de tal modo que la corriente eléctrica puede seguir circulando a su través, incluso después de haber eliminado el voltaje de alimentación del sistema.

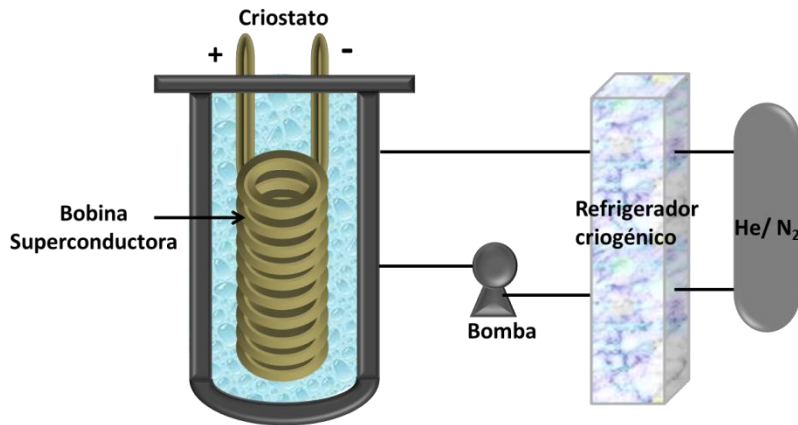


Figura 1.7.- Esquema de un sistema SMES.

Estos dispositivos constituyen uno de los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica más eficientes, ya que no experimentan pérdidas energéticas por efecto Joule, y por tanto pueden ser cargados y descargados de forma completa en periodos muy cortos de tiempo (en pocos milisegundos). Este hecho, junto con el elevado número de ciclos de carga/descarga que pueden llevar a cabo sin perder eficiencia (superior al 97 %), hace que las SMES presenten buenas prestaciones para ser empleadas en aplicaciones que requieran elevados valores de potencia (100 MW) durante periodos de tiempo cortos (minutos), como en la fabricación de microchips, aunque lo habitual es que presenten valores de potencia más moderados (10 MW) [10]. No obstante, su implantación se ve limitada principalmente por los costes derivados del sistema criogénico.

1.1.6.- Condensadores convencionales

Los condensadores convencionales almacenan directamente la energía eléctrica en forma de campos electrostáticos. Estos dispositivos, como se muestra en la Figura 1.8, están constituidos por dos láminas metálicas separadas por el vacío o por cualquier otro dieléctrico y unidas a un circuito externo [16]. Al aplicar una diferencia de potencial o voltaje (V) entre las dos placas se produce un flujo de electrones, de una a otra, de forma que mientras una lámina es deficiente en electrones la otra tiene un exceso.

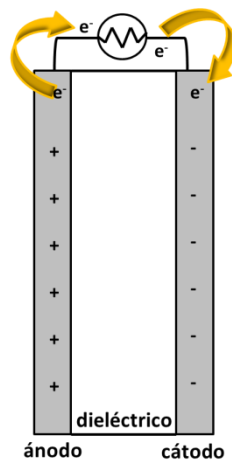


Figura 1.8.- Esquema de un condensador convencional.

La cantidad de carga (Q) que es capaz de almacenar un condensador al aplicarle un valor determinado de V se denomina capacidad (C) y viene dada por la ecuación (1.1).

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.1)$$

En el caso de condensadores de placas paralelas, el campo eléctrico existente entre las mismas es uniforme y, por tanto, la capacidad es

directamente proporcional a sus dimensiones geométricas. En este caso, la capacidad viene dada por la expresión (1.2):

$$C = \frac{A \varepsilon \varepsilon_0}{d} \quad (1.2)$$

donde A es el área de cada placa, d la distancia de separación entre las mismas, ε es la constante dieléctrica o permitividad relativa del dieléctrico y ε_0 la permitividad del vacío ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$).

Aunque estos sistemas son capaces de devolver la energía almacenada mucho más rápidamente que las baterías (en pocos milisegundos), la densidad de energía que almacenan es mucho menor ($0,1 \text{ W h kg}^{-1}$), como ya se mostró en el diagrama de Ragone (Figura 1.1) [7].

1.1.7.- Condensadores electroquímicos o supercondensadores

Un condensador electroquímico o supercondensador (SC) es un sistema similar a un condensador convencional en el que se ha sustituido el material dieléctrico por un electrolito. En consecuencia, el almacenamiento de energía eléctrica es debido a la separación de cargas de distinto signo que tiene lugar en la interfase electrodo/electrolito (y no entre los electrodos como ocurre con los condensadores convencionales) cuando se aplica un voltaje determinado al sistema [7].

La Figura 1.9 muestra la configuración de este tipo de sistemas, constituidos por dos electrodos porosos empapados en electrolito y enfrentados entre sí. Entre ambos electrodos se sitúa un elemento separador que permite el paso de iones a su través pero impide que se produzca un cortocircuito en el sistema. Además, cada electrodo está en contacto con un colector de corriente que debe permanecer inerte en el intervalo de voltaje de trabajo del sistema [16].

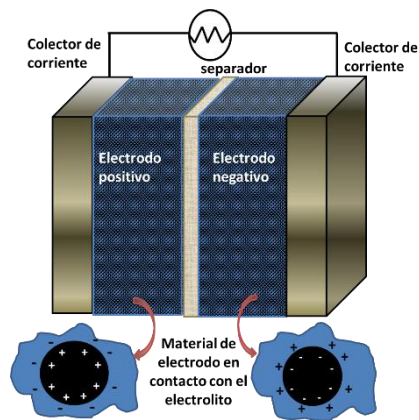


Figura 1.9.- Esquema básico de un supercondensador.

La densidad de energía almacenada por este tipo de dispositivos (10 W h kg^{-1}) es superior a la de un condensador convencional [22]. Esto puede explicarse atendiendo a la ecuación (1.2), donde A , en el caso de un supercondensador, se corresponde con el área de contacto entre el electrodo y el electrolito, presentando valores muy superiores a los asociados a un condensador convencional debido a las elevadas áreas superficiales de los materiales empleados como electrodo. Por otra parte d equivale, en este caso, al espesor de la interfase electrodo/electrolito y, por tanto, es mucho menor que la distancia de separación entre electrodos de un condensador convencional [7].

Además, los supercondensadores se caracterizan por presentar elevados valores de potencia ($500 - 10.000 \text{ W h}$) y una excelente ciclabilidad, siendo capaces de superar miles de ciclos de carga/descarga sin perder eficiencia [8]. Estas características los hacen particularmente interesantes en aplicaciones que requieren pulsos de energía durante periodos cortos de tiempo, como en el caso de las estaciones de carga o los sistemas de alimentación de emergencia [25]. Por otra parte, estos dispositivos han ganado importancia en los últimos años debido a la

irrupción en el mercado de nuevos dispositivos electrónicos portátiles y al avance del vehículo eléctrico. En estos sectores los SCs se emplean como complemento de las baterías para compensar las rápidas variaciones de potencia que experimenta el sistema durante el uso del flash, en el caso de las cámaras fotográficas [26], o durante el frenado y arranque, en el caso de los vehículos híbridos y/o eléctricos [5, 27, 28].

Estos sistemas serán los que se describan en profundidad en esta memoria.

1.2.- SUPERCONDENSADORES

Los supercondensadores (SCs) o condensadores electroquímicos pueden clasificarse, atendiendo a los mecanismos implicados en el proceso de almacenamiento de energía, como:

- **Condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica** (*Electric Double Layer Capacitors*, EDLCs), cuando el mecanismo de almacenamiento de energía es puramente electrostático [7, 8].
- **Condensadores electroquímicos pseudocapacitivos**, en aquellos casos en los que existe una contribución al proceso de almacenamiento de energía consecuencia del desarrollo de reacciones de oxidación/reducción cuya velocidad de transferencia electrónica depende del voltaje de operación del sistema [29, 30].
- **Supercondensadores híbridos**, si los mecanismos de almacenamiento de energía que presenta cada uno de los electrodos que constituyen el dispositivo son de distinta naturaleza [31].

Por otra parte, los condensadores electroquímicos pueden clasificarse, según el tipo de configuración de celda electroquímica, como

SCs simétricos, cuando los dos electrodos que constituyen el dispositivo son de un mismo material y además poseen la misma masa, o asimétricos, en aquellos casos en los que se emplean distintos materiales activos de electrodo y/o masas [31].

1.2.1.- Mecanismos de almacenamiento de energía

Como se ha señalado anteriormente, los supercondensadores almacenan la energía eléctrica de forma similar a un condensador convencional [32], de modo que al aplicar un determinado voltaje (V) al sistema se produce un movimiento de cargas en la interfase electrodo/electrolito (dQ) que genera una variación en la energía (dE) que viene determinada por la ecuación (1.3).

$$dE = V dQ \quad (1.3)$$

Dependiendo del origen y la forma en que dicha carga contribuya al almacenamiento de energía podemos distinguir distintos mecanismos de almacenamiento.

1.2.1.1.- Mecanismo de doble capa eléctrica

El término doble capa eléctrica hace referencia a la separación y acumulación de cargas que tiene lugar en la interfase electrodo/electrolito cuando el primero se introduce en una disolución electrolítica y es sometido a un potencial (Figura 1.10) [33]. El exceso de carga sobre la superficie electródica se compensa con la acumulación de iones de carga contraria en el seno de la disolución, comportándose el sistema básicamente como un condensador.

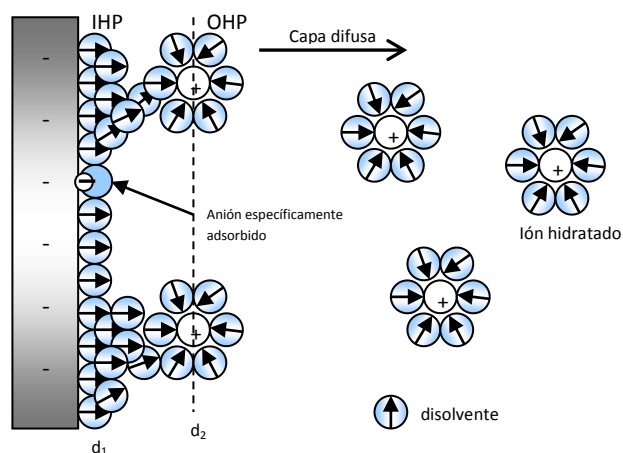


Figura 1.10.- Modelo de doble capa eléctrica.

A lo largo de los años se han propuesto varios modelos para describir la estructura de la doble capa eléctrica, estando todos ellos basados en el modelo de Helmholtz [34]. Éste describe la distribución de cargas para un condensador en base a la existencia de dos regiones diferenciadas:

- **Plano interior de Helmholtz (IHP):** situado en el electrolito, a una distancia d_1 definida por el centro de las moléculas de disolvente y algunos iones desolvatados adsorbidos en la interfase electrodo/electrolito (Figura 1.10).
- **Plano exterior de Helmholtz (OHP):** localizado también en el electrolito, pero a una distancia definida por el centro de los iones solvatados (d_2 , Figura 1.10), cuya carga es opuesta a la de los iones situados en la interfase electrodo/electrolito. Estos iones solvatados son atraídos hacia el electrodo mediante fuerzas electrostáticas.

Dado que el mecanismo de almacenamiento de energía tan solo implica el movimiento de iones desde y hacia la superficie de los electrodos, sin que exista modificación de los mismos, los condensadores

electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLCs) muestran una gran ciclabilidad, pudiendo alcanzar 1.000.000 de ciclos de carga/descarga sin degradarse, siendo estos sistemas, y concretamente los basados en materiales de carbono, los más desarrollados de entre todos los supercondensadores [7].

En la Figura 1.11 se muestra el esquema de un EDLC. En él se observa cómo la formación de la doble capa eléctrica ocurre en las dos interfases electrodo/electrolito, por lo que el sistema global se considera equivalente a dos condensadores convencionales conectados en serie.

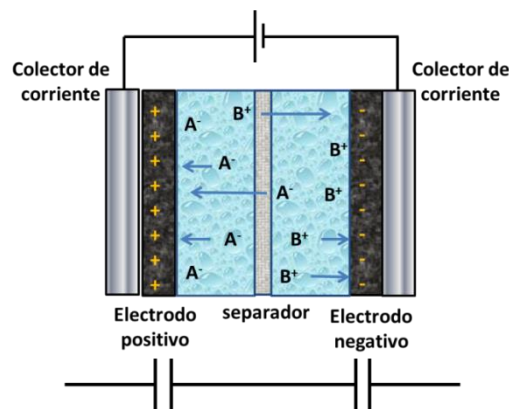


Figura 1.11.- Esquema de un condensador electroquímico de doble capa eléctrica (EDLC).

En estos sistemas la cantidad de carga almacenada es proporcional al voltaje (o diferencia de potencial) aplicado entre los electrodos, definiéndose la capacidad de almacenamiento de carga del sistema (C) como la constante que relaciona ambos parámetros (ecuación 1.4).

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (1.4)$$

Este parámetro (C) es independiente del voltaje de operación del sistema [8], y puede calcularse como en un condensador convencional empleando la ecuación (1.2).

Volviendo a la ecuación (1.3) e integrando, la energía (E) almacenada en un EDLC puede calcularse a partir de la ecuación (1.5),

$$E = \frac{1}{2} C V^2 \quad (1.5)$$

donde C representa la capacidad de almacenamiento de carga del supercondensador (F) y V el voltaje de operación del mismo (V).

En estos casos, el voltaje de operación del sistema depende principalmente del electrolito empleado, mientras que la capacidad está relacionada con las características de los materiales de electrodo y el proceso de formación de la doble capa eléctrica. En consecuencia, gran parte de los estudios recogidos en la bibliografía sobre el desarrollo de este tipo de supercondensadores se han centrado en la selección de los materiales de electrodo, siendo habitual que el parámetro de referencia empleado en estos casos sea la capacidad de almacenamiento de carga específica de electrodo, en lugar de los valores de energía almacenada.

1.2.1.2.- Mecanismos de pseudocapacidad

Además de la formación de la doble capa eléctrica, el desarrollo de ciertas reacciones redox, cuya velocidad de transferencia de carga es dependiente del voltaje de operación del sistema, puede contribuir de forma positiva al almacenamiento de energía [29, 30]. Este fenómeno, conocido como pseudocapacidad, es consecuencia del proceso de transferencia electrónica en la interfase electrodo/electrolito que da lugar a una acumulación de carga que supone un aporte extra de capacidad al sistema [35]. Como ocurría en el caso de la formación de la

doble capa eléctrica, la cantidad de carga acumulada (dQ) presenta una dependencia lineal con el voltaje de operación del sistema (dV), que determina el estado de carga de los electrodos [29, 30].

El origen de estas contribuciones pseudocapacitivas puede ser la presencia de grupos funcionales activos en la superficie del material de electrodo [36, 37], la propia naturaleza del material que, como en el caso de los óxidos de metales de transición [38-45] o los polímeros conductores [46-48] experimentan reacciones redox en las condiciones de trabajo del sistema, o el desarrollo de procesos de electroadsorción de hidrógeno y/o intercalación iónica en los electrodos [49-53]. En la mayoría de los casos, estos fenómenos están asociados a reacciones de cinética lenta que pueden provocar cambios estructurales en los electrodos, lo que influye de forma negativa en la potencia, eficiencia y ciclabilidad del sistema [7].

1.2.1.3.- Otros mecanismos de almacenamiento de energía

Existen supercondensadores en los que el desarrollo de reacciones redox similares a las que tienen lugar en las baterías (naturaleza faradaica), contribuye positivamente al almacenamiento de energía. Estas reacciones también tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito pero, a diferencia de las asociadas a fenómenos de naturaleza pseudocapacitiva, la velocidad de transferencia de carga, y por tanto el estado de carga de los electrodos, no varía con el voltaje de operación del sistema [30].

Estos procesos faradaicos han sido observados en sistemas simétricos con especies electroactivas en disolución [54-57], en sistemas asimétricos en los que uno de los electrodos está constituido por un material electroactivo ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{TiO}_2(\text{B})$, $\text{Ni}(\text{OH})_2\dots$) [35] y en dispositivos

en los que se han modificado los materiales activos de electrodo con compuestos redox, como el Azul de Prusia empleado en esta memoria. En estos casos, las reacciones redox asociadas suelen ser reversibles, presentar buena cinética y generalmente no suponen cambios en los electrodos, por lo que no muestran tantos problemas de pérdida de potencia, eficiencia y ciclabilidad como los fenómenos pseudocapacitivos [7].

En todos estos casos el mecanismo de almacenamiento de energía es distinto en cada electrodo. Se trata, por lo tanto de SCs híbridos, en los que un electrodo actúa de soporte de las reacciones redox presentando un comportamiento electroquímico tipo batería, mientras que el otro presenta un mecanismo de almacenamiento de tipo capacitivo (electrodo tipo condensador) [54]. En estos casos, teniendo en cuenta que las reacciones responsables del almacenamiento de energía en el electrodo tipo batería tienen lugar a un voltaje de operación constante ($dV = 0$), los valores de capacidad ($C = dQ/dV$) correspondientes podrían considerarse infinitos [30, 31]. Por tanto, la capacidad de almacenamiento de carga del electrodo tipo condensador limita la energía almacenada en el sistema, y por ello la capacidad de celda (C) y/o la capacidad específica de electrodo (C_{el}) suelen emplearse como parámetros característicos de este tipo de sistemas, a pesar de que sería más adecuado caracterizarlos atendiendo a los valores de energía y potencia.

1.2.2.- Materiales activos de electrodo

La capacidad de almacenamiento de carga, y por tanto la cantidad de energía almacenada en un supercondensador, tal como se desprende de la ecuación (1.2), es proporcional al área de la interfase

electrodo/electrolito, la cual suele considerarse equivalente al área superficial específica de los materiales activos de electrodo empleados [58, 59]. Sin embargo, se ha demostrado que existen otras características físico-químicas de los mismos, como la porosidad, composición elemental, química superficial, conductividad eléctrica y mojabilidad, que influyen en su rendimiento electroquímico [36, 45, 60].

La selección de los materiales activos de electrodo supone, por tanto, una de las etapas más importantes en el diseño de un supercondensador, ya que no solo determina la capacidad de almacenamiento del sistema, sino que, como veremos a continuación, también influye en la naturaleza del mecanismo de almacenamiento de energía asociado [7].

A continuación se enumeran los materiales comúnmente empleados en este tipo de dispositivos.

1.2.2.1.- Materiales de carbono

Los materiales de carbono son hasta la fecha los materiales activos de electrodo más empleados en la fabricación de SCs debido a propiedades como su elevada área superficial, buena conductividad eléctrica, gran estabilidad química, facilidad de procesado, bajo coste y gran variedad de formas que pueden presentar (gránulos, fibras, espumas, telas, fieltros,...) [8].

La Tabla 1.1 recoge los valores de capacidad de electrodo obtenidos en distintos medios electrolíticos para los materiales de carbono más empleados en el diseño de supercondensadores [7]. En este punto cabe mencionar que generalmente es difícil que los valores de capacidad de electrodo recogidos en bibliografía sean comparables entre sí, debido a que no existe un consenso claro sobre las condiciones experimentales

más adecuadas para llevar a cabo la determinación de este parámetro (técnica electroquímica a emplear, configuración de celda, densidad de corriente aplicada, voltaje de operación,...).

Tabla 1.1.- Características de los materiales de carbono más empleados como electrodo en supercondensadores.

Material de electrodo	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Capacidad específica de electrodo (F g ⁻¹)		
		Electrolito acuoso	Electrolito orgánico	Líquidos iónicos
Carbones activados	1.000 – 3.000	200 – 400	100 – 150	100 – 150
Materiales de carbono porosos ordenados preparados a partir de plantillas	500 – 2500	120 – 350	120 – 135	150
Materiales de carbono derivados de carburos	1.000 – 1.600	--	100 – 140	100 – 150
Nanotubos de carbono	120 – 500	20 – 180	20 – 80	20 – 45
Negros de carbono	250 – 2.000	< 300	--	--
Aerogeles / Xerogeles de carbono	400 – 1.000	40 – 220	< 160	--

Entre los diferentes materiales disponibles, los más utilizados son los carbones activados (*Activated Carbons, ACs*) ya que combinan elevados valores de área superficial con buenas conductividades eléctricas, lo que ha permitido obtener valores de capacidad de electrodo de los más altos registrados para un material de carbono en medio acuoso (400 F g⁻¹) [61].

Los ACs son materiales que pueden ser preparados de forma industrial con costes de producción moderados. Además, son muy

versátiles debido a la influencia que tienen la naturaleza del precursor y el proceso de activación en parámetros como el área superficial, tamaño y distribución de poros, composición química y conductividad eléctrica [62, 63].

Para este tipo de materiales se ha demostrado que el incremento del área superficial específica, que en ocasiones puede ser superior a $3.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [61], no supone necesariamente un aumento de la capacidad del electrodo, ya que el tamaño/distribución de poros influyen notablemente en la capacidad de almacenamiento de carga y, por tanto, en la energía almacenada por el sistema [64-66]. La Figura 1.12 muestra el esquema de la red porosa presente en una partícula de carbón activado, compuesta por microporos (tamaño inferior a 2 nm), mesoporos (tamaño comprendido entre 2 y 50 nm) y macroporos (tamaño superior a 50 nm) [67]. De todos ellos, sólo aquellos poros cuyo tamaño permite la difusión de los iones del electrolito contribuyen a la formación de la doble capa eléctrica y, por tanto, a la capacidad de almacenamiento de carga [61, 68, 69].

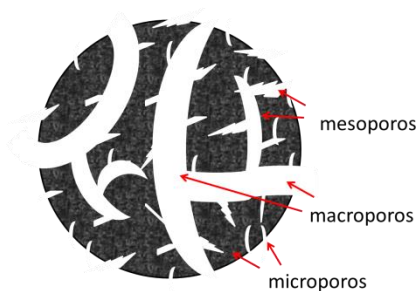


Figura 1.12.- Representación esquemática de la red porosa de una partícula de carbón activado.

La preparación de materiales de carbono porosos ordenados a partir de plantillas, mediante la técnica de la réplica inversa (*template*), permite

controlar el tamaño y distribución de poros (mesoporos), lo que mejora la difusión iónica en los electrodos [70, 71]. Este tipo de materiales presentan áreas superficiales relativamente elevadas ($\approx 1.500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y una estructura porosa uniforme [72]. Sin embargo los valores de capacidad específica de electrodo obtenidos con los mismos siguen siendo, en general, inferiores a los obtenidos para carbones activados ($120 - 350 \text{ F g}^{-1}$, en medio acuoso), debido principalmente a su menor área superficial [73, 74].

Los carburos metálicos como los de titanio (TiC), silicio (SiC), molibdeno (Mo_2C) o hierro (Fe_3C), entre otros, también pueden ser empleados en la síntesis de materiales de carbono con una distribución de poros controlada [68, 75]. Estos materiales (*Carbide Derived Carbons*, CDCs), que se obtienen tras la extracción de los metales y/o metaloides presentes en los carburos empleados como precursores mediante tratamiento a altas temperaturas, presentan valores de capacidad específica de electrodo similares a los de los ACs en medio orgánico (100 F g^{-1}) [76]. Sin embargo, los restos metálicos que pueden quedar atrapados en la matriz carbonosa tras el proceso de síntesis suelen acarrear problemas de ciclabilidad. Los principales inconvenientes de estos materiales, al igual que en el caso de los *templates*, derivan de los elevados costes de producción, lo que ha restringido su uso en dispositivos comerciales.

En el caso de los nanotubos de carbono (*Carbon NanoTubes*, CNTs) la red porosa del material está formada por los huecos e intersticios existentes en el entramado tridimensional resultante de su entrecruzamiento. En consecuencia, las áreas superficiales medidas son pequeñas ($200 - 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y, por tanto, a pesar de la excelente conductividad eléctrica que presentan y de la ausencia de problemas de

difusión iónica, los valores de capacidad específica de electrodo obtenidos con CNTs en medio acuoso suelen ser inferiores a los 100 F g^{-1} [77]. Aunque es posible mejorar estos valores mediante la activación o modificación superficial de los CNTs, los valores de capacidad obtenidos siguen siendo muy inferiores a los de los carbones activados [78].

Otro tipo de materiales de carbono que ha sido estudiado como electrodo en supercondensadores son los negros de carbono (*Carbon Blacks*, CBs) que suelen prepararse mediante la descomposición parcial o la combustión incompleta de hidrocarburos [79]. Los CBs permiten alcanzar valores de capacidad específica de electrodo de hasta 300 F g^{-1} en medio acuoso [80], aunque generalmente se usan como aditivo para mejorar la conductividad eléctrica de otros materiales de carbono porosos, ya que su morfología (nanoesferas) dificulta la preparación y manipulación de los electrodos [81].

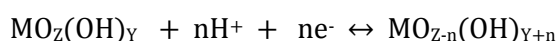
Los aerogeles y xerogeles de carbono son posiblemente los materiales activos de electrodo que presentan una morfología más variada debido a las técnicas sol-gel empleadas en su síntesis [82, 83]. Estas técnicas permiten obtener materiales con una estructura mesoporosa uniforme, controlada y ordenada, bien sea como agregados de partículas o como estructuras monolíticas [84]. Los valores de capacidad específica de electrodo obtenidos con este tipo de materiales son inferiores a los de los ACs ($< 200 \text{ F g}^{-1}$ en medio acuoso) debido principalmente a su menor área superficial específica ($400 - 1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [82].

En todos los casos, el mecanismo de almacenamiento de energía asociado a este tipo de materiales es principalmente de naturaleza electrostática (formación de la doble capa eléctrica). Sin embargo, como veremos más adelante, el desarrollo de fenómenos pseudocapacitivos,

asociados principalmente a la presencia de heteroátomos y grupos funcionales superficiales [36, 37], junto con el aprovechamiento de procesos faradaicos, relacionados con la presencia de especies redox disueltas en el electrolito [55, 56], ha supuesto una importante línea de trabajo para la mejora de los valores de energía asociados los supercondensadores basados en materiales de carbono (*Carbon Based SuperCapacitors*, CBSCs).

1.2.2.2.- Óxidos de metales de transición

Los óxidos de metales de transición son los materiales de electrodo pseudocapacitivos más estudiados [38-42]. El mecanismo de almacenamiento de energía en este caso se basa en el desarrollo de una serie de reacciones redox que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito, cuya velocidad de transferencia de carga varía linealmente con el voltaje de operación del sistema, y que suponen un cambio en el estado de oxidación del metal, tal como muestra el esquema 1.1:



Esquema 1.1.- Mecanismo de pseudocapacidad en óxidos de metales de transición.

Entre los distintos óxidos de metales de transición empleados es el RuO₂ el que más bibliografía ha generado hasta el momento debido a que presentan valores de capacidad específica teórica de hasta 2.000 F g⁻¹ [44]. Sin embargo, su elevado coste ha provocado que en los últimos años las investigaciones se centren en otros óxidos como MnO₂, NiO, Fe₃O₄ y V₂O₅ [45]. Entre ellos, y debido a su abundancia natural, reducido coste y mínimo impacto ambiental, la opción más deseable parece ser el

MnO₂ [40] que, además, permite alcanzar valores de capacidad de electrodo de hasta 1.000 F g⁻¹ gracias a los distintos estados de oxidación que presenta el manganeso.

1.2.2.3.- Polímeros conductores

Los polímeros conductores como la polianilina (PANI), los politiofenos y los polipirroles también han sido ampliamente estudiados como materiales de electrodo pseudocapacitivos, constituyendo una alternativa interesante a los óxidos de metales de transición, por su menor coste, mayor facilidad de preparación y elevada conductividad [46].

En este caso el almacenamiento de carga tiene lugar a través de todo el volumen del electrodo mediante la oxidación/reducción del propio polímero y la inserción/desinserción de iones del electrolito para compensar la diferencia de carga. Al no tratarse de un proceso superficial los valores de capacidad obtenidos son elevados, pudiendo alcanzar los 800 F g⁻¹. Sin embargo, la difusión iónica en el seno del polímero es lenta y, en consecuencia, los valores de potencia alcanzados son bajos [47]. Además, el proceso de oxidación/reducción del polímero y la inserción/desinserción de los iones del electrolito llevan asociados cambios de volumen en el electrodo que empeoran significativamente la ciclabilidad del sistema [48].

1.2.3.- Electrolitos

A la hora de diseñar un SC el electrolito determina parámetros de operación tan importantes como son el voltaje de operación o la resistencia del sistema, que afectan directamente a su rendimiento global. Por ello, los electrolitos empleados en este tipo de dispositivos

deben presentar una buena conductividad iónica, un amplio voltaje de operación, ser estables térmica y electroquímicamente, poseer baja viscosidad y toxicidad y, preferiblemente, ser de bajo coste [45].

Entre los electrolitos empleados habitualmente podemos distinguir los de naturaleza acuosa (como las disoluciones de H₂SO₄ y KOH), los de naturaleza orgánica (como los resultantes de la adición de sales de tetralquilamonio a un disolvente orgánico como el carbonato de propileno o el acetonitrilo), y los líquidos iónicos (como las sales de amonio cuaternario con tetrafluoroborato) [85]. La Tabla 1.2 resume las ventajas y desventajas de los distintos tipos de electrolitos empleados en este tipo de sistemas que serán discutidas en los siguientes epígrafes [7].

Tabla 1.2.- Características generales de los distintos tipos de electrolitos empleados en el diseño de supercondensadores.

Electrolito	Voltaje de operación (V)	Conductividad iónica	Viscosidad	Coste	Toxicidad
Acuoso	≤ 1	Alta	Baja	Bajo	Baja
Orgánico	2,5 - 2,7	Baja	Media alta	Medio alto	Media alta
Líquido Iónico	3 - 6	Muy baja	Alta	Muy alto	Baja

1.2.3.1.- Electrolitos acuosos

Los electrolitos de naturaleza acuosa suponen la mejor opción en el diseño de un SC, tanto desde el punto de vista económico como medioambiental. Los más empleados son disoluciones concentradas de H₂SO₄ y de KOH, debido principalmente a su elevada conductividad iónica

y bajo coste. Por otra parte, la elevada constante dieléctrica que presentan [30], junto con el pequeño tamaño de los iones solvatados, que facilita la accesibilidad de los mismos a la matriz porosa del material de electrodo [86], contribuyen de forma positiva a la capacidad del sistema. El principal inconveniente asociado es la descomposición electrolítica del agua, que tiene lugar a potenciales de electrodo relativamente bajos (aprox. 1,23 V vs NHE) limitando notablemente el voltaje de operación y, con ello, la energía almacenada en el SC [87]. Además, al tratarse de disoluciones concentradas, presentan un carácter altamente corrosivo que dificulta el escalado industrial de los dispositivos [88, 89].

En este contexto, los electrolitos de naturaleza neutra, como las disoluciones de sulfatos alcalinos [90], a pesar de su menor conductividad, suponen una alternativa interesante a los medios ácidos y básicos concentrados, alcanzando voltajes de operación superiores a los 2 V [91-93]. Este hecho se explica atendiendo al gran volumen que presentan los iones solvatados correspondientes (Li^+ , Na^+ , K^+) que incrementa la estabilidad del electrolito [93]. Sin embargo, esto implica a su vez una disminución del área de contacto electrodo/electrolito, debido a la mayor dificultad de accesibilidad de los iones al material activo de electrodo, repercutiendo de manera negativa en los valores de capacidad del sistema.

1.2.3.2.- Electrolitos orgánicos

Los electrolitos de naturaleza orgánica están basados en disolventes como el acetonitrilo o el carbonato de propileno a los que se les añaden sales de litio o amonio que proporcionan los iones que participan en la formación de la doble capa eléctrica [85].

Estos electrolitos presentan una conductividad iónica mucho menor que los de naturaleza acuosa, lo que implica un incremento notable de la resistencia interna del sistema [94]. Además, poseen mayores radios de solvatación iónica, lo que dificulta el acceso del electrolito al material de electrodo e incrementa la resistencia a la difusión iónica. En consecuencia, el uso de este tipo de electrolitos supone una disminución tanto en los valores de capacidad como de potencia del sistema [92]. A pesar de estos inconvenientes y de los problemas medioambientales y económicos asociados a su uso, son los más empleados en dispositivos comerciales debido a que permiten alcanzar voltajes de operación cercanos a los 3 V, sin que exista riesgo de descomposición de los mismos [95].

1.2.3.3.- Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son sales formadas por cationes voluminosos (como el tetrafluoroborato, el trifluorometanosulfonato o el hexafluorofosfato) y pequeños aniones (como las sales de amonio cuaternario, derivados del imidazol o la pirrolidina), que permanecen en estado líquido a temperaturas inferiores a 100 °C [96]. La principal ventaja de estos electrolitos es que permiten trabajar a voltajes de operación de hasta 6 V, siendo por tanto más estables que los electrolitos de naturaleza orgánica [45, 85]. Además, su conductividad puede modularse en función de la temperatura de trabajo del sistema, por lo que la potencia no se ve tan comprometida como ocurre con los disolventes orgánicos [85]. Los principales inconvenientes asociados a su uso derivan de sus costes de producción y su dificultad de manejo, lo que hasta el momento ha impedido que sustituyan a los electrolitos de naturaleza acuosa y orgánica más empleados.

1.3.- ESTRATEGIAS PARA AUMENTAR LA ENERGÍA ALMACENADA EN SUPERCONDENSADORES BASADOS EN MATERIALES DE CARBONO

Los materiales de carbono, tal como se indicaba anteriormente, son los empleados de forma habitual en la fabricación de electrodos para supercondensadores debido a sus excelentes propiedades físico-químicas, versatilidad y bajo coste [8], siendo también los que se emplean en este trabajo.

Estos supercondensadores basados en materiales de carbono (CBSCs) proporcionan elevados valores de potencia (15 kW kg^{-1}) y muestran una excelente ciclabilidad, pudiendo superar el millón de ciclos de carga/descarga sin perder eficiencia [16]. Sin embargo, la densidad de energía que almacenan es baja (típicamente de $5 - 10 \text{ W h kg}^{-1}$), lo que limita su uso en múltiples aplicaciones [8].

Puesto que su mecanismo de almacenamiento de energía es fundamentalmente de naturaleza electrostática (a través de la formación de la doble capa eléctrica), la energía almacenada (E) depende directamente de la capacidad de almacenamiento de carga (C) y del voltaje de operación (V), pudiendo expresarse esa relación mediante la ecuación (1.5). En consecuencia, las estrategias desarrolladas en los últimos años para mejorar los valores de energía asociados a los CBSCs se han centrado en el incremento de la capacidad de almacenamiento de carga y/o en el aumento del voltaje de operación del sistema.

1.3.1.- Estrategias basadas en la mejora de la capacidad

Los primeros trabajos encaminados a mejorar las prestaciones de los CBSCs se centraron en incrementar la capacidad de almacenamiento de carga del sistema, la cual depende fundamentalmente de las

características de los materiales activos de electrodo empleados. En este sentido, el desarrollo de materiales de carbono con elevadas áreas superficiales [63, 76, 97] y/o pseudocapacitivos [36, 98], han constituido las principales líneas de investigación. Además, en los últimos años el uso de electrolitos redox (con especies electroactivas de naturaleza orgánica) en CBSCs simétricos ha supuesto otra alternativa para mejorar la capacidad de estos dispositivos [55, 99].

1.3.1.1.- Materiales de carbono de elevada área superficial

Los esfuerzos dirigidos al diseño de carbones activados micro/mesoporosos de elevada área superficial [61-63, 79, 100], así como de otros materiales de carbono de elevada área superficial y porosidad controlada, como los materiales preparados a partir de plantillas [97] o derivados de carburos metálicos [76], han sido numerosos. Tal como se recoge en la Tabla 1.1, esta línea de trabajo ha reportado elevados valores de capacidad específica de electrodo. Sin embargo, en ningún caso se han conseguido valores de densidad energética superiores a los 10 W h kg⁻¹.

1.3.1.2.- Materiales de carbono pseudocapacitivos

La funcionalización de materiales de carbono mediante el enriquecimiento con determinados heteroátomos es una de las rutas que permite incrementar los valores de capacidad asociados a los CBSCs mediante el desarrollo de fenómenos pseudocapacitivos.

La presencia de **grupos funcionales oxigenados** en la superficie de los materiales de carbono suele ser resultado de sus procesos de preparación [79], aunque el enriquecimiento en oxígeno también puede lograrse mediante tratamientos térmicos posteriores en aire, químicos

y/o electroquímicos [101-103]. La Figura 1.13 muestra los grupos oxigenados que con mayor frecuencia se encuentran en este tipo de materiales [104]. De todos los posibles, sólo aquellos de naturaleza carbonílica, como quinonas, fenoles o éteres, contribuyen de forma positiva al aumento de capacidad específica de electrodo, lo que ha permitido alcanzar valores de hasta 300 F g^{-1} con carbones activados cuyas áreas superficiales específicas no eran especialmente elevadas ($1.500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Por su parte, los grupos de naturaleza carboxílica, como las lactonas, dificultan la difusión iónica del electrolito en los poros del material y por tanto hacen que la capacidad de electrodo disminuya [105].

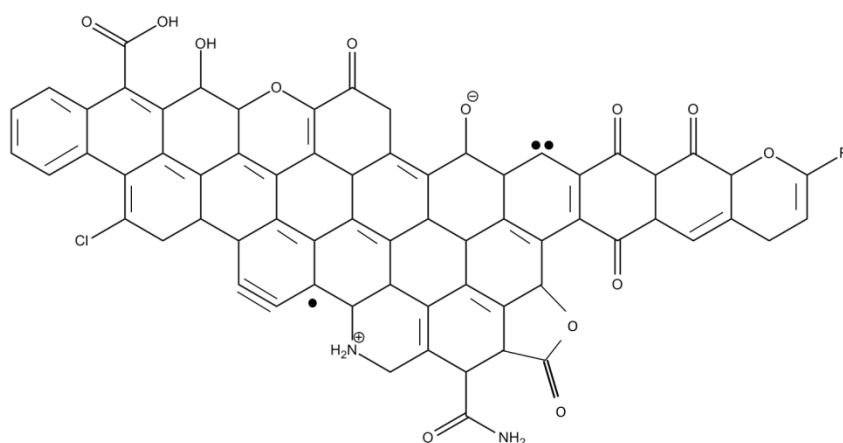


Figura 1.13.- Representación esquemática de la química superficial de un material de carbono.

El enriquecimiento de **materiales de carbono con nitrógeno** también ha sido empleado para aumentar la capacidad de los CBSCs mediante el desarrollo de procesos pseudocapacitivos. En este caso la funcionalización del material de carbono se lleva a cabo bien a partir de la carbonización de un precursor rico en nitrógeno o haciendo reaccionar el material carbonoso con una especie nitrogenada [106, 107]. Las

reacciones redox asociadas a estos fenómenos pseudocapacitivos (Figura 1.14) son completamente reversibles y, por tanto, las ciclabilidades correspondientes a este tipo de materiales son mejores que las observadas para materiales enriquecidos con funcionalidades oxigenadas, aunque los valores de capacidad obtenidos en estos casos suelen ser inferiores a los 200 F g^{-1} [37, 108].

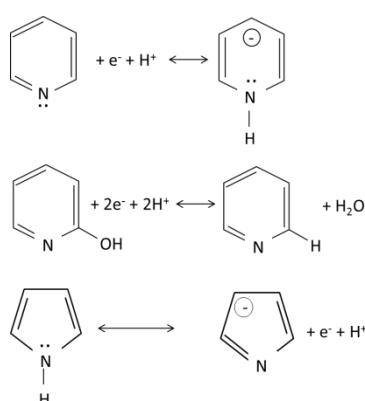


Figura 1.14.- Reacciones redox asociadas a la presencia de funcionalidades nitrogenadas.

La capacidad de los CBSCs también puede mejorar mediante el **almacenamiento de hidrógeno**, a temperatura ambiente y presión atmosférica, proveniente de la reducción electroquímica del agua presente en el electrolito [50]. Este proceso se desarrolla de forma reversible durante la polarización de los electrodos, de modo que, cuando el electrodo alcanza un potencial lo suficientemente negativo los protones del agua se reducen y el hidrógeno generado es electroadsorbido en la superficie del material [49]. Posteriormente, al invertir la polaridad de los electrodos, o eliminar el voltaje de operación, el hidrógeno se oxida y se desorbe. Al igual que en el caso anterior, si bien estos procesos permiten mejorar la capacidad de los CBSCs, los valores obtenidos no logran superar los 200 F g^{-1} y, por tanto, no

contribuyen de forma significativa a mejorar los valores de energía del sistema [97]. Además, estos fenómenos pseudocapacitivos son característicos de materiales de carbono microporosos que suelen presentar problemas de difusión iónica y, en consecuencia, implican cinéticas de adsorción/desorción lentas [7].

Otra de las líneas de trabajo más recientes se ha centrado en el diseño de **materiales compuestos** integrando materiales pseudocapacitivos como los óxidos de metales de transición (RuO_2 , MnO_2 , CeO_2 ,...) en una matriz carbonosa (carbones activados, CNTs, negro de carbono,...) [98, 109, 110]. Estos nuevos materiales presentan mejores conductividades eléctricas que sus precursores y garantizan la dispersión de centros con actividad redox, lo que supone un mayor rendimiento electroquímico del material y reduce los costes del sistema. A pesar de ello, los valores de capacidad específica de electrodo obtenidos ($< 150 \text{ F g}^{-1}$) tampoco permiten que la energía del sistema mejore de forma significativa [110]. Además, estos materiales presentan ciertas limitaciones debido a la pobre cohesión entre las partículas, lo que provoca un aumento de la resistencia interna del electrodo y, por tanto, disminuye la potencia del sistema.

1.3.1.3.- Electrolitos redox

En los últimos años el uso de electrolitos con especies electroactivas disueltas, también conocidos como electrolitos redox, se ha convertido en una de las principales líneas de trabajo dirigida a incrementar la capacidad de los CBSCs a través del desarrollo de fenómenos faradaicos. Esta vía, desarrollada inicialmente por nuestro grupo de investigación, ha abierto un nuevo campo de trabajo para el desarrollo de CBSCs [54, 55, 99, 111].

La Tabla 1.3 recoge las prestaciones de diferentes CBSCs simétricos empleando electrolitos redox de distinta naturaleza [112]. Como puede observarse, en todos los casos la adición de especies electroactivas al electrolito soporte supone un incremento en los valores de capacidad específica de electrodo, lo que se traduce en un aumento de la energía almacenada por el sistema, alcanzándose valores superiores a los 30 W h kg⁻¹ [55, 113].

Tabla 1.3.- Capacidades específicas de electrodo y densidades de energía para supercondensadores simétricos basados en materiales de carbono empleando electrolitos redox.

Material de electrodo	Electrolito redox	Capacidad específica de electrodo (F g ⁻¹)	Densidad de energía (W h kg ⁻¹)
MWCNTs	Índigo carmín / H ₂ SO ₄	50	2
AC	Hidroquinona / H ₂ SO ₄	901	31
AC	KI / H ₂ SO ₄	912	19
AC	KBr / H ₂ SO ₄	572	12
AC	KI / Na ₂ SO ₄	604	12
AC	<i>p</i> -fenilenediamina / KOH	605	20
AC	Hidroquinona / H ₂ SO ₄ -PVA	941	20
AC	<i>p</i> -bencenodiol / H ₂ SO ₄ -PVA	474	11
AC	KI / KOH-PVA	237	15

La significativa mejora del rendimiento de este tipo de dispositivos en cuanto a los valores de densidad energética alcanzados radica en que, a pesar de tratarse de sistemas simétricos (el material activo es el mismo para ambos electrodos), presentan un mecanismo híbrido de

almacenamiento de energía [54]. Además, y a diferencia de los sistemas en los que el mecanismo de almacenamiento está basado en fenómenos pseudocapacitivos, y como se señalaba en el apartado 1.2.1.3, generalmente presentan menos problemas de ciclabilidad [99, 111].

1.3.2.- Estrategias basadas en el aumento del voltaje de operación

El voltaje de operación, como se deduce de la ecuación (1.5), influye de forma más significativa que la capacidad en el valor de la energía de un CBSC. Es por ello que el desarrollo de estrategias encaminadas a aumentar dicho parámetro ha ganado importancia en los últimos años.

En este sentido las principales líneas de trabajo se centran tanto en la selección de electrolitos capaces de trabajar a grandes voltajes como en el balance de masas de los electrodos, para optimizar sus intervalos de potenciales de trabajo.

1.3.2.1.- Electrolitos de alto voltaje

Como se ha señalado anteriormente, los electrolitos de naturaleza orgánica y los líquidos iónicos son conocidos como electrolitos de alto voltaje, ya que permiten alcanzar voltajes de operación superiores a los de los electrolitos de naturaleza acuosa sin que se observe su descomposición.

En el caso de CBSCs basados en electrolitos de naturaleza orgánica, el aumento del voltaje de operación por encima de 3 V ha permitido alcanzar valores de energía de 14 W h kg^{-1} [85]. Por otra parte, el uso de líquidos iónicos ha reportado valores de energía de hasta 40 W h kg^{-1} empleando voltajes de operación de 4 V [114, 115]. A pesar de estos resultados, en los últimos años, nuestro grupo de investigación se ha

centrado en el uso de electrolitos de naturaleza acuosa en detrimento de los electrolitos orgánicos y los líquidos iónicos debido a los numerosos inconvenientes asociados a su uso (epígrafe 1.2.3) [116].

1.3.2.2.- Balance de masas

Recientemente se ha demostrado que en CBSCs simétricos, y en ausencia de contribuciones pseudocapacitivas o faradaicas, la optimización de la relación de masas de los electrodos que los conforman permite incrementar el voltaje de operación hasta los 2 V aun empleando electrolitos acuosos, con el consiguiente aumento de la energía almacenada ($> 13 \text{ W h kg}^{-1}$) [117].

Este tipo de estudios se basa en el principio de electroneutralidad, que puede expresarse mediante la ecuación (1.6):

$$m_+ C_+ \Delta V_+ = m_- C_- \Delta V_- \quad (1.6)$$

donde m_+ y m_- representan la masa de cada uno de los electrodos, C_+ y C_- la capacidad de cada electrodo y ΔV_+ y ΔV_- el intervalo de potenciales de trabajo de cada uno de ellos.

Al estar ambos electrodos constituidos por un mismo material activo puede asumirse que su capacidad es idéntica. Por tanto, al modificar su relación de masas es el intervalo de potenciales de trabajo de cada uno de ellos el parámetro que se verá afectado. Así, y considerando los intervalos de estabilidad de los electrodos en el electrolito correspondiente, puede estimarse la relación óptima de masas que permita incrementar el voltaje de operación del sistema sin que exista riesgo de descomposición del medio acuoso ni deterioro de los electrodos [118].

1.3.3.- Estrategias que actúan de forma simultánea sobre la capacidad y el voltaje de operación

Las estrategias descritas hasta el momento actúan de forma independiente sobre cada uno de los parámetros de los que depende la energía almacenada en los CBSCs (C o V). Sin embargo, en este punto se abordarán los estudios más recientes en los que la combinación de configuraciones asimétricas de los dispositivos (diferentes materiales activos en ambos electrodos) y mecanismos híbridos de almacenamiento de energía (capacitivos/faradaicos o condensador/batería) permiten actuar de forma simultánea sobre ambos parámetros.

1.3.3.1.- Sistemas asimétricos carbono/material pseudocapacitivo en medio acuoso

En este tipo de dispositivos el material activo de uno de los electrodos es un material de carbono (mecanismo de almacenamiento de energía puramente capacitivo), mientras que el del otro es un material pseudocapacitivo, como un óxido de metal de transición o un polímero conductor.

Dentro de este grupo, los sistemas más estudiados hasta el momento han sido los que emplean MnO_2 como electrodo positivo y un carbón activado como electrodo negativo (AC/ MnO_2) [40, 41]. Como señalábamos anteriormente, el MnO_2 es uno de los materiales pseudocapacitivos más empleados como electrodo en este tipo de dispositivos debido a su bajo coste [119, 120]. En este tipo de configuración, el electrodo positivo (MnO_2) almacena energía mediante mecanismos de pseudocapacidad asociados a las reacciones redox que experimenta el propio material, mientras que el electrodo negativo (AC) muestra un comportamiento puramente capacitivo. La combinación de

estos materiales ha permitido trabajar a voltajes superiores a los 2 V, obteniéndose valores de energía superiores a los 20 W h kg⁻¹ y mostrando un rendimiento adecuado incluso después de 20.000 ciclos de carga/descarga [119, 121].

El uso de **polímeros conductores** en este tipo de configuraciones asimétricas ha conseguido compensar los problemas detectados en sistemas simétricos similares derivados del estrecho rango de estabilidad que muestran estos materiales [48]. Los sistemas más estudiados han sido aquellos en los que se emplean polipirroles o polianilinas como electrodo positivo y un carbón activado como negativo [48, 122]. Sin embargo, en ningún caso los resultados obtenidos superan los datos correspondientes a los sistemas AC/MnO₂.

Las **configuraciones asimétricas AC/AC** en medio acuoso en las que los materiales activos de electrodo son carbones activados funcionalizados también han sido estudiadas. En ellos se desarrollan fenómenos pseudocapacitivos de distinta naturaleza en cada uno de los electrodos que incrementan sus capacidades individuales [49, 50, 123]. Estos fenómenos, además, permiten ampliar el intervalo de estabilidad de los carbones activados empleados como material activo de electrodo. Así, combinando ACs de distinta naturaleza con un adecuado balance de masas entre los electrodos que conforman el sistema se han obtenido valores de energía de hasta 30 W h kg⁻¹ en medio acuoso [123], significativamente superiores a los obtenidos con configuraciones simétricas empleando incluso electrolitos orgánicos.

Siguiendo esta última línea de investigación, este trabajo recoge la funcionalización de un material de carbono (CNTs) con un compuesto redox inorgánico (Azul de Prusia) con objeto de emplearlo como

electrodo positivo en un sistema asimétrico similar a los descritos. Sin embargo, y como se verá en el Capítulo 4 – Artículo III de la presente memoria, las reacciones redox responsables del incremento de la capacidad del electrodo, y del aumento de su estabilidad electroquímica, en este caso son de naturaleza faradaica (la velocidad de transferencia electrónica no depende del voltaje de operación del sistema) y no pseudocapacitiva [35].

1.3.3.2.- Sistemas asimétricos carbón activado/Li en medio orgánico

Los primeros trabajos en los que se emplearon configuraciones asimétricas usando carbones activados como electrodos positivo y compuestos de intercalación de Li como electrodos negativos (Li/AC) en medio orgánico no lograron superar la barrera energética de los 10 - 15 W h Kg⁻¹ [124]. En los últimos años, el desarrollo tecnológico de estos sistemas se ha centrado en configuraciones que emplean materiales de carbono porosos como electrodos positivos y grafitos como materiales de intercalación de Li en los negativos (LIC). Estos dispositivos, que llevan varios años comercializándose, alcanzan voltajes de operación de hasta 4 V y valores de energía superiores a los 15 W h Kg⁻¹ [53, 125, 126].

Más recientemente se ha desarrollado el concepto de “condensador nanohíbrido” (*NanoHybrid Capacitor* - NHC) que sigue empleando como electrodo positivo un carbón activado, pero donde el electrodo negativo está constituido por Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) nanocristalino, disperso en una matriz nanocarbonosa que mejora la conductividad del LTO [127]. Estos dispositivos han permitido obtener densidades de energía tan elevadas como las correspondientes a los LIC y presentando además una mayor estabilidad [128]. Por otro lado, y si bien compensan la pérdida de potencia asociada al uso de electrolitos orgánicos [86], los

inconvenientes económicos y medioambientales siguen siendo importantes lo cual restringe bastante su uso.

1.3.3.3.- Sistemas asimétricos carbono/carbono con electrolitos redox

Como ya se ha comentado, los primeros estudios desarrollados por nuestro grupo con objeto de mejorar la densidad de energía de los CBSCs se centraron en el desarrollo de electrolitos redox [54, 55, 111]. En estos trabajos se demostró que la adición de especies orgánicas electroactivas (hidroquinona, azul de metileno, índigo carmín) a un electrolito acuoso (H_2SO_4 1,0 M) en sistemas simétricos cuyos electrodos estaban constituidos por materiales de naturaleza carbonosa (ACs o CNTs) suponía un incremento de la capacidad, y con ello de la energía almacenada. El estudio detallado del mecanismo de almacenamiento de energía de estos sistemas permitió concluir que, a pesar de que la configuración de la celda era simétrica, dicho mecanismo era híbrido ya que mientras que uno de los electrodos mostraba un comportamiento puramente capacitivo el otro presentaba un comportamiento faradaico como consecuencia del desarrollo de las reacciones redox de las especies en disolución en la interfase electrodo/electrolito [54].

Estos trabajos supusieron un punto de inflexión y, como ya se comentó anteriormente, a partir de ese momento fueron muchos los grupos de investigación que empezaron a trabajar en el desarrollo de electrolitos redox para mejorar la capacidad de los CBSCs [56, 129, 130]. Sin embargo, las especies redox de naturaleza orgánica empleadas en la mayoría de estos estudios presentan ciertas limitaciones, asociadas principalmente a su escasa solubilidad en los medios acuosos empleados y a los valores de potencial de reacción relativamente bajos que

presentan, aspectos que pueden ser compensados empleando especies redox inorgánicas.

En este contexto, en esta memoria se recogen los estudios realizados empleando nuevas especies electroquímicamente activas de naturaleza inorgánica, como el $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, disueltas en medios acuosos (electrolitos redox inorgánicos) y configuraciones de celda asimétricas, con el objeto de aumentar simultáneamente los valores de capacidad y voltaje de operación de los CBSCs y así optimizar su rendimiento electroquímico en términos de densidad de energía almacenada.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. E. Cohen, *How many people can the Earth support*. Norton Ed., New York , 1995.
- [2] J. P. Holdren, *Population and energy problem*. Population and Environment: A Journal of Interdisciplinary Studies 12 (1991) 231-255.
- [3] M. S. Dresselhaus, I. T. Thomas, *Alternative energy technologies*. Nature 414 (2001) 332-337.
- [4] W. F. Pickard, A. Q. Shen, N. J. Hansing, *Parking the power: strategies and physical limitations for bulk energy storage in supply-demand matching on a grid whose input power is provided by intermittent sources*. Renew. Sustain. Energy Rev. 13 (2009) 1934-1945.
- [5] F. Trinidad López, *El vehículo eléctrico: tecnología, desarrollo y perspectivas*. McGraw-Hill, Interamericana de España, 1997.
- [6] B. Zakeri, S. Syri, *Electrical energy storage systems: a comparative life cycle cost analysis*. Renew. Sustain. Energy Rev. 42 (2015) 569-596.
- [7] F. Béguin, E. Frackowiack, *Supercapacitors: materials, systems and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, 2013.
- [8] A. Burke, *Ultracapacitors: why, how, and where is the technology*. J. Power Sources 91 (2000) 37-50.
- [9] S. M. H. Schoenung, V. William, *Long- vs. short-term energy storage technologies analysis. A life-cycle cost study. A study for the DOE Energy Storage Systems Program*. Sandia International Laboratories, Albuquerque, New Mexico, 2003. SAND2003-2783.

- [10] H. Cheng, T. N. Cong, W. Yang, C. Q. Tan, Y. L. Li, Y. L. Ding, *Progress in electrical energy storage system: A critical review*. Progress Nat. Sci. 19 (2009) 291-312.
- [11] J. P. Deane, B. O’Gallachóir, E. J. Mckeogh, *Techno-economic review of existing and new pumped hydro energy storage plant*. Renew. & Sustain. Energy Rev. 14 (2010) 1293-1302.
- [12] A. Cavallo, *Controllable and affordable utility-scale electricity from intermittent wind resources and compressed air energy storage (CAES)*. Energy 32 (2007) 120-127.
- [13] H. Liu, J. Jiang, *Flywheel energy-storage – A upswing technology for energy sustainability*. Energy and Building 39 (2007) 599-604.
- [14] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries 3rd edition*. McGraw-Hill, 2002.
- [15] X. Xue, K. W. E. Cheng, D. Sutanto, *A study of the status and future fo superconducting magnetic energy storage in power systems*, Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) 31.
- [16] B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications*. Kluwer Academic Plenum Publishers, New York , 1999.
- [17] A-C. Barbier, *Emerging energy storage technologies in Europe*. Rapport Frost & Sullivan, 2003.
- [18] C. Gazten, *The economics of power storage. Theory and empirical analysis for Central Europe*. Oldenburg Industrier, München, 2008.
- [19] G. Salgi, H. Lund, *System behavior of compressed-air energy-storage in Denmark with a high penetration of renewable energy sources*. Appl. Energy 85 (2008) 182-189.

- [20] M. Lazarewicz, *Flywheel-based frequency regulation demonstration projects status*. EESAT. San Francisco CA, USA, 2005.
- [21] K. M. Abraham, *Prospects and limits of energy storage in batteries*. J. Phys. Chem. Lett. 6 (2015) 830-844.
- [22] Y. Hou, R. Vidu, P. Stroeve, *Solar Energy Storage Methods*. Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 8954-8964.
- [23] Z. G. Yang, J. L. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, C. X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Electrochemical energy storage for green grid*. Chem. Rev. 111 (2011) 3577-3613.
- [24] C. Ding, H. Zhang, X. Li, T. Liu, F. Xing, *Vanadium flow battery for energy storage: prospects and challenges*. J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 1281-1294.
- [25] V. A. J. Shah, J. A. Maheshwari, R. Roy, *Review of ultracapacitor technology and its applications*. Presented at the Fifteenth National Power System Conference (NPSC), Bombay, India, 2008.
- [26] Y. Saiki, *New developments for portable consumer applications after 25 years in bussiness*. Proceedings of advanced capacitor World Summit, Washington, DC, USA, 2004.
- [27] W. Ong, R. Johnston, *Electrochemical capacitors and their potential applications to heavy duty vehicles*. Truck and Bus Meeting and Exposition, SAE Technical Paper 200-01-3495. Portland, OR, USA, 2000.
- [28] M. Bolton, *Energy storage systems for severe duty truck applications*. Proceeding of the 9th International Conference and Symposia, Long Beach, CA, USA, 2009.
- [29] B. E. Conway, W. G. Pell, *Double-layer and pseudocapacitances types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices*. J. Solid State Electrochem. 7 (2003) 637-644.

- [30] T. A. Centeno, F. Stoeckli, *The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons*. *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 560-566.
- [31] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1084-1092.
- [32] G. Z. Chen, *Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation*. *Progress in Nat. Sci. Mat. Int.* 23 (2013) 245-255.
- [33] P. Delahay, *Double layer and electrode kinetics*. Interscience, Ed. Wiley, New York, 1966.
- [34] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons Inc., Austin, Texas, 2001.
- [35] T. Brousse, D. Bélanger, J. W. Long, *To be or not to be pseudocapacitive?* *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5185-A5189.
- [36] T. A. Centeno, F. Stoeckli, *The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons*. *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 560-566.
- [37] E. Frackowiak, G. Lota, J. Machnikowski, C. Vix-Guterl, F. Béguin, *Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content*. *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 2209-2214.
- [38] N. L. Wu, *Nanocrystalline oxide supercapacitors*. *Mater. Chem. Phys.* 75 (2002) 6-11.
- [39] H. Xia, Y. S. Meng, G. L. Yuan, C. Cui, L. Lu, *Asymmetric RuO₂/RuO₂ supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral*

- aqueous electrolyte*. *Electrochem Solid-State Lett.* 15 (2012) A60-A63.
- [40] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor*. *Chem. Mater.* 16 (2004) 3184-3190.
- [41] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium*. *J. Power Sources* 153 (2006) 183-190.
- [42] Q. Lu, M. W. Lattanzi, Y. P. Chen, X. M. Kou, W. F. Li, X. Fan, K. M. Unruh, J. G. Chen, J. Q. Xiao, *Supercapacitor electrodes with high-energy and power densities prepared from monolithic NiO/Ni nanocomposites*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 6847-6850.
- [43] J. M. Sieben, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *Flexible ruthenium oxide-activated carbon cloth composites prepared by simple electrodeposition methods*. *Energy* 58 (2013) 519-526.
- [44] L. Y. Chen, Y. Hou, J. L. Kang, A. Hirata, T. Fujita, M. W. Chen, *Toward the theoretical capacitance of RuO₂ reinforced by highly conductive nanoporous gold*. *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 851-856.
- [45] G. P. Wang, L. Zhang, J. J. Zhang, *A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors*. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 797-828.
- [46] G. A. Snook, P. Kao, A. Bert, *Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes*. *J. Power Sources* 196 (2011) 1-12.
- [47] S. Ghosh, O. Inganäs, *Conducting Polymer Hydrogels as 3D Electrodes: Applications for Supercapacitors*. *Adv. Materials* 11 (1999) 1214-1218.

- [48] V. Komenkho, E. Frackowiak, F. Béguin, *Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations*. *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2499-2506.
- [49] K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Béguin, *Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbon materials*. *Appl. Phys. A.* 78 (2004) 981-987.
- [50] F. Béguin, M. Friebe, K. Jurewicz, C. Vix-Guterl, J. Dentzer, E. Frackowiak, *State of hydrogen electrochemically stored using nanoporous carbons as negative electrode materials in an aqueous medium*. *Carbon* 44 (2006) 2392-2398.
- [51] G. G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier, T. Zheng, *An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell*. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 930-939.
- [52] Y-G. Wang, Y-Y. Xia, *Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-intercalated compounds. I: The C/LiMn₂O₄/LiMn₂O₄ system*. *J. Electrochem. Soc. A.* 153 (2006) 450-454.
- [53] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte*. *J. Power Sources* 177 (2008) 643-651.
- [54] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *Mechanisms of energy storage in carbon-based supercapacitors modified with a quinoid redox-active electrolyte*. *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 17606-17611.
- [55] S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Towards a further generation of high-energy carbon-based capacitors by using redox-active electrolytes*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 1699-1701.
- [56] S. T. Senthilkumar, R. Kalai Selvan, Y. S. Lee, J. S. Melo, *Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance*

- using redox additive electrolyte*. J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 1086-1095.
- [57] S. Yamazaki, T. Ito, M. Yamagata, M. Ishikawa, *Non-aqueous electrochemical capacitor utilizing electrolytic redox reactions of bromide species in ionic liquid*. Electrochim. Acta 86 (2012) 294-297.
- [58] H. Shi, *Activated carbons and double layer capacitance*. Electrochim. Acta 41 (1996) 1633-1639.
- [59] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz, *Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors*. Carbon 43 (2005) 1303-1310.
- [60] D. Qu, H. Shi, *Studies of activated carbons used in double-layer capacitors*. J. Power Sources 74 (1998) 99-107.
- [61] A. Alonso, V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, S.G.E. de Jager, *Activated carbon produced from Sasol-Lurgi gasifier pitch and its application as electrodes in supercapacitors*. Carbon 44 (2006) 441-446.
- [62] E. Mora, V. Ruiz, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, J.M. Juárez-Galán, F. Rodríguez-Reinoso, *Influence of mesophase activation conditions on the specific capacitance of the resulting carbons*. J. Power Sources 156 (2006) 719-724.
- [63] S. Roldán, I. Villar, V. Ruíz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Comparison between electrochemical capacitors based on NaOH- and KOH-activated carbons*. Energy & Fuels 24 (2010) 3422-3428.
- [64] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Aurbach, *Carbon electrodes for double-layer capacitors I. Relations between ion and pore dimensions*. J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2486-2493.
- [65] L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach, *Ion sieving effects in the electrical double layer of porous carbon electrodes*:

- Estimating effective ion size in electrolytic solutions.* J. Phys. Chem. B 105 (2001) 6880-6887.
- [66] L. Eliad, E. Pollak, N. Levy, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach, *Assessing optimal pore-to-ion size relations in the design of porous poly(vinylidene chloride) carbons for EDL capacitors.* Appl. Phys A 82 (2006) 607-613.
- [67] K. S. W. Sing, D. H. Everett, L. K. Koopal, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.* Pur. Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
- [68] R. Dash, J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, G. Laudisio, J. Singer, J. Fischer, S. Kucheyev, *Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications.* Carbon 44 (2006) 2489-2497.
- [69] V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaría, J. M. Juárez-Galán, A. Sepúlveda-Escribano, *Carbon molecular sieves as model active electrode materials in supercapacitors.* Microp. Mesop. Mat. 110 (2008) 431-435.
- [70] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Recent progress in the synthesis of porous carbon materials.* Adv. Mater. 18 (2006) 2075-2094.
- [71] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation.* J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 7743-7746.
- [72] M. Sevilla, S. Alvarez, T. A. Centeno, A. B. Fuertes, F. Stoeckli, *Performance of templated mesoporous carbons in supercapacitors.* Electrochim. Acta 52 (2007) 3207-3215.
- [73] H. Zhou, S. Zhu, M. Hibino, I. Honma, *Electrochemical capacitance of self-ordered mesoporous carbon.* J. Power Sources 122 (2003) 219-223.

- [74] D.-W. Wang, F. Li, M. Liu, G. Q. Lu, H-M. Cheng, *3D Aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 373-376.
- [75] Y. G. Gogotsi, I-D. Jeonb, M. J. McNallanb, *Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine-containing gases*. *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1841-1848.
- [76] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, *Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer*. *Science* 313 (2006) 1760-1763.
- [77] S. Talapatra, S. Kar, S. K. Pal, R. Vajtai, L. Ci, P. Victor, M. M. Shaijumon, S. Kaur, O. Nalamasu, P. M. Ajayan, *Direct growth of aligned carbon nanotubes on bulk metals*. *Nat. Nanotechnol.* 1 (2006) 112-116.
- [78] Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, A. Züttel, *Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitor electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials*. *J. Power Sources* 124 (2003) 321-329.
- [79] R. Taylor, H. Marsh, E. A. Herintz, F. Rodríguez-Reinoso, *Introduction to carbon technologies*. Secretariado de Publicaciones, Universidad de Alicante, 1997.
- [80] V. V. Panic, R. M. Stevanovic, V. M. Jovanovic, A. B. Dekanski, *Electrochemical and capacitive properties of thin-layer carbon black electrodes*. *J. Power Sources* 181 (2008) 186-192.
- [81] J. B. Donnet, A. Voet, *Carbon Black*. Marcel Dekker, New York, 1976.
- [82] E. G. Calvo, C. O. Ania, L. Zubizarreta, J. A. Menéndez, A. Arenillas, *Exploring New Routes in the Synthesis of Carbon Xerogels for Their Application in Electric Double-Layer Capacitors*. *Energy & Fuels* 24 (2010) 3334-3339.

- [83] E. Isaacs Páez, M. Haro, E. J. Juárez-Pérez, R. J. Carmona, J. B. Parra, R. Leyva Ramos, C. O. Ania, *Fast synthesis of micro/mesoporous xerogels: Textural and energetic assessment*. *Microp. Mesop. Mater.* 209 (2015) 2-9.
- [84] S. A. Al-Muhtaseb, J. A. Ritter, *Preparation and properties of Resorcinol-Formaldehyde organic and carbon gels*. *Adv. Mater.* 15 (2003) 101–104.
- [85] A. Burke, *R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors*. *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 1083-1091.
- [86] L. L. Zhang, X. S. Zhao, *Carbon-based materials as supercapacitor electrodes*. *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2520-2531.
- [87] J. M. Bockris, A. K. Reddy, *Modern electrochemistry, 2nd Edition. Volume 1: Ionics*. Plenum Press, New York, 2001.
- [88] M. Toupin, D. Bélanger, I. R. Hill, D. Quinn, *Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors*. *J. Power Sources* 140 (2005) 203-210.
- [89] E. Frackowiak, K. Fic, M. Meller, G. Lota, *Electrochemistry serving people and nature: High-energy ecocapacitors based on redox-active electrolytes*. *ChemSusChem.* 5 (2012) 1181-1185.
- [90] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous solution*. *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1275-1278.
- [91] Q. T. Qu, B. Wang, L. C. Yang, Y. Shi, S. Tian, Y. P. Wu, *Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous Li_2SO_4 , Na_2SO_4 and K_2SO_4 electrolytes*. *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1652-1655.

- [92] M. P. Bichat, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte*. Carbon 48 (2010) 351-361.
- [93] K. Fic, G. Lota, M. Meller, E. Frackowiak, *Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors*. Energy & Environ. Sci. 5 (2012) 5842-5850.
- [94] P. J. Hall, M. Mirzaeian, S. I. Fletcher, F. B. Sillars, A. R. Rennie, G. O. Shitta-Bey, G. Wilson, A. Cruden, R. Carter, *Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance*. Energy Environ. Sci. 3 (2010) 1238-1251.
- [95] M. F. Rose, C. Johnson, T. Owens, B. Stephens, *Limiting factors for carbon-based chemical double-layer capacitors*. J. Power Sources 47 (1994) 303-312.
- [96] A. Balducci, R. Dugas, P. L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S. Passerini, *High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte*. J. Power Sources 165 (2007) 922-927.
- [97] C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Béguin, *Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials*. Carbon 43 (2005) 1293-1302.
- [98] P. Gómez-Romero, O. Ayyad, J. Suárez-Guevara, D. Muñoz-Rojas, *Hybrid organic-inorganic materials: from child's play to energy applications*. J. Solid-State Electrochem. 14 (2010) 1939-1945.
- [99] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte*. Electrochim. Acta. 83 (2012) 241-246.
- [100] F. Béguin, E. Frackowiak, *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*. CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 2010.

- [101] K. Okajima, K. Ohta, M. Sudoh, *Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment*. *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2227-2231.
- [102] H. A. Andreas, B. E. Conway, *Examination of the double-layer capacitance of an high specific-area C-cloth electrode as titrated from acidic to alkaline pHs*. *Electrochim. Acta* 51 (2006) 6510-6520.
- [103] R. Berenguer, J. P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, *Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon*. *Carbon* 47 (2009) 1018-1027.
- [104] L. R. Radovic, B. Bockrath, *On the chemical nature of graphene edges: origin of stability and potential for magnetism in carbon materials*. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5917-5927.
- [105] M. J. Bleda-Martínez, J. A. Maciá-Agulló, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials*. *Carbon* 43 (2005) 2677-2684.
- [106] Y. J. Kim, Y. Abe, T. Yanagiura, K. C. Park, M. Shimizu, T. Iwazaki, S. Nakagawa, M. Endo, M. S. Dresselhaus, *Easy preparation of nitrogen-enriched carbon materials from peptides of silk fibroins and their use to produce a high volumetric energy density in supercapacitors*. *Carbon* 45 (2007) 2116-2125.
- [107] H. M. Jeong, J. W. Lee, W. H. Shin, Y. J. Choi, H. J. Shin, J. K. Kang, *Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes*. *NanoLett.* 11 (2011) 2472-2477.
- [108] Y-H. Lee, K-H. Chang, C-C. Hu, *Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes*. *J. Power Sources* 227 (2013) 300-308.

- [109] A. A. Salah, A. Mauger, K. Zaghbi, J. B. Goodenough, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, C.M. Julien, *Reduction Fe^{+3} of impurities in $LiFePO_4$ from pyrolysis of organic precursor used for carbon deposition*. J. Electrochem. Soc. A 153 (2006) 1692-1701.
- [110] J. Vaillant, M. Lira-Cantu, K. Cuentas-Gallegos, N. Casañ-Pastor, P. Gómez-Romero, *Chemical synthesis of hybrid materials based on PANI and PEDOT with polyoxometalates for electrochemical supercapacitors*. Progr. Solid-State Chem. 34 (2006) 147-159.
- [111] S. Roldán, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors*. Electrochim. Acta 56 (2011) 3401-3405.
- [112] S. T. Senthilkumar, R. K. Selvan, Y. S. Lee, J. S. Melo, *Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance using redox additive electrolyte*. J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 1086-1095.
- [113] G. Sun, K. Li, C. Sun, *Electrochemical performance of electrochemical capacitors using Cu(II)-containing ionic liquid as the electrolyte*. Microp. Mesop. Mater. 128 (2010) 56-61.
- [114] M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, *High voltage, asymmetric EDLCs based on xerogel carbon and hydrophobic IL electrolytes*. J. Power Sources 178 (2008) 490-496.
- [115] C. Arbizzani, M. Bisio, D. Cericola, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, *Safe, high-energy supercapacitors based on solvent-free ionic liquid electrolytes*. J. Power Sources 185 (2008) 1575-1579.
- [116] K. Fic, M. Meller, E. Frackowiak, *Strategies for enhancing the performance of carbon/carbon supercapacitors in aqueous electrolytes*. Electrochim. Acta. 128 (2014) 210-217.

- [117] S. Vaquero, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla, *Mass-balancing of electrodes as a strategy to widen the operating voltage window of carbon/carbon supercapacitors in neutral aqueous electrolytes*. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 10293-10307.
- [118] J. H. Chae, G. Z. Chen, *1.9 V aqueous carbon-carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances*. *Electrochim. Acta* 86 (2012) 248-254.
- [119] T. Brousse, P-L Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhoud, F. Favier, D. Bélanger, P. Simon, *Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor*. *J. Power Sources* 173 (2007) 633-641.
- [120] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/MnO₂ supercapacitor*. *J. Power Sources* 196 (2011) 580-586.
- [121] T. Brousse, M. Toupin, D. Belánguer, *A hybrid activated carbon-manganese dioxide capacitor using a mild aqueous electrolyte*. *J. Electrochem. Soc. A.* 151 (2004) 614-622.
- [122] G. A. Snook, G. J. Wilson, A. G. Pandolfo, *Mathematical functions for optimisation of conducting polymer/activated carbon asymmetric supercapacitors*. *J. Power Sources* 186 (2009) 216-223.
- [123] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *A new type of high energy asymmetric capacitor with nanoporous carbon electrodes in aqueous electrolyte*. *J. Power Sources* 195 (2010) 4234-4241.
- [124] I. Plitz, A. Dupasquier, F. Badway, J. Gural, N. Pereira, A. Gmitter, G.G. Amatucci, *The design of alternative nonaqueous high power chemistries*. *Appl. Phys. A.* 82 (2006) 615-626.
- [125] C. Decaux, G. Lota, E. Raymundo-Piñero, E. Frackowiak, F. Béguin, *Electrochemical performance of a hybrid lithium-ion*

- capacitor with a graphite anode preloaded from lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide-based electrolyte* Electrochim. Acta 86 (2012) 282-286.
- [126] S. R. Sivakkumar, A. G. Pandolfo, *Evaluation of lithium-ion capacitors assembled with pre-lithiated graphite anode and activated carbon cathode*. Electrochim. Acta 65 (2012) 280-287.
- [127] K. Naoi, S. Ishimoto, J. Miyamotoad, W. Naoi, *Second generation 'nanohybrid supercapacitor': Evolution of capacitive energy storage devices*. Energy Environ. Sci. 5 (2012) 9363-9676.
- [128] K. Naoi, *'Nanohybrid Capacitor': The next generation electrochemical capacitors*. Fuel Cells 10 (2010) 825-833.
- [129] H. Yu, J. Wu, L. Fan, Y. Lin, K. Xu, Z. Tang, C. Cheng, S. Tang, J. Lin, M. Huang, Z. Lan, *A novel redox-mediated gel polymer electrolyte for high-performance supercapacitor*. J. Power Sources 198 (2012) 402-407.
- [130] G. Wanga, R. Liang, L. Liu, B. Zhong, *Improving the specific capacitance of carbon nanotubes-based supercapacitors by combining introducing functional groups on carbon nanotubes with using redox-active electrolyte*. Electrochim. Acta 115 (2014) 183-188.

2.- Objetivos

El objetivo principal de la presente tesis doctoral es el desarrollo de supercondensadores híbridos asimétricos basados en materiales de carbono y especies electroactivas de naturaleza inorgánica, que permitan incrementar los limitados valores de energía que habitualmente presentan los CBSCs en medio acuoso.

Con este propósito se trabajó, de forma paralela, tanto en la optimización del diseño de los dispositivos como en el aprovechamiento de fenómenos de naturaleza faradaica, asociados bien al uso de electrolitos redox inorgánicos o a la modificación de materiales activos de electrodo con especies electroactivas de la misma naturaleza. De este modo se pretendía mejorar, de forma simultánea, tanto la capacidad de almacenamiento como el voltaje de operación de los dispositivos, puesto que estos parámetros influyen directamente en la cantidad de energía almacenada.

Para ello se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1. Selección de especies inorgánicas electroactivas que permitiesen ampliar el voltaje de operación del dispositivo, atendiendo a su estabilidad electroquímica y a su potencial redox.
2. Selección y optimización de los materiales activos de electrodo de acuerdo con sus características texturales, físicas y químicas, para su empleo tanto en disoluciones acuosas de electrolito soporte como en presencia de las especies electroactivas seleccionadas.
3. Estudio de los diferentes mecanismos de almacenamiento de energía implicados.
4. Desarrollo y optimización del diseño de los CBSCs híbridos asimétricos.

3.- Experimental

3.1.- MATERIALES ACTIVOS DE ELECTRODO

En la realización de este trabajo se han utilizado diversos materiales de carbono como electrodos en sistemas híbridos asimétricos de almacenamiento de energía: dos carbones activados (ACs), nanotubos de carbono multipared comerciales sin modificar (MWCNTs) o modificados con un depósito electroactivo de naturaleza inorgánica y un fieltro de grafito modificado (GF).

Los carbones activados seleccionados (A2 y A3), cuyo comportamiento como materiales activos de electrodo en CBSCs había sido estudiado previamente [1-4], fueron preparados mediante activación química con KOH de un precursor carbonoso siguiendo el procedimiento que se detalla a continuación:

- **A2:** Como precursor se empleó un coque de brea de alquitrán de hulla. Este precursor, una vez molido y tamizado (tamaño de partícula inferior a 400 μm), se mezcló con el agente activante (KOH) en proporción (1:2) en peso empleando para ello un molino de bolas de ágata (350 rpm, 15 minutos). A continuación, la mezcla (30 g) se colocó en una navecilla de alúmina y se introdujo en un horno horizontal (*Carbolite CTF*) para su activación (temperatura de activación 700 °C, tiempo de residencia 1 hora, velocidad de calentamiento de 2,5 °C min⁻¹, atmósfera inerte de N₂). Una vez fría, la muestra se introdujo en una disolución de HCl 1,0 M (1 L) y se calentó, manteniéndola a reflujo con agitación durante 1 hora, para eliminar el agente activante. Por último el producto resultante se lavó varias veces con agua destilada caliente, hasta que el agua de lavado alcanzó un pH próximo a la neutralidad (pH \approx 6-7). El sólido obtenido se

secó en estufa de vacío (*Heraeus vacutherm; Thermo Scientific*) durante 24 horas y posteriormente se tamizó hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 200 μm .

- **A3:** En este caso se empleó como precursor una breya de mesofase sintética (AR24, *Mitsubishi Gas Chemical*). El procedimiento de activación del precursor fue análogo al descrito en el punto anterior siendo ahora la proporción precursor/agente activante (1:3) [4]. Una vez lavado y seco, el sólido se tamizó hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 75 μm .

Los nanotubos de carbono multipared (*MWCNTs*, $S_{\text{BET}} \approx 210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Sigma-Aldrich), cuyo comportamiento como material activo de electrodo en CBCs también había sido estudiado previamente [5, 6], fueron empleados bien directamente o tras ser modificados electroquímicamente mediante la formación de depósitos de Azul de Prusia (*Prussian Blue, PB*). Esta modificación fue llevada a cabo a partir de una disolución de ferricianuro potásico, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, tal y como se describirá en el Capítulo 4 - Artículo III.

El fieltro de grafito modificado (*GF*) se obtuvo a partir del tratamiento térmico (1000 $^{\circ}\text{C}$, 1 hora, flujo de N_2 de 150 mL min^{-1}) de un fieltro comercial (RVG-2000, Mersen). Dicho tratamiento tenía como objetivo principal la eliminación del “sizing” o película protectora de las fibras, así como de las diversas impurezas presentes en la superficie del fieltro de partida [7].

3.2.- CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ACTIVOS DE ELECTRODO

3.2.1.- Caracterización textural: Adsorción física de gases

Una de las técnicas más utilizadas en la caracterización textural de los materiales de carbono es la adsorción de gases o vapores (N_2 o CO_2) a partir de la cual se obtiene la correspondiente isoterma de adsorción [8]. El estudio de la forma e histéresis de dichas isotermas proporciona información sobre el tipo de porosidad y el volumen total de poros presente en la muestra. Además, mediante la aplicación de diversos métodos matemáticos como el Bruneauer-Emmet-Teller (BET) [9], Dubinin-Radushkevich (DR) [10] o Barret-Joyner-Halenda (BJH) [11], es posible determinar parámetros texturales como el área superficial específica (S_{BET}) y el volumen de microporos (V_{micro}) y mesoporos (V_{meso}), respectivamente.

En este trabajo se empleó un sistema Micromeritics ASAP 2020 para obtener las isotermas de adsorción de N_2 (a 77 K), mediante un método volumétrico, de los diferentes materiales de carbono investigados. Estos métodos permiten determinar el volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio por diferencia entre el volumen de gas introducido en el sistema y el gas necesario para llenar el espacio muerto a un determinado valor de presión [12].

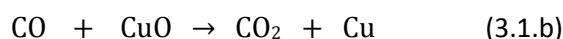
Con el fin de eliminar la humedad y/o las especies que pudiesen estar adsorbidas sobre los materiales estudiados, y antes de llevar a cabo su caracterización textural mediante adsorción de N_2 , aproximadamente 100 mg de la muestra correspondiente fue sometida a un proceso de evacuación y desgasificación (350 °C, 10 h, condiciones de vacío).

3.2.2.- Análisis elemental

La composición porcentual en peso de los diferentes materiales de carbono utilizados, expresada sobre la materia seca (% ms), se determinó mediante análisis elemental.

Así el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se cuantificó mediante la combustión de 1 mg del material (1050 °C) empleando un microanalizador LECO CHNS-932. Bajo estas condiciones carbono, hidrógeno y azufre forman CO₂, H₂O y SO₂ respectivamente, los cuales fueron cuantificados por absorción en infrarrojo. En el caso del nitrógeno, éste forma distintos óxidos (NO_x) que son reducidos de nuevo a N₂ con cobre, empleándose en este caso un detector de conductividad térmica (*Thermal Conductivity Detector*, TCD) para realizar la cuantificación correspondiente.

El oxígeno fue determinado directamente mediante microanálisis en un horno de grafito LECO VTF-900 acoplado al equipo anterior. La pirólisis de la muestra se realizó a 1350 °C bajo flujo de He, empleando CuO como oxidante. El CO₂ resultante de las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso (3.1.a y 3.1.b) se analizó por absorción de infrarrojo.



3.2.3.- Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se empleó para determinar la cantidad de depósito de Azul de Prusia formado sobre los *MWCNTs* siguiendo el procedimiento electroquímico que se detallará en el Capítulo 4 – Artículo III.

Para ello, tanto los *MWCNTs* modificados (*MWCNTs-PB*) como los *MWCNTs* de partida fueron analizados en una termobalanza (TA Instrument SDT 2960), obteniéndose las curvas de pérdida de masa o termogramas (TGs).

Las medidas se realizaron empleando aproximadamente 15 mg de muestra, tamizada por debajo de 200 μm , y un crisol de platino. El calentamiento, desde una temperatura inicial de 25 $^{\circ}\text{C}$ hasta una temperatura final de 1000 $^{\circ}\text{C}$, se realizó a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ empleando un flujo de aire de 100 mL min^{-1} .

3.2.4.- Conductividad eléctrica

La medida de la conductividad eléctrica de los diferentes materiales de carbono se llevó a cabo mediante una modificación del método de Van der Pauw de cuatro puntos [13, 14]. Para ello se colocaron aproximadamente 50 mg de la correspondiente muestra en polvo en un cilindro de teflón en contacto con dos pistones metálicos, los cuales presionaban directamente sobre la muestra y estaban conectados en serie con un amperímetro (*Fluke 45 Dual display multimeter*). Mediante una fuente de alimentación externa (*Greco Modelo GDL 3020*) se estableció una corriente constante de 0,5 A y se aplicaron presiones crecientes (4 - 40 MPa) sobre el sistema, empleando una prensa hidráulica (*LARZEP Hydraulic ECM01113*). Simultáneamente se registraron los datos de la presión aplicada y la caída de potencial entre los dos puntos de la muestra.

La conductividad eléctrica del material (σ), en S cm^{-1} , se calculó como el inverso de la resistividad eléctrica, determinada a partir de la expresión (3.2):

$$\rho = \frac{V \pi R^2}{I e} \quad (3.2)$$

donde ρ es la resistividad eléctrica del material (Ω cm), V la diferencia de potencial registrada (V), πR^2 el área de la sección transversal del cilindro (cm^2), I la intensidad de corriente aplicada (A) y e la distancia entre los puntos de medida de la diferencia de potencial (cm).

3.2.5.- Microscopía electrónica de barrido

La morfología de los materiales de carbono empleados en el presente trabajo se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, de sus siglas en inglés) para lo cual se empleó un microscopio FEI modelo Quanta FEG 650 provisto de dos detectores (tanto de electrones secundarios como retrodispersados) y trabajando a 20 kV en condiciones de alto vacío.

3.3.- PREPARACIÓN DE ELECTRODOS Y MONTAJE DE CELDAS ELECTROQUÍMICAS

3.3.1.- Preparación de electrodos

En todos los experimentos descritos en este trabajo se emplearon electrodos con forma de disco con un área geométrica de $1,13 \text{ cm}^2$.

En el caso de los materiales de carbono en polvo (ACs, MWCNTs), los electrodos fueron preparados mediante conformado, siendo necesaria la adición de un 10 % en peso de polímero ligante (politetrafluoretileno, PTFE, Aldrich) al material activo para conseguir que fuesen compactos y manejables y que no se disgregasen al entrar en contacto con el electrolito [15].

Así, en primer lugar, se procedió a la mezcla del material activo (ACs o MWCNTs) previamente secado (en estufa de vacío a 110°C durante 24 h)

con el polímero ligante empleando un mortero de ágata. Para elaborar cada electrodo en forma de disco, se empleó una cantidad determinada de la mezcla preparada anteriormente (30, 60 o 90 mg), la cual se prensó en un molde de acero inoxidable de 12 mm de diámetro ejerciendo una presión de 425 kg con ayuda de una prensa hidráulica (*LARZEP modelo ECM01113*). Antes de ser utilizados, los electrodos se secaron de nuevo en estufa de vacío a 110 °C durante 24 horas.

En lo que respecta a los electrodos de *GF* se empleó como material de partida la muestra obtenida tras el tratamiento térmico descrito en el apartado 3.1, limitándose el proceso de preparación de los mismos a cortar piezas circulares del área geométrica arriba indicada, siendo el peso de las mismas de 90 mg.

3.3.2.- Selección de electrolitos

En el desarrollo de los CBSCs híbridos asimétricos que se describirán en el Capítulo 4 – Artículos I y II de la presente memoria, se empleó como electrolito redox inorgánico una disolución de sulfato de cerio (III) 0,15 M ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) en ácido sulfúrico 1,0 M (H_2SO_4 , VWR ProLabo Chemicals). Con fines comparativos, en dichos trabajos también se estudió el comportamiento electroquímico de los diferentes sistemas investigados en el electrolito soporte (H_2SO_4 1,0 M).

Por otro lado, y con objeto de caracterizar el comportamiento electroquímico de los nanotubos modificados con Azul de Prusia (*MWCNTs-PB*) como electrodos en CBSCs híbridos asimétricos (Capítulo 4 – Artículo III), se empleó como electrolito una disolución de KCl 1,0 M (Sigma-Aldrich). En estos estudios también se utilizó una disolución de ferricianuro potásico ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Sigma-Aldrich, 99 %, $M_w = 329,25$ g

mol^{-1}) 0,1 M en KCl 1,0 M para llevar a cabo el proceso de modificación electroquímica de los electrodos de *MWCNTs* con Azul de Prusia [16].

3.3.3.- Montaje de celdas en configuración de tres electrodos

Este tipo de configuración de celda se empleó para evaluar de forma preliminar el rendimiento electroquímico de cada uno de los materiales activos de electrodo en los distintos electrolitos empleados (tanto electrolitos soporte como electrolitos redox).

El montaje se llevó a cabo en celdas de teflón diseñadas en nuestro laboratorio (Figura 3.1) empleando como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl/KCl 3,5 M, como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de trabajo el elaborado a partir de cada uno de los materiales de carbono estudiados.

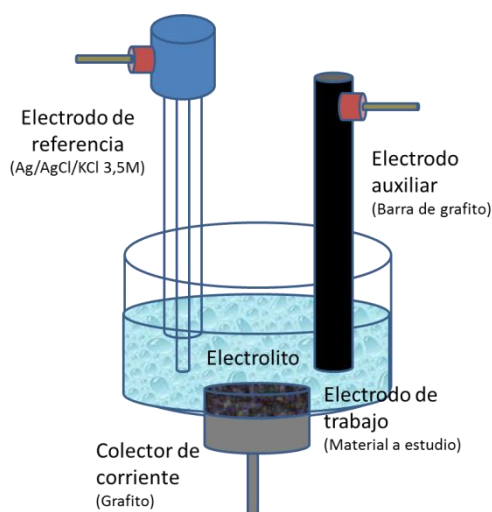


Figura 3.1.- Esquema del montaje correspondiente a una celda en configuración de tres electrodos.

3.3.4.- Montaje de celdas en configuración de dos electrodos

La caracterización electroquímica de los CBSCs híbridos asimétricos en condiciones reales de trabajo se llevó a cabo en celdas tipo *Swagelok*[®] en configuración de dos electrodos. Para ello, cada celda se montó siguiendo el esquema que se muestra en la Figura 3.2 separando los dos electrodos con un disco de fibra de vidrio *Whatman* y empleando como colectores de corriente barras de grafito o discos de oro, dependiendo de las condiciones de operación del sistema. Previamente al montaje fue necesario impregnar cada uno de los electrodos con el electrolito correspondiente (aproximadamente durante 10 minutos) para garantizar el correcto mojado de los mismos.

Para optimizar el comportamiento electroquímico de los CBSCs híbridos asimétricos empleando electrolitos redox inorgánicos (Capítulo 4 – Artículo II) se utilizaron celdas de dos electrodos en las que se sustituyó el elemento separador habitual por una membrana de intercambio catiónico (*Nafion*[®] NRE-212, 0,002 pulgadas, Aldrich). Este cambio en la configuración de celda permitió emplear electrolitos de distinta naturaleza en cada una de las semiceldas que constituían el dispositivo global, eliminando cualquier tipo de interferencia cruzada [17].

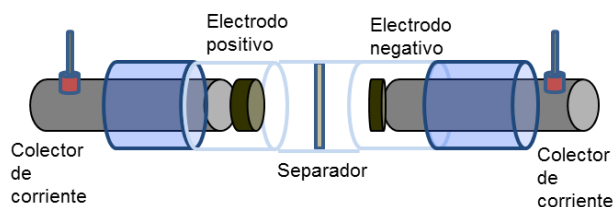


Figura 3.2.- Esquema de celda *Swagelok*[®] en configuración de dos electrodos.

3.3.5.- Montaje de celdas en configuración dos/tres electrodos

Con objeto de llevar a cabo un estudio electroquímico completo de los dispositivos investigados se emplearon celdas T (Swagelok®) en configuración dos/tres electrodos. En dichas celdas fue posible estudiar tanto el comportamiento electroquímico de cada uno de los dos electrodos individuales (intervalo de potencial de trabajo y mecanismo de almacenamiento de energía asociado) como del sistema global. La configuración de estas celdas fue análoga a la descrita en el apartado anterior, pero incorporando una tercera conexión a un electrodo de referencia (Ag/AgCl/KCl 3,5 M) (Figura 3.3). Al igual que ocurría en el caso de los montajes en dos electrodos, se emplearon como elementos separadores tanto papeles de fibra de vidrio como membranas de intercambio catiónico de Nafion® (dependiendo del tipo de sistema estudiado).

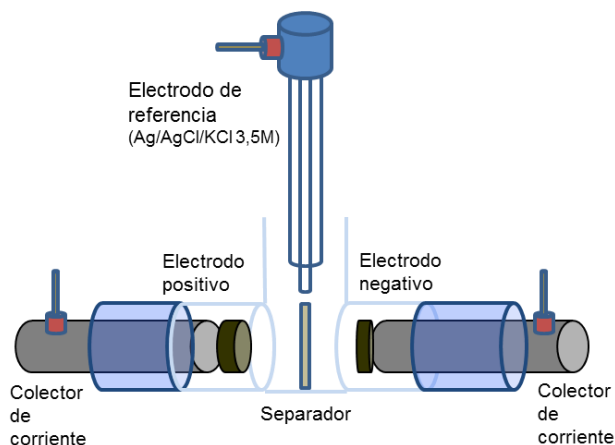


Figura 3.3.- Esquema de celda Swagelok® en configuración de dos/tres electrodos.

3.4.- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

El rendimiento electroquímico de los diferentes materiales activos de electrodo en los electrolitos seleccionados, se evaluó a través de la realización de experimentos de voltamperometría cíclica (CV), cronopotenciometría galvanostática (GCPL) y espectroscopía de impedancia (EIS). Para ello se emplearon las distintas configuraciones de celda antes descritas y un potencióstato/galvanostato *VMP3 BioLogic (Science Instruments)*, acoplado a un software de control y medición (*EC-Lab v10.40*).

3.4.1.- Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica electroquímica potencióstática basada en la medida de la intensidad de corriente generada sobre un electrodo estacionario al realizar un barrido de potenciales usando una curva de potencial triangular [18]. La representación gráfica de la citada corriente (I) frente al potencial (V) se denomina voltamperograma cíclico (Figuras 3.4 y 3.5).

Por un lado, esta técnica proporciona información sobre aspectos termodinámicos y cinéticos de las reacciones de transferencia electrónica heterogénea y procesos de adsorción/difusión asociados tanto a fenómenos pseudocapacitivos [19] como a procesos de oxidación/reducción de naturaleza faradaica [18, 20]. Por otro lado, también permite determinar de forma cualitativa la capacidad de formación de la doble capa eléctrica de un electrodo o sistema tipo condensador a partir del área contenida dentro de la curva del voltamperograma correspondiente, en ausencia de contribuciones pseudocapacitivas y/o faradaicas [21].

La Figura 3.4 muestra un voltamperograma cíclico característico de un proceso redox de naturaleza faradaica. Tanto las corrientes asociadas a los picos de oxidación ($I_{p,a}$) y reducción ($I_{p,c}$) como la diferencia entre los valores de potencial de dichos picos ($\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c}$) son parámetros electroquímicos que permiten evaluar la cinética y termodinámica de dicha reacción [22]. El intervalo de potenciales de trabajo del sistema y/o electrodo viene determinado por los procesos anódicos/catódicos que puedan desarrollarse en las zonas 1 y 2 del voltamperograma y que definen el rango de estabilidad del electrodo.

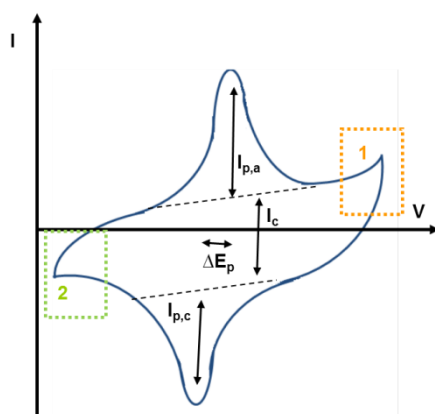


Figura 3.4.- Representación esquemática de un voltamperograma cíclico correspondiente al desarrollo de una reacción redox faradaica. (1) Corriente de oxidación que determina el límite positivo de trabajo del electrodo; (2) corriente de reducción que determina el límite negativo de trabajo del electrodo; I_c : corriente capacitiva.

Para un proceso reversible, la relación entre las intensidades $I_{p,a}$ e $I_{p,c}$ es igual a la unidad, y el valor de ΔE_p viene determinado por la ecuación

(3.4)

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0,05916 V}{n} \quad (3.4)$$

donde n el número de electrones implicados en el proceso.

Para un sistema puramente capacitivo los voltamperogramas presentan una forma rectangular típica (Figura 3.5). Éstos pueden aparecer más o menos inclinados respecto al eje de potenciales en función de la resistividad del electrodo o del montaje electroquímico (Figuras 3.5.A y 3.5.B). La forma rectangular ideal también puede verse afectada por el desarrollo de reacciones de oxidación y/o reducción en los límites de trabajo del electrodo (Figura 3.5, zonas 1 y 2) que, tal como se señalaba anteriormente, definen el intervalo de estabilidad del mismo (y en consecuencia del sistema).

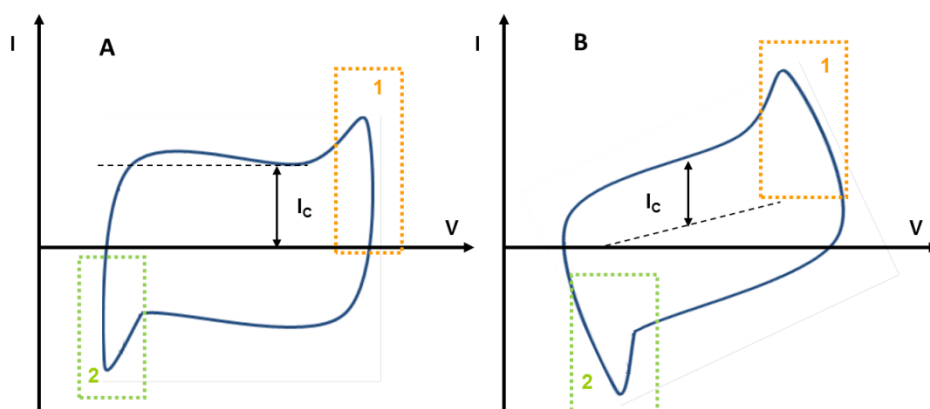


Figura 3.5.- Representación esquemática de un voltamperograma cíclico registrado sobre un electrodo que presenta un comportamiento capacitivo (A) ideal (B) con resistividad. (1) Corriente de oxidación que determina el límite positivo de trabajo del electrodo; (2) corriente de reducción que determina el límite negativo de trabajo del electrodo; I_c : corriente capacitiva.

En los trabajos recogidos en esta memoria, los voltamperogramas cíclicos fueron registrados empleando celdas en configuración de tres electrodos y dos/tres electrodos, con velocidades de variación de potencial (v_{scan}) comprendidas entre 1 y 20 $mV s^{-1}$. Además, se estudiaron distintos intervalos de potencial con objeto de evaluar los límites de

estabilidad de cada uno de los materiales activos de electrodo y su comportamiento electroquímico en los distintos electrolitos estudiados.

3.4.2.- Ensayos galvanostáticos

La cronopotenciometría galvanostática (GCPL) es una técnica electroquímica dinámica basada en la medición de la variación de la diferencia de potencial (ΔE) o voltaje (V) entre dos electrodos, en función del tiempo (t), durante la aplicación de una intensidad de corriente constante (I).

El proceso de carga-descarga que se lleva a cabo con esta técnica, en el caso de supercondensadores de doble capa eléctrica (EDLCs), da lugar a ciclos con una forma triangular característica (Figura 3.6) [23].

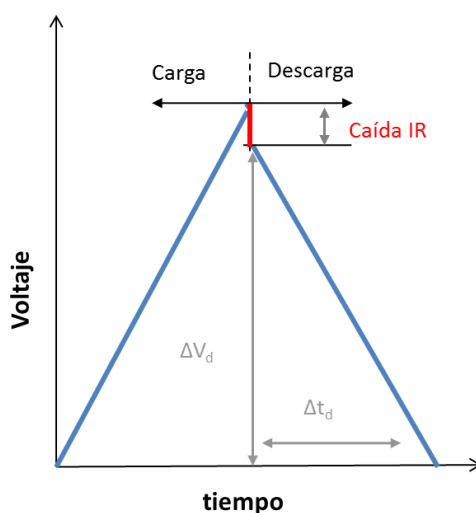


Figura 3.6.- Ciclos de carga/descarga obtenidos mediante GCPL para un EDLC.

De acuerdo con la Figura 3.6, al aplicar una intensidad de corriente constante, el voltaje de la celda cambia de manera lineal con el tiempo, por lo que la capacidad del sistema puede ser calculada a partir de la

rama de descarga del ciclo global, de acuerdo con la siguiente ecuación (3.5):

$$C = \frac{I \cdot \Delta t_d}{\Delta V_d} \quad (3.5)$$

donde C es la capacidad del sistema (F), I es la intensidad de corriente aplicada (A), Δt_d es el tiempo empleado en la descarga (s) y ΔV_d es el voltaje de la descarga (V).

Esta misma fórmula puede ser empleada en la determinación de la capacidad de electrodo, empleando en este caso los parámetros determinados a partir de los ciclos de carga/descarga correspondientes al electrodo individual, registrados en celda de dos/tres electrodos durante este tipo de experimentos (Figura 3.7). Estos experimentos, además, permiten determinar el intervalo de potenciales de trabajo de cada electrodo, fundamental en el estudio de los distintos mecanismos de almacenamiento implicados y durante la optimización del sistema.

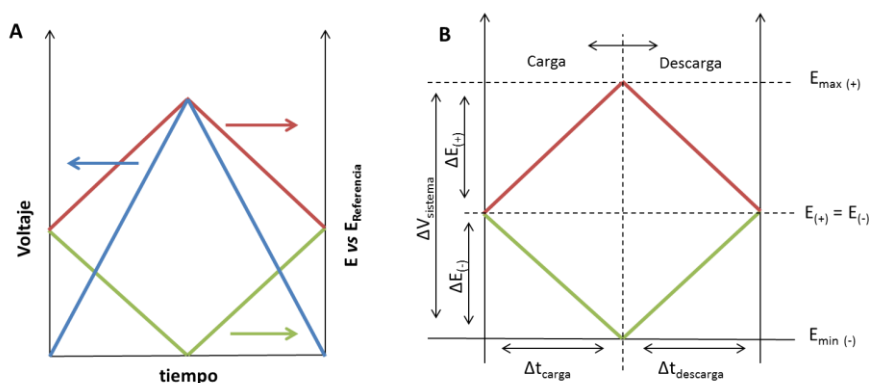


Figura 3.7.- Ciclos de carga/descarga obtenidos mediante GCPL para un EDLC simétrico empleando una configuración de celda de dos/tres electrodos. (A) Representación de los perfiles correspondientes al sistema global (trazo azul) y a cada uno de los electrodos (positivo y negativo, trazos rojo y verde respectivamente) de forma individual. (B) Representación de los perfiles individuales de los electrodos.

De forma complementaria, y también a partir de la rama de descarga del ciclo del sistema global, es posible calcular la energía almacenada en el sistema (E) y su potencia (P) aplicando las ecuaciones (3.6) y (3.7),

$$E(\text{Wh}) = \frac{1}{2} C V^2 \quad (3.6)$$

$$P(\text{W}) = \frac{E}{\Delta t_d} \quad (3.7)$$

donde, de nuevo, C representa la capacidad del sistema (F), V el voltaje de operación (V) y Δt_d es el tiempo empleado en la descarga (s). En estos casos lo habitual es expresar estos parámetros en términos gravimétricos (C_g , E_g y P_g). Para ello, los valores anteriores deben referirse a la masa de material activo del sistema, sin tener en cuenta el polímero ligante o disolvente, ya que éstos no proporcionan capacidad alguna.

Si bien la Figura 3.6 representa un EDLC ideal, los sistemas reales pueden presentar desviaciones como consecuencia de caídas óhmicas, de una distribución no uniforme del potencial entre los electrodos que forman el dispositivo [24] o, como ocurre con los sistemas estudiados en esta memoria, del desarrollo de reacciones de oxidación/reducción sobre alguno de los electrodos [25]. La Figura 3.8 muestra un ciclo de carga/descarga de un supercondensador híbrido asimétrico, en el que el electrodo positivo presenta un comportamiento tipo batería debido al desarrollo de reacciones faradaicas, que provocan cambios de pendiente en el ciclo de carga/descarga, mientras que el electrodo negativo mantiene un comportamiento puramente capacitivo, tipo condensador [2].

En este caso, la variación de la carga con el voltaje aplicado no es constante, por lo que como se indicaba en el apartado 1.2.1.3 de la Introducción, no sería posible calcular la capacidad de almacenamiento

del sistema (C), de forma correcta. A pesar de ello, y con objeto de obtener datos comparables con los reportados en bibliografía, en este trabajo se determinaron también los valores de capacidad de todos los sistemas investigados. Para ello se emplearon tanto la ecuación (3.5) como la ecuación (3.8), atendiendo a los distintos mecanismos de almacenamiento de energía implicados [26].

$$C = 2 I \frac{\int V dt}{\Delta V_d^2} \quad (3.8)$$

siendo $I(dQ/dt)$ la intensidad de corriente aplicada (A) y $\int V dt$ al área contenida bajo la curva de la rama de descarga del ciclo correspondiente (V s) y ΔV_d el voltaje de descarga (V).

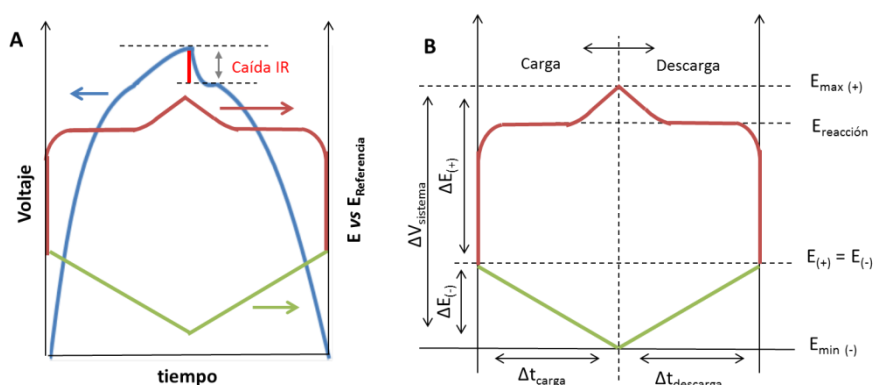


Figura 3.8.- Ciclos de carga/descarga obtenidos mediante GCPL para un supercondensador híbrido asimétrico con contribución faradaica empleando una configuración de celda de dos/tres electrodos. (A) Representación de los perfiles correspondientes al sistema global (trazo azul) y a cada uno de los electrodos (positivo y negativo, trazos rojo y verde respectivamente) de forma individual. (B) Representación de los perfiles individuales de los electrodos.

En este tipo de sistemas también se determinó el valor de capacidad de electrodo empleando para ello los perfiles de carga/descarga registrados en configuración de celda de dos/tres electrodos. Como puede observarse en la Figura 3.8, el electrodo negativo muestra un

perfil perfectamente triangular y, en consecuencia, su capacidad de almacenamiento puede ser determinada a partir de la ecuación (3.5). Por el contrario, el electrodo positivo presenta una meseta o *plateau*, debido al desarrollo de la reacción redox, siendo necesario llevar a cabo un estudio más detallado que permita determinar el origen de los cambios de pendiente observados y el mecanismo de almacenamiento predominante en cada caso, para posteriormente aplicar la ecuación (3.5) o (3.8), según corresponda.

Teniendo en cuenta lo anterior, la fórmula clásica empleada para el cálculo de la energía a partir de los valores de capacidad (ecuación (3.6)) no sería aplicable en sistemas en los que existiese algún tipo de contribución faradaica, como los desarrollados en esta memoria. En esta situación la energía debe ser calculada por integración de la rama de descarga empleando la ecuación (3.9)

$$E = I \int V dt \quad (3.9)$$

siendo $I(dQ/dt)$ la intensidad de corriente aplicada (A) y $\int V dt$ al área contenida bajo la curva de la rama de descarga del ciclo correspondiente (V s). Esta expresión, derivada respecto al tiempo de la ecuación (1.3) ($dE = V dQ$) es mucho más general que la (3.6) y permite calcular la energía almacenada en cualquier tipo de sistema a partir de los ciclos de carga/descarga obtenidos mediante GCPL, independientemente de la presencia o ausencia de fenómenos faradaicos [21], y por ello será la fórmula empleada en esta memoria.

Otro parámetro determinado a partir de los ciclos de carga/descarga es la caída óhmica o caída IR [27], que corresponde al salto de potencial observado al inicio de la rama de descarga (Figuras 3.6 y 3.8). Empleando dicho valor es posible obtener la resistencia en serie equivalente (*ESR*)

del sistema, suma de las contribuciones iónica y electrónica, que viene determinada por la ecuación (3.10)

$$ESR (\Omega) = \frac{IR}{I} \quad (3.10)$$

donde IR es la caída óhmica (V) e I la intensidad (A). La resistencia intrínseca del material activo participa mayoritariamente en la ESR , junto con la resistencia iónica del electrolito (en el interior del separador y del electrodo poroso) y la resistencia de la interfase entre el electrodo y el colector de corriente. Minimizar cada término conduce a mejorar el sistema, en términos de potencia y eficiencia, como consecuencia de la reducción del consumo energético del mismo.

También se evaluó la eficiencia del sistema (ϵ) a partir de la relación de tiempos destinados a la carga (Δt_c) y descarga (Δt_d), tal y como se muestra en la siguiente expresión:

$$\epsilon (\%) = \frac{\Delta t_d}{\Delta t_c} \quad (3.11)$$

Los ensayos galvanostáticos recogidos en esta memoria fueron llevados a cabo en primer lugar empleando una configuración de celda de dos/tres electrodos para determinar las condiciones óptimas de trabajo de los diferentes sistemas estudiados. Con este fin, se llevaron a cabo experimentos de carga/descarga con voltajes de trabajo crecientes, empleando distintas relaciones de masas de electrodos y/o aplicando diferentes valores de intensidad de corriente.

Una vez optimizados los parámetros operacionales se llevó a cabo el estudio de los dispositivos finales en celda de dos electrodos mediante ensayos de GCPL, lo que permitió determinar su energía y potencia en

condiciones reales de trabajo, así como evaluar su comportamiento con el número de ciclos de carga/descarga realizados (ciclabilidad).

3.4.3.- Espectroscopía de impedancia

La espectroscopía de impedancia (EIS) es una técnica electroquímica basada en el análisis de la corriente alterna generada como respuesta a la perturbación de un sistema mediante la aplicación de un pulso de voltaje sinusoidal [18].

La impedancia, $Z(f)$, es una magnitud vectorial que se define como la relación entre la señal de potencial aplicado (V) y la intensidad de corriente de respuesta del sistema (I) y que viene descrita por la ecuación (3.12).

$$Z(f) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (3.12)$$

Por otra parte, al tratarse de una magnitud vectorial, suele expresarse en forma de números complejos siendo Z' la parte real y Z'' la parte imaginaria, conociéndose a la representación de la parte real (Z') frente a la parte imaginaria (Z'') como diagrama de Nyquist (Figura 3.9).

Esta técnica electroquímica permite relacionar el sistema real estudiado con un circuito eléctrico equivalente constituido por elementos eléctricos simples que, generalmente, representan un fenómeno físico o químico que ocurre en el sistema [18].

La Figura 3.9 recoge la representación de Nyquist típica para un SC basado en materiales de carbono porosos, junto con el circuito equivalente correspondiente [28].

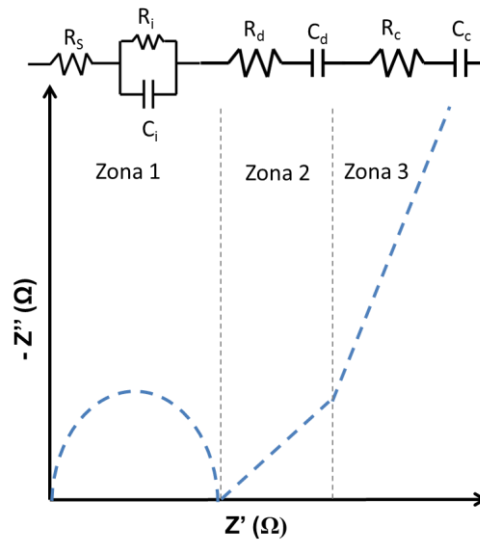


Figura 3.9.- Diagrama de Nyquist característico de un CBSC y circuito eléctrico equivalente.

En este caso en el diagrama de Nyquist pueden distinguirse 3 zonas distintas:

- La zona 1 (frecuencias medias-altas) está relacionada con los fenómenos que tienen lugar en la interfase electrodo-electrolito. [29]. Esta es una zona de especial interés en los sistemas estudiados en esta memoria ya que la aparición de semicírculos a altas frecuencias proporciona información relacionada con el desarrollo de reacciones faradaicas (por ejemplo, resistencia a la transferencia electrónica) [30].
- La zona 2, denominada zona de Warburg, permite obtener información sobre la difusión de los iones del electrolito en la estructura porosa del material activo de electrodo [31]. En ausencia de problemas de difusión aparece una línea recta a 45° del eje de las ordenadas.

- La zona 3, a bajas frecuencias, proporciona información sobre el comportamiento capacitivo del electrodo [32]. En este caso, la situación ideal supondría la aparición de un trazo perpendicular al eje de abscisas. Sin embargo, los sistemas reales presentan una pendiente finita que puede ser consecuencia de una distribución heterogénea del material activo en el electrodo, de existencia de problemas de difusión del electrolito o a una distribución de poros no adecuada [32].

En los trabajos recogidos en esta memoria las medidas de impedancia se realizaron en circuito abierto (0,0 V), en un intervalo de frecuencias entre 1 mHz y 100 kHz, con una amplitud de +/- 10 mV y empleando una configuración de celda tanto de dos como de dos/tres electrodos. Los espectros así obtenidos permitieron estudiar el rendimiento electroquímico de los diferentes materiales activos de electrodo frente al desarrollo de determinadas reacciones faradaicas, así como el efecto de la ciclabilidad en el comportamiento del sistema global.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Roldán, I. Villar, V. Ruíz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Comparison between electrochemical capacitors based on NaOH- and KOH-activated carbons*. Energy & Fuels 24 (2010) 3422-3428.
- [2] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *Mechanisms of Energy Storage in Carbon-Based Supercapacitors Modified with a Quinoid Redox-Active Electrolyte*. J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 17606-17611.
- [3] V. Ruiz, S. Roldán, I. Villar, C. Blanco, R. Santamaría, *Voltage dependence of carbon-based supercapacitors for pseudocapacitance quantification*. Electrochim. Acta. 95 (2013) 225-229.
- [4] E. Mora, V. Ruiz, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, J.M. Juárez-Galán, F. Rodríguez-Reinoso, *Influence of mesophase activation conditions on the specific capacitance of the resulting carbons*. J. Power Sources 156 (2006) 719-724.
- [5] S. Roldán, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors*. Electrochim. Acta 56 (2011) 3401-3405.
- [6] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte*. Electrochim. Acta. 83 (2012) 241-246.
- [7] Z. Gonzalez, A. Sanchez, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Enhanced performance of a Bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery*. Electrochem. Commun. 2011, Vol. 13, 1379-1382.
- [8] J. M. M. Martinez, *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1990.

- [9] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. J. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Colloid Interf. Sci. 298 (1938) 309-319.
- [10] M. M. Dubinin, D. A. Cadenhead, *Progress in Surface and Membrane Science*, vol. 9. Academic Press, London, 1975.
- [11] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*. J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380.
- [12] K. S. W. Sing, D. H. Everett, L. K. Koopal, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
- [13] L. J. van der Pauw, *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*. Philips Res. Rep. 13 (1958) 1-9.
- [14] L. J. van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*. Philips Techn. Rev. 20 (1958) 220-224.
- [15] V. Ruiz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Influence of electrode preparation on the electrochemical behaviour of carbon-based supercapacitors*. J. Appl. Electrochem. 37 (2007) 717-721.
- [16] E. Nossol, A. J. G. Zarbin, *A simple and innovative route to prepare a novel carbon nanotube/Prussian Blue electrode and its utilization as a highly sensitive H₂O₂ amperometric sensor*. Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 3980-3986.
- [17] D. Reed, E. Thomsen, W. Wang, Z. Nie, B. Li, X. Wei, B. Koeppl, V. Sprenkle, *Performance of Nafion[®] N115, Nafion[®] NR-212, and Nafion[®] NR-211 in a 1 kW class all vanadium mixed acid redox flow battery*. J. Power Sources 285 (2015) 425-430.

- [18] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Austin, Texas, 2001.
- [19] V. Ruiz, S. Roldán, I. Villar, C. Blanco, R. Santamaría, *Voltage dependence of carbon-based supercapacitors for pseudocapacitance quantification*. *Electrochim. Acta.* 95 (2013) 225-229.
- [20] F. Béguin, E. Frackowiack, *Supercapacitors: materials, systems and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, 2013.
- [21] G. Z. Chen, *Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation*. *Progr. Nat. Sci. Mat. Int.* 23 (2013) 245-255.
- [22] D. Harvey, *Analytical Chemistry 2.0, Chapter 11 Electrochemical Method*. McGraw-Hill, San Francisco, CA, USA, 2008.
- [23] S. Shiraishi, H. Kurihara, A. Oya, *Preparation and electric double layer capacitance of mesoporous carbon*. *Carbon Sci.* 1(2001) 3&4, 133-137.
- [24] Y. M. Vol'fkovich, T. M. Serdyuk, *Electrochemical Capacitors*. *Russ. J. Electrochem.* 38 (2009) 935-958.
- [25] B. E. Conway, *Transition from "Supercapacitor" to "Battery" behavior in electrochemical energy storage*. *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1539-1548.
- [26] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1084-1092.
- [27] T. Osaka, X. Liu, M. Nojima, T. Momma, *An electrochemical double layer capacitor using an activated carbon electrode with gel electrolyte binder*. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1724-1729.

- [28] C. Portet, P.L. Taberna, P. Simon, C. Laberty-Robert, *Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications*. *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 905-912.
- [29] R. de Levie, *On porous electrodes in electrolyte solutions*. *Electrochim. Acta.* 8 (1963) 751-780.
- [30] F. Nobili, F. Croce, B. Scrosati, R. Marassi, *Electronic and electrochemical properties of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ cathodes studied by impedance spectroscopy*. *Chem. Mater.* 13 (2001) 1642-1646.
- [31] E. Scavetta, D. Tonelli, M. Giorgetti, F. Nobili, R. Marassi, M. Berrettoni, *AC impedance study of a synthetic hydrotalcite-like compound modified electrode in aqueous solution*. *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 1347-1355.
- [32] M. Toupin, D. Bélanger, I. R. Hill, D. Quinn, *Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors*. *J. Power Sources* 140 (2005) 203-210.

4.- Resultados

ARTÍCULO I

“Mejora de la densidad de energía en supercondensadores basados en materiales de carbono empleando sulfato de cerio (III) como electrolito redox inorgánico”

Electrochimica Acta 168 (2015) 277-284

Este trabajo estudia el efecto de la adición de una especie redox inorgánica, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, a un electrolito soporte acuoso (H_2SO_4 1,0 M) tanto sobre los valores de densidad de energía almacenada en supercondensadores asimétricos basados en materiales de carbono como sobre el propio mecanismo de almacenamiento de dicha energía. Así, tomando como punto de partida estudios previos realizados por nuestro grupo, en los que se empleaban especies electroactivas de naturaleza orgánica en CBSCs simétricos, se pretendía aumentar los citados valores de energía mejorando de forma simultánea tanto los valores de capacidad como el voltaje de operación de los sistemas investigados.

La elección del $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ como especie electroactiva se basó principalmente en el elevado potencial redox al que transcurren las reacciones de oxidación/reducción del par $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ (1,15 V vs Ag/AgCl/KCl 3,5M) que, en principio, permitiría incrementar el voltaje de operación del sistema sin que se produjera la descomposición del electrolito soporte.

Una vez seleccionado el electrolito se escogieron los materiales activos de electrodo teniendo en cuenta las características requeridas para su uso en los sistemas híbridos asimétricos investigados. Por un lado, el electrodo negativo (electrodo tipo condensador), debería

almacenar carga mediante la formación de la doble capa eléctrica, para lo que se requieren materiales con elevada área superficial específica. Por otra parte, sobre el electrodo positivo (electrodo tipo batería) se desarrollarían las reacciones faradaicas asociadas al par $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$, las cuales deberían transcurrir con buena actividad electroquímica y reversibilidad cinética. En este contexto los materiales seleccionados fueron un carbón activado (A3), nanotubos de carbono multipared comerciales (MWCNTs) y un fieltro de grafito tratado térmicamente (GF), cuyas características texturales y físico-químicas se recogen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Características texturales y físico-químicas de los materiales de carbono empleados como material activo de electrodo.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_T ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	O (%)	K (S cm^{-1})
A3	2044	0,84	0,80	0,03	10,0	2
MWCNTs	210	0,44	0,08	0,35	0,5	19
GF	3	-	-	-	0,2	70

S_{BET} : área superficial específica; V_T : volumen total de poros; V_{micro} : volumen total de microporos; V_{meso} : volumen total de mesoporos determinados mediante adsorción de N_2 a 77 K; O: Contenido en oxígeno determinado mediante análisis elemental; K: Conductividad eléctrica determinada a 30 MPa empleando una modificación del método van der Pauw (ver Capítulo 3: Experimental).

El rendimiento electroquímico de estos materiales se evaluó, inicialmente, a partir de los voltamperogramas cíclicos registrados sobre cada uno de ellos en ambos electrolitos empleando una configuración de celda de tres electrodos, tal como se describió en el Capítulo 3. De acuerdo con los resultados obtenidos, el carbón activado A3, mostraba el mejor comportamiento como electrodo tipo condensador (mayores

corrientes capacitivas en H_2SO_4), debido a su mayor área superficial ($S_{BET} \approx 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), por lo que fue seleccionado como electrodo negativo. A su vez, los electrodos preparados a partir de *MWCNTs* y *GF*, proporcionaban un mejor soporte para el desarrollo de las reacciones de oxidación/reducción del par Ce^{+3}/Ce^{+4} (posiblemente por su mayor conductividad eléctrica), por lo que ambos fueron empleados como electrodos positivos en el montaje de los dispositivos asimétricos.

A continuación se estudió el rendimiento electroquímico de los CBSCs asimétricos correspondientes, tanto en el electrolito redox (*A3/Ce- H_2SO_4 /MWCNTs* y *A3/Ce- H_2SO_4 /GF*) como en el electrolito soporte (*A3/ H_2SO_4 /MWCNTs* y *A3/ H_2SO_4 /GF*). En primer lugar se llevaron a cabo experimentos de cronopotenciometría galvanostática aplicando voltajes crecientes empleando celdas de configuración dos/tres electrodos (Figura 4.1). Así fue posible estudiar tanto el comportamiento global de los sistemas (determinando su voltaje máximo de operación) como el comportamiento individual de cada uno de los electrodos (intervalos de potencial, capacidades específicas y mecanismos de almacenamiento de energía en cada uno de ellos, Tabla 4.2), aspectos esenciales para la optimización de los sistemas investigados, que no pueden analizarse a partir de los experimentos convencionales llevados a cabo en configuración de celda de dos electrodos.

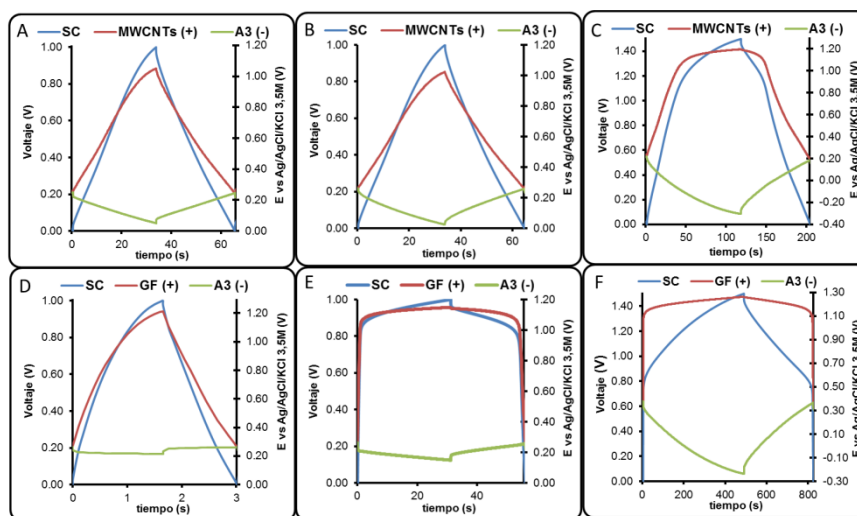


Figura 4.1.- Ciclos galvanostáticos (eje izquierdo de ordenadas) y perfiles de potencial para los electrodos positivo y negativo (eje derecho de ordenadas) registrados a $17,7 \text{ mA cm}^{-2}$ obtenidos para los sistemas $A3/H_2SO_4/MWCNTs$ a $1,0 \text{ V}$ (A); $A3/Ce-H_2SO_4/MWCNTs$ a $1,0 \text{ V}$ (B) y $1,5 \text{ V}$ (C); $A3/H_2SO_4/GF$ a $1,0 \text{ V}$ (D); $A3/Ce-H_2SO_4/GF$ a $1,0 \text{ V}$ (E) y $1,5 \text{ V}$ (F).

Los resultados demostraron que, como era de esperar, el voltaje máximo de operación de los sistemas de partida $A3/H_2SO_4/MWCNTs$ y $A3/H_2SO_4/GF$ era de $1,0 \text{ V}$, ya que por encima de dicho valor se producía la descomposición del electrolito (Figuras 4.1.A y 4.1.D). Sin embargo, tras la adición de $Ce_2(SO_4)_3$, y debido al desarrollo de las reacciones redox del par Ce^{+3}/Ce^{+4} sobre el electrodo positivo (*MWCNTs* o *GF*), fue posible aumentar el voltaje de operación de estos dispositivos hasta $1,5 \text{ V}$ (Figuras 4.1.C y 4.1.F) y, de forma simultánea, mejorar los valores de capacidad de electrodo (Tabla 4.2), tal como se pretendía.

Además se observó que, mientras para el sistema $A3/MWCNTs$ la adición de $Ce_2(SO_4)_3$ al electrolito soporte no suponía cambio alguno cuando el voltaje de operación era de $1,0 \text{ V}$ (Figuras 4.1.A y 4.1.B), en estas mismas condiciones, el comportamiento electroquímico del dispositivo $A3/GF$ variaba notablemente (Figuras 4.1.D y 4.1.E), ya que

mientras que a ese voltaje de operación en el caso del sistema *A3/Ce-H₂SO₄/MWCNTs* el electrodo positivo (*MWCNTs*) no alcanzaba el potencial de reacción del Ce^{+3}/Ce^{+4} , la distribución asimétrica de voltaje en el *A3/Ce-H₂SO₄/GF* sí permitía el que dichos procesos faradaicos tuvieran lugar.

Tabla 4.2.- Valores de capacidad específica de los electrodos positivo (C_+) y negativo (C_-) para los sistemas estudiados, calculados a partir de los ensayos realizados en celda de dos/tres electrodos.

Sistema	ΔV (V)	C_+ (F g ⁻¹)	C_- (F g ⁻¹)	Mecanismo
<i>A3/H₂SO₄/MWCNTs</i>	1,0	30	110	Doble capa
<i>A3/Ce-H₂SO₄/MWCNTs</i>	1,0	30	110	Doble capa
<i>A3/Ce-H₂SO₄/MWCNTs</i>	1,5	64	140	Híbrido
<i>A3/H₂SO₄/GF</i>	1,0	0,74	13	Doble capa
<i>A3/Ce-H₂SO₄/GF</i>	1,0	14,8	208	Híbrido
<i>A3/Ce-H₂SO₄/GF</i>	1,5	182	443	Híbrido

Los resultados permitieron concluir que, en todos los sistemas investigados, la adición de $Ce_2(SO_4)_3$ al electrolito soporte permitía incrementar sus valores tanto de densidad energética (unas 5 veces para el sistema con *MWCNTs* y hasta 3 órdenes de magnitud para el sistema con *GF*) como de potencia sin que se viese afectada la eficiencia (Tabla 4.3). Los mejores resultados fueron obtenidos para el sistema *A3/Ce-H₂SO₄/GF* cuyos valores de energía (14 W h kg⁻¹) permitieron superar la barrera energética típicamente asociada a los CBSCs.

La caracterización electroquímica de estos sistemas se completó mediante la evaluación de su ciclabilidad. Para ello se realizaron ciclos sucesivos de carga/descarga aplicando el voltaje de operación máximo previamente determinado para cada caso, y medidas de espectroscopía

de impedancia. Los resultados permitieron concluir que los sistemas *A3/Ce-H₂SO₄/GF* presentaban mejor ciclabilidad, siendo necesarios más de 3.000 ciclos de carga/descarga para observar variaciones en su rendimiento electroquímico. La mayor estabilidad electroquímica del *GF* evitaba los problemas observados en los *MWCNTs* derivados de la proximidad entre su potencial de oxidación y el de reacción del par redox Ce^{+3}/Ce^{+4} .

Tabla 4.3.- Valores de densidad de energía (*E*), potencia (*P*) y eficiencia (*ε*) para los sistemas estudiados, determinados a partir de los ensayos realizados en celda de dos electrodos.

Sistema	ΔV (V)	<i>E</i> (W h kg ⁻¹)	<i>P</i> (W kg ⁻¹)	<i>ε</i> (%)
<i>A3/H₂SO₄/MWCNTs</i>	1,0	1,24	406	100
<i>A3/Ce-H₂SO₄/MWCNTs</i>	1,0	1,38	410	98
<i>A3/Ce-H₂SO₄/MWCNTs</i>	1,5	5,08	658	95
<i>A3/H₂SO₄/GF</i>	1,0	0,02	140	96
<i>A3/Ce-H₂SO₄/GF</i>	1,0	0,48	287	98
<i>A3/Ce-H₂SO₄/GF</i>	1,5	13,84	369	91



Enhanced energy density of carbon-based supercapacitors using Cerium (III) sulphate as inorganic redox electrolyte



Patricia Díaz, Zoraida González, Ricardo Santamaría, Marcos Granda, Rosa Menéndez, Clara Blanco*

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

ABSTRACT

The energy density of carbon based supercapacitors (CBSCs) was significantly increased by the addition of an inorganic redox species [$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$] to an aqueous electrolyte (H_2SO_4). The development of the faradaic processes on the positive electrode not only significantly increased the capacitance but also the operational cell voltage of these devices (up to 1.5 V) due to the high redox potentials at which the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ reactions occur. Therefore, in asymmetric CBSCs assembled using an activated carbon as negative electrode and MWCNTs as the positive one, the addition of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ moderately increases the energy density of the device (from 1.24 W h kg^{-1} to 5.08 W h kg^{-1}). When a modified graphite felt is used as positive electrode the energy density of the cell reaches values as high as $13.84 \text{ W h kg}^{-1}$. The resultant systems become asymmetric hybrid devices where energy is stored due to double layer formation in the negative electrode and the development of the faradaic process in the positive electrode, which acts as a battery-type electrode.

KEYWORDS hybrid supercapacitor • redox electrolyte • operational voltage • energy density • power density

1. INTRODUCTION

Supercapacitors (SCs) have been extensively developed as energy storage devices due to their high power density and long cycle life [1, 2]. Although SCs were initially intended for short-term pulse applications, they have attracted considerable attention in recent years on account of their possible use in high energy applications [3], such as electric and hybrid vehicles [2, 4]. As a result the improvement of energy density has become a matter of great importance [4]. The need to achieve higher energy densities has encouraged the development of many new types and designs of SCs.

The energy stored in a SC (E) is given by Eq. (1):

$$E = \frac{1}{2} C V^2 \quad (1)$$

where C represents the cell capacitance and V is the applied cell voltage. Thus most strategies followed by the scientific community to increase the energy density values of SCs have been focused on the enhancement of one of these two parameters.

The attempts to increase capacitance of carbon-based supercapacitors (CBSCs) were initially focused on tailoring the surface area, pore size and pore size distribution of the carbon materials to maximize electrical double layer formation [5-7]. Despite great efforts, the energy densities achieved have never exceeded 10 W h kg^{-1} . Consequently, the possibility of using the contribution of pseudocapacitance was also considered and carbons were modified with heteroatoms [8], transition metal oxides [9], polyoxometalates [10] or layered double hydroxide composites [11].

More recently, our research group proposed a highly efficient and low cost alternative to increase the cell capacitance of symmetric CBSCs based on the incorporation of electroactive organic molecules (organic redox electrolytes) such as hydroquinone, methylene blue or indigo carmine into the supporting electrolytes, a route that has been followed by other researchers [12-16]. In these electrochemical devices one of the electrodes (where the redox reactions occur) acts as a battery-type electrode, while the other one retains its capacitor-type behavior. The system can therefore be considered a symmetric hybrid SC, because the energy storage mechanisms of both electrodes are different. The mechanism of energy storage in such systems is described elsewhere [17].

The most effective way to increase the energy density values of these devices is to widen the operating cell voltage (see Eq. (1)). Several organic solvents and ionic liquids have been studied as high voltage electrolytes [18, 19]. Although organic electrolytes are still the most widely used in commercial devices, economic, environmental and toxicity issues together with their low conductivity (which has a negative effect on the power density of the device) restrict their use and makes it necessary to search for other alternatives. It should also be borne in mind that the increase in voltage achieved by using these electrolytes is normally penalized by a decrease in capacitance with respect to aqueous electrolytes.

Some asymmetric hybrid devices developed not only take advantage of the high capacitances of aqueous systems but also incorporate other electrode materials that allow a wider cell voltage to be used. Carbon/MnO₂ asymmetric systems are probably the most commonly studied in this category [20, 21], although other materials such as Ni(OH)₂

and LiMn_2O_4 have also been investigated [22, 23]. The aim of this work is to increase the energy density of carbon-based supercapacitors by enhancing not only the cell capacitance but also the operating cell voltage. Previous studies of the mechanisms involved in a symmetric system using hydroquinone as redox electrolyte [17] have demonstrated that the use of activated carbon in the negative electrode increases the overpotential of the hydrogen evolution reaction, making it possible to work up to -0.6 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/3.5\text{ M KCl}$ as reference electrode. Therefore, the operating cell voltage could be widened by adding a reversible redox couple with a redox potential higher than that of hydroquinone ($+0.4\text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/3.5\text{ M KCl}$). Therefore, for the present study the redox couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, with a redox potential of 1.15 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/3.5\text{ M KCl}$ and which has been widely studied as positive electrolyte in redox flow batteries [24-26] was selected as the electroactive species in order to build asymmetric hybrid capacitors that use an activated carbon (AC) in the negative electrode and multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) or a modified graphite felt (GF) in the positive one.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Commercial multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs, $S_{\text{BET}} \approx 210\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, Sigma-Aldrich) and a modified commercial graphite felt (GF, $S_{\text{BET}} \approx 3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), were investigated as active materials for the positive electrode of SCs. GF was obtained by the thermal treatment of a commercial felt (RVG-2000, Mersen) at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ under a N_2 flow (150 mL min^{-1}) for 1 hour. An activated carbon (AC, $S_{\text{BET}} \approx 2000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) was used as negative electrode of the different SCs studied. This was obtained in the

laboratory by chemical activation of a mesophase pitch with KOH (KOH/pitch ratio 3:1) at 700 °C for 1 h, under a N₂ flow of 62 ml min⁻¹ [27].

The disk-shaped AC or MWCNTs electrodes (geometric area ≈ 1.13 cm²) were prepared by mixing 90 wt.% of the corresponding carbon material and 10 wt.% of polytetrafluoroethylene (PTFE) as binder. Electrodes from GF were obtained by cutting disks of similar dimensions with a puncher, but without using any binder.

Solutions of 0.15 M Ce₂(SO₄)₃ / 1.0 M H₂SO₄ were used as electrolyte. The supporting electrolyte (1.0 M H₂SO₄) was also studied for comparative purposes.

2.2. Electrochemical characterization

All the electrochemical measurements were performed on a BioLogic VMP Multichannel Potentiostat/Galvanostat at room temperature.

The electrochemical behavior of the different electrode materials both in the supporting and in the redox electrolytes was studied by cyclic voltammetry using a three-electrode cell. The cell consisted of electrodes of AC, MWCNTs or GF as the working electrodes, a Ag/AgCl/3.5 M KCl as reference electrode and a graphite rod as counter electrode (Fig. S1A, Supplementary Data).

Two-electrode asymmetric cells were prepared for their electrochemical characterization, both of them with AC as the negative electrode, and MWCNTs or GF as the positive one (AC/MWCNT and AC/GF, respectively). The mass ratio between the positive and negative electrode was (1:1) for AC/MWCNT and (2:3) for AC/GF. These systems were tested both using 1.0 M H₂SO₄ (AC/H₂SO₄/MWCNT and

AC/H₂SO₄/GF) and in 0.15 M Ce₂(SO₄)₃/ 1.0 M H₂SO₄ (AC/Ce-H₂SO₄ /MWCNT and AC/Ce-H₂SO₄/GF) as supporting and redox electrolytes, respectively.

The cell voltage profile and the potential evolution of each electrode during the galvanostatic cycling of the devices were simultaneously monitored by performing synchronous cyclic chronopotentiometric tests (GCPL, 17.7 mA cm⁻²) in a “T-type” Swagelok[®] cell using a 2-3 electrode configuration (Fig. S1B, Supplementary Data). To obtain this configuration a two-electrode cell was assembled and at the third-end connection an Ag/AgCl/3.5 M KCl reference electrode was incorporated, making it possible to determine the potential at which each electrode was operating when a determined cell voltage was applied.

The electrochemical behavior of the two asymmetric SCs was studied in a two-electrode configuration Swagelok[®] cell (Fig. S1C, Supplementary Data) by performing GCPL tests (0.9-88.4 mA cm⁻²) at 1.0 V and at 1.5 V. Moreover, the long-term stability of the SCs (up to 3,000 cycles) was evaluated by galvanostatic cycling between 0 V and 1.5 V at a constant current density of 44 mA cm⁻². During this study electrochemical impedance spectroscopy experiments (EIS, at 0.0 V; 1 mHz – 100 kHz; ±10 mV) were also performed every 1,000 cycles in order to monitor the evolution of the cell resistance with cycling.

Capacitance values (C) were obtained from the galvanostatic discharge profiles taking into account the different energy storage mechanisms involved [28]. The cell capacitance values were obtained in a two-electrode configuration by applying Eq. (2) to the mentioned discharge profiles in the intervals where the system exhibits a linear voltage variation with time:

$$C = I \cdot \Delta t_d / \Delta V_d \cdot m_t \quad (2)$$

where I is the current applied, Δt_d is the discharge time, ΔV_d is the discharge voltage and m_t is the total mass of active electrode material in the cell. The electrode capacitance values were calculated by applying the same Eq. (2) to the discharge profiles recorded on a 2-3 electrode configuration cell.

The energy density values (E) were calculated by integrating the galvanostatic discharge profiles (avoiding the ohmic drop) recorded on a two-electrode cell for the cell energy or on a 2-3 electrode configuration cell for every single electrode [29].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Selection of electrode materials

The selection of the electrode materials for a hybrid asymmetric supercapacitor is critical for ensuring the correct performance of the device. The choice of an activated carbon as active material for the negative electrode is evident, as the main charge storage mechanism in this electrode is electrical double layer formation, and so a high surface area material is required. In this respect, chemically activated mesophase-derived ACs have demonstrated their excellent performance as electrode materials in supercapacitors [27, 30-32].

However, the choice of materials for the positive electrode is not so straightforward. The $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ couple was selected as electroactive species for this study due to its highly positive redox potential. Therefore, the positive electrode material has to be able to withstand strong oxidant environments, a quality not possessed by many carbon materials. Two carbon materials were selected as possible candidates for the

positive electrode. On the one hand, *MWCNTs* have a relatively large surface area, a high chemical inertness, a good electrical conductivity and have demonstrated a good performance with other redox electrolytes [12, 15, 16]. On the other hand, modified graphite felts have been widely used as electrodes in redox flow batteries and have demonstrated their ability to withstand oxidant environments while maintaining a good electrical conductivity and performing well as an “electron-transfer surface” [33-35].

The electrochemical behavior of *MWCNTs* and *GF* in H_2SO_4 and $\text{Ce}/\text{H}_2\text{SO}_4$ media was initially studied by means of cyclic voltammetry measurements carried out using a three-electrode cell configuration (Fig. 1). The behavior of *AC* was also analyzed for comparative purposes. As might be expected, *AC* shows a significantly higher capacitance due to its larger surface area, but the maximum potential that can be reached with this electrode is 0.6 V (versus $\text{Ag}/\text{AgCl}/3.5 \text{ M KCl}$), and even then an oxidation current is evident. In contrast *MWCNTs*, despite their lower capacitance, are able to withstand higher potentials, the oxidation current being significant only above 0.85 V. It is also worth noting that no oxidation current is apparent in the case of *GF* up to 1.2 V versus $\text{Ag}/\text{AgCl}/3.5 \text{ M KCl}$, indicating that there is a huge overpotential of oxygen evolution on this electrode.

After the addition of Ce^{3+} ions to the supporting electrolyte (Fig. 1B), an intense electrochemical signal at around 1.2 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/3.5 \text{ M KCl}$ is observed on the *MWCNTs* electrode, corresponding to the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ redox reactions. However two overlapping processes can be appreciated in the oxidation peak whereas there is only one in the reduction one, which might indicate the irreversible oxidation of the electrode material in addition to the oxidation of Ce^{3+} . When *GF* is used as electrode, only

the peaks corresponding to the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ reactions are observed, reflecting the stability of this material as shown, in Fig. 1A. It is also worth noting that the peak currents measured on the *GF* electrode are similar to those corresponding to the *MWCNTs*, in spite of their different BET apparent surface areas. A possible explanation for this may be found in the huge ionic radius of the Ce ions [Ce(III): 11.5-12.8 nm and Ce (IV): 10.1–1.1 nm, depending on the coordination index (6 u 8 respectively)], that might hinder their access to the inner surface of the *MWCNTs* pores, making only the external surface area of the nanotubes suitable for the reaction.

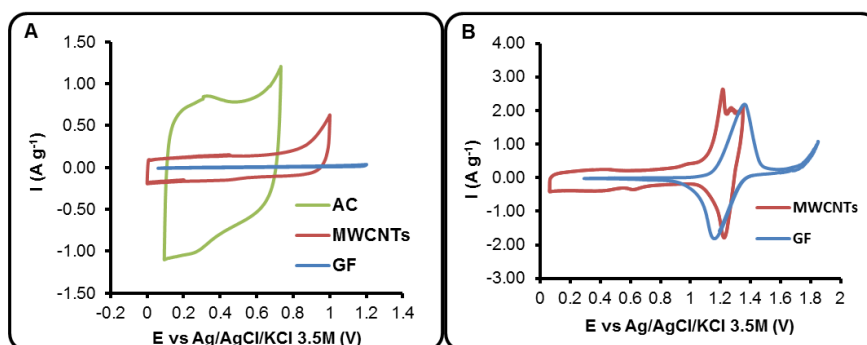


Fig. 1. CVs recorded on the AC, *MWCNTs* and *GF* electrodes in (A) 1.0 M H₂SO₄ and (B) in 0.15 M Ce₂(SO₄)₃ / 1.0 M H₂SO₄ ($v_{\text{scan}} = 5 \text{ mVs}^{-1}$).

3.2. Study of asymmetric systems

Two-electrode asymmetric SCs were therefore prepared for electrochemical characterization, both with the same negative electrode (AC) but with different positive electrodes (*MWCNTs* or *GF*). First both systems were subjected to tests at 1.0 V, the results of which are shown in Fig. 2. The results obtained for the systems containing *MWCNTs* (AC/H₂SO₄/*MWCNT* and AC/Ce-H₂SO₄/*MWCNT*, Fig. 2A and B respectively) indicate that the addition of Ce³⁺ neither improves the

performance of the cell nor modifies the mechanism of energy storage, as the triangular shape typical of EDLCs remains unchanged.

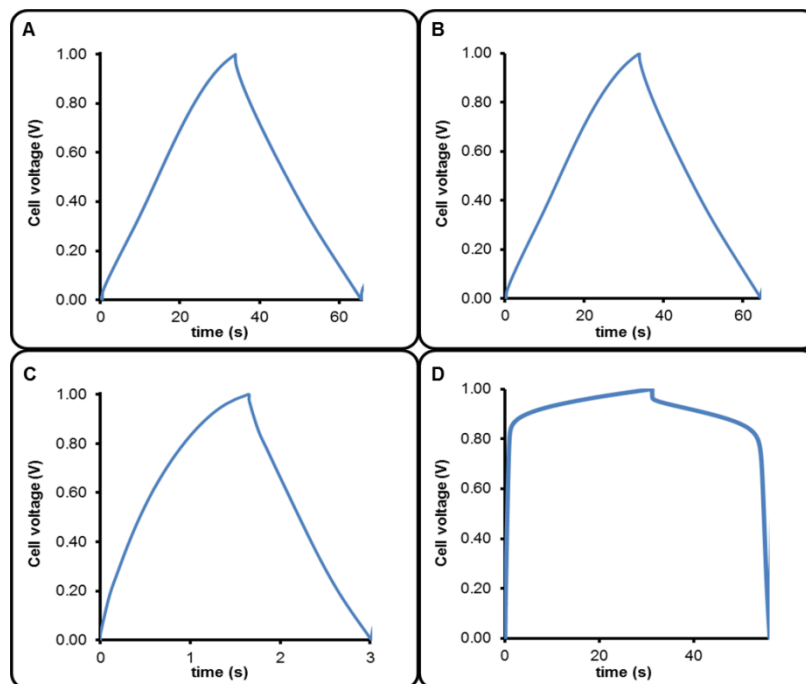


Fig. 2. Galvanostatic charge/discharge profiles obtained at 1.0 V and 17.7 mA cm⁻² for (A) AC/H₂SO₄/MWCNT; (B) AC/Ce-H₂SO₄/MWCNT; (C) AC/H₂SO₄/GF and (D) AC/Ce-H₂SO₄/GF.

The situation is totally different when GF is used as positive electrode. In sulfuric media (Fig. 2C) the charge/discharge profile maintains the characteristic triangular shape of EDLCs but the capacitance of the cell is now very low as a result of the lower surface area of the felt used as electrode. Nevertheless the situation changes noticeably when Ce³⁺ is added to the supporting electrolyte (Fig. 2D). The capacitance of the cell increases significantly and the shape of the profile is far from being a triangle, which implies a change in the mechanism of energy storage. From 0 to 0.85 V the voltage rises rapidly due to the low capacitance of

the positive electrode, but above 0.85 V the slope levels off, probably due to the presence of Ce^{3+} ions.

In order to gain a deeper understanding of the processes involved in the operation of the cell during the galvanostatic charge/discharge, the potential evolution profiles of the positive and negative electrodes were synchronously recorded. Fig. 3 shows the behavior of both electrodes (positive and negative) in the different systems.

Unlike conventional symmetric EDLCs [17], the distribution of potentials between the positive and negative electrodes in the $\text{AC}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MWCNT}$ system is not identical (Fig. 3A). This behavior is explained by the difference in capacitance derived from the different surface areas of AC and MWCNTs readily explains this behaviour, as is deduced from Eq. (3).

$$m_+ \cdot C_+ \cdot \Delta V_+ = m_- \cdot C_- \cdot \Delta V_- \quad (3)$$

where m_+ and m_- , C_+ and C_- , ΔV_+ and ΔV_- represent the mass, the capacitance and the potential range of the positive and negative electrode, respectively. In this case both electrodes were prepared with identical masses, so that the cell voltage distribution between both electrodes is determined by their capacitance.

The addition of Ce^{3+} to the supporting electrolyte (Fig. 3B) does not introduce any change to the system, either on the positive or on the negative electrode. The reasons for this behavior can be easily deduced from Fig. 1. The redox potential of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ couple is 1.15 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/3.5 \text{ M KCl}$ while the maximum potential that the positive electrode reaches in the $\text{AC}/\text{Ce}-\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MWCNT}$ system is 1.0 V, making the presence of the electroactive species useless.

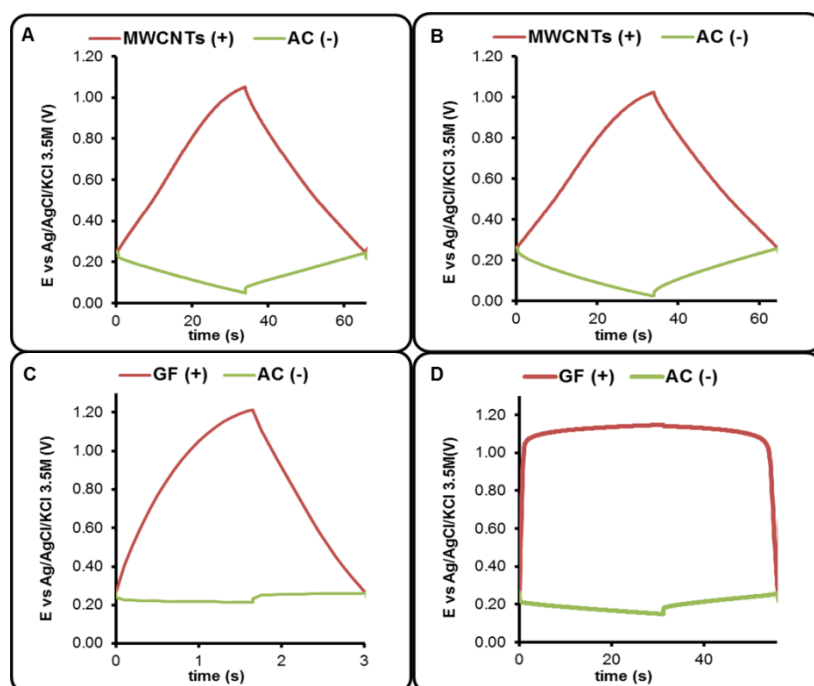


Fig. 3. Potential profiles for the positive and negative electrodes obtained in the cells (A) $AC/H_2SO_4/MWCNT$ (B) $AC/Ce-H_2SO_4/MWCNT$ (C) $AC/H_2SO_4/GF$ and (D) $AC/Ce-H_2SO_4/GF$ applying a cell voltage of 1.0 V at 17.7 mA cm^{-2} .

The situation dramatically changes when *GF* is used as the positive electrode (Fig. 3C and D). As mentioned before, the capacitance of the device in sulfuric media ($AC/H_2SO_4/GF$) is very low due to the very low capacitance of *GF*. According to Eq. (3), the negative electrode (*AC*), which has a high capacitance, hardly varies its working potential range whereas the positive electrode occupies nearly the whole range of cell potential variation reaching a potential of 1.20 V vs. the reference electrode. It is worth noting that, although the negative electrode behaves almost like a battery (constant electrode potential) there is no reason to assume that the energy storage mechanism on this electrode is anything else but the electrical double layer formation.

The addition of Ce^{3+} ($\text{AC}/\text{Ce}-\text{H}_2\text{SO}_4/\text{GF}$, Fig. 3D) causes a drastic change in capacitance for the reasons explained above. The positive electrode reaches a potential where the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ redox reaction can occur. The plateau observed in the positive electrode profile confirms the development of the above-mentioned faradaic processes on this electrode which transforms the asymmetric cell into an asymmetric hybrid device [28], where the energy storage mechanism of the positive electrode (faradaic processes) differs from the mechanism of the negative one (electrical double layer formation).

An examination of the potential evolution profiles in Fig. 3 leads to a proper interpretation of the processes that are occurring in the cell, something that is much more difficult to achieve when only two-electrode cell galvanostatic charge/discharge curves are used (Fig. 2). Moreover, from an analysis of Fig. 3B and 3D it can be inferred that the operating cell voltage could be extended to at least 1.5 V. When the applied cell voltage is 1.0 V, the negative electrode is working at around 0.2 V versus the reference electrode (Fig. 3D), but it is well known that this activated carbon can work at much more negative potentials without provoking the hydrogen evolution reaction [17, 36]. Consequently, it can be predicted that, if the operating cell voltage is increased, the positive electrode will remain within the potential of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ reactions, while the negative electrode will shift to more negative potentials.

Fig. 4 shows the results obtained for both cells ($\text{AC}/\text{Ce}-\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MWCNTs}$ and $\text{AC}/\text{Ce}-\text{H}_2\text{SO}_4/\text{GF}$) when they are operating at 1.5 V. The galvanostatic charge-discharge cycles of both systems (Fig. 4A and 4B) show certain similarities but also some differences. During the charge and discharge processes two zones can be clearly observed, the first one (Zone I) with a much larger capacitance than the other (Zone II).

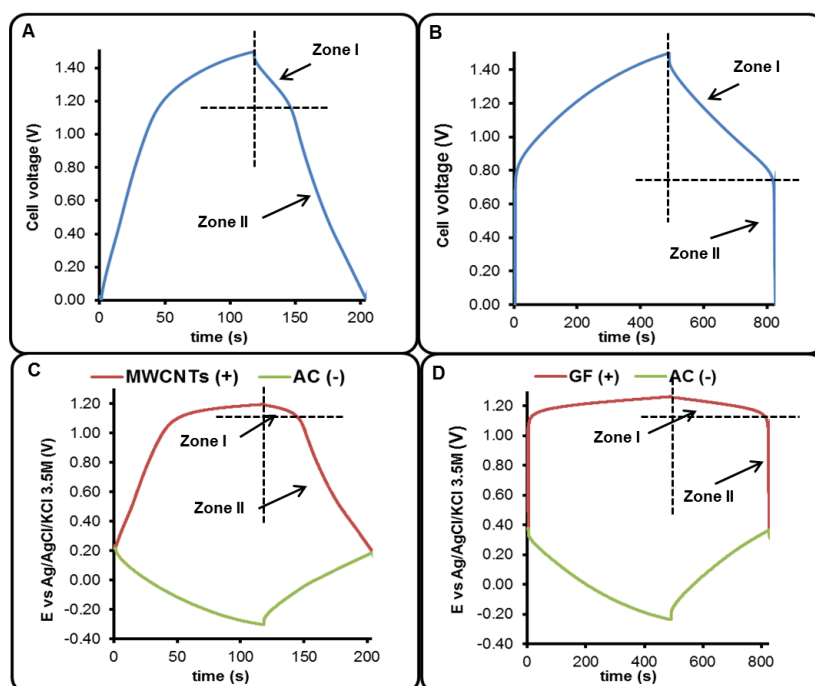


Fig. 4. Galvanostatic cycles at a cell voltage of 1.5 V obtained at a constant current of 17.7 mA cm^{-2} for (A) $AC/Ce-H_2SO_4/MWCNTs$ and (B) $AC/Ce-H_2SO_4/GF$ cells, and the corresponding potential profiles for the positive and negative electrodes (C,D).

In the case of the $AC/Ce-H_2SO_4/GF$ device the differences are even more noticeable, there being a larger capacitance in Zone I, and a change in slope at a lower cell voltage (0.80 V). In the $AC/Ce-H_2SO_4/MWCNT$ system the slope changes at a cell voltage of around 1.15 V. A deeper insight into the processes involved in each zone can again be obtained from the potential evolution profiles of the positive and negative electrodes (Fig. 4C and 4D). Additionally, [Tables 1 and 2](#) show the quantitative data calculated from the two-electrode cells and the individual electrodes for the two zones mentioned above.

Table 1. Cell or electrodes capacitances (C , C_+ , C_-) and energy density (E) values calculated in the different zones for the $AC/Ce-H_2SO_4/MWCNTs$ device at 1.5 V and 17.7 mA cm⁻².

Zone I	ΔV (V)	C (F g ⁻¹)	E (W h kg ⁻¹)	Mechanism	Limiting
Cell	0.37	5	3.52		
<i>MWCNTs</i>	0.15	124	5.20	Faradaic	
<i>AC</i>	0.23	85	0.92	DL ^[a]	X
Zone II	ΔV (V)	C (F g ⁻¹)	E (W h kg ⁻¹)	Mechanism	Limiting
Cell	1.11	3	2.73		
<i>MWCNTs</i>	0.87	45	4.07	DL ^[a]	X
<i>AC</i>	0.24	174	2.18	DL ^[a]	

^[a]DL : Double Layer

As can be observed from the data in Table 2 and in Fig. 4B, for $AC/Ce-H_2SO_4/GF$, Zone I shows a slow discharge process between 1.5 V and 0.72 V, and a cell specific capacitance of 64 F g⁻¹. Examination of the behavior of each individual electrode (Fig. 4D) evidences that the positive electrode has a higher capacitance (408 F g⁻¹) due to the development of the Ce^{3+}/Ce^{4+} redox reactions. Therefore the energy storage mechanism of this electrode must be faradaic, as demonstrated by the very small change in ΔV (0.18 V). In this zone the limiting electrode is the negative one, with *AC* storing the energy in the double layer.

The main characteristic of Zone II is the very rapid discharge (Fig. 4B). Consequently the cell specific capacitance is very low (only 4 F g⁻¹). The reason for this fast drop in voltage is that the positive electrode potential is working below the redox potential of the Ce^{3+}/Ce^{4+} couple and therefore the electrochemical reaction does not occur. It is at this point that *GF* stores the energy in the double layer and, due to its very low surface area, the capacitance of the positive electrode is very small (6 F g⁻¹). The positive electrode has now become the limiting electrode, with

the negative electrode showing a much larger capacitance (343 F g^{-1}) and, therefore, making only a negligible contribution to the capacitor as a whole, as can be deduced from Eq. (4).

$$1/C = 1/C_+ + 1/C_- \quad (4)$$

The very small change in ΔV for the negative electrode (0.01 V) might lead one to think that its behavior is faradaic but such a low variation in potential can be explained by taking into account Eq. (3).

Table 2. Cell or electrodes capacitances (C , C_+ , C_-) and energy density (E) values calculated in the different zones for the $AC/Ce-H_2SO_4/GF$ device at 1.5 V and 17.7 mA cm^{-2} .

Zone I	ΔV (V)	C (F g^{-1})	E (W h kg^{-1})	Mechanism	Limiting
Cell	0.78	64	13.7		
<i>MWCNTs</i>	0.18	408	14.7	Faradaic	
<i>AC</i>	0.60	232	7.5	DL ^[a]	X
Zone II	ΔV (V)	C (F g^{-1})	E (W h kg^{-1})	Mechanism	Limiting
Cell	0.72	4	0.67		
<i>MWCNTs</i>	0.71	6	0.80	DL ^[a]	X
<i>AC</i>	0.01	343	0.95	DL ^[a]	

^[a]DL : Double Layer

The hybrid system $AC/Ce-H_2SO_4/MWCNT$ behaves in a similar way though there are small but significant differences (Fig. 4A, Table 1). Zone I, when the positive electrode is working as a battery, is restricted to a smaller voltage range (from 1.50 V to 1.13 V). Thus, most of the energy is stored in Zone II, with both the positive and negative electrodes storing charge through the double layer formation. This reduces the contribution of the redox reactions and therefore the energy density of the system is not greatly improved. These results indicate that the larger surface area of *MWCNTs* with respect to *GF*, which might initially be thought of as

beneficial, becomes the main obstacle to an increase in the energy stored in the hybrid system, since the contribution of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ redox reactions decreases.

To conclude, the addition of cerium ions to the electrolyte allows increasing the cell voltage, leading to an enhancement in the energy density of the cell, but to different extents depending on the positive electrode material. Thus, in the case of the $\text{AC}/\text{Ce}-\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MWCNT}$ device the energy density reaches 5.08 W h kg^{-1} (the energy density value obtained for the system without cerium was 1.24 W h kg^{-1}). The enhancement in energy achieved for the $\text{AC}/\text{Ce}-\text{H}_2\text{SO}_4/\text{GF}$ is even greater, reaching a value of $13.84 \text{ W h kg}^{-1}$ (the value obtained for the system without cerium was only 0.02 W h kg^{-1}). This is a notable value of energy, since the typical energy values of conventional symmetric EDLC devices that use similar activated carbons as electrodes are never higher than 10 W h kg^{-1} [17].

2.3. Long-term behavior

Once the mechanisms of energy storage in each electrode have been understood it becomes important to study the long-term behavior of these systems. The high redox potential of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ couple has the advantage that it allows the operating cell voltage to be increased up to 1.5 V. However, but the positive carbon electrode is exposed to a highly oxidative environment that might compromise its long-term performance.

Fig. 5 shows the long-term behavior of the $\text{AC}/\text{Ce}-\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MWCNTs}$ device. The system shows a poor long-term electrochemical performance, as the initial E (5 W h kg^{-1}) falls by 27 % after 1,000 charge/discharge cycles (Fig. 5A). An increment in the cell resistance is

observed with cycling (Fig. 5B) which might be attributed to the progressive oxidation of *MWCNTs* in the acidic medium since the redox potential of this reaction is close that of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ redox processes (Fig. 1B).

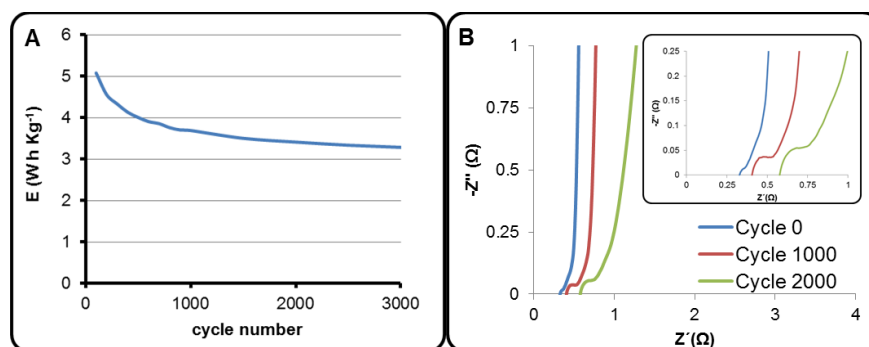


Fig. 5. Long-term behavior of the *AC/Ce-H₂SO₄/MWCNTs* device in a two-electrode configuration: (A) Evolution of energy density values at 1.5 V and at a constant current of 44.3 mA cm⁻²; (B) Nyquist plots recorded at 0.0 V.

The long-term behavior of the *AC/Ce-H₂SO₄/GF* system at 1.5 V is shown in Fig. 6. The results indicate a good long-term behavior as there is only a decrease of 6 % in the energy density after 3,000 galvanostatic charge/discharge cycles (Fig. 6A). In this case, the energy density is significantly higher than that obtained for the system containing *MWCNTs* (14 W h kg⁻¹ vs. 5 W h kg⁻¹). As can be seen from the results obtained by impedance spectroscopy (Fig. 6B), the resistance of the cell does not increase with cycling, which is in agreement with the greater chemical stability of the *GF* electrode (Fig. 1B).

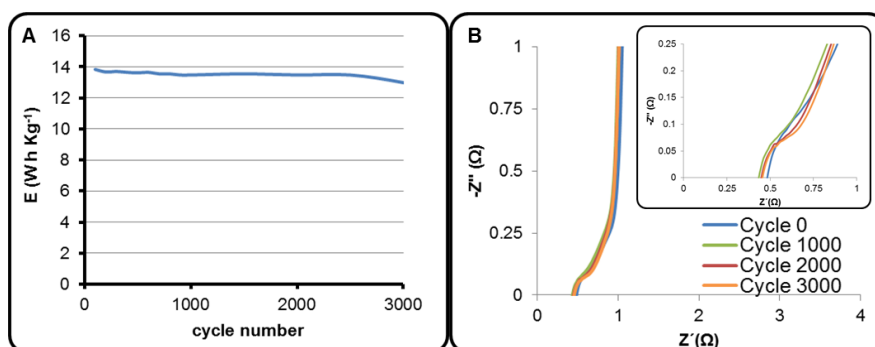


Fig. 6. Long-term behavior of the AC/Ce- H_2SO_4 /GF device in a two-electrode configuration: (A) Evolution of energy density values at 1.5 V and at a constant current of 44.3 mA cm^{-2} ; (B) Nyquist plots recorded at 0.0 V.

4. CONCLUSIONS

The use of $Ce_2(SO_4)_3/H_2SO_4$ as redox electrolyte is a highly effective method to enhance the energy density of asymmetric carbon-based supercapacitors. The presence of cerium ions transforms the device into a hybrid system. The positive electrode functions as a battery due to the development of the faradaic processes associated to the Ce^{3+}/Ce^{4+} redox reactions, which significantly increase the capacitance. Meanwhile the mechanism of energy storage operating on the negative electrode continues to be the formation of the electrical double layer. Additionally, the operating cell voltage of these devices can be widened to 1.5 V, due to the high redox potentials at which the Ce^{3+}/Ce^{4+} redox reactions occur. Both the increase in capacitance and operating cell voltage contribute to enhancing the energy density of the system. Thus, in asymmetric supercapacitors assembled using an activated carbon as negative electrode and MWCNTs as the positive one, the addition of $Ce_2(SO_4)_3$ moderately increases the energy density of the device (from 1.24 W h kg^{-1} to 5.08 W h kg^{-1}). When a modified graphite felt is used as the positive electrode the energy density of the cell reaches values as high as $13.84 \text{ W h kg}^{-1}$.

h Kg⁻¹, and the cell exhibits an excellent long-term performance with an energy density loss of only 6% after 3,000 galvanostatic charge–discharge cycles.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank MINECO (project MAT2010-20601-C02-01) for the financial support provided. Patricia Díaz thanks FPI predoctoral research grant (FPI:BES-2011-045394).

References

- [1] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic Publishers/Plenum Press, New York, 1999.
- [2] A. Burke, *Ultracapacitors: why, how, where is the technology*, J. Power Sources 91 (2000) 37-50.
- [3] R. Kötz, M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors*, Electrochim. Acta 45 (2000) 2483-2498.
- [4] P. Simon, Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors*, Nat. Mat. 7 (2008) 845-854.
- [5] F. Béguin, E. Frackowiak, *Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage Systems*, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, 2010.
- [6] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *Relation between the ion size and pore size for an electric-double layer capacitor*, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 2730-2731.
- [7] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, *Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes*, Carbon 44 (2006) 2498-2507.
- [8] E. Frackowiak, G. Lota, J. Machnikowski, K. Kierzek, C. Fix, F. Béguin, *Optimization of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content*, Electrochim. Acta 51 (2005) 2209-2214.

- [9] J.M. Sieben, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *Flexible ruthenium oxide-activated carbon cloth composites prepared by simple electrodeposition methods*, Energy 58 (2013) 519-526.
- [10] V. Ruiz, J. Suárez-Guevara, P. Gomez-Romero, *Hybrid electrodes based on polyoxometalate-carbon materials for electrochemical supercapacitors*, Electrochem. Commun. 24 (2012) 35-38.
- [11] Y. Wimalasiri, R. Fan, X. S. Zhao, L. Zou, *Assembly of Ni-Al layered double hydroxide and graphene electrodes for supercapacitors*, Electrochim. Acta 134 (2014) 127-135.
- [12] S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Towards a further generation of high-energy carbon-based capacitors by using redox-active electrolytes*, Angew. Chem. Int. Ed. 50 (2011) 1699-1701.
- [13] H. Yu, J. Wu, L. Fan, Y. Lin, K. Xu, Z. Tang, C. Cheng, S. Tang, J. Lin, *A novel redox-mediated gel polymer electrolyte for high-performance supercapacitor*, J. Power Sources 198 (2012) 402-407.
- [14] G. Wang, R. Liang, L. Liu, B. Zhong, *Improving the specific capacitance of carbon nanotubes-based supercapacitors by combining introducing functional groups on carbon nanotubes with using redox-active electrolyte*, Electrochim. Acta 115 (2014) 183-188.
- [15] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte*, Electrochim. Acta 83 (2012) 241-246.
- [16] S. Roldán, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitor*, Electrochim. Acta 56 (2011) 3401-3405.
- [17] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *Mechanism of energy storage in carbon-based supercapacitors modified with a quinoid redox-active electrolyte*, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 17606-17611.
- [18] I. Bispo-Fonseca, J. Aggar, C. Sarrazin, P. Simon, J. F. Fauvarque, *Possible improvements in making carbon electrodes for organic supercapacitors*, J. Power Sources 79 (1999) 238-241.

- [19] D. Wei, T.W. Ng, *Application of novel room temperature ionic liquids in flexible supercapacitors*, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1996-1999.
- [20] T. Brousse, M. Toupin, D. Bélanger, *A hybrid activated carbon-manganese dioxide capacitor using a mild aqueous electrolyte*, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A614-A622.
- [21] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium*, *J. Power Sources* 153 (2006) 183-190.
- [22] J. H. Park, O. O. Park, K. H. Shin, C. S. Jin, J. H. Kim, *An electrochemical capacitor based on a Ni(OH)₂/activated carbon composite electrode*, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) H7-H10
- [23] Y-G. Wang, Y-Y. Xia, *A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/LiMn₂O₄ aqueous system*, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1138-1142.
- [24] A. Paulenova, S. E. Creager, J. D. Navratil, Y. Wei, *Redox potentials and kinetics of the Ce³⁺/Ce⁴⁺ redox reaction and solubility of cerium sulfates in sulfuric acid solutions*, *J. Power Sources* 109 (2002) 431-438.
- [25] Z. Xie, Q. Liu, Z. Chang, X. Zhang, *The developments and challenges of cerium half-cell in zinc-cerium redox flow battery for energy storage*, *Electrochim. Acta* 90 (2013) 695-704.
- [26] G. Nikiforidis, L. Berlouis, D. Hall, D. Hodgson, *Impact of electrolyte composition on the performance of the zinc-cerium redox flow battery system*, *J. Power Sources* 243 (2013) 691-698.
- [27] E. Mora, V. Ruiz, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, J. M. Juárez-Galán, F. Rodríguez-Reinoso, *Influence of mesophase activation conditions on the specific capacitance of the resulting carbons*, *J. Power Sources* 156 (2006) 719-724.
- [28] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1084-1092.
- [29] G. Z. Chen, *Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation*, *Progress in Nat. Sci. Mat. Int.* 23 (2013) 245-255.

- [30] V. Ruiz, C. Blanco, E. Raymundo-Piñero, V. Khomenko, F. Béguin, R. Santamaría, *Effect of the thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behavior in supercapacitors*, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4969-4973.
- [31] V. Ruiz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Influence of electrode preparation on the electrochemical behavior of carbon-based supercapacitors*, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 717-721.
- [32] V. Ruiz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Effect of the thermal treatment of carbon-based electrodes on the electrochemical behavior in supercapacitors*, *J. Electroanal. Chem.* 618 (2008) 17-23.
- [33] Z. González, A. Sánchez, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Enhanced performance of a Bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery*, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1379-1382.
- [34] Y. Shao, X. Wang, M. Engelhard, C. Wang, S. Dai, J. Liu, Z. Yang, Y. Lin, *Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries*, *J. Power Sources* 195 (2010) 4375-4379.
- [35] X. Wu, H. Xu, Y. Shen, P. Xu, L. Lu, J. Fu, H. Zhao, *Treatment of graphite felt by modified Hummers method for the positive electrode of vanadium redox flow battery*, *Electrochim. Acta* 138 (2014) 264-269.
- [36] V. Ruiz, S. Roldán, I. Villar, C. Blanco, R. Santamaría, *Voltage dependence of carbon-based supercapacitors for pseudocapacitance quantification*, *Electrochim. Acta* 95 (2013) 225-229.

SUPPLEMENTARY DATA

Enhanced energy density of carbon-based supercapacitors using Cerium (III) sulphate as inorganic redox electrolyte

*Patricia Díaz, Zoraida González, Ricardo Santamaría, Marcos Granda, Rosa Menéndez, Clara Blanco**

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

Electrochemical measurements

Fig. S1 shows the different cell configurations employed during the electrochemical experiments carried out with both types of asymmetric supercapacitors.

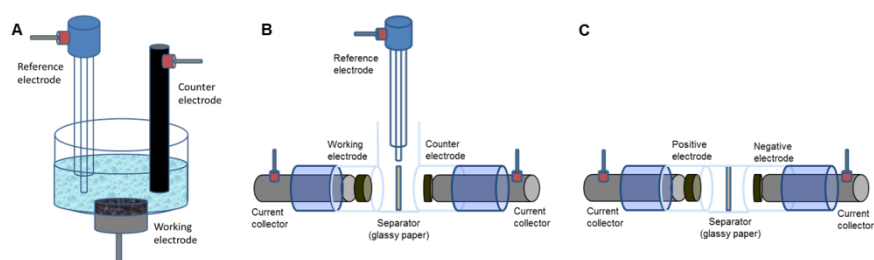


Fig. S1 - Schematic representations of (A) 3 electrode cell (B) 2-3 electrode configuration “T-type” Swagelok[®] cell and (C) two electrode configuration Swagelok[®] cell.

ARTÍCULO II

“Optimización de un sistema híbrido de almacenamiento de energía basado en materiales de carbono con sulfato de Cerio (III) como electrolito redox”

Journal of Power Sources 309 (2016) 50-55

En este trabajo se describen las mejoras llevadas a cabo en el diseño de los dispositivos $A3/Ce-H_2SO_4/GF$ estudiados anteriormente con el objetivo de optimizar su rendimiento electroquímico.

Como se describió en el Artículo I, el voltaje máximo de operación de estos dispositivos era de 1,5 V. Sin embargo, como se observa en la Figura 4.2.B, el electrodo positivo (GF) no alcanzaba el potencial suficiente para que las reacciones redox del par Ce^{+3}/Ce^{+4} se desarrollasen en toda su extensión. Esta limitación es debida a que el electrodo negativo ($A3$) no permite aumentar el voltaje de operación por encima del valor señalado sin verse forzado a trabajar fuera de su rango de potenciales de estabilidad. Por tanto, era necesario mejorar la distribución de voltaje entre ambos electrodos ($A3$ y GF) para garantizar que el rendimiento electroquímico de cada uno de ellos en su correspondiente intervalo de potenciales de trabajo fuese óptimo.

En base al principio de electroneutralidad (ver ecuación (1.6)), en el que se pone de manifiesto la relación existente entre la distribución de voltaje y el balance de masas entre los electrodos, en primer lugar se evaluó el efecto que la relación de masas entre el electrodo positivo y el negativo tenía sobre el voltaje máximo de operación y, en consecuencia, sobre la energía almacenada en estos sistemas. Estos estudios permitieron determinar que, para una relación de masas $A3/GF$ de (1:3),

en lugar de la (2:3) utilizada inicialmente, era posible incrementar el voltaje de operación del sistema hasta 1,7 V. Sin embargo este aumento en el voltaje de operación no se reflejaba en la mejora de los valores de energía almacenados por el sistema (Tabla 4.4), debido a las limitaciones que presentaba el carbón activado A3 como electrodo negativo en el electrolito empleado.

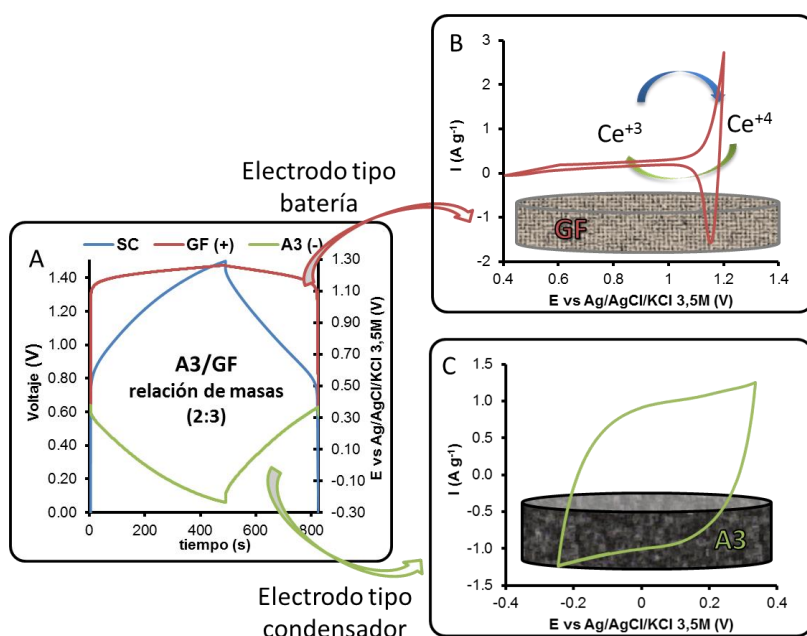


Figura 4.2.- Representación del comportamiento electroquímico del sistema A3/Ce-H₂SO₄/GF de partida: (A) Ciclos galvanostáticos obtenidos aplicando un voltaje de operación de 1,5 V y 44 mA cm⁻² y (B, C) voltamperogramas cíclicos registrados en la misma celda para el electrodo positivo y el negativo en el rango correspondiente de potenciales de trabajo ($\nu_{scan} = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

Por ello, se planteó la sustitución de A3 por un carbón activado (A2) que presentaba un mejor comportamiento como electrodo negativo en el electrolito empleado (mayor intervalo de potenciales de trabajo). Este hecho, junto con la optimización de la relación de masas entre los

electrodos, no solo permitió incrementar notablemente el voltaje de operación del sistema (hasta 1,9 V), sino que además supuso una mejora considerable en los valores de densidad de energía y potencia del mismo (Tabla 4.4).

Tabla 4.4.- Valores de densidad de energía (E), potencia (P) y eficiencia (ϵ) para los sistemas estudiados calculados a partir de los ensayos galvanostáticos realizados en celda de 2 electrodos empleando distintas relaciones de masas y distintos voltajes de operación aplicando 44 mA cm^{-2} .

Sistema	Relación de masas	ΔV (V)	E (W h kg^{-1})	P (W kg^{-1})	ϵ (%)
A3/Ce-H₂SO₄/GF	1:3	1,70	12,3	448	90
A3/Ce-H₂SO₄/GF	2:3	1,50	13,8	369	93
A3/Ce-H₂SO₄/GF	3:3	1,25	10,0	284	60
A2/Ce-H₂SO₄/GF	1:3	1,90	16,5	566	92
A2/Ce-H₂SO₄/GF	2:3	1,65	14,5	396	99
A2/Ce-H₂SO₄/GF	3:3	1,50	11,9	339	94

Por último, con objeto de evitar las posibles reacciones secundarias que pudiesen desarrollarse sobre el electrodo negativo como consecuencia de la presencia del par $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, y que podrían implicar problemas de ciclabilidad del sistema anterior, se procedió al montaje del dispositivo asimétrico sustituyendo el elemento separador habitual por una membrana comercial de intercambio catiónico (Nafion®). Esta nueva configuración supuso una modificación en la distribución de voltaje entre ambos electrodos (Figura 4.3) que permitió alcanzar mayores valores de energía (20 W h kg^{-1}), mejorando también la eficiencia y ciclabilidad del sistema. Además, en contra de lo que podría esperarse, el uso de este nuevo elemento separador no supuso un

incremento significativo en la resistencia del sistema, como se demostró mediante experimentos de espectroscopía de impedancia.

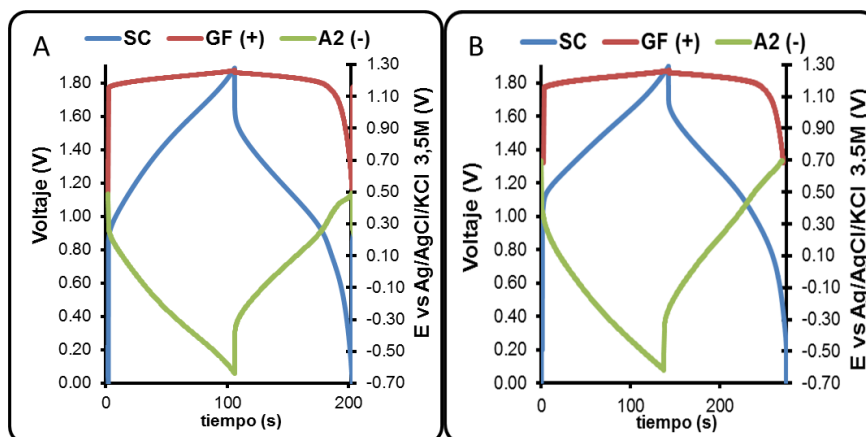


Figura 4.3.- Ciclos galvanostáticos obtenidos para el sistema A2/GF empleando una relación de masas de electrodo (1:3) con un voltaje de operación de 1,9 V (eje izquierdo de ordenadas) y los correspondientes perfiles de potencial para los electrodos positivo y negativo (eje derecho de ordenadas) registrados a 44 mA cm^{-2} empleando (A) separador de fibra de vidrio y una disolución $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,15 M / H_2SO_4 1,0 M como electrolito, y (B) empleando una membrana de intercambio iónico y $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,15 M / H_2SO_4 1,0 M como electrolito en la semicelda positiva y H_2SO_4 1,0 M en la semicelda negativa.



Optimization of a carbon-based hybrid energy storage device with cerium (III) sulfate as redox electrolyte



Patricia Díaz, Zoraida González, Ricardo Santamaría, Marcos Granda, Rosa Menéndez, Clara Blanco

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Asturias, Spain

ABSTRACT

The electrochemical performance of a carbon-based hybrid energy storage system, with $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ as inorganic redox electrolyte, was enhanced by optimizing several parameters of the device. A mass balance of the two electrodes forming the system together with the selection of a suitable activated carbon as negative electrode allowed the cell voltage to be increased up to 1.9 V. In addition, the use of a cation-exchange membrane significantly enhanced the electrochemical performance of the system by minimizing secondary reactions of cerium ions on the negative electrode. The optimized device reached energy and power density values up to $\sim 20 \text{ W h kg}^{-1}$ and 524 W kg^{-1} respectively. Moreover, the system showed a good long-term electrochemical performance over 20,000 cycles.

KEYWORDS carbon based electrode • asymmetric device • hybrid energy storage • redox electrolyte • energy density

1. INTRODUCTION

Carbon-based supercapacitors (CBSCs) have been widely investigated as energy storage devices due to their high power density and long cycle life [1, 2]. However, their low energy density has restricted their use in several applications [3].

Given that the energy stored in these SCs (E) depends on the cell capacitance (C) and the cell voltage applied (V), initial attempts to enhance their energy density values were focused on increasing their capacitance. The development of carbon materials with tailored surface areas, pore sizes and pore size distributions to maximize electrical double layer formation have yielded energy density values of up to 10 W h kg^{-1} [4-6]. Investigations with pseudocapacitive materials [7-10] have produced similar results. Recently, our research group proposed a highly efficient and low cost route based on organic redox electrolytes to increase the cell capacitance of symmetric CBSCs [11-13]. These electrochemical devices are considered symmetric hybrid supercapacitors because, although the electrodes are made from the same material, the energy storage mechanism of each electrode is different: one of the electrodes (where the redox reactions occur) acts as a battery-type electrode, while the other retains its capacitor-type behavior [14].

In order to increase the operating cell voltage, which is the most effective way to enhance E , several organic solvents and ionic liquids have been investigated as high voltage electrolytes [15, 16]. Although these electrolytes make it possible to operate up to 3.5 V [17], economic, environmental and toxicity issues, together with their low conductivity (with its corresponding negative effect on the power density of the

devices), make it necessary to search for other alternatives. Several authors have proposed using a mass balance of the electrodes in CBSCs as a way to increase their operating voltage in aqueous electrolytes up to 2.0 V [18, 19].

In recent years hybrid asymmetric devices have emerged as a new generation of energy storage systems with improved electrochemical performance in terms of energy density. These systems combine in a single device different electrode materials and charge storage mechanisms that yield enhanced capacitances and operating voltages [20-25]. Our research group recently reported the enhancement of the energy density of a carbon-based hybrid energy storage device by using an inorganic redox electrolyte based on the couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ [26]. As mentioned above, the combination of different active electrode materials and energy storage mechanisms made it possible to overcome the typical energy density barrier of CBSCs (10 W h kg^{-1}) [4] and reach values of 14 W h kg^{-1} [26].

Despite the promising results obtained, the operating cell voltage of this device was limited to 1.5 V as a consequence of the electrochemical behavior of the AC acting as the negative electrode and the voltage distribution between the two electrodes [26]. According to previous studies, an appropriate adjustment of the mass ratio between the positive and negative electrodes may enhance the operating cell voltage, thus increasing the energy density values of the device [19]. An additional problem observed was the decrease in the energy density values of the system after 3,000 cycles of charge/discharge, due to the development of secondary redox reactions involving the cerium ions on the AC electrode [26, 27]. This can be avoided by using a cation-exchange membrane as in a redox flow battery [28].

The main goal of the present study is to investigate options to overcome the drawbacks of our hybrid energy storage devices in order to improve their electrochemical performance. An attempt has been made to optimize the mass ratio of the two electrodes of the device and the possibility of using other activated carbons as negative electrode has also been explored. Furthermore, the use of a cation-exchange membrane has been investigated as a means to enhance the long-term performance of the system.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

A modified graphite felt (*GF*, $S_{\text{BET}} \approx 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), was selected as active material for the positive electrode of the system. *GF* was obtained by the thermal treatment of a commercial felt (RVG-2000, Mersen) at 1000 °C under a N_2 flow (150 mL min^{-1}) for 1 hour.

Two different activated carbons (*ACs*, *A2* and *A3*) were used as active materials for the negative electrode. In previous studies it was found that the electrochemical behavior of *A3* in inorganic redox electrolytes is limited by its textural/chemical characteristics [26, 29] while *A2* has been reported to yield excellent results as a capacitor-like electrode in acidic media [14, 30]. Although both activated carbons were obtained following a chemical activation procedure with KOH (ratios 1:2 for *A2* and 3:1 for *A3*) the carbon precursor used was different (a coke for *A2* [30] and a mesophase pitch for *A3* [31]). Table S1 summarizes the textural and chemical characteristics of the two *ACs*.

Disk-shaped *AC* electrodes (geometric area $\approx 1.13 \text{ cm}^2$) were prepared by mixing 90 wt. % of the corresponding *AC* and 10 wt. % of

polytetrafluoroethylene (PTFE) as binder. Electrodes from *GF* were made by cutting out disks of similar dimensions (average weight ≈ 90 mg) with a puncher without using a binder.

Solutions of 0.15 M $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ / 1.0 M H_2SO_4 were used as electrolyte.

2.2. Electrochemical characterization

All the electrochemical measurements were performed in a BioLogic VMP Multichannel Potentiostat/Galvanostat at room temperature.

Different asymmetric cells were prepared for electrochemical characterization, using *GF* as the positive electrode and *A2* or *A3* as the negative one (*A2/GF* and *A3/GF*, respectively). The mass ratios between the negative and positive electrodes were (1:3), (2:3), and (3:3), the mass of *GF* being kept constant (90 mg). The systems were tested using a 0.15 M $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ / 1.0 M H_2SO_4 solution as redox electrolyte.

The cell voltage profiles and the potential evolution of each electrode during the galvanostatic cycling of the devices were simultaneously monitored by performing synchronous cyclic chronopotentiometric tests (GCPL, 44 mA cm⁻²) in a “T-type” Swagelok® cell using a 2-3 electrode configuration (Fig. S1A, Supporting Information). To obtain this configuration a two-electrode cell was assembled and at the third-end connection a Ag/AgCl/3.5 M KCl reference electrode was incorporated, making it possible to determine the potential at which each electrode was operating when a given cell voltage was applied. Gold current collectors were used.

The electrochemical behavior of the asymmetric devices was also studied using a two-electrode configuration Swagelok® cell (Fig. S1B, Supporting Information) by performing GCPL tests at 44 mA cm⁻² at the

maximum cell voltage determined from the electrochemical tests previously carried out in the 2-3 electrode cell. Gold current collectors were also used in this cell configuration. Moreover, the long-term stability of the hybrid systems (up to 20,000 cycles) was evaluated by galvanostatic cycling between 0 V and the maximum cell voltage applied at a constant current density of 44 mA cm⁻².

In order to avoid secondary reactions involving cerium species on the negative electrode similar tests were carried out with cells fitted with a cation exchange membrane (Nafion® NRE-212, thickness 0.002 inch, Aldrich) as separator (Fig. S2, Supporting Information). In these cases a 0.15 M Ce₂(SO₄)₃/ 1.0 M H₂SO₄ solution was used as electrolyte for the positive half-cell (where GF was used as the electrode) while a 1.0 M H₂SO₄ solution was selected as electrolyte for the negative half-cell.

The energy density (*E*) and power density (*P*) values together with the efficiency of the charge/discharge processes (ϵ) were calculated by integrating the galvanostatic discharge profiles (avoiding the ohmic drop) [32] recorded on the two-electrode cell by applying equations (1)-(3) respectively to the discharge profiles

$$E = I \int V dt / m_t \quad (1)$$

$$P = E / \Delta t_d \quad (2)$$

$$\epsilon (\%) = (\Delta t_d / \Delta t_c) * 100 \quad (3)$$

where *I* (A) is the current applied, $\int V dt$ (V s) is the area under the discharge profile, *m_t* (g) is the total mass of active electrode material in the cell, Δt_d (s) is the discharge time and Δt_c (s) is the charge time.

3. RESULTS AND DISCUSSION

As mentioned in the Introduction, a previous study [26] showed that in an asymmetric cell built using an activated carbon in the negative electrode, a graphite felt in the positive one and cerium salts in sulfuric acid as redox electrolyte, a maximum operating cell voltage of 1.5 V was achieved. To improve the electrochemical performance of this cell it is very important to know how each electrode behaves independently during the charge-discharge processes. Fig. 1A shows the voltage profile of the cell (left axis) and the potential profiles of each of the electrodes in a galvanostatic experiment. The working potential of the negative electrode (A3 capacitor-type) ranges from 0.4 to -0.3 V and the potential of the positive electrode (GF battery-type) ranges from 0.4 to 1.2 V (vs Ag/AgCl/3.5M KCl). Widening the cell voltage further should result in an improvement of the energy and power densities values of the system. However, as can be seen in Fig. 1B (which shows the results obtained by opening the voltage window to 1.7 V), the positive electrode reaches 1.26 V (whereas it was 1.20 V for a cell voltage of 1.5 V) which means that the oxidation reaction of Ce(III) to Ce(IV) occurring in the positive electrode is fading (as can be seen in Fig. 1C), shifting from its optimum oxidation potential.

Also the negative electrode shows a deterioration on its performance. The potential of this electrode reaches -0.44 V (it was -0.3 at 1.5 V). Fig. 1D shows how this activated carbon loses its ability to form the double layer as the potential becomes more negative. This experiment, which was performed in H₂SO₄, shows clearly that this carbon does not perform well at potentials lower than -0.4 V. It is inferred from this that, under these conditions, the factor preventing the widening of the operating

voltage window is not the decomposition of the aqueous electrolyte, but the worsening of the performance of the electrodes.

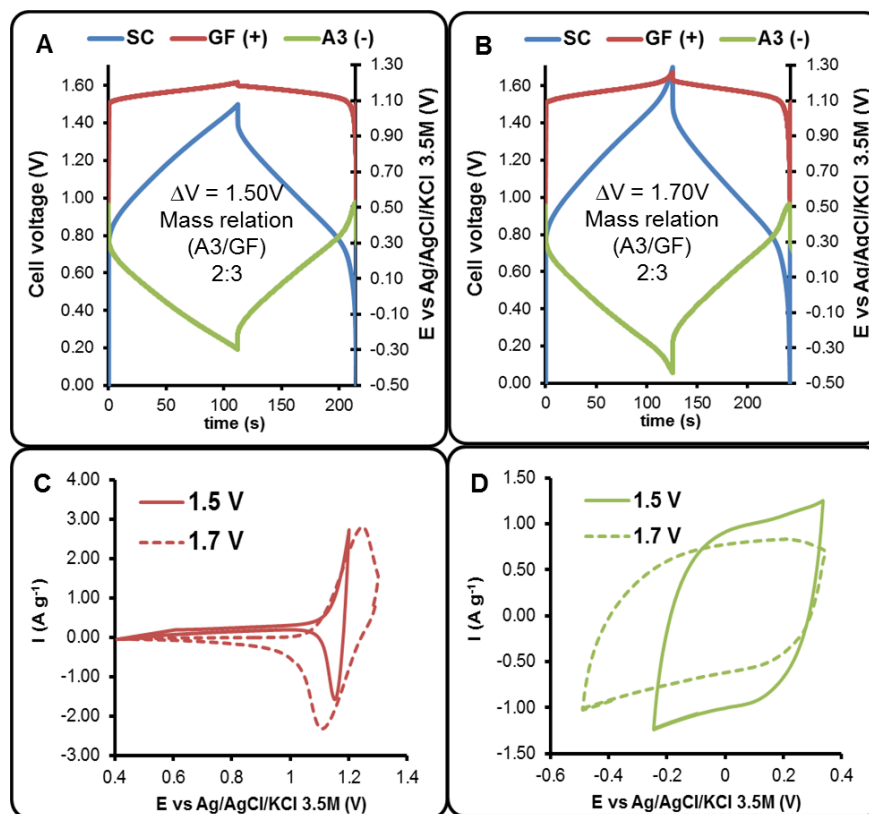


Fig. 1. Galvanostatic cycles (left Y-axis) and potential profiles for the positive and negative electrodes (right Y-axis) obtained, at a constant current density of 44 mA cm⁻² for the A3/GF systems assembled using a mass ratio of the electrodes of 2:3 at a cell voltage of (A) 1.5 V and (B) 1.7 V. Cyclic voltammograms recorded in the same cell on (C) the GF electrode and (D) the A3 electrode in the corresponding potential range for a cell voltage applied of 1.5 V and 1.7 V ($v_{scan} = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

Bearing this in mind, other possibilities that might allow the voltage window of the electrochemical cell to be widened beyond 1.5 V were investigated and are discussed below.

3.1 Optimization of the mass ratio of the electrodes forming the cell

It has been demonstrated that the mass balance of the electrodes forming the device can be optimized to increase the operating cell voltage [18, 19]. The device shown in Fig. 1A was built with a mass ratio of activated carbon (*A3*) to graphite felt (*GF*) of 2:3. Two additional devices *A3/GF* were assembled using mass ratios of 1:3 and 3:3, respectively (while the mass of the positive electrode *GF* was kept constant). Increasing cell voltages were applied to both systems and the corresponding maximum operating values were determined taking into account the potential ranges and electrochemical stabilities of the negative/positive electrodes. (The charge/discharge cycles recorded on the mass balanced *A3/GF* systems at the maximum cell voltages applied are also shown in the Supporting Information, Fig. S3). Table 1 shows the working parameters of the different cells at their maximum operating cell voltage. As can be seen, the maximum operating voltage decreases as the (*A3:GF*) mass ratio increases. The maximum operating cell voltage (1.7 V) was achieved for a mass ratio of 1:3 whereas the minimum (1.25 V) was obtained for a ratio of 3:3.

The main differences observed at the maximum operational voltage of the three systems concern the working potential range of the negative electrode, as the positive electrode (battery-like) remains in all cases at the redox potential of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ couple (≈ 1.2 V vs Ag/AgCl/ 3.5M KCl).

In the system that uses a mass ratio of 1:3, the cell voltage applied can be increased to 1.7 V (Fig. S3B). However, despite the increase in cell voltage, the energy density value reached is lower than that calculated

for the initial system (mass ratio 2:3) (Table 1). These results could be due to the worsening of the capacitor-like performance of the A3 electrode at potential values lower than -0.3 V (Fig. 1D). Therefore, in this particular case loss of cell capacitance cannot be compensated by an increase in the operational voltage.

The system with a mass ratio of 3:3 was also studied to obtain a more comprehensive view of the influence of this parameter. In this case the maximum operating cell voltage was lower than that corresponding to the initial system (1.25 vs 1.50 V). Thus, even though the A3 electrode attained a potential of 0.0 V, which ensures its good electrochemical performance as a capacitor-type electrode, the energy density value of the device decreases (Table 1) due to the lower operational voltage.

Table 1. Maximum operating cell voltages (ΔV_{max}), electrode potential ranges (ΔE_+ , ΔE_-), energy density (E), power density (P) and efficiency (ϵ) values for the A3/GF systems calculated from the galvanostatic tests carried out at 44 mA cm⁻² in a 2-electrode cell configuration.

Mass ratio (A3/GF)	ΔV_{max} (V)	ΔE_+ (V)	ΔE_- (V)	E (W h kg ⁻¹)	P (W kg ⁻¹)	ϵ (%)
1:3	1.70	0.65V (0.55V a 1.2V)	1.05V (-0.5V a 0.55V)	12.3	448	90
2:3	1.50	0.8 V (0.4V a 1.2V)	0.7 V (-0.3V a 0.4V)	13.8	369	93
3:3	1.25	0.9V (0.3V a 1.2V)	0.35V (-0.05V a 0.3V)	10.0	284	60

Consequently, although mass balancing of the A3/GF electrodes leads to an enhancement of the operating cell voltage, the textural/chemical characteristics of A3 and its poor performance at very negative potentials prevent such an improvement from resulting in a higher energy density value.

3.2 Selection of a suitable AC as active material in the negative electrode

In order to improve the energy density value of the hybrid device the electrochemical experiments were repeated using A2 instead of A3 as active material in the negative electrode. This activated carbon shows a better electrochemical behavior in acid media [14, 30] both in the positive and in the negative potential range (Fig. 2). The loss of capacitance at negative potentials is lower for A2 than for A3 and, therefore, the electrochemical cell should perform better using this activated carbon as cathode.

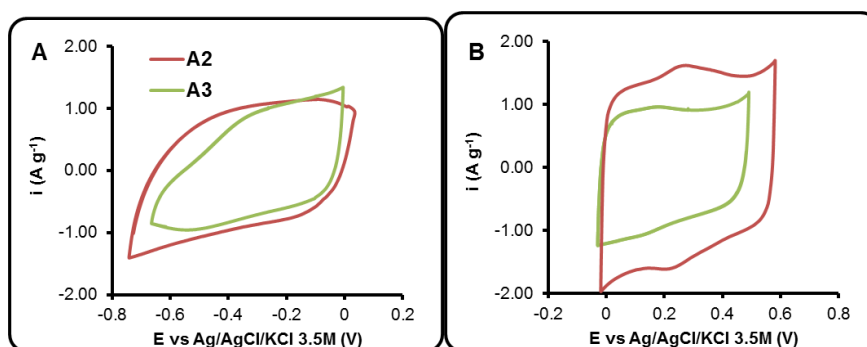


Fig. 2. Cyclic voltammograms obtained in a 2-3 electrode cell configuration on the different electrodes in a 1.0 M H_2SO_4 solution with a (A) negative and (B) positive initial scan direction ($v_{\text{scan}} = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

Charge/discharge cycles were recorded for the A2/GF systems (mass balances 1:1, 2:3, 3:3). Fig. S4 shows the cycles corresponding to the maximum operating cell voltages and the corresponding electrode potential profiles. These results are summarized in Table 2. As might be expected, the maximum voltage for any A2/GF ratio is higher than that of the equivalent A3/GF cell. The maximum operating cell voltage (1.9 V) is attained by the A2/GF system at the lowest A2:GF mass ratio (1:3). In this case the working potential ranges for the negative and positive

electrodes are 0.5 V to -0.65 V and 0.5 V to 1.25 V, respectively, ensuring the electrochemical stability of both electrodes (mainly that of the capacitor-type electrode) (Fig. 2 and Fig. S4, Supporting Information). This enhanced operating cell voltage represents a significant increase in the energy density of the device to approximately 16 W h kg⁻¹ (Table 2). It is worth mentioning that with this activated carbon (A2) the increase in operating voltage always leads to an increase in energy density, as the loss of capacitance at negative potentials is not as significant as for the A3 devices. It is also important to note that the power density increases significantly, reaching a maximum value of 566 W kg⁻¹.

Table 2. Maximum operating cell voltages (ΔV_{max}), electrode potential ranges (ΔE_+ , ΔE_-), energy density (E), power density (P) and efficiency (ϵ) values for the A2/GF systems calculated from the galvanostatic tests carried out at 44 mA cm⁻² in a 2-electrode cell configuration.

Mass ratio (A3/GF)	ΔV_{max} (V)	ΔE_+ (V)	ΔE_- (V)	E (W h kg ⁻¹)	P (W kg ⁻¹)	ϵ (%)
1:3	1.90	0.75 V (0.5V a 1.25V)	1.15 V (-0.65V a 0.5V)	16.5	566	92
2:3	1.65	0.8 V (0.5V a 1.3V)	0.85 V (-0.35V a 0.5V)	14.5	396	99
3:3	1.50	0.8 V (0.5V a 1.3V)	0.7 V (-0.2V a 0.5V)	11.9	339	94

The main disadvantage of this hybrid system is its low efficiency (92 %). The reason for this low efficiency can be attributed to the configuration of the electrochemical cell. The cell uses a conventional separator which means that the active redox electrolyte (cerium ions in this case) is in contact with both electrodes. Consequently the ions that are oxidized in the positive electrode (during the charge process) are able to diffuse to the negative electrode where they undergo a reduction process. This is a self-discharge process and it is more relevant at low

current densities or when the capacitance of the cell increases, as both situations entail longer charging times and therefore more chances for the ions to diffuse.

3.3. Improvement of the long-term electrochemical performance by the incorporation of a cationic-exchange membrane

A new cell was assembled by incorporating a cationic-exchange membrane. As a result the electrolytes on either side of the membrane are now different. The cathodic electrolyte is sulfuric acid that allows the formation of the double layer in the negative electrode. The anionic electrolyte is the sulfuric acid containing the cerium salt. This configuration should ensure that the redox reaction takes place only on the positive electrode and the efficiency should increase. Understandably this cell was made up of the best configuration found up to now, with *A2* in the negative electrode, *GF* as active material in the positive electrode and a mass ratio of 1:3. The cell was operated at 1.9 V and the long term performance was tested over 20,000 cycles.

[Table 3](#) shows the results achieved by the system both with and without the membrane. It can be seen that the use of the membrane entails not only an improvement in efficiency, which increases from 92 to 100 %, but also a further increase in the energy density, which now reaches a value very close to 20 W h kg^{-1} , these results being comparable to others reported in the literature for asymmetric SCs in organic electrolytes [\[20\]](#).

Table 3. Maximum operating cell voltages (ΔV_{max}), electrode potential ranges (ΔE_+ , ΔE_-), energy density (E), power density (P) and efficiency (ϵ) values for the A2/GF systems calculated from the galvanostatic tests carried out at 44 mA cm^{-2} in a 2-electrode cell configuration with and without a cation-exchange membrane.

System	ΔV_{max} (V)	ΔE_+ (V)	ΔE_- (V)	E (W h kg ⁻¹)	P (W kg ⁻¹)	ϵ (%)
A2/GF mass ratio (1:3)	1.90	0.75 V (0.5V a 1.25V)	1.15 V (-0.65V a 0.5V)	16.5	566	92
A2/Nafion/GF mass ratio (1:3)	1.90	0.55 V (0.7V a 1.25V)	1.35 V (-0.65V a 0.7V)	19.8	524	100

Fig. 3 shows the long-term performance of the electrochemical cell fitted with the membrane compared to the same cell but with a standard separator. Without the membrane, there is a good electrochemical behavior up to 3000 galvanostatic charge/discharge cycles (Fig. 3A) as there is no significant decrease in the energy density (from 16.5 to 15.5 W h kg⁻¹ approximately). However, a marked decrease in these values is observed thereafter and, at the same time, the resistance of the cell increases slightly (Fig. 3B). Bearing in mind the electrochemical stability of both the A2 and the GF electrodes, these results could be due to the development of secondary redox processes associated to the cerium ions on the negative electrode [27].

The long-term performance of the system improves markedly when the membrane is used. As can be seen in Fig. 3A, the use of the membrane entails an initial drop in the energy density values of around 10% during the first 1000 cycles. However, the energy stored is still higher than in the system without membrane. After this initial decay, which is a consequence of the conditioning of the membrane (compare cycles 0 and 1000 in Fig. 3C), the system remains practically unchanged over 6000 cycles. The energy density and the power density values are

17.2 W h kg⁻¹ and 509 W kg⁻¹, respectively, and more than 20,000 cycles being necessary for the energy density to drop below 10 W h kg⁻¹ (Fig. 3A). The only disadvantage of the membrane is the expected increase in resistance (compare Fig. 3B and C) that reduces the power density of the cell, although the reduction is small (7.5 %), as Table 3 shows.

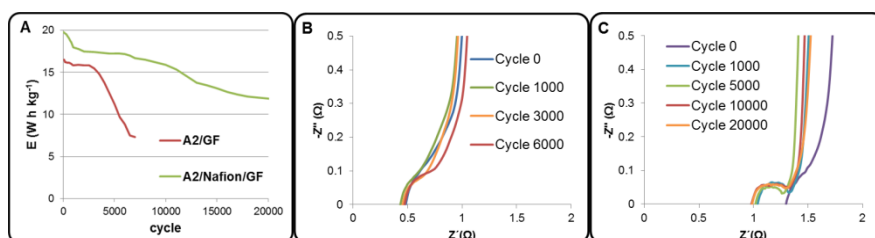


Fig. 3. (A) Evolution of the energy density values of the A2/GF hybrid system at 1.9 V and 44 mA cm⁻². (B) Nyquist representation corresponding to EIS spectra recorded during long-term cycling test at 0.0 V in a 0.15 M Ce₂(SO₄)₃/1.0 M H₂SO₄ solution for the system without a Nafion membrane and (C) with Nafion membrane.

4. CONCLUSIONS

The electrochemical performance of a carbon-based hybrid energy storage system with Ce₂(SO₄)₃/H₂SO₄ as inorganic redox electrolyte was optimized thanks to the monitoring of the potential profiles of each electrode during the charge/discharge cycles. The operating cell voltage was maximized from 1.5 to 1.9 V by adjusting the mass ratio between the activated carbon and the graphite felt used as electrodes and by selecting an activated carbon with an improved performance at negative potentials. The energy density increased from 13.8 to 16.5 W h kg⁻¹ and the power density from 369 to 566 W kg⁻¹. Nonetheless, the efficiency of these systems was lower than desirable for hybrid systems (92 %), due to secondary reactions involving the cerium ions on the negative electrode. An optimized cell was built using a cation-exchange membrane, which yielded an efficiency of 100 % and energy and power density values up to

~20 W h kg⁻¹ and 524 W kg⁻¹ respectively. Moreover, this system showed a good long-term performance, with energy density values higher than 10 W h kg⁻¹ over 20,000 cycles.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Spanish Economy and Competitiveness Ministry (MINECO) for the financial support provided (project MAT2010-20601-C02-01). Patricia Díaz acknowledges her FPI predoctoral research grant (FPI:BES-2011-045394).

References

- [1] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic Publishers/Plenum Press, New York, 1999.
- [2] A. Burke, *Ultracapacitors: why, how, and where is the technology*, J. Power Sources 91 (2000) 37-50.
- [3] R. Kötz, M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors*, Electrochim. Acta 45 (2000) 2483-2498.
- [4] F. Béguin, E. Frackowiak, *Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage Systems*, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, 2010.
- [5] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *Relation between the ion size and the pore size for an electric double-layer capacitor*, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 2730-2731.
- [6] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, *Relation between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes*, Carbon 44 (2006) 2498-2507.
- [7] E. Frackowiak, G. Lota, J. Machnikowski, K. Kierzek, C. Fix, F. Béguin, *Optimization of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content*, Electrochim. Acta 51 (2005) 2209-2214.

- [8] J.M. Sieben, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *Flexible ruthenium oxide-activated carbon cloth composites prepared by simple electrodeposition methods*, Energy 58 (2013) 519-526.
- [9] V. Ruiz, J. Suárez-Guevara, P. Gomez-Romero, *Hybrid electrodes based on polyoxometalate-carbon materials for electrochemical supercapacitors*, Electrochem. Commun. 24 (2012) 35-38.
- [10] Y. Wimalasiri, R. Fan, X. S. Zhao, L. Zou, *Assembly of Ni-Al layered double hydroxide and graphene electrodes for supercapacitors*, Electrochim. Acta 134 (2014) 127-135.
- [11] S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Towards a further generation of high-energy carbon-based capacitors by using redox-active electrolytes*, Angew. Chem. Int. Ed. 50 (2011) 1699-1701.
- [12] S. Roldán, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors*, Electrochim. Acta 56 (2011) 3401-3045.
- [13] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *Supercapacitor modified with methylen blue as redox active electrolyte*, Electrochim. Acta 83 (2012) 241-246.
- [14] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *Mechanism of energy storage in carbon-based supercapacitors modified with a quinoid redox-active electrolyte*, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 17606-17611.
- [15] I. Bispo-Fonseca, J. Aggar, C. Sarrazin, P. Simon, J. F. Fauvarque, *Possible improvements in making carbon electrode for organic supercapacitors*, J. Power Sources 79 (1999) 238-241.
- [16] D. Wei, T. W. Ng, *Application of novel room temperature ionic liquids in flexible supercapacitors*, Electrochem. Commun. 11 (2009) 1996-1999.
- [17] A. Balducci, R. Dugas, P. L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S. Passerini, *High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte*, J. Power Sources 165 (2007) 922-927.
- [18] J. H. Chae, G. Z. Chen, *1.9V aqueous carbon-carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances*, Electrochim. Acta 86 (2012) 248-254.

- [19] S. Vaquero, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla, *Mass-balancing of electrodes as a strategy to widen the operating voltage window of carbon/carbon supercapacitors in neutral aqueous electrolytes*, Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 10293-10307.
- [20] D. P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, P. Gómez-Romero, *Hybrid energy storage : the merging of battery and supercapacitor chemistries*, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 1777-1790.
- [21] B. Mendoza-Sánchez, J. Coelho, A. Pokle, V. Nicolosi, A 2D graphene-manganese oxide nanosheet hybrid synthesized by a single step liquid-phase co-exfoliation method for supercapacitor applications, Electrochim. Acta 174 (2015) 696-705.
- [22] K. Wasinski, M. Walkowiak, P. Polrolniczak, G. Lota, *Capacitance of Fe₃O₄/rGO nanocomposites in an aqueous hybrid electrochemical storage device*, J. Power Sources 293 (2015) 696-705.
- [23] B. Senthilkumar, G. Ananya, P. Ashok, S. Ramaprabhu, *Synthesis of carbon coated nano-Na₄Ni₃(PO₄)₂P₂O₇ as novel cathode material for hybrid supercapacitors*, Electrochim. Acta 169 (2015) 447-455.
- [24] S. Chinnathambi, M. Ammam, *A molecular hybrid polyoxometalate-organometallic moieties and its reliance to supercapacitors in physiological electrolytes*, J. Power Sources 284 (2015) 524-535.
- [25] H. R. Ghenaatian, M.F. Mousavi, M. S. Rahmanifar, *High performance hybrid supercapacitor based on two nanostructured conducting polymers: self-doped polyaniline and polypyrrole nanofibers*, Electrochim. Acta 78 (2012) 212-222.
- [26] P. Díaz, Z. González, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, C. Blanco, *Enhanced energy density of carbon-based supercapacitors using Cerium (III) sulphate as inorganic redox electrolyte*, Electrochim. Acta 168 (2015) 277-284.
- [27] Z. Xie, Q. Liu, Z. Chang, X. Zhang, *The developments and challenges of cerium half-cell in zinc-cerium redox flow battery for energy storage*, Electrochim. Acta 90 (2013) 695-704.
- [28] D. Reed, E. Thomsen, W. Wang, Z. Nie, B. Li, X. Wei, B. Koeppel, V. Sprenkle, *Performance of Nafion[®] N115, Nafion[®] NT-212 and Nafion[®] NR-211 in a 1kW class cell vanadium mixed acid redox flow battery*, J. Power Sources 285 (2015) 425-430.

- [29] V. Ruíz, S. Roldán, I. Villar, C. Blanco, R. Santamaría, *Voltage dependence of carbon-based supercapacitors for pseudocapacitance quantification*, *Electrochim. Acta* 95 (2013) 225-229.
- [30] S. Roldán, I. Villar, V. Ruíz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Comparison between electrochemical capacitors based on NaOH- and KOH-activated carbons*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 3422-3428.
- [31] E. Mora, V. Ruíz, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, J. M. Juárez-Galán, F. Rodríguez-Reinoso, *Influence of mesophase activation conditions on the specific capacitance of the resulting carbons*, *J. Power Sources* 156 (2006) 719-724.
- [32] G. Z. Chen, *Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation*, *Progress in Nat. Sci.: Mat. Int.* 23 (2013) 245-255.

SUPPORTING INFORMATION

Optimization of a carbon-based hybrid energy storage device with Cerium (III) sulfate as redox electrolyte

*Patricia Díaz, Zoraida González, Ricardo Santamaría, Marcos Granda, Rosa Menéndez, Clara Blanco**

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

1.- Textural and chemical characteristics of the ACS used as negatives electrodes

Table S1.- Characteristics of the activated carbons: BET \approx apparent specific surface area; V_T = total pore volume; V_{micro} = micropore volume; V_{meso} = mesopore volume ($V_T - V_{micro}$); S_{micro} = micropore surface; L_0 = average pore size; O = oxygen content determined by elementary analysis.

Sample	BET ($m^2 g^{-1}$)	V_T ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2 g^{-1}$)	L_0 (nm)	O (wt.%)
A2	1480	0.75	0.67	0.07	1636	0.80	6
A3	2044	0.84	0.80	0.03	1531	1.04	10

2.- Electrochemical measurements

Fig. S1.- Schematic representations of (A) 2-3 electrode configuration “T-type” Swagelok® cell and (B) two electrode configuration Swagelok® cell.

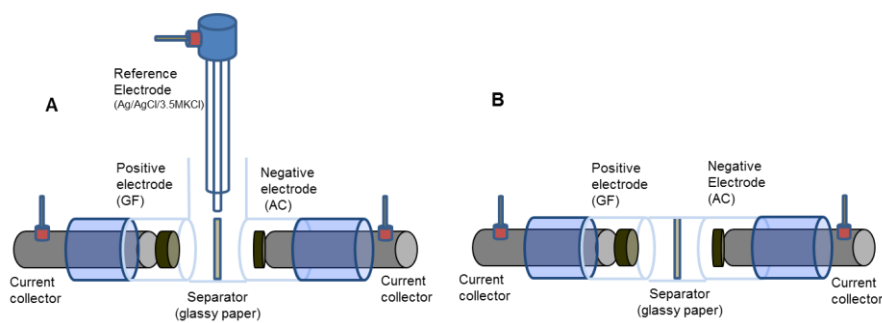
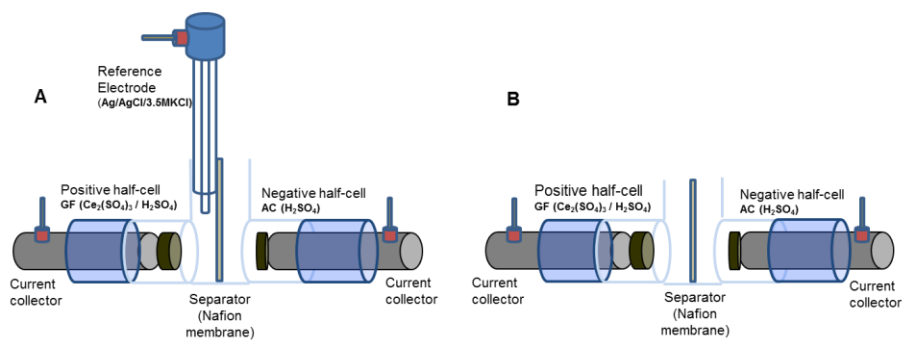
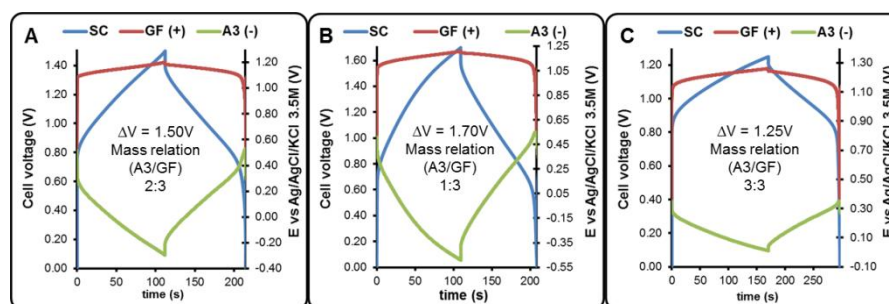


Fig. S2.- Schematic representations of (A) 2-3 electrode configuration “T-type” Swagelok® cell with a Nafion membrane and (B) two electrode configuration Swagelok® cell with a Nafion membrane.



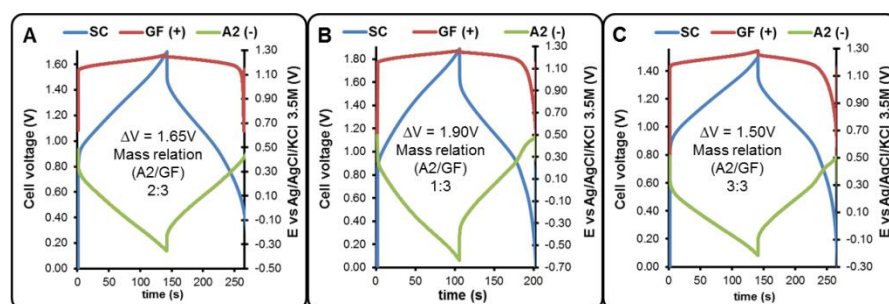
3.- Electrochemical behavior of asymmetric systems A3/GF at increasing voltages

Fig. S3.- Galvanostatic cycles obtained at the maximum operating cell voltages (left Y-axis) and potential profiles for the positive and negative electrodes (right Y-axis) obtained, at 44 mA cm^{-2} , for the A3/ GF systems assembled using a mass ratio of the electrodes of (A) 2:3, (B) 1:3 and (C) 3:3



4.- Electrochemical behavior of asymmetric systems A2/GF at increasing voltages

Fig. S4.- Galvanostatic cycles obtained at the maximum operating cell voltage (left Y-axis) and potential profiles for the positive and negative electrodes (right Y-axis) obtained, at 44 mA cm^{-2} , for the asymmetrical A2/GF systems assembled with a mass ratio of the electrodes of (A) 2:3, (B) 1:3 and (C) 3:3.



ARTÍCULO III

“Mejora de la densidad de energía de supercondensadores basados en materiales de carbono usando electrodos positivos modificados con Azul de Prusia”

Electrochimica Acta (2016) doi:10.1016/j.electacta.2016.07.057

La funcionalización de materiales de carbono con especies electroactivas es una de las vías posibles para incrementar la energía almacenada en los CBSCs. En este trabajo se propone el uso de Azul de Prusia como especie electroactiva para modificar el electrodo positivo en CBSCs asimétricos.

El Azul de Prusia (*Prussian Blue*, PB) es un compuesto de hexacianoferrato de hierro con valencia mixta (II/III), que puede ser sintetizado a partir de una disolución de $K_3[Fe(CN)_6]$ en presencia de iones de hierro, que experimenta dos procesos faradaicos reversibles característicos (Figura 4.4). El primero de ellos se desarrolla a 0,35 V y está relacionado con la oxidación/reducción del par Blanco de Prusia/Azul de Prusia (*Prussian White*, PW/PB) mientras que el segundo, que tiene lugar a un potencial más elevado (0,9 V), se asocia al par Azul de Prusia/Verde de Berlín (PB/BG, *Berlin Green*). Esta actividad electroquímica, junto con una estructura zeolítica con gran capacidad de intercalación iónica, han convertido al Azul de Prusia (y especies relacionadas) en un interesante material activo de electrodo para baterías y SCs.

El desarrollo de los procesos redox asociados a estas especies requiere la presencia de iones potasio en disolución, por lo que el electrolito seleccionado fue una disolución neutra de KCl 1,0 M. Aunque

éste no es un electrolito habitualmente empleado en SCs, puesto que la generación de cloro limita el voltaje de operación del sistema, se espera que el desarrollo de los procesos faradaicos del par PB/BG permita incrementar dicho voltaje sin riesgo de degradación del electrolito.

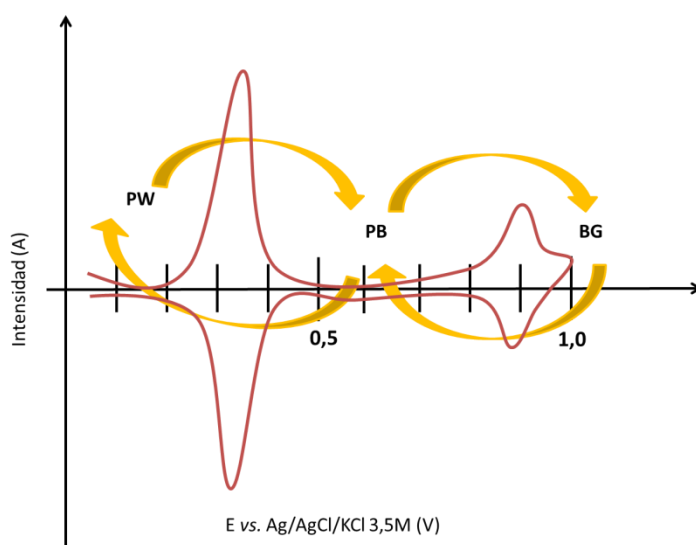


Figura 4.4.- Voltamperograma cíclico característico de los procesos redox del PB.

Los materiales de carbono seleccionados como electrodos para el montaje de los sistemas híbridos asimétricos fueron los mismos que se emplearon en el Artículo I. Al igual que en ese caso, en primer lugar se estudió su comportamiento electroquímico mediante voltamperometría cíclica empleando una configuración de celda de tres electrodos tanto en la disolución de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,15 M / KCl 1,0 M como en el electrolito soporte (KCl 1,0 M).

De nuevo se seleccionó el carbón activado A3 como electrodo negativo (tipo condensador) ya que presentaba el mejor comportamiento capacitivo en KCl 1 M. Para seleccionar el electrodo

positivo se estudió el proceso de formación de PB sobre los tres materiales a estudio (*A3*, *GF* y *MWCNTs*), encontrándose que dicho depósito únicamente se formaba en el caso de los *MWCNTs* gracias a los residuos de Fe catalítico presentes en los mismos (consecuencia de su proceso de síntesis), los cuales catalizaban el proceso de formación del PB.

A continuación se llevó a cabo el estudio del proceso de formación del PB sobre los *MWCNTs* mediante cronopotenciometría galvanostática a 1,0 V. Para ello se procedió al montaje de dispositivos asimétricos tanto en ferricianuro potásico (*A3/KCl-K₃[Fe(CN)₆]/MWCNTs*) como en electrolito soporte con fines comparativos (*A3/KCl/MWCNTs*). Si bien en el electrolito soporte el perfil correspondiente al sistema de dos electrodos presentaba la forma triangular típica de un SC, el elevado potencial alcanzado por el electrodo positivo (por encima de 0,8 V) comprometía la ciclabilidad de los sistemas (Figura 4.5.A). Tras la adición de ferricianuro potásico, los *MWCNTs* alcanzaban valores de potencial por encima de 1,0 V, con la consiguiente generación de cloro y pérdida de eficiencia del sistema (Figura 4.5.B). Sin embargo, tal como se esperaba, tras la formación del depósito de PB (300 ciclos) el rendimiento electroquímico tanto del electrodo positivo como del sistema global mejoraba significativamente, como consecuencia del desarrollo de las reacciones asociadas al PB/BG (Figura 4.5.C) que evitaban el desarrollo de las reacciones secundarias.

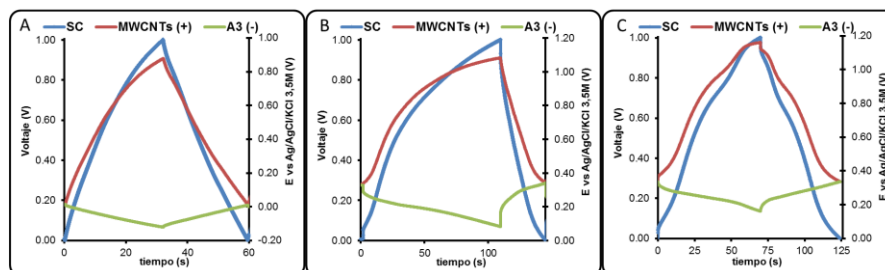


Figura 4.5.- Ciclos galvanostáticos (eje izquierdo de ordenadas) y perfiles de potencial correspondientes a los electrodos positivo y negativo (eje derecho de ordenadas) registrados a 1,0 V y 17,7 mA cm⁻² para los sistemas A3/KCl/MWCNTs (A) y A3/KCl-K₃[Fe(CN)₆]/MWCNTs ciclos 1 (B) y 300 (C).

Una vez formado el depósito, se procedió al estudio de los sistemas asimétricos en KCl con el electrodo positivo modificado (A3/KCl/MWCNTs-PB). Para ello, se llevaron a cabo, al igual que en los dos trabajos anteriores, experimentos de cronopotenciometría galvanostática y espectroscopía de impedancia. Los perfiles de carga/descarga a 1,0 V, recogidos en la Figura 4.6.A, muestran la actividad electroquímica asociada a las reacciones redox de los sistemas PW/PB y PB/BG. Sin embargo dichos procesos faradaicos no se desarrollaban en su totalidad (Figura 4.6.C). No obstante, el desarrollo de las reacciones del PB/BG a 0,9 V permitió incrementar el voltaje de operación del sistema hasta 1,4 V (Figuras 4.6.B y 4.6.C), lo que supuso una mejora significativa en los valores de densidad de energía (de 1,5 a 8,0 W h Kg⁻¹) sin experimentar pérdidas de potencia o eficiencia.

La caracterización electroquímica del sistema se completó mediante la evaluación de su ciclabilidad. Para ello se realizaron ciclos sucesivos de carga/descarga aplicando el voltaje de operación máximo previamente determinado (1,4 V), y medidas de espectroscopía de impedancia. Los resultados permitieron concluir que para el sistema estudiado eran

necesarios más de 1.000 ciclos de carga/descarga antes de observar cambios significativos en el rendimiento electroquímico.

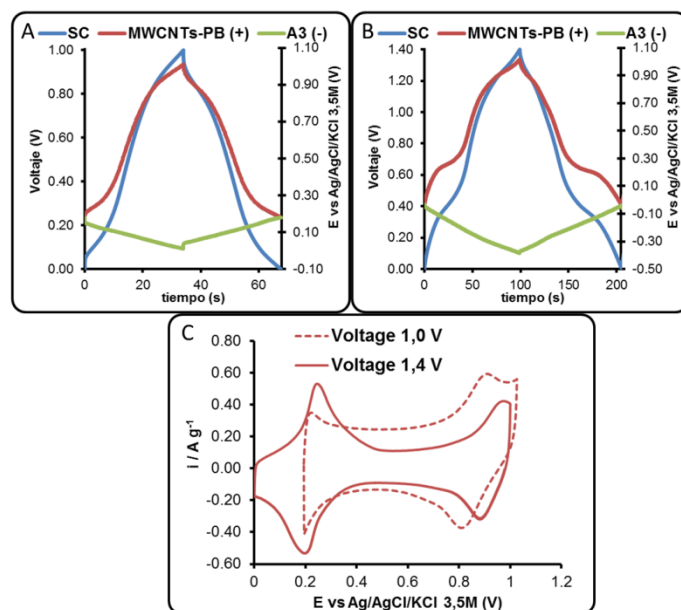


Figura 4.5.- Ciclos galvanostáticos registrados a $17,7 \text{ mA cm}^{-2}$ para el sistema $A3/KCl/MWCNTs-PB$ a (A) 1,0 V y (B) 1,4 V (eje izquierdo de ordenadas) junto con los perfiles de potencial de los electrodos positivo y negativo (eje derecho de ordenadas). (C) Voltamperogramas registrados en el intervalo de potenciales correspondiente para el electrodo $MWCNTs-PB$ ($U_{scan} = 5 \text{ mV s}^{-1}$).



Electrochimica Acta

Available online 12 July 2016

In Press, Accepted Manuscript — Note to users



Enhancing energy density of carbon-based supercapacitors using Prussian Blue modified positive electrodes

Patricia Díaz, Zoraida González, Ricardo Santamaría, Marcos Granda, Rosa Menéndez, Clara Blanco



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

Received 8 April 2016, Revised 11 July 2016, Accepted 11 July 2016, Available online 12 July 2016

ABSTRACT

The modification of *MWCNTs* with Prussian Blue (PB) represents a significant improvement of the energy density values of asymmetric carbon based supercapacitors (CBSCs) in neutral media (KCl). The development of the faradaic processes associated with the presence of PB on the positive electrode increases not only the capacitance but also the operational voltage of these devices (up to 1.4 V) due to the high electrode potentials at which the Prussian Blue/Berlin Green (PB/BG) redox reactions occur. Accordingly in asymmetric CBSCs assembled using an activated carbon as negative electrode and *MWCNTs* as the positive one, suitable modification of *MWCNTs* with PB increases the energy density of the device fivefold (from 1.46 to 7.68 W h kg⁻¹). The resultant system becomes an asymmetric hybrid device in which the energy is stored due to the double layer formation in the negative electrode and the development of the PB faradaic processes in the positive electrode, which acts as a battery.

KEYWORDS asymmetric supercapacitor • neutral media • hybrid system • Prussian Blue • carbon electrode

1. INTRODUCTION

Electric double layer capacitors (EDLCs) are considered as to be fast and efficient energy storage devices characterized by high power and good cyclability [1]. Carbon materials have been widely studied as electrodes for this application due to their low cost, good electric conductivity, high capacitance and ready availability [2]. However, the use of carbon-based supercapacitors (CBSCs) has been restricted in several applications by their low energy density values [3]. Consequently, in recent years, different strategies have been followed to improve the energy density of CBSCs by increasing either the capacitance (C) or the operational voltage (V) of the cell.

The use of high surface area [4-6] or pseudocapacitive electrode materials [7-10] and the incorporation of electrochemically active organic molecules into aqueous electrolytes [11-15] have been powerful tools for enhancing C .

On the other hand the use of organic solvents or ionic liquids [16, 17] together with new asymmetric configurations [18-20] have proved to be effective methods for increasing V .

Recently our research group proposed a very efficient, low-cost and environmentally friendly methodology to increase both the capacitance and the operational cell voltage by using an inorganic redox electrolyte ($Ce_2(SO_4)_3/H_2SO_4$) in CBSCs [21]. In this system the positive electrode (MWCNTs or a modified graphite felt, GF) acts as a battery-type electrode (in which the redox reactions take place) while the negative electrode (an activated carbon, AC) retains its capacitor-like behavior. In short, the device can be considered an asymmetric/hybrid SC, because the active materials and the energy storage mechanisms of both

electrodes are different [21, 22]. It is for this reason that it is of interest to explore other redox active species as a way to increase the energy density of this type of devices.

Potassium ferricyanide, $K_3[Fe(CN)_6]$, has been widely studied in electrochemical applications due to its good electrochemical behavior (i.e. its reversibility) associated with the ferry/ferrocyanide redox reactions that take place at the electrode/electrolyte interface [23-26]. It is well-known that potassium ferricyanide forms Prussian Blue (PB) deposits in the presence of free iron ions in solution [27-29] or PB films on *MWCNTs*, where the Fe catalyst present in the carbon nanotubes is the source of such free iron ions [30]. Other sources of iron ions to form PB may arise from the slow hydrolysis of potassium ferricyanide. PB is a mixed-valent iron (II/III) hexacyanoferrate compound [31] which has two faradaic processes at 0.35 and 0.9 V vs Ag/AgCl/3.5 M KCl corresponding to the redox pairs Prussian White/Prussian Blue (PW/PB) and Prussian Blue/Berlin Green (PB/BG), respectively [32].

Prussian Blue analogues have been investigated as electrode materials in supercapacitors in combination with other materials such as graphene oxide [33], conducting polymers [34, 35] or metal oxides [36]. As the use of Prussian Blue involves the selection of electrolytes containing potassium ions, KCl is an interesting option, as it avoids the need to use the strong acidic or basic media [37]. Nonetheless, the evolution of chlorine needs to be taken into account.

The present study investigates the modification of three different carbon materials (an activated carbon, a modified graphite felt and *MWCNTs*) with Prussian Blue with the aim of increasing the energy density of CBSCs. The growth of the deposits was studied in detail on the

MWCNTs electrodes. Furthermore the performance of the Prussian Blue modified *MWCNTs* as positive electrodes was evaluated in asymmetric hybrid devices built with an activated carbon as negative electrode and KCl as electrolyte. The cell voltage profile and the potential evolution of each electrode during the galvanostatic cycling of the device were simultaneously monitored by synchronous cyclic chronopotentiometry. The long-term stability of the system was evaluated up to 1,000 cycles by galvanostatic cycling.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Reagents and materials

Three different carbon materials were investigated: an activated carbon (AC, $S_{BET} \approx 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) obtained in the laboratory by chemical activation of a commercial mesophase (AR24, *Mitshubishi Gas Chemical*) pitch with KOH (ratio KOH/pitch 3:1) at 700 °C for 1 h, under a N_2 flow of 62 ml min^{-1} [38]; commercial multi-walled carbon nanotubes (*MWCNTs*, $S_{BET} \approx 210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 1.9 wt % Fe, Sigma-Aldrich); and a modified graphite felt (*GF*), obtained from a commercial felt (RVG-2000, Mersen) after a thermal treatment at 1000 °C under a N_2 flow (150 mL min^{-1}) for 1 hour.

Disk-shaped electrodes (geometric area $\approx 1.13 \text{ cm}^2$) were prepared from AC and *MWCNTs* by mixing 90 wt % of the corresponding carbon material and 10 wt % of polytetrafluoroethylene (PTFE) as binder. In the case of *GF*, the electrodes were obtained directly by cutting out disks of similar dimensions with a puncher, without using any binder.

A solution of 0.1 M KCl was used as electrolyte. A solution of 0.1 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / 1.0 M KCl was used to grow the Prussian Blue deposits. Both solutions were prepared daily by solving the suitable quantity of the

corresponding salt (potassium chloride or potassium ferricyanide, Sigma-Aldrich) in distilled water.

2.2 Electrochemical experiments

The electrochemical behavior of the active electrode materials (*AC*, *MWCNTs* and *GF*) was initially studied in KCl by cyclic voltammetry (CV) using a three-electrode cell (Fig. S1A, Supporting Information). The cell consisted of an electrode of *AC*, *MWCNTs* or *GF* as the working electrode, Ag/AgCl/3.5 M KCl as reference electrode and a graphite rod as counter electrode. Equivalent experiments were performed in 0.1 M $K_3[Fe(CN)_6]$ / 1.0 M KCl, in order to evaluate the suitability of each carbon material for the formation of Prussian Blue deposits.

Modification of the *MWCNTs* through the formation of PB deposits was carried out in a “T-type” Swagelok[®] cell (Fig. S1B, Supporting Information) assembled using *AC* as the negative electrode and *MWCNTs* as the positive one (*AC/MWCNTs*). The mass ratio between both electrodes was (1:1). At the third-end connection an Ag/AgCl/3.5 M KCl reference electrode was incorporated, making it possible to determine the potential at which each of the electrodes was operating when a determined cell voltage was applied. A solution of 0.1 M $K_3[Fe(CN)_6]$ / 1.0 M KCl was used as electrolyte.

The electrochemical modification process consisted in a sequence of charge/discharge cycles by synchronous cyclic chronopotentiometric tests (GCPL) at 1.0 V and 17.7 mA cm⁻² (up to 300 cycles). At the same time electrochemical impedance spectroscopy experiments (EIS, at 0.0 V; 1 mHz – 100 kHz; ±10 mV) were performed every 10 charge/discharge cycles to monitor the evolution of the cell resistance. The sample

obtained after 300 cycles (*MWCNTs-PB*) was washed with ultrapure water.

The performance of the modified electrode (*MWCNTs-PB*) in CBSCs was evaluated in a similar system to that described above for the formation of the deposits. Two-three electrode asymmetric cells were assembled using *AC* as negative electrode, *MWCNTs-PB* as the positive one and 1.0 M KCl as electrolyte. Additional cells were prepared using *MWCNTs* as positive electrode for purposes of comparison. The mass ratio between the positive and negative electrode was again (1:1).

The cell voltage profile and the potential evolution of each electrode during the galvanostatic cycling of the device were simultaneously monitored by synchronous cyclic chronopotentiometric tests (GCPL, 17.7 mA cm⁻²) at 1.0 V and at the maximum cell voltage permitted by the cells. Moreover, the long-term stability of the systems (up to 1,000 cycles) was evaluated by galvanostatic cycling between 0.0 V and the maximum cell voltage at a constant current density of 17.7 mA cm⁻².

The energy density (*E*) and power density (*P*) values together with the cell capacitance (*C*) and the efficiency of the charge/discharge processes (ϵ) were calculated by integrating the galvanostatic discharge profiles (avoiding the ohmic drop) [39] by applying Eq. (1), (2), (3) and (4) respectively to the discharge profiles

$$E = \int V dt / m_t \quad (1)$$

$$P = E / \Delta t_d \quad (2)$$

$$C = 2 \int V dt / m_t (\Delta V_d)^2 \quad (3)$$

$$\epsilon (\%) = (\Delta t_d / \Delta t_c) * 100 \quad (4)$$

where I/A is the current applied, $\int V dt/V$ s is the area under the discharge profile, m_t/g is the total mass of active electrode material in the cell, $\Delta V_d/V$ is the discharge voltage (avoiding the ohmic drop), $\Delta t_d/s$ is the discharge time and $\Delta t_c/s$ is the charge time.

All the electrochemical measurements were performed on a BioLogic VMP Multichannel Potentiostat at room temperature.

2.3 Characterization of the electrode materials

The quantity of PB deposited on the *MWCNTs* was determined by thermogravimetric analysis performed on a TA Instrument SDT 2960 thermobalance. 15 mg of sample (particle size under 200 μm) was placed on a platinum crucible and heated from 25 $^{\circ}\text{C}$ to 1000 $^{\circ}\text{C}$ using a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and a nitrogen flow of 60 mL min^{-1} .

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Electrode materials selection

Hybrid systems are made up of two electrodes which store the energy through two different mechanisms [21, 22]. One of the electrodes acts as a double layer capacitor (storing the ions of the supporting electrolyte, KCl in this case) while the other stores the energy from the redox processes associated with the electroactive specie selected (Prussian Blue). In both cases the appropriate characteristics of the electrode materials are essential to ensure the good performance of the cell and, therefore, the materials selected might be different, depending on the requirements of each case.

The selection of the active material for each electrode was based on the behavior of each carbon material (*AC*, *MWCNTs* and *GF*) in a three-

electrode cell with KCl as electrolyte (Fig. 1). It is not surprising that AC shows much higher capacitive currents than MWCNTs and GF, due to the higher specific surface area available for the formation of the electrical double layer [40]. For this reason, AC is the most suitable material for the negative electrode (capacitor-type electrode).

Fig. 1 also provides relevant information about the stability of the material for the positive electrode. AC oxidizes at low potential (+ 0.6 V), as a result of its high surface area. Accordingly, the MWCNTs oxidizes at higher potential (+ 0.8 V) and GF at the highest one (+ 1.0 V).

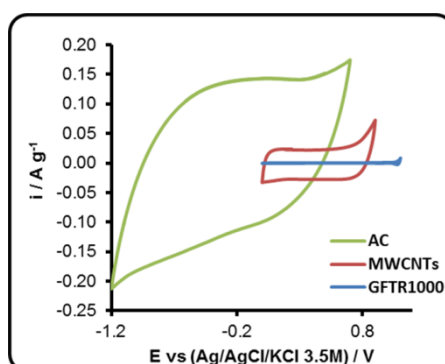


Fig. 1.- Cyclic voltammograms obtained in a three-electrode cell on the unmodified AC, MWCNTs and GF electrodes in 1.0 M KCl solutions ($u_{scan} = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

Nevertheless the most important criterion used to select the material for the positive electrode is its suitability for the development of the redox reactions related to $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ that lead to the formation of the Prussian Blue deposit. Fig. 2 shows the CVs recorded on the different materials in the 0.1 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / 1.0 M KCl solution. AC exhibits a poor electrochemical performance (Fig. 2A) as the redox peaks related to the Fe(II)/Fe(III) redox pair are not well developed and the separation of the oxidation and reduction peak potentials (ΔE_p) is 0.15 V (very far from that characteristic of a reversible reaction according to the Nernst equation

[41]). Moreover, the shape of the CV after 200 repetitive scans clearly shows a reduction of the currents measured. Not only does the oxidation/reduction reaction fade, but also the double layer formation is seriously diminished, possibly due to the formation of solid deposits that block the electrode/electrolyte interface and the pore entrances.

Fig. 2B shows the CVs recorded when *GF* is used as working electrode. In the first scan the well-defined redox peaks indicate the proper development of the Fe(II)/Fe(III) redox reactions. Moreover, the higher current intensity of the peaks and the ΔE_p value of 0.049 V are indicative of a better electrochemical activity and kinetic reversibility of the *GF* electrode towards the reactions under study. It is also worth noting the very small capacitive current measured on this electrode due to its negligible specific surface area [42]. However *GF* shows a very poor long-term behavior as several overlapped oxidation peaks are developed at scan 200 and the kinetic reversibility disappears. *MWCNTs* (Fig. 2C) seems to be the material with the better electrochemical performance. In the first scan a very reversible Fe(II)/Fe(III) reaction ($\Delta E_p = 0.064$ V) occurs at 0.22 V. Moreover this good electrochemical performance is still present after 200 repetitive scans indicating the good long-term behavior of this electrode. Furthermore the anodic and cathodic peaks are wider, possibly due to the overlapping of different anodic/cathodic processes involved in the formation of a solid phase (Prussian Blue) as the redox potential of the Fe(II)/Fe(III) couple is slightly different depending on whether the ions are in solution or in the solid phase. Such solid phase also participates in the development of a second reversible reaction at a higher electrode potential (+ 0.9 V) related to the Prussian Blue (PB)/Berlin Green (BG) redox processes (as described in the

Introduction), which is practically negligible in the first scan but is well defined after 200 scans [32].

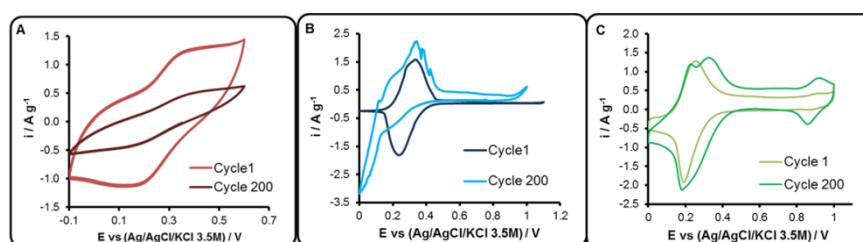


Fig. 2.- Cyclic voltammograms recorded in a three-electrode cell on the (A) AC, (B) GF and (C) MWCNTs electrodes in a 0.1 M $K_3[Fe(CN)_6]$ / 1.0 M KCl solution ($u_{scan} = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

3.2 The formation of PB deposits on MWCNTs

PB was electrochemically deposited on the MWCNTs surface using a cell configuration equivalent to that used to characterize the global hybrid supercapacitor. Thus, an asymmetric system in a two-three electrode configuration was set up with AC as negative electrode and MWCNTs as the positive one, using 0.1 M $K_3[Fe(CN)_6]$ / 1.0 M KCl as electrolyte (AC/KCl- $K_3[Fe(CN)_6]$ /MWCNTs). It is important to note that this cell configuration not only makes it possible to investigate the formation of the PB on the positive electrode, but also shows how it influences the electrochemical behavior of the negative electrode and the whole device.

Galvanostatic charge/discharge profiles were initially recorded on an AC/KCl/MWCNTs system (Fig. 3) and the results obtained were used as the starting point for understanding the formation of the PB deposit. As expected the charge/discharge profile corresponding to the two-electrode device presents the triangular shape characteristic of EDLCs [43]. However, the above mentioned differences in capacitance between the two electrode materials (Fig. 1) are reflected in the different

distribution of potential between them [21]. In this case the negative electrode (AC) shows only small changes in its operational potential, while the positive one (MWCNTs) reaches very positive potential values (up to + 0.9 V), which could have a negative impact on its cyclability as it lies outside its stability window (see Fig. 1).

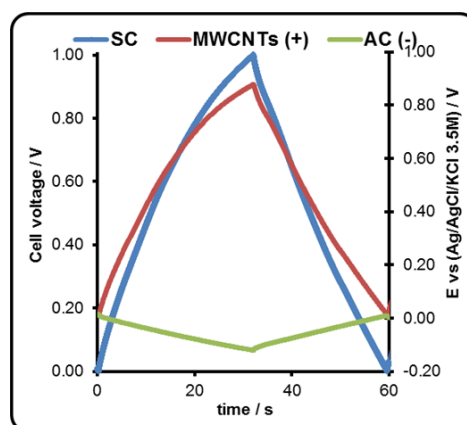


Fig. 3.- Galvanostatic cycle obtained on the AC/KCl/MWCNTs system at an applied cell voltage of 1.0 V (left Y-axis) and potential profiles for the positive and negative electrodes (right Y-axis) in a 1.0 M KCl solutions at a constant current density of 17.7 mA cm^{-2} .

Fig. 4 shows the charge/discharge profiles (cycles 1 to 300) recorded on the AC/KCl- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ /MWCNTs system during the formation of the PB deposits. The first noticeable difference after the addition of the iron salt is the change in the electrode potential values when the cell is at 0.0 V (*zero-voltage potential*), which is an important factor for the performance of the device. While in KCl this value is very close to 0.0 V (see Fig. 3), in $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ it increases to 0.35 V from the first cycle (Fig. 4A), a potential value that corresponds to that of the redox reaction of the iron salt [26]. The results presented in Table 1 show that the efficiency (ϵ) of the system falls drastically, from 88 % in KCl to 41 % after the addition of the iron salt. This is easily explained by comparing the

behavior of the *MWCNTs* electrode in each system (Fig. 3 and Fig. 4A). The increase in the *zero-voltage potential* in $K_3[Fe(CN)_6]$ shifts the positive electrode towards higher operational potentials, becoming the oxidation of chloride ions a very important secondary reaction during the charge of the cell which results in the very low efficiency observed.

Fortunately after 10 charge-discharge cycles the situation improves. Although the *zero-voltage potential* and the maximum potential reached by the *MWCNTs* electrode remained unchanged, oxidation of the chloride ions is greatly inhibited and the overall efficiency of the process increases from 41 % to 71 %. Nevertheless the most important feature that can be observed in Fig. 4B is the appearance of a small potential plateau in the profile of the positive electrode (also reflected in the two-electrode profile) associated with the development of the Fe(II)/Fe(III) redox reactions. After 100 cycles (Fig. 4C) the situation is very similar, as reflected in the electrochemical data presented in Table 1.

The electrochemical performance of the device changes significantly after 200 and 300 cycles (Fig. 4D and 4E respectively). The most important difference is the appearance of a second potential plateau in the profile of the positive electrode (around 0.90 V). This plateau can be attributed to the PB/BG reactions, as explained in the Introduction, which positively contribute to the performance of the cell. Thus, the specific capacitance of the *MWCNTs* electrode increases after 300 cycles (from 28 to 52 $F\ g^{-1}$) and, accordingly, the negative electrode also improves its capacitive performance (from 76 to 162 $F\ g^{-1}$). As a result the specific capacitance, energy and power densities of the whole cell (measured as a two-electrode device) increases significantly (see data in Table 1). However, the efficiency of the cell is still maintained at 77 %,

probably due to residual chlorine evolution. Moreover self-discharge reactions may also develop as a result of the diffusion of Fe (III) ions in solution and their reduction on the AC electrode, resulting in a low overall efficiency.

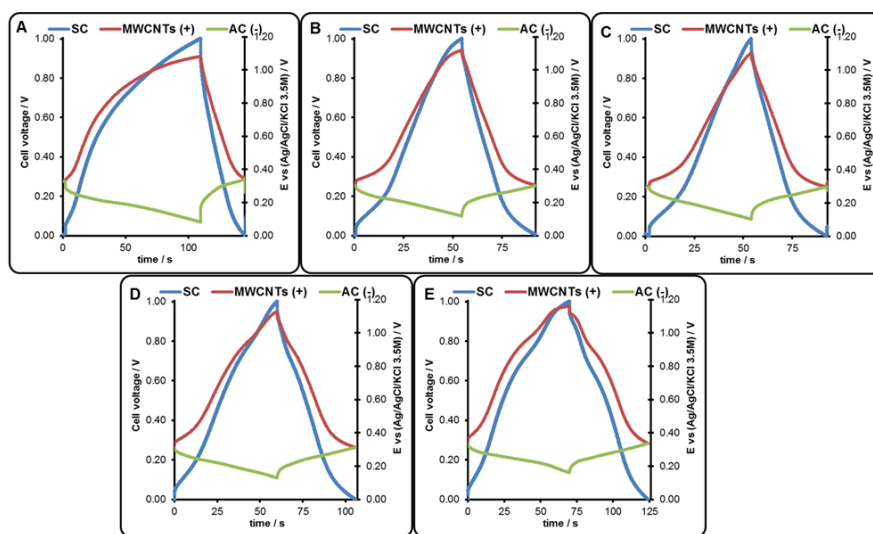


Fig. 4.- Galvanostatic cycles obtained in the AC/KCl- $K_3[Fe(CN)_6]$ /MWCNTs systems at an applied cell voltage of 1.0 V (left Y-axis) and potential profiles for the positive and negative electrodes (right Y-axis) at a constant current density of 17.7 mAcm^{-2} corresponding to (A) cycle 1, (B) cycle 10, (C) cycle 100, (D) cycle 200 and (E) cycle 300.

Table 1. Electrochemical parameters of the AC/KCl/MWCNTs AC/KCl-K₃[Fe(CN)₆]/MWCNTs systems obtained from galvanostatic tests carried out in a two-three electrode configuration cell.

System	Cycle	E	P	C	C₊	C₋	ε
AC/KCl/MWCNTs	100	1.46	188	10	25	160	88
AC/KCl-K ₃ [Fe(CN) ₆]/MWCNTs	1	1.42	128	10	28	76	41
AC/KCl-K ₃ [Fe(CN) ₆]/MWCNTs	10	1.33	127	10	25	89	71
AC/KCl-K ₃ [Fe(CN) ₆]/MWCNTs	100	1.41	130	10	27	92	75
AC/KCl-K ₃ [Fe(CN) ₆]/MWCNTs	200	1.89	148	14	36	140	75
AC/KCl-K ₃ [Fe(CN) ₆]/MWCNTs	300	2.65	177	19	52	162	77

E/W h kg⁻¹, energy density; *P*/W kg⁻¹, power density; *C*/F g⁻¹, cell capacitance; *C₊*/F g⁻¹, specific capacitance of the positive electrode; *C₋*/F g⁻¹, specific capacitance of the negative electrode; ε (%), efficiency.

To gain an insight into the formation of the PB solid phase impedance spectroscopy measurements were also carried out, as this is a suitable technique for monitoring the growth of films or deposits on surfaces [44]. Fig. 5 shows the Nyquist plots recorded after different charge/discharge cycles. After the setup of the asymmetric cell (0 cycles) the corresponding plot does not show any semicircle in the high frequency range, evidencing the quasi-pure capacitive behavior of the whole device [45]. After 100 charge-discharge cycles a small semicircle appears indicating the formation of a small deposit [46]. Thereafter, the radius of the semicircle increases greatly, reflecting the growth of the deposit. In the low frequency range, however, all the plots follow a non-linear trend (not perpendicular shape) as a result of the diffusion limitations of the ions towards the electrode surface [47].

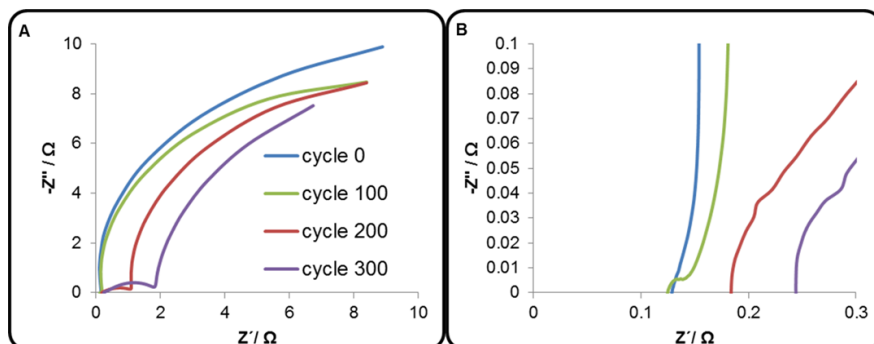


Fig. 5.- (A) Nyquist plots recorded at 0.0 V during the PB electrodeposition. (B) Details of Nyquist plots.

3.3 Electrochemical performance of the *MWCNTs-PB* electrode

The electrochemical performance of the modified electrode was investigated using two-three electrode asymmetric cells in KCl (*AC/KCl/MWCNTs-PB*) by means of GCPL experiments (Fig. 6). It is worth noting that in the absence of the iron salt in the electrolyte the *zero-voltage potential* decreases significantly (from 0.34 to 0.18 V, see Fig. 4E and Fig. 6A). This decrease has a marked influence on the whole cell, despite the fact that the operational potential window of the positive electrode remains almost constant (0.82 V versus 0.83 V). In the experiment shown in Fig. 4E the positive electrode profile displays three different potential plateaus, the first one due to the PB/PW redox reactions, the second one to the PB/ BG reaction, and the last one to the irreversible oxidation of chloride ions. Meanwhile, in the profile of Fig. 6A there are only two plateaus. As a result of the lower *zero-voltage potential* the maximum potential reached by the *MWCNTs-PB* electrode is 1.01 V, and therefore the irreversible reaction of the electrolyte decomposition is avoided. This significantly contributes to enhance the efficiency of the system, which reaches a satisfactory 94 %, compared to the 77 % of the former system.

An important consequence of the results discussed above is that the maintenance of the positive electrode at the potential at which the PB/BG reaction occurs, makes it possible to widen the operational cell voltage. Accordingly, the charge stored in the positive electrode via this reaction should be compensated for by the negative electrode shifting to more negative potentials. In Fig. 6A the negative electrode only operates between 0.18 V - 0.01 V. Fig. 1 shows that the AC electrode can operate at more negative potentials and yet retains its capacitor-type behavior. This should give rise to a wider operational potential window in the negative electrode and enhance the overall performance of the device.

Fig. 6B shows the galvanostatic cycles of the AC/KCl/MWCNTs-PB device at 1.4 V. The quantitative electrochemical data derived from them (Table 2) show a noteworthy improvement in the performance of the cell. The efficiency of the cell reaches 100 % and there is also a significant increase in its specific capacitance and energy and power densities. In order to understand this enhancement in the performance of the whole device, Fig. 6C shows the CVs of the positive electrodes in their respective operational potential windows (obtained from Fig. 6A and 6B). When the system is cycled at 1.0 V the positive potential window varies from 0.18 V to 1.01 V. Neither the oxidation/reduction peaks of PB/PW nor those of PB/BG are fully developed, which explains the low capacitance of the whole device. On the other hand, when the cell voltage is increased to 1.4 V the PB/PW redox peaks observed at 0.3 V are fully developed and those corresponding to the PB/BG reactions, although not yet completed, are also more intense. As mentioned above, the excess of charge occurring in this electrode is compensated for in the negative electrode by widening its operational window to more negative potentials, reaching an operating potential range of 0.36 V (the potential

window of the negative electrode was only 0.17 V when the cell was cycled at 1.0 V).

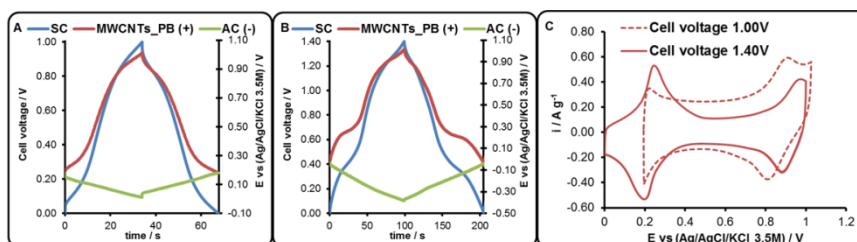


Fig. 6.- Galvanostatic charge/discharge cycles recorded at a constant current density of 17.7 mA cm^{-2} on the AC/KCl/MWCNTs-PB system at an applied cell voltage of (A) 1.0 V and (B) 1.4 V (left Y-axis) and potential profiles for the positive and negative electrodes (right Y-axis). (C) CVs recorded in the corresponding operational potential range for the MWCNTs-PB electrode ($U_{scan} = 1 \text{ mV s}^{-1}$).

According to the data presented in Table 2, the modification of MWCNTs with PB allows to increase the operational cell voltage enhancing the capacitance of the positive electrode with a corresponding improvement of the energy density of the device. Despite the performance of this positive electrode is faradaic and, therefore, it should not be evaluated in terms of capacitance (F g^{-1}) but in terms of energy [48, 49], the authors have included those values only for comparative purposes.

Thus, when the voltage applied is 1.0 V the system AC/KCl/MWCNTs-PB shows only a slight increase in energy density compared to that of the reference system (from 1.46 to 1.58 W h kg^{-1} , Tables 1 and 2), while the power density values remain almost unchanged. However, at an operating cell voltage of 1.40 V there is a fivefold increase in the energy density (up to 7.68 W h kg^{-1}) reaching values comparable to those recorded for symmetric CBSCs with sulfuric acid as electrolyte [3]. Moreover, in this case there is a marked increase in the power density

value despite the resistance related to the development of the corresponding redox reactions. Only asymmetric supercapacitors with MnO_2 have produced better results using neutral electrolytes [50].

Table 2. Electrochemical parameters of the AC/KCl/MWCNTs-PB system obtained from the galvanostatic tests carried out in a two-three electrode configuration cell.

System	ΔV	E	P	C	C_+	C_-	ϵ
<i>AC/KCl/MWCNTs_PB</i>	1.0	1.58	170	11.2	28	136	94
<i>AC/KCl/MWCNTs_PB</i>	1.4	7.68	236	28.2	143	250	100

$\Delta V/V$, cell voltage; $E/W \text{ h kg}^{-1}$, energy density; $P/W \text{ kg}^{-1}$, power density; $C/F \text{ g}^{-1}$, cell capacitance; $C_+/F \text{ g}^{-1}$, specific capacitance for the positive electrode; $C_-/F \text{ g}^{-1}$, specific capacitance of the negative electrode; ϵ (%), efficiency.

The stability of the *MWCNTs-PB* electrode and its influence on the long-term electrochemical performance of the whole device was also evaluated (Fig. 7). According to the galvanostatic experiments carried out, the energy density of the cell remains quite stable after 1,000 charge/discharge cycles (a decrease of around 12 % was observed), the main changes occurring during the first 300 cycles. These results are satisfactory considering that the positive electrode acts as a battery.

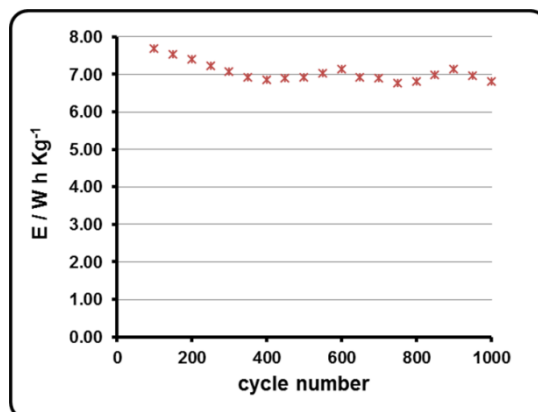


Fig. 7.- Evolution of energy density values at 1.4 V and a constant current of 17.7 mA cm^{-2} during the long-term experiments carried out for the *AC/KCl/MWCNTs-PB* device.

3.4 Determination of the quantity of PB deposited onto the *MWCNTs*

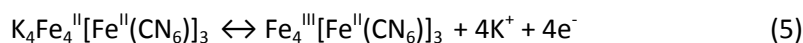
The relevant contribution of the PB deposit to the enhancement of the electrochemical performance of the whole device was discussed in the previous paragraph. However, it is also important to determine the amount of PB finally deposited in order to be able to evaluate its potential as active electrode material in electrochemical energy storage devices.

As a first approximation to the quantification of the PB deposited onto the *MWCNTs* a thermogravimetric analysis was carried out (Fig. S2, Supporting Information). The *MWCNTs-PB* electrode yielded an ash content around 4 % larger than the unmodified *MWCNTs* electrode. Nevertheless it is difficult to infer the real amount of PB deposited, given the complexity involved in the decomposition of PB molecules.

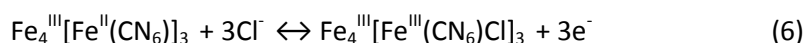
A more accurate estimation of the quantity of PB deposited can be obtained from the electrochemical measurements. By comparing the

capacitances of the positive electrodes of the two cells (*AC/KCl/MWCNTs* and *AC/KCl/MWCNTs-PB*) it can be easily assumed that the excess of capacitance of the modified *MWCNTs* electrode can be attributed to the presence of the PB deposit. In this positive electrode both the double layer formation on the *MWCNTs* surface and the electrochemical reactions related to PB contribute to capacitance. On one hand the contribution to capacitance due to the double layer formation can be estimated from the reference system *AC/KCl/MWCNTs* (Table 1). In this cell the maximum voltage applied was 1.0 V but it is well known that *MWCNTs* behave almost like ideal double layer capacitors [13, 51] and, therefore, their capacitance is independent of the voltage applied (or of the potential in the case of a three-electrode cell). In this particular case (with a 30 mg electrode) the capacitance of the positive electrode is 0.7 F (this is not the specific capacitance value, but the capacitance of the actual experimental cell).

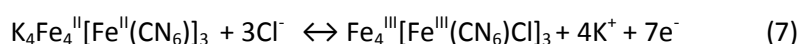
On the other hand when PB was deposited onto the surface of the *MWCNTs* the capacitance of the positive electrode (Table 2) increased to 3.74 F (for the same weight of *MWCNTs* electrode). Assuming that the surface area of the *MWCNTs* was hardly modified due to the small amount of PB deposited, the excess of capacitance (3.04 F) should be assigned to the electrochemical oxidation-reduction processes of the PB redox couple reflected in the two potential plateaus observed in the charge (and discharge) profiles of the positive electrode (Fig. 6B). The first plateau is due to the oxidation of Prussian White (PW) to PB following the reaction shown in Eq. (5):



In the second plateau PB is further oxidized to Berlin Green (BG) as represented by Eq. (6):



As a result the global equation during the charge is as shown in Eq. (7):



These reactions have already been described in the literature [32] as fully reversible redox processes for the so called insoluble form of PB, which is in agreement with the results in Fig. 6B and with the fact that the efficiency of the system when operating at 1.4 V is 100 %. It is important to note that, although PB can be present in two forms (soluble and insoluble PB), it can be assumed that the PB deposited in this study is the “insoluble form”, considering the media in which the deposit formation was carried out ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{KCl}$), where Fe^{+2} instead of K^+ ions are involved in the charge balance [27]. Nonetheless, these are complex reactions and some of the mechanisms are still under discussion, as the participation of chlorides in the reaction shown in Eq. (7).

Taking into account these electrochemical reactions, the excess of capacitance measured for the *MWCNTs-PB* electrode and Faraday’s law for electrolysis, the amount of electrochemically active PW deposited onto the *MWCNTs* surface is easily calculated from Eq. (8):

$$M_{\text{PW}} = \Delta C M_w / F n V \quad (8)$$

where $\Delta C/F$ is the difference between the capacitance values corresponding to the *MWCNTs* and the *MWCNTs-PB* electrodes, M_w is the molecular weight of PW (1016 g mol⁻¹), F is Faraday’s constant (96.485 C eq⁻¹), n is the number of e⁻ involved in the redox process (7 eq

mol^{-1}) and V is the operational potential window of the positive electrode. Finally the mass of PB is calculated from the stoichiometry of the reaction represented in Eq. (5) (1 mol of PW corresponds to 1 mol of PB).

As a result of these calculations, it is inferred that merely 3.8 mg of PB deposited onto the 30 mg *MWCNTs* electrode (13 wt %) were responsible for the fivefold increase in the capacitance of the positive electrode and, in turn, in the fivefold increase in the energy density of the whole device (from 1.46 to 7.68 W h kg^{-1}).

These results confirm that PB is a very promising active electrode material for hybrid energy storage devices due to the suitability of its electrochemical processes (involving 7 electrons), which are highly reversible and stable. Nevertheless the complete analysis of the results presented in this work show certain limitations that might hide the full potential of PB. Not only is the amount of PB deposited very low, but it is also poorly distributed onto the *MWCNTs* surface (Fig. S3, Supporting Information). The development of a more homogeneously distributed PB, with higher load of the inorganic component and with a controlled structure [52-55] might further enhance the energy density of these devices. The performance of the device could also be improved with a right mass balance between the positive and the negative electrodes [18-21, 56].

4. CONCLUSIONS

The use of modified *MWCNTs* with PB as positive electrode in an asymmetric cell assembled with activated carbon as negative electrode and KCl as electrolyte, allows the operational cell voltage to be increased to 1.4 V, contributing to a substantial improvement of the energy density

of the device (from 1.46 to 7.68 W h kg⁻¹). Moreover, the efficiency of the cell approaches 100 % as a result of the inhibition of the chlorine evolution reaction due to the development of the PB/BG redox reactions. The cyclability of the device is also satisfactory, as reflected by the loss of only 12 % of energy density after 1000 cycles.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank MINECO (project MAT2010-20601-C02-01) and Gobierno del Principado de Asturias – Fondo Europeo de Desarrollo Regional UE (GRUPIN14-118) for the financial support provided. Patricia Díaz thanks FPI predoctoral research grant (FPI:BES-2011-045394).

References

- [1] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic Publishers/Plenum Press, New York, 1999.
- [2] A. Burke, *Ultracapacitors: why, how, and where is the technology*, J. Power Sources 91 (2000) 37-50.
- [3] F. Béguin, E. Frackowiak, *Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage Systems*, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, 2010.
- [4] L. Eliad, E. Pollak, N. Levy, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach, *Assesing optimal pore-to-ion size relations in the design of porous poli(vinylidene chloride) carbons for EDL capacitors*, Appl. Phys. A 82 (2006) 607-603.
- [5] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, *Relation between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes*, Carbon 44 (2006) 2498-2507.
- [6] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *Relation between the ion size and the pore size for an electric double-layer capacitor*, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 2730- 2731.

- [7] T. A. Centeno, F. Stoeckli, *The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performance of activated carbons*, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 560-566.
- [8] G. A. Snook, P. Kao, A. S. Best, *A review: Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes*, *J. Power Sources* 196 (2011) 1-12.
- [9] J. M. Sieben, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *Flexible ruthenium oxide-activated carbon cloth composites prepared by simple electrodeposition methods*, *Energy* 58 (2013) 519-526.
- [10] Y. Wimalasiri, R. Fan, X.S. Zhao, L. Zou, *Assembly of Ni-Al layered double hydroxide and graphene electrodes for supercapacitors*, *Electrochim. Acta* 134 (2014) 127-135.
- [11] S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Towards a further generation of high-energy carbon-based capacitors by using redox-active electrolytes*, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 1699-1701.
- [12] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte*, *Electrochim. Acta.* 83 (2012) 241-246.
- [13] S. Roldán, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors*, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 3401-3405.
- [14] S. T. Senthilkumar, R. K. Selvan, Y. S. Lee, J. S. Melo, *Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance using redox additive electrolyte*, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 1086-1095.
- [15] G. Wang, R. Liang, L. Liu, B. Zhong, *Improving the specific capacitance of carbon nanotubes-based supercapacitors by combining introducing functional groups on carbon nanotubes with using redox-active electrolyte*, *Electrochim. Acta* 115 (2014) 183-188.
- [16] A. Burke, *R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors*, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1083-1091.

- [17] A. Balducci, R. Dugas, P. L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S. Passerini, *High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte*, J. Power Sources, 165 (2007) 922-927.
- [18] T. Brousse, M. Toupin, D. Bélanger, *A hybrid activated carbon-manganese dioxide capacitor using a mild aqueous electrolyte* J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A614-A622.
- [19] J. H. Chae, G. Z. Chen, *1.9V aqueous carbon-carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances*, Electrochim. Acta 86 (2012) 248-254.
- [20] S. Vaquero, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla, *Mass-balancing of electrodes as a strategy to widen the operating voltage window of carbon/carbon supercapacitors in neutral aqueous electrolytes*, Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 10293-10307
- [21] P. Díaz, Z. González, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, C. Blanco, *Enhanced energy density of carbon-based supercapacitors using Cerium (III) sulphate as inorganic redox electrolyte*, Electrochim. Acta 168 (2015) 277-284.
- [22] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *Mechanism of energy storage in carbon-based supercapacitors modified with a quinoid redox-active electrolyte*, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 17606-17611.
- [23] A. A. Shul'ga, M. Koudelka-Hep, N. F. de Rooij, L. I. Netchiporouk, *Glucose-sensitive ENFET using potassium ferricyanide as oxidizing substrate: the effect of an additional lysozyme membrane*, Sens. Actuators B 24-25 (1995) 117-120.
- [24] K. Morris, K. Catterall, H. Zhao, N. Pasco, R. John, *Ferricyanide mediated biochemical oxygen demand – Developed of a rapid biochemical oxygen demand assay*, Anal. Chim. Acta 442 (2001) 129-139.
- [25] R. Ojani, J-B. Raoof, E. Zarei, *Electrocatalytic reduction of nitrite using ferricyanide; Application for its simple and selective determination*, Electrochim. Acta 52 (2006) 753-759.
- [26] I. Taurino, S. Carrara, M. Giorcelli, A. Tagliaferro, G. de Michelli, *Comparison of two different carbon nanotubes surfaces with respect to potassium ferricyanide electrochemistry*, Surface Sci. 606 (2012) 156-160.

- [27] A. Abbaspour, M. A. Kamyabi, *Electrochemical formation of Prussian Blue films with a single ferricyanide solution on gold electrode*, J. Electroanal. Chem. 548 (2005) 117-123.
- [28] C. Yang, C-H. Wang, J-S. Wu, X. Xia, *Mechanism investigation of Prussian Blue electrochemically deposited from a solution containing single component of ferricyanide*, Electrochim. Acta 51 (2006) 4019-4023.
- [29] Y. Ding, G. Gang, X-H. Xia, *Electrochemical deposition and mechanism investigation of Prussian Blue on graphic carbon paste from an acidic ferricyanide solution*, J. Solid State Electrochem. 12 (2008) 553-558.
- [30] E. Nossol, A.J.G. Zarbin, *A simple and innovative route to prepare a novel carbon nanotube/Prussian Blue electrode and its utilization as a highly sensitive H₂O₂ amperometric sensor*, Adv. Funct. Mat. 19 (2009) 3980-3986.
- [31] A. A. Karyakin, *A review: Prussian Blue and its analogues: Electrochemistry and analytical applications*, Electroanalysis 13 (2001) 813-819.
- [32] F. Ricci, G. Palleschi, *Sensor and biosensor preparation, optimization and applications of Prussian Blue modified electrodes*, Biosens. Bioelectron. 21 (2005) 389-407.
- [33] Y. Zou, Q. Wang, C. Xiang, H. Chu, S. Qiu, F. Xu, S. Liu, C. Tang, L. Sun, *One-pot synthesis of ternary polypyrrole-Prussian-blue-graphene-oxide hybrid composite as electrode material for high-performance supercapacitors*, Electrochim. Acta 188 (2016) 126-134.
- [34] P. J. Zulesza, K. Miecznikowski, M. A. Malik, H. Bala, *Application of electroactive materials composed of conducting polymers and polynuclear inorganic compounds*, J. New Mat. Electrochem. Syst. 4 (2001) 67-172.
- [35] A. Shanmugavani, S. Kaviselvi, K. Vijaka Sankar, R. Kalai Selvan, *Enhanced electrochemical performances of PANI using redox additive of K₄[Fe(CN)₆] in aqueous electrolyte for symmetric supercapacitors*, Mat. Res. Bull. 62 (2015) 161-167
- [36] B. Gao, X. G. Zhang, C. Z. Yuan, J. Li, *Preparation and electrochemical capacitance of nickel oxide with Prussian Blue analogue as precursor*, Chin. J. Inorg. Chem. 22 (2006) 1289-1292.

- [37] M. P. Bichar, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *High voltage supercapacitor built with seaweed carbon in neutral aqueous electrolyte*, Carbon 48 (2010) 4351-4361
- [38] V. Ruiz, C. Blanco, E. Raymundo-Piñero, V. Khomenko, F. Béguin, R. Santamaría, *Effects of thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behaviour in supercapacitors*, Electrochim. Acta 52 (2007) 4969-4973.
- [39] G. Z. Chen, *Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation*, Progress in Nat. Sci.: Mat. Int. 23 (2013) 245-255.
- [40] E. Mora, V. Ruiz, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, J. M. Juárez-Galán, F. Rodríguez-Reinoso, *Influence of mesophase activation conditions on the specific capacitance of the resulting carbons*, J. Power Sources 156 (2006) 719-724.
- [41] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods - Fundamentals and applications*, 2nd Edition, Wiley, New York, 2001.
- [42] Z. González, A. Sánchez, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Enhanced performance of a Bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery*, Electrochem. Commun. 13 (2011) 1379-1382.
- [43] S. Shiraishi, H. Kurihara, A. Oya, *Preparation and electric double layer capacitance of mesoporous carbon*, Carbon Sci, 1 (2011) 133-137.
- [44] P. Najafisayar, M.E. Bahrololoom, *Pulse electrodeposition of Prussian Blue thin films*, Thin Solid Films 542 (2008) 45-51.
- [45] L. Zhongxue, C. Jie, *An impedance-based approach to predict the state-of-charge for carbon-based supercapacitors*, Microelec. Eng. 85 (2008) 1549-1554.
- [46] C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, C. Laberty-Robert, *Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications*, Electrochim. Acta 49 (2004) 905-912.
- [47] M. Toupin, D. Bélanger, I. R. Hill, D. Quinn, *Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors*, J. Power Sources 140 (2005) 203-210.

- [48] P. Simon, Y. Gogotsi, *Where do batteries end and supercapacitors begin?* Science 343 (2014) 1210-1211.
- [49] T. Brousse, D. Belanger, J. W. Long, *To be or not to be pseudocapacitive?* J. Electrochem. Soc. 162 (2015) A5185-A5189.
- [50] M. S. Hong, S. H. Lee, S. W. Kim, *Use of KCl aqueous electrolyte for 2 V manganese oxide activated carbon hybrid capacitor,* Electrochem. Solid-State Lett. A 5 (2002) 227-230.
- [51] V. Ruiz, S. Roldán, I. Villar, C. Blanco, R. Santamaría, *Voltage dependence of carbon-based supercapacitors for pseudocapacitance quantification,* Electrochim. Acta 95 (2013) 225-229.
- [52] A. Johansson, E. Widenkvist, J. Lu, M. Boman, U. Jansson, *Fabrication of High-Aspect-Ratio Prussian Blue Nanotubes Using a Porous Alumina Template,* NanoLett. 5 (2005) 1603-1606.
- [53] X-J. Zheng, Q. Kuang, T. Xu, Z-Y. Jiang, S-H. Zhang, Z-X. Xie, R-B. Huang, L-S. Zheng, *Growth of Prussian Blue microcubes under a hydrothermal condition: Possible nonclassical crystallization by a mesoscale self-assembly,* J. Phys. Chem. C 111 (2007) 4499-4502.
- [54] Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, J. B. Goodenough, *Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries,* Chem. Commun. 48 (2012) 6544-6546.
- [55] Y. You, X-L. Wu, Y-X. Yin, Y-G. Guo, *High-quality prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries,* Energy Environ. Sci. 7 (2014) 1643-1647.
- [56] P. Díaz, Z. González, R. Santamaria, M. Granda, R. Menéndez, C. Blanco, *Optimization of a carbon-based hybrid energy storage device with Cerium (III) sulfate as redox electrolyte,* J. Power Sources 309 (2016) 50-55.

SUPPORTING INFORMATION

**Enhanced energy density carbon-based
supercapacitors using Prussian Blue modified
positive electrodes**

Patricia Díaz, Zoraida González, Ricardo Santamaría*, Marcos Granda,
Rosa Menéndez, Clara Blanco

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

Electrochemical measurements

Figure S1 shows the different cell configurations employed during the electrochemical experiments carried out with both types of asymmetric supercapacitors.

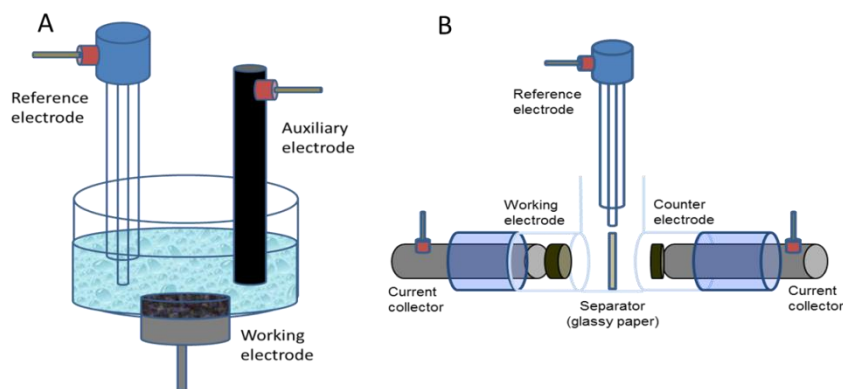


Figure S1. Schematic representations of (A) 3 electrode cell and (B) 2-3 electrode configuration "T-type" Swagelok® cell.

Thermogravimetric analysis

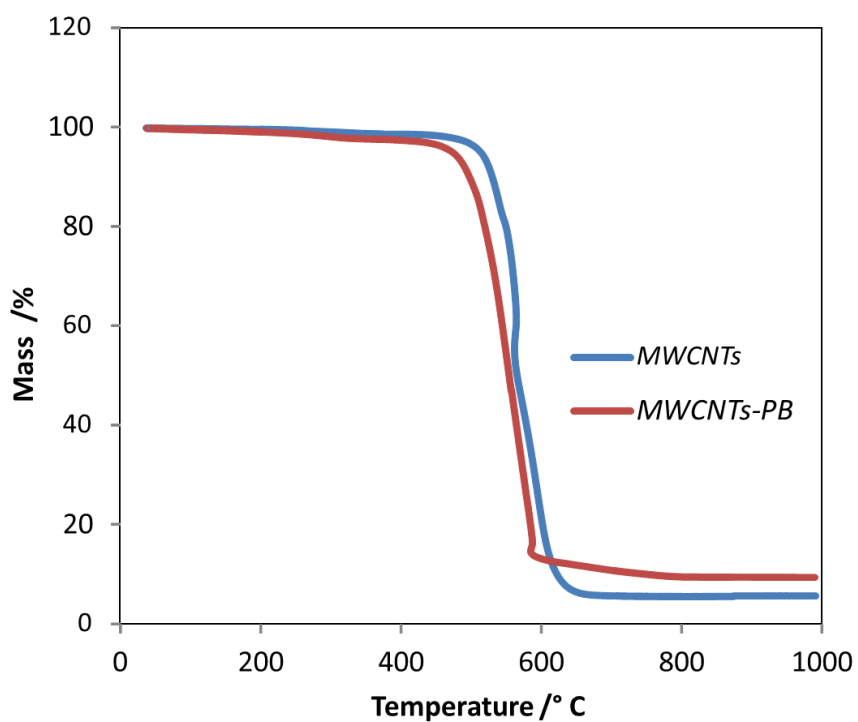


Figure S2. Termogravimetric curves corresponding to the *MWCNTs* and *MWCNTs-PB* samples.

Scanning electron microscopy

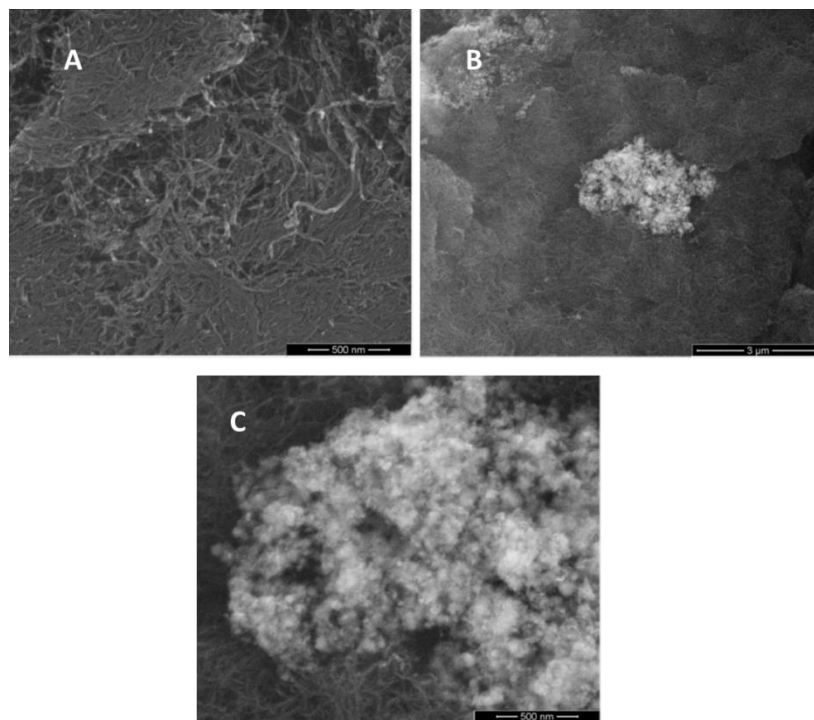


Figure S3. SEM images of the (A) *MWCNTs* and (B) *MWCNTs-PB* electrodes. (C) Detailed view of the PB deposit.

5.- Conclusiones

Los trabajos recogidos en esta memoria demuestran que el uso de especies electroactivas de naturaleza inorgánica, junto con el diseño de configuraciones de celda asimétricas, permite mejorar los valores de energía de supercondensadores basados en materiales de carbono empleando electrolitos acuosos.

El análisis de los resultados obtenidos a partir de los experimentos realizados empleando configuraciones de celda de dos/tres electrodos facilita la comprensión de los distintos mecanismos implicados en el proceso de almacenamiento de energía, así como la optimización del diseño de este tipo de dispositivos.

Los sistemas desarrollados con especies electroactivas presentan un mecanismo de almacenamiento de energía de naturaleza híbrida. Así, el electrodo positivo muestra un comportamiento electroquímico tipo batería, debido al desarrollo de las reacciones faradaicas asociadas bien al uso de electrolitos redox inorgánicos o de materiales de electrodo modificados con especies de igual naturaleza. Mientras, el electrodo negativo mantiene un comportamiento puramente capacitivo.

Conforme a todo lo expuesto puede afirmarse que, tal y como se pretendía inicialmente, el aprovechamiento de este tipo de fenómenos de naturaleza faradaica permite aumentar el voltaje de operación de los CBSCs asimétricos investigados y, de forma simultánea, mejorar los valores de capacidad de almacenamiento, tanto del electrodo sobre el que se desarrollan como del sistema global.

Las principales conclusiones extraídas de esta Tesis Doctoral son las siguientes:

- El uso de **Ce₂(SO₄)₃/H₂SO₄ como electrolito redox** supone una alternativa eficiente para mejorar los valores de densidad de energía en CBSCs asimétricos.
 - El elevado potencial de reacción del par Ce³⁺/Ce⁴⁺ permite incrementar el voltaje de operación del sistema por encima de 1,5 V.
 - En el caso de los sistemas A3/MWCNTs el uso de este electrolito redox supone un incremento de la energía almacenada de 1,2 W h kg⁻¹ a 5,1 W h kg⁻¹. Sin embargo la estabilidad del electrodo positivo (MWCNTs) limita la vida útil del dispositivo.
 - Para los sistemas A3/GF se logran alcanzar valores de densidad de energía superiores a los 10 W h kg⁻¹, típica barrera energética de los CBSCs.
 - La optimización de la relación de masas de electrodo, junto con la selección de un carbón activado con mejores propiedades (A2), permite incrementar el voltaje de operación del sistema hasta 1,9 V, lo que supone un aumento en los valores de energía y potencia del sistema (de 14 a 17 W h kg⁻¹ y de 370 a 570 W kg⁻¹, respectivamente).
 - El uso de una membrana de intercambio iónico (Nafion) como elemento separador mejora la eficiencia del sistema logrando valores de energía superiores a los 20 W h kg⁻¹ sin que los valores de potencia se vean afectados.
 - Los sistemas A2/Nafion/GF muestran una excelente ciclabilidad, siendo necesarios más de 20.000 ciclos de

carga/descarga para que los valores de densidad de energía del sistema se vean afectados de forma significativa.

- El uso de **MWCNTs modificados con Azul de Prusia** como electrodo positivo en CBSCs asimétricos en medio neutro, empleando un AC como electrodo negativo, también permite mejorar los valores de energía de estos dispositivos.
 - El desarrollo de las reacciones redox del par Azul de Prusia/Verde de Berlín (PB/BG) permite incrementar el voltaje de operación de estos sistemas hasta 1,4 V mejorando al mismo tiempo la eficiencia del proceso de carga/descarga.
 - Los incrementos de energía registrados para estos sistemas (de 1,5 hasta 8,0 W h kg⁻¹) son más discretos que los correspondientes a los sistemas descritos anteriormente. La optimización del procedimiento de depósito de Azul de Prusia sobre los MWCNTs y del diseño del dispositivo podría permitir superar la barrera energética típicamente asociada a los CBSCs.
 - Estos dispositivos muestran buena ciclabilidad, reflejando una pérdida de tan solo un 12 % en los valores de energía almacenada tras unos 1.000 ciclos de carga/descarga.

6.- Anexos

Anexo I: Impacto publicaciones científicas

Tabla 6.1. Detalle de las revistas científicas en las que se han publicado los artículos incluidos en esta Tesis Doctoral.

Publicación	Año	Revista	Factor de impacto ¹
<i>Enhanced energy density of carbon-based supercapacitors using Cerium (III) sulphate as inorganic redox electrolyte</i>	2015	Electrochimica Acta	4.803
<i>Optimization of a carbon-based hybrid energy storage device with Cerium (III) sulfate as redox electrolyte</i>	2016	Journal of Power Sources	6.333
<i>Enhanced energy density carbon-based supercapacitors using Prussian Blue modified positive electrodes</i>	2016	Electrochimica Acta	4.803

¹Thomson Reuters Journal Citation (2015)

Tabla 6.2. Detalle de las revistas científicas en las que se han publicado otros artículos cuya temática no está directamente relacionada.

Publicación	Año	Revista	Factor de impacto ¹
<i>Evaluating capacitive deionization for water desalination by direct determination of chloride ions</i>	2014	Desalination	4.412
<i>Activated carbon fibers prepared directly from stabilized fibers for use as electrodes in supercapacitors</i>	2014	Materials Letters	2.437

¹Thomson Reuters Journal Citation (2015)

Anexo II: Congresos científicos

- **XII Congreso Nacional de Materiales - XII Congreso Iberomat** (Alicante, 2012). Comunicación tipo póster.
Desalinización de aguas mediante desionización capacitiva con carbones activados. D.J. Suárez, Z. González, P. Díaz, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, C. Blanco.
- **Annual World Conference on Carbon** (Rio de Janeiro, 2013). Comunicación tipo póster.
Activated carbons for water desalination using capacitive deionization. P. Díaz, Z. González, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, C. Blanco.
- **VIII International congress of ANQUE: Science and Technology of Materials** (Madrid, 2014). Ponencia.
Enhanced energy density of carbon based supercapacitors modified with inorganic redox electrolytes. P. Díaz, Z. González, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, C. Blanco.
- **Annual World Conference on Carbon** (Korea, 2014). Comunicación tipo póster.
Enhancement of the energy density of carbon-based supercapacitors by adding inorganic redox species to aqueous electrolytes. P. Díaz, Z. González, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, C. Blanco.
- **65th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry** (Laussane, 2014). Comunicación tipo póster.
Enhancement of the energy density of carbon-based supercapacitors by adding inorganic redox species to aqueous electrolytes. P. Díaz, Z. González, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, C. Blanco.

Anexo III : Otras publicaciones

- *Evaluating capacitive deionization for water desalination by direct determination of chloride ion*, P. Díaz, Z. González, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría , C. Blanco, **Desalination 344 (2014) 396-401.**
- *Activated carbon fibers prepared directly from stabilized fibers for use as electrodes in supercapacitors*, N. Diez, P. Díaz, P. Álvarez , Z. González, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, R. Menéndez, **Materials Letters 136 (2014) 214-217.**



Evaluating capacitive deionization for water desalination by direct determination of chloride ions



P. Díaz, Z. González, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría*, C. Blanco

Instituto Nacional Del Carbón, INCAR-CSIC, Apdo. 73, 33080 Oviedo, Spain

HIGHLIGHTS

- The methods commonly used for evaluating desalination efficiency by CDI are revised.
- New evaluation from chloride ion concentration using a selective electrode
- This method has been shown to be precise in a wide range of salt concentrations.
- This method has been shown to be independent of pH.

ABSTRACT

Ionic conductivity and capacitance measurements are widely used methods for evaluating the desalination efficiency in capacity deionization processes. In this study, these methods are revised and several problems associated to them are identified and evaluated. Furthermore, a new method based on the determination of the chloride ion concentration by means of a chloride selective electrode is proposed as a more reliable alternative for evaluating the desalination performance in these systems. This method has been shown not only to be precise in a wide range of salt concentrations but also to be independent of pH, one of the main limitations of the determinations based on ionic conductivity measurements.

KEYWORDS desalination • capacitive deionization • ionic conductivity • capacitance • chloride selective electrode

1. INTRODUCTION

In recent years the increase of the world population, the overexploitation of natural resources, industrial development and pollution have given rise to a serious water scarcity problem [1]. Moreover, climate change and the increasing desertification of large areas of land have turned water into a luxury product [2]. In this context the desalination (or salt removal) of sea water or brackish water has emerged as an important alternative to deal with the problem of water shortage. Although several methods such as reverse osmosis, electro-dialysis and distillation are commonly used for salt removal, capacitive deionization technology (CDI) has attracted interest recently as a promising and more energy efficient procedure [3].

CDI is an electrochemically controlled method for removing salt from aqueous solutions [4]. It takes advantage of the ions adsorbed into the electrical double layer region at the electrode-solution interface when the electrode is electrically charged by an external power supply. During this step (polarization), the anions are electroadsorbed into the anode (electrode of positive polarity) and the cations into the cathode (electrode of negative polarity), as a result of which the concentration of ions in the initial saline/salty solution is reduced. Then, in the depolarization step, the cell voltage is reduced, reversed or shorted and the previously stored ions are released into a wastewater solution (Fig. 1). The configuration of these devices, which is similar to that of electrochemical double layer capacitors, allows the energy from the depolarization step to be used in the next polarization cycle. As a result,

the overall process of desalination is less expensive in terms of energy consumption [5].

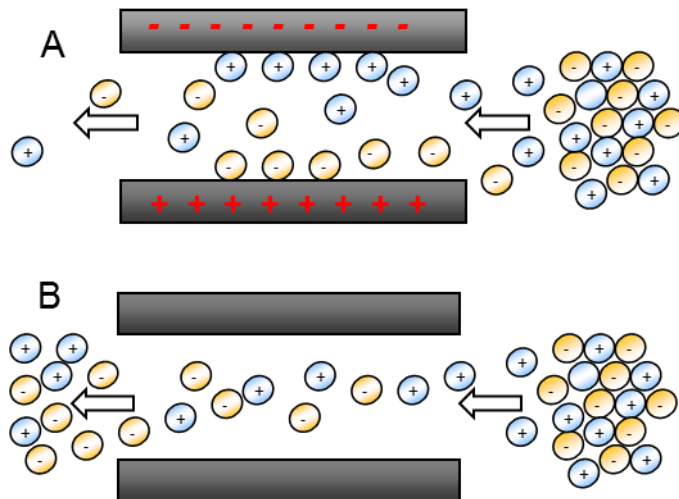


Fig. 1. Scheme of the CDI process: A) polarization step and B) depolarization step.

Most of the research in this field has been focused on the search for electrode materials with suitable properties, such as high specific surface area, good chemical stability, suitable pore size distribution, high electrical conductivity and good wettability [6]. In this context, the performance of several carbon materials, such as activated carbons [7], aerogels [8], nanotubes [9], fibers [10], ordered porous materials from templates [4] and most recently graphene and their composites [11,12] has been investigated. Of these, activated carbons (ACs) seem to be the most promising for use as CDI electrode materials, mainly due to their high specific surface area, low cost and easy scalability [5].

Despite of the increasing interest in desalination by means of CDI, the methods used for evaluating the desalination efficiency need to be revised. The most widely used method to estimate ion retention

capability is based on ionic conductivity (σ) measurements of the treated water [13-16], which allows the progress of the CDI experiment to be continuously controlled. A linear relationship between the ionic conductivity measured and the concentration of salty ions in the corresponding solution is assumed, and the desalination efficiency (R) is calculated from the difference between ionic conductivity before and after the polarization step. However, the σ values and, consequently, the desalination performance evaluation can be influenced by variations in pH of the solution, which are commonly observed during the polarization/depolarization steps [17-19].

Capacitance values are also widely used to estimate the salt retention capability of different samples, the capacitances measured being assigned to the double layer formation and that, to the ion retention capability of the material under study [9, 15, 20]. But, contrary to what occurs when using the conductivity method, the capacitance values do not correspond to measurements performed directly on the treated water but to indirect measurements that may not be directly related to the salt retention capability of the sample.

In the present study, these widely used methods for the evaluation of the desalination efficiency of a CDI device with activated carbons as active electrode materials (capacitance and conductivity measurements), are investigated and the problems associated with them are discussed. Furthermore, a new method based on the determination of the chloride ion concentration by means of a chloride selective electrode (CSE) is proposed as a more reliable alternative for evaluating the desalination performance in these systems.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Active electrode materials

Two activated carbons, *A* and *N*, were selected as active materials for the fabrication of the CDI electrodes. Both of them were previously tested as electrode materials for supercapacitors and their ability to form the electrical double layer had been demonstrated [21]. *A* was obtained in our lab by chemical activation of a mesophase pitch with KOH [22]. *N* (Norit DLC Super 50 - Nederland BV) is a commercial activated carbon obtained by physical activation of natural precursors with steam. Both samples were characterized in terms of their textural properties (pore volume, BET surface area, microporous surface area, and microporous volume) and oxygen content (elemental analysis) [21].

2.2. Electrode preparation and laboratory bench-scale CDI unit

Two carbon pastes (*AP* and *NP*) were initially prepared in an agate mortar by thoroughly mixing optimized amounts of the activated carbons (1 g of *A* or *N*, respectively), polyvinylidene fluoride (PVDF, Sigma Aldrich) as binder (5% for *A* and 10% for *N*) and dimethylacetamide (DMAC, Sigma Aldrich) as solvent (5-8 mL). The textural properties of the pastes were also determined following the same procedures as for the activated carbons.

Films of the as-prepared pastes were deposited by tape casting [23] on one side of square graphite plates (Schunk Ibérica, SA) which would then act as current collectors. The resulting electrodes (*AP* and *NP*) had a thickness of 200 μm , a geometric surface area of 100 cm^2 and an average active material content of 0.35 and 0.30 g respectively (depending on the corresponding paste composition). Finally, the electrodes were dried in a

vacuum oven at 40 °C to remove any excess of solvent. Prior to their use in the experiments, all the electrodes were immersed in a 0.1M NaCl solution, for at least 24h, for equilibrium to be reached after physical adsorption of the salty ions [24].

The experiments were carried out in a flow-by device (Fig. 2) in single-pass mode [25]. Pairs of each of the two types of electrodes were placed facing each other in a methacrylate home-made cell, leaving a 1 mm gap between them. A fixed volume (14 mL) of a 0.1 M (~5850 mg L⁻¹, $\sigma = 10.75 \text{ mS cm}^{-1}$, pH = 5.62) NaCl solution (Sigma Aldrich) was used both as feed (to be desalted) and wastewater (in which the depolarization step takes place). The solution was pumped into/out of the device following a stop-flow circulation mode by means of a peristaltic pump.

The different electrochemical studies were performed by coupling the CDI unit to an external power supply (DC current, Biologic VMP Multichannel Potentiostat).

2.3. Capacitance measurements

The desalination efficiencies were estimated first from the capacitance values. Capacitance measurements were performed in the CDI unit operating in static mode (14 mL of NaCl solution). Galvanostatic charge/discharge tests were carried out by applying a constant current density of 0.25 mA cm⁻² in a voltage range of 0.0-1.2 V. The cell capacitance (C) was calculated from the discharge voltage profile by means of Eq. (1) [26].

$$C \text{ (F)} = I \Delta t / \Delta V \quad (1)$$

where I is the discharge current (A), Δt is the discharge time (s) and ΔV is the voltage difference (V) omitting the ohmic drop (See Supplementary data for electrode capacitance values).

From the C values, the theoretical desalination efficiencies of the corresponding CDI devices (R_c , Table 2) were calculated by applying Eq. (2)

$$R_c = C V M_w / F m_t \quad (2)$$

where V is the cell voltage applied (V), M_w is the molecular weight of NaCl ($58.489 \text{ g mol}^{-1}$), F is Faraday's constant ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$) and m_t is the total weight of the active material in the two electrodes which make up the device (without the binder).

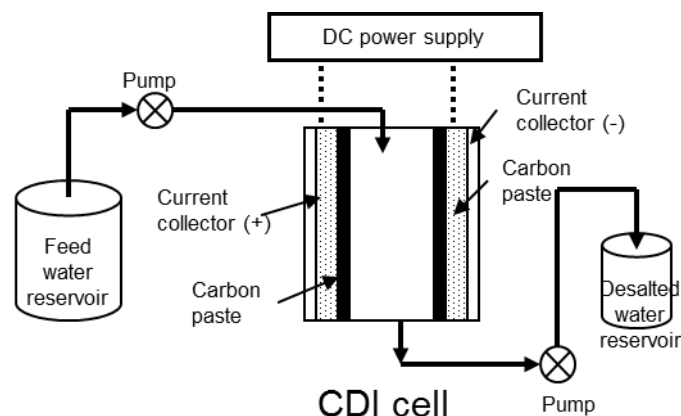


Fig. 2. Scheme of the CDI home-made device.

2.4. Desalination experiments

The salt-removal experiments were carried out in a two-step chronoamperometric procedure. As the first step (polarization) a voltage (ΔV) of 1.2 V was applied for 1 min between the two electrodes in order to electroadsorb the salty ions from the feed water introduced into the cell. Then, the treated water was removed and replaced by the same

volume of a fresh 0.1 M NaCl solution (wastewater) while maintaining the polarization of the electrodes. Finally, in the second step (depolarization), the two electrodes were shorted (10 min) by putting them into electrical contact to desorb the previously removed ions.

Prior to the evaluation of the desalination efficiency of both types of CDI electrodes (*AP* and *NP*), 10 polarization/depolarization cycles were performed in the corresponding device to ensure that they had reached dynamic equilibrium [25].

2.5. Evaluation of desalination efficiency

The desalination efficiency (R) of the CDI electrodes under study was evaluated from the differences in concentration between the initial salty solutions and the treated water samples by means of Eq. (3)

$$R = [(X_0 - X) M_w v] / m_t \quad (3)$$

where X_0 and X are the initial and final NaCl concentrations respectively (mol L^{-1}), M_w is the molecular weight of NaCl ($58.485 \text{ g mol}^{-1}$), v is the volume of the water solution introduced into the CDI device (0.014 L) and m_t is the total mass of active material in the device. X_0 and X were calculated from either the ionic conductivity of the solutions (σ) or the chloride ions concentration (Cl^-), as described in the next sections, to yield (R_σ) or (R_{Cl^-}), respectively.

2.5.1. Ionic conductivity measurements

The σ values of the solutions were directly measured using a conductivity sensor (InLab 730, Mettler-Toledo) coupled to a conductimeter (Seven Multi, Metter Toledo). The results obtained were related to the NaCl concentrations (X_{NaCl}) by means of a calibration curve (See Figure S1, Supplementary data).

2.5.2. Chloride-ion concentration measurements

The Cl⁻ concentration was measured using an ion selective electrode (Perfectlon Cl⁻, Mettler Toledo) which responds to the ionic activity of the chloride ions, i.e., it measures the number of effective ions in solution [27]. The directly measured electrode potential, E (V), is related to the activity of the ionic species by the Nernst equation (Eq. (4)).

$$E = E^0 + 2.3 (RT / nF) \log a \quad (4)$$

where, E^0 is a constant, R is the gas constant ($J K^{-1} mol^{-1}$), T is the temperature (K), n is the number of moles of electrons transferred in the balanced equation, F is the Faraday constant ($C mol^{-1}$) and a is the ionic activity. As the ionic activity and the ionic concentration can differ in concentrated solutions such as those used in our experiments [28], direct determination of the Cl⁻ concentration was not possible. Therefore, an incremental method was selected and optimized for this study. Particularly, the determination of the Cl⁻ concentration was performed by a sample-addition method [29, 30]. This determination does not require a previous calibration step but only the verification of the correct electrode operation. For this purpose, the slope of the CSE (S), which is defined as the change in millivolts observed with every tenfold change in the Cl⁻ concentration, was measured. Thus, 1 mL of a 0.1 M NaCl standard solution and 2 mL of ionic strength adjusting buffer (ISAB) was added to 100 mL of distilled water and the corresponding potential value (E_0) was determined. Then, 10 mL of the same NaCl standard solution was added and the potential was measured again (E_f). The difference between the two potential values measured is related to the slope of the electrode, which needs to be in the range of 54-60 mV/magnitude order.

To determine chloride ion concentration in either the feed or treated water, first the Cl⁻ selective electrode was immersed in a known volume of a NaCl standard solution, whose ionic strength and pH were adjusted by the addition of a saturated NaNO₃ solution (PerfectION™, ISA Solid State, Mettler Toledo) as ISAB. Then, an aliquot of the tested sample was added. The Cl⁻ concentration was determined from the changes in the potential values measured before and after the addition, by means of Eq. (5) [31].

$$X = X_{st} (v' / v) \{10^{\Delta E/S} - (v_{st}/v')\} \quad (5)$$

where X is the chloride concentration in the sample tested, X_{st} is the chloride concentration of the standard solution, v is the volume of the tested sample, v_{st} is the volume of the standard solution, v' is the final volume ($v+v_{st}$), ΔE is the potential difference and S is the slope of the electrode.

2.5.3. pH measurements

The pH of all the solutions was also determined by means of a pH meter (Seven Easy, Mettler-Toledo).

2.6. Validation of the methodology proposed

As mentioned above, the determination of Cl⁻ concentration using the incremental method described previously does not require calibration. In this particular case, the concentration range in which the method can be reliably applied depends exclusively on the concentration of the standard solution used during the determination. That is to say, when a 0.01M NaCl standard solution is used the samples need to be in the range of 0.05M – 5.0 M, while for a 0.001 M NaCl standard solution the concentration interval is 0.005 – 0.05 M. In this way, the operational

range can be quickly adapted by selecting an adequate NaCl standard solution.

Furthermore, the NaCl concentration of the standard solutions used in the elaboration of the calibration curve for the ionic conductivity measurements was also determined for purposes of comparison (See Figure S2, Supplementary data).

To evaluate the preciseness of this method, NaCl solutions of different concentrations (0.005-0.5 M) were prepared. Five measurements were performed for each solution.

Finally, the influence of changes in the pH values on the measurements was evaluated. For this purpose, several 0.1 M NaCl solutions with different pH values (by the addition of small volumes of NaOH or HCl solutions) were prepared. It is important to remark that the volume of the basic or acid solutions added to change the pH values was small enough to ensure that the ionic strength of the solutions remained constant. The samples were evaluated from both the conductivity and chloride concentration measurements to identify the most reliable method of evaluating desalination performance.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization of active electrode materials

The activated carbons used as active electrode materials, *A* and *N*, have different textural characteristics (Table 1). Although both of them are mainly microporous carbons, in *A* the total pore volume and the BET surface area are significantly higher, as is the oxygen content. After the preparation of the corresponding pastes for the electrodes, the textural differences were maintained, both of them showing a significant

reduction in their microporous volume and, consequently, in their BET surface area [32]. In the view of the textural characteristics of the electrode pastes, it was expected that they would behave rather differently when used for the retention of ions from salty solutions.

Table 1.
Characteristics of the activated carbons and electrode pastes.

Sample	V_t ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{mic} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	O (wt. %)
N	0.96	0.65	1749	966	2.83
A	1.58	1.23	2966	1440	4.47
NP	0.50	0.36	937	359	-
AP	1.10	0.69	2181	743	-

V_t = total pore volume; V_{micro} = micropore volume; S_{BET} = apparent specific surface area; S_{mic} = microporous surface area; O = oxygen content determined by elemental analysis.

3.2 Evaluation of the desalination efficiency

The desalination efficiency of the electrodes under study was evaluated using the three different methods described in the experimental section: capacitance, ionic conductivity and chloride ion concentration measurements. The values of salt retention capability obtained by each method are presented in Table 2, with significant discrepancies between them. It is important to remark that, in the case of the capacitance measurements, the experiments were performed in static mode, in which the salty water was not removed from the CDI device (see Section 2.3). In the other two cases, the measurements were performed on the solution extracted from the device during the desalination experiments.

As stated in the introduction, many authors have used the ability of a carbon to form the electrical double layer in a capacitor as an indication of the performance of this carbon in a CDI process [7, 9, 15], by correlating the specific capacitance of the electrodes with the amount of salt retained [20]. Table 2 shows the cell capacitances for the electrodes prepared with both materials. As expected in the view of their textural differences, *AP* has a significantly higher capacitance than *NP* (15 vs 9 F, respectively). The values of capacitance can be easily transformed into salt retention by simply applying the Faraday law (see experimental section). This yielded retention values of 31 mg of salt per gram for carbon *A* and 21 mg/g for carbon *N*.

Table 2

Desalination efficiencies and pH variations determinate for both types of electrodes.

Sample Measurement	C (F)	R_C (mg/g)	σ (mS cm ⁻¹)	R_σ (mg/g)	ΔE (mV)	R_{Cl}^- (mg/g)	pH*	
<i>NP</i>	1	9	21	10.38	5	14.6	9	8.05
	2	9	21	10.41	4	14.7	8	7.70
	3	9	21	10.40	4	14.8	8	6.57
	4	9	21	10.48	3	14.8	7	6.97
	5	9	21	10.35	5	14.8	7	6.17
<i>AP</i>	1	15	31	10.75	0	14.4	9	2.68
	2	15	31	10.53	3	14.5	8	2.74
	3	15	31	10.61	2	14.7	6	2.76
	4	15	31	10.65	1	14.6	7	2.88
	5	15	31	10.63	1	14.4	9	2.93

*pH was measured in the desalination experiments.

Nonetheless, there are several considerations that need to be taken into account. The first one is the different methodology of the capacitance measurement with respect to desalination process. As stated before, the first one was a static method where no measurements were performed on the treated water, while in the desalination experiments

measurements were performed directly on the treated water removed from the device.

Furthermore, the retention capabilities were estimated assuming that the capacitance measured corresponds to the double layer formation, with ions moving from the bulk of the solution to the opposite charged electrode interface. However, in reality the system is more complex. It is not necessary that the electrolyte ions to migrate long distances in order to form the double layer. Activated carbons are adsorbent materials, with a high ability to adsorb different substances onto their large surfaces. When a salt solution is put into contact with an activated carbon, ions are unspecifically adsorbed (without the need for polarization) into the porous network of the carbon. When the electrodes are polarized the ions form the double layer, but many of the ions forming this double layer are already in the pores and the exchange with the solution in between the electrodes is limited. For this reason the capacitance values cannot be directly related to desalination efficiency.

In the case of the ionic conductivity measured in the treated solution, the retention values obtained for the carbons under study are significantly lower than those obtained from the capacitance measurements (Table 2). Moreover, the removal efficiency observed for sample AP is almost negligible and even lower than that obtained for NP, which clearly contradicts the results expected from their textural properties and their performance as a capacitor.

Several tests were performed in order to investigate the reasons for these unexpected results. It was found that the pH of the treated water, removed from the cell to measure the ionic conductivity, varied significantly. These changes were more significant for the cell with AP

electrodes, in which the pH changed from the original value of ≈ 6 to ≈ 3 (Table 2). In the case of the electrodes prepared with carbon *N*, changes in pH were also observed but to a lesser extent (the pH increased up to ≈ 8). These changes in pH can be attributed to chemical reactions involving the oxygenated functional groups present in the activated carbons [21] (see Supplementary data for additional details).

Independently of the phenomena that provoke these pH changes, the variations observed are relevant for the determination of the desalination efficiencies, as they imply changes in conductivity. This is clearly demonstrated by the results shown in Table 3. The conductivities of 0.1 M NaCl standard solutions with different pH varied significantly, by as much as 4 % variation in the molar concentrations calculated from these measurements. As a consequence, these σ values are not suitable for accurately evaluating the desalination efficiency when pH changes occur.

The results discussed above make it clear that a new methodology is needed to monitor the desalination process. We propose the direct measurement of chloride ions using a selective electrode. The results obtained for both carbons are shown in Table 2. *A* and *N* show a similar capability to remove salt from the solution. As explained above the amount of salt removed cannot be directly correlated with the textural properties, as the carbon pores are already filled with salt. The essential point is to demonstrate that direct determination of chloride ions is a reliable method and that it is independent of other factors such as pH variations.

Table 3.

NaCl concentrations calculated from ionic conductivity measurements for 0.1M NaCl solutions with different pH.

pH	σ (mS cm ⁻¹)	$X_{\text{NaCl},\sigma}$ (mol L ⁻¹)
2.66	11.38	0.10557
2.88	11.18	0.10353
3.23	11.09	0.10262
6.06	11.01	0.10180
10.56	11.06	0.10231

3.3 Validation of the methodology proposed

As explained in the experimental section, the determination of the Cl⁻ concentration using the incremental method does not require calibration, which simplifies the measurement procedure. In addition the detection limit depends on the sensitiveness of the electrode and the standard solution employed for the determination. An adequate selection of these two conditions would allow the method to be adapted to samples of different concentrations. The studies carried out with solutions of different concentrations (Table 4) show that this method is precise in concentration ranges relevant for desalination, with relative standard deviation values of 0.3-0.6 %.

Once the precision of the CSE has been demonstrated, it is necessary to investigate whether the measurements are influenced by pH. Table 5 shows the NaCl concentrations calculated from CSE measurements ($X_{\text{NaCl},\text{Cl}^-}$) of the NaCl 0.1 M standard solution with different pHs. The results obtained clearly demonstrate that the concentrations thus measured are not pH dependent.

Table 4.

Evaluation of the precision of the method.

X_{NaCl} (mol L ⁻¹)	$X_{\text{NaCl,Cl}^-}$ (mol L ⁻¹)	e (%)	RSD (%)
0.0050	0.0048	4	0.5
0.0100	0.0099	1	0.3
0.0500	0.0485	3	0.4
0.1000	0.1005	-0.5	0.5
0.5000	0.4998	0.04	0.6

X_{NaCl} = NaCl concentration of standard solutions; $X_{\text{NaCl,Cl}^-}$ = NaCl concentration determined by using a CSE and a sample addition method; e (%) = relative error; RSD (%) = relative standard deviation values.

Table 5.

NaCl concentrations calculated from chloride ion concentration measurements for 0.1M NaCl solutions of different pH.

pH	ΔE (mV)	$X_{\text{NaCl,Cl}^-}$ (mol L ⁻¹)
2.66	15.1	0.09971
2.88	15.1	0.09971
3.23	15.1	0.09971
6.06	15.1	0.09971
10.56	15.0	0.09971

4. CONCLUSIONS

It has been clearly evidenced that capacitance and ionic conductivity measurements are not always suitable for evaluating the efficiency of the desalination process. The changes in pH during the polarization of the CDI cell need to be evaluated and, when these changes occur, ionic conductivity cannot be used to assess the changes in salt concentration. The use of a chloride selective electrode to determine the salt concentration in CDI has been shown not only to be precise in a wide range of concentrations but also to be independent of pH. In short this appears to be a simple and reliable alternative for monitoring the CDI process.

Acknowledgements

The authors thank MICINN and the European Union (project MAT2010-20601-C02-01) for the financial support provided. Patricia Díaz thanks MICINN for a FPI predoctoral research grant (FPI: BES-2011-045394).

References

- [1] P. H. Gleick, *Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources*, Oxford University Press, New York, 1993.
- [2] P. Simon, *Tapped out: The Coming Worlds Crisis in Water we Can Do About It*, Welcome Rain, New York, 1998.
- [3] S-J. Seo, H. Jeon, J. K. Lee, G-Y. Kim, D. Park, H. Nojima, J. Lee, S-H. Moon, *Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications*, *Water Res.* 44 (2010) 2267-2275.
- [4] L. Li, L. Zou, H. Song, G. Morris, *Ordered mesoporous carbons synthesized by a modified sol-gel process for electrosorptive removal of sodium chloride*, *Carbon* 47 (2003) 775-781.
- [5] L. Zou, G. Morris, D. Qi, *Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water*, *Desalination* 225 (2008) 329-340.
- [6] Y. Orem, *Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment – past, present and future (a review)*, *Desalination* 228 (2008) 10-29.
- [7] C-H. Hou, C-Y. Huang, *A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization*, *Desalination* 314 (2013) 124-129.
- [8] P. Xu, J. E. Drewes, D. Heil, G. Wang, *Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology*, *Water Res.* 42 (2008) 2605-2617.
- [9] C. Yan, L. Zou, R. Short, *Single-walled carbon nanotubes and polyaniline composites for capacitive deionization*, *Desalination* 290 (2012) 125-129.

- [10] P. Liang, L. Yuan, X. Yang, S. Zhou, X. Huang, *Coupling ion-exchanges with inexpensive activated carbon fiber electrodes to enhance the performance of capacitive deionization cells for domestic wastewater desalination*, *Water Res.* 47 (2013) 2523-2530.
- [11] H. Wang, D. Zhang, T. Yan, X. Wen, L. Shi, J. Zhang, *Graphene prepared via a novel pyridine-thermal strategy for capacitive deionization*, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 23745-23748.
- [12] D. Zhang, X. Wen, L. Shi, T. Yan, J. Zhang, *Enhanced capacitive deionization of grapheme/mesoporous carbon composites*, *Nanoscale* 4 (2012) 5440-5446.
- [13] L. Zou, L. Li, H. Song, G. Morris, *Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination*, *Water Res.* 42 (2008) 2340-2348.
- [14] J-H. Choi, *Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process*, *Sep. Purif. Technol.* 70 (2010) 362-366.
- [15] S. Nadakatti, M. Tendulkar, M. Kadam, *Use of mesoporous conductive carbon black to enhance performance of activated carbon electrodes in capacitive deionization technology*, *Desalination* 268 (2011) 182-188.
- [16] S. Porada, L. Weinstein, R. Dash, A. van der Wal, M. Bryjak, Y. Gogotsi, P. M. Biesheuvel, *Water desalination using capacitive deionization with microporous carbon electrodes*, *Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 1194-1199.
- [17] A. Ban, A. Schafer, H. Wendt, *Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents*, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 227-236.
- [18] J-H. Lee, W-S. Bae, J-H. Choi, *Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process*, *Desalination* 258 (2010) 159-163.
- [19] Y. Bouhadana, M. Ben-Tzion, A. Soffer, D. Aurbach, *A control system for operating and investigating reactors: the demonstration of parasitic reactions in the water desalination by capacitive de-ionization*, *Desalination* 268 (2011) 253-261.

- [20] T. Kim, J. Yoon, *Relationship between capacitance of activated carbon composites electrodes at low electrolyte concentration and their desalination performance in capacitive deionization*, J. Electroanal. Chem. 704 (2013) 169-174.
- [21] V. Ruiz, S. Roldán, I. Villar, C. Blanco, R. Santamaría, *Voltage dependence of carbon-based supercapacitors for pseudocapacitance quantification*, Electrochim. Acta 95 (2013) 225-229.
- [22] E. Mora, V. Ruiz, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, J. M. Juárez-Galán, F. Rodríguez-Reinoso, *Influence of mesophase activation conditions on the specific capacitance of the resulting carbons*, J. Power Sources 156 (2006) 719-724.
- [23] B. Bitterlich, C. Lutz, A. Roosen, *Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process*, Ceram. Int. 28 (2002) 675-683.
- [24] M. E. Suss, T. F. Baumann, W. L. Bourcier, C. M. Spadaccini, K. A. Rose, J. G. Santiago, M. Stadermann, *Capacitive desalination with flow-through electrodes*, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 9511-9519.
- [25] S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, P. M. Biesheuvel, *Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization*, Prog. Mater. Sci. 58 (2013) 1388-1442.
- [26] B. E. Conway, *Electrochemical Capacitors: scientific fundamental and technological applications*, Chapter 3, Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, 1999. 53-54.
- [27] J. Korytta, *Theory and applications of ion-selective electrodes. Part II*, Anal. Chim. Acta 91 (1977) 1-85.
- [28] T. M. Florence, *Differential potentiometric determination of parts per billion chloride with ion-selective electrodes*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 31 (1971) 77-86.
- [29] I. Sekerka, J. F. Lechner, R. Wales, *Determination of chloride in water with a HgS/Hg₂Cl₂ electrode*, Water Res. 9 (1975) 663-665.
- [30] D. Midgley, D. Gatford, *Known addition-dilution titration potentiometry: a method for the determination of trace chloride in borax/nitrite solution*, Microchem. J. 42 (1990) 225-240.

- [31] G. J. Moody, J. D. R. Thomas, *Development and publication of work with selective ion-sensitive electrodes*, *Talanta* 19 (1972) 623-639.
- [32] V. Ruiz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Influence of electrode preparation on the electrochemical behaviour of carbon-based supercapacitors*, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 717-721.

SUPPLEMENTARY DATA

Evaluating capacitive deionization for water desalination by direct determination of chloride ions

Patricia Díaz, Zoraida González, Marcos Granda, Rosa Menéndez,
Ricardo Santamaría*, Clara Blanco

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

Capacitance values:

Cell capacitance values (C) and corresponding desalination efficiencies (R_c) for both types of electrodes are shown in Table S1. For purposes of comparison with results summarized in the literature, Table S1 also shows electrode capacitance (C_{el}) expressed as specific electrode capacitance ($C_{sp,el}$). These values have been calculated from the discharge profiles of the GCPLs experiments by means of the following equation

$$C_{sp,el} (\text{F/g}) = 2 I \Delta t / \Delta V m$$

where I is the discharge current (A), Δt is the discharge time (s), ΔV is the voltage difference without the ohmic drop (V) and m is the weight of the active electrode material (without any binder).

Table S1. - Specific electrode capacitance ($C_{sp,el}$) and experimental desalination efficiencies (R_{exp}) reported for different CDI electrode materials.

Sample	i ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	C (F)	$C_{sp,el}$ ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)	R_c ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
NP	0.25	8.6	57	21
AP	0.25	14.5	85	31

Ionic conductivity measurements:

Figure S1 show the ionic conductivity calibration curve, which can be adjusted to the equation:

$$\sigma \text{ (mS cm}^{-1}\text{)} = 1.0129 + 98.202 X_{\text{NaCl}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

Linear range: 0.090 – 0.110 mol L⁻¹ (5.264 – 6.464 g mol⁻¹)

Precision and accuracy: ± 0.001 mol L⁻¹ (0.0584 g mol⁻¹)

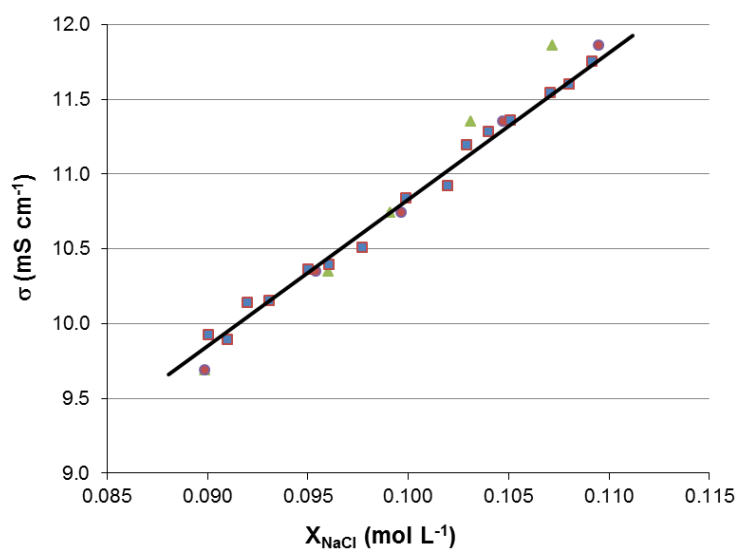


Figure S1. - Calibration curve of ionic conductivity values.

Determination of the chloride ions concentration by means of a CSE:

Figure S2 shows the relation between ΔE and NaCl concentration (X_{NaCl}) of the standard solutions determined for triplicate.

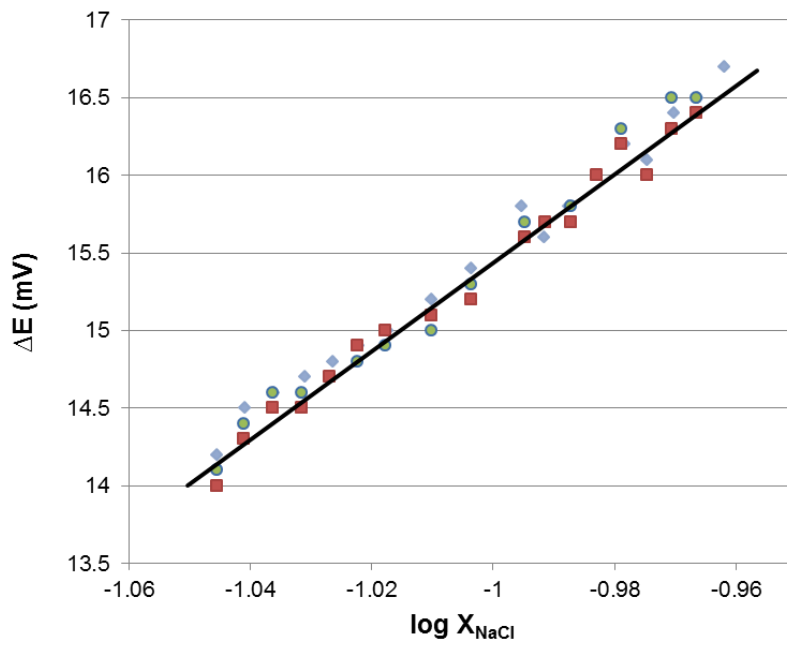


Figure S2. - Calibration curves for the determination of the chloride ions concentration using a CSE.

Experiments performed to study pH variations during desalination

A salt solution with a pH of 5.5 was introduced in the desalination cell and subjected to polarization-depolarization cycles of in the same conditions as those used in the desalination experiments but without removing water from the cell. The pH was measured after each polarization and depolarization step. Figure S3 shows the results obtained for each carbon electrode. The pH variations observed can be assigned to secondary reactions occurring on the electrodes. Nevertheless, the reversibility of the pH values observed in Figure S3 would be better explained by reversible reactions involving oxygenated functional groups on the surface of the carbon electrodes. Such reactions are commonly observed in these systems and are responsible for pseudocapacitance.

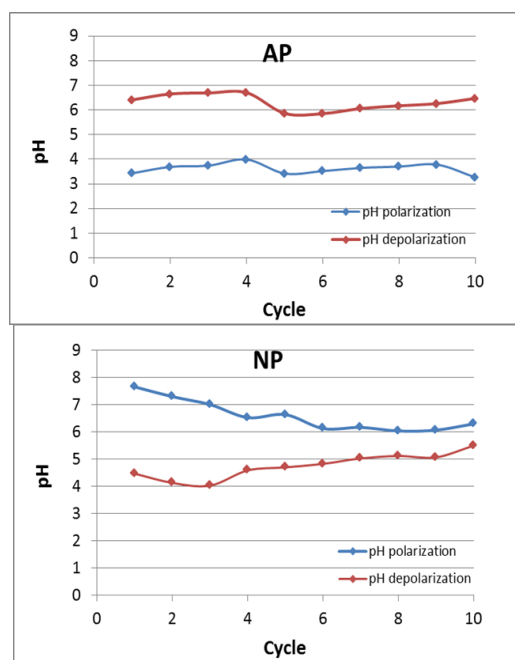


Figure S3.- pH variations measurement during desalination experiments.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matlet



Activated carbon fibers prepared directly from stabilized fibers for use as electrodes in supercapacitors



Noel Diez, Patricia Díaz, Patricia Álvarez*, Zoraida González, Marcos Granda, Clara Blanco, Ricardo Santamaría, Rosa Menéndez

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

ABSTRACT

A novel type of carbon fibers, obtained by direct chemical activation of stabilized fibers (non-carbonized), is investigated as active electrode material in supercapacitors (SCs). The main advantage of this novel synthetic method is that it avoids the step of carbonization of the stabilized fibers prior to activation, reducing therefore their cost of production. The as-obtained materials exhibit specific capacitances up to 100 F g^{-1} in aqueous electrolytes ($1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$), values that are not only higher than those obtained with conventional fibers but also comparable to the capacitances of SCs based on well-established reference chemical activation materials such as commercial activated carbons (ACs).

KEYWORDS carbon fibers • chemical activation • stabilized fibers • supercapacitors

1. INTRODUCTION

Carbon-based supercapacitors (CBSCs) have been widely developed as energy storage devices due to their high power density and long cycle life [1]. Activated carbons (ACs) are commonly used as active electrode materials in CBSCs, mainly due to their high specific surface areas, low

cost and scalability [2]. As electrode materials with similar characteristics to ACs, activated carbon fibers represent an attractive alternative.

Compared to granular or powdered activated carbons, ACFs show a higher adsorption-desorption kinetics and lower resistance to bulk flows. They can also be woven into matt or fabrics, allowing their incorporation in different designs, as flexible devices, being their main disadvantage their higher manufacturing cost [3–5]. Therefore, any new strategy that would reduce the cost of the production process would be welcomed by manufacturers.

Nowadays, ACFs are commonly prepared by the chemical physical activation of carbonized carbon fibers. Compared to physical activation, chemical activation with alkaline hydroxides, such as NaOH, provides higher yields and causes less surface damage during the activation of the fibers [6] and so will be the main focus of this study. The overall industrial preparation process (starting from the raw pitch) consists of four consecutive steps: (i) spinning of the parent material (mainly PAN or pitch), (ii) stabilization of the as spun fibers to make them infusible, (iii) carbonization of the stabilized fibers up to 900–1000 °C in order to consolidate their carbonaceous structure and iv) chemical activation (mainly with KOH) of the carbon fibers at temperatures of 700–900 °C [7].

We report herein on the suitability of the direct activation of stabilized (non-carbonized) fibers to produce carbon materials with adequate characteristics for use as electrodes in SCs. This process offers a substantial reduction of energy and time and therefore represents an important contribution to the development of alternative electrode materials for high-performance energy storage devices.

2. MATERIALS AND METHODS

A coal-based pitch, supplied by Nalonchem, S.A. was melt-spun into filaments using a laboratory-scale device (See Supporting information, S.I.) [8]. The fibers were then stabilized at 240 °C 1 under an air flow of 333 ml min⁻¹ at a heating rate of 1 °C min⁻¹ with isotherm stages of 1 h at 160, 180, 200, 220, 240 and 260 °C, to yield the SFs. These fibers were carbonized under nitrogen at 900 °C for 30 min at a heating rate of 2 °C min⁻¹ to yield CFs. The SFs or CFs were chemically activated in a horizontal furnace after impregnation with NaOH (fiber/NaOH ratio of 1/3). The activation temperature used was 900 °C and the holding time was 1 hour. The washed samples (pH ~ 7) were labeled as ACFs (from CFs) or ASFs (from SFs). The morphology of the fibers was examined by SEM (Evo LS15 Zeiss microscope). The textural parameters of the activated fibers were determined from the N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K (Nova 2200, Quantachrome) [9, 10].

ACFs, ASFs and a commercial activated carbon (ACN; Norit DLC Super 50 - Nederland BV) [11] were used as active electrode materials. Disk-type electrodes (approx. 30 mg and 1.13 cm² of geometric area) were prepared by mixing 90% of ACFs, ASFs or ACN with 10% of polytetrafluoroethylene (PTFE) as binder. Cyclic Voltammetry (CV, recorded between 0.0–1.0 V at a scan rate, v_{scan} , ranging from 1 to 20 mV s⁻¹) and Galvanostatic charge/discharge experiments (GCPL, applying constant current densities, i , of 0.88–88.50 mA cm⁻² in a voltage range, ΔV , of 0.0–1.0 V) were carried out in a two-electrode Swagelok[®] type cell using 1.0 M H₂SO₄ as electrolyte. The SCs were constructed using two electrodes of the corresponding ACN, ACFs or ASFs separated by a glassy paper and gold disks as current collectors (See S.I.). The specific electrode

capacitances ($C_e, F g^{-1}$) were calculated from the discharge voltage profiles (See S.I.).

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The activated fibers were obtained using as starting material pitch-based carbon fibers (CFs) and also an intermediate material prior to the formation of CFs, i.e., stabilized fibers (SFs) (Fig. 1).

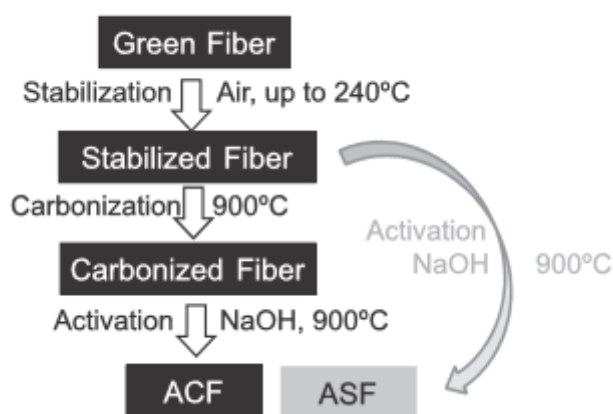


Fig. 1. Scheme of the activation of stabilized (SF) and carbonized (CF) fibers.

The activated agent used was NaOH (Fiber/NaOH ratio of 1/3) at same 900 °C. After activation the materials maintained their characteristic fibrillar shape, as determined by SEM (Fig. 2). The images also confirm the presence of pores in both types of fibers, there being higher presence of pores in ASFs reflecting a greater degree of activation than for the ACFs under the same activation conditions. This would also explain the lower activation yield obtained for the ASFs (17% compared to 33% in the case of ACFs, Table 1). This ACF yield, however, does not take into account the carbonization yield (about 70%). Therefore, the overall activation yield of ACFs derived from the stabilized fibers decreased to $\approx 23\%$, very similar to the ASF yield. The above results

confirm that stabilized fibers can be experiments directly activated to successfully produce activated carbon fibers.

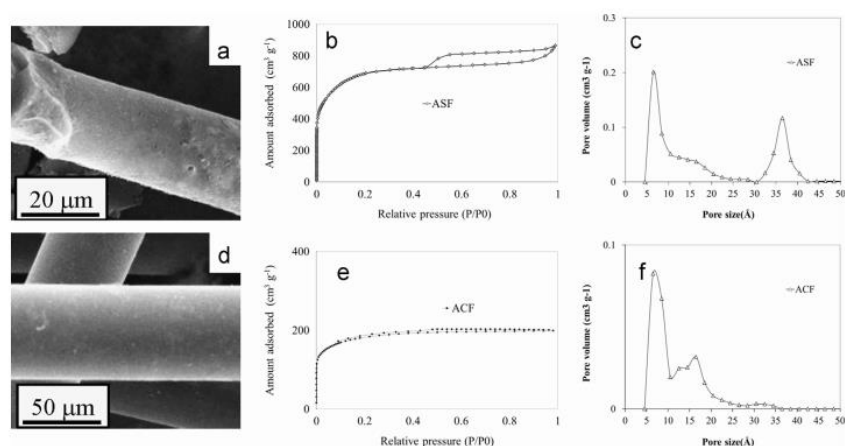


Fig. 2. SEM images (a,d), N₂ adsorption isotherms (b,e) and DFT plots (c,f) of ASFs (a,b,c) and ACFs (d,e,f).

The textural characteristics of the ACFs and ASFs were determined from their N₂ adsorption isotherms (Fig. 2b, e). The results obtained indicate the development of porosity in the fibers during their processing, both samples showing isotherms of Type I, which are characteristics of highly microporous materials. However, the ASFs also exhibited a hysteresis loop indicating the formation of mesopores. The greater N₂ adsorption capacity of ASFs results in a higher BET surface area (2460 and 1101 m² g⁻¹ for ASFs and ACFs, respectively). This is a consequence of both the higher development of microporosity (0.85 cm³ g⁻¹ for ASFs and 0.41 cm³ g⁻¹ for ACFs) and also of mesoporosity (0.49 cm³ g⁻¹ for ASFs and 0.11 cm³ g⁻¹ for ACFs), also being this latter of larger size (Fig. 2c, f). Since both types of fibers were activated under the same experimental conditions, the higher reactivity of the NaOH with stabilized fibers is evident, which is also evident from SEM images (Fig. 2a, d). A possible explanation for this could be the higher oxygen content in

SFs (8.3%, being negligible in the case of CFs) in the form of oxygen functionalities and cross-linking structures (See S.I.), together with the lower consolidation of their carbonaceous structure (more reactive toward nucleophiles) [12]. It is therefore clear that the direct activation of stabilized fibers, compared to the typical activation of carbonized fibers, also offers certain environmental benefits in connection with the lower amount of activating agent required to achieve the desired degree of activation. As expected the differences found in the structure and pore size distribution of the two types of fibers studied were also accompanied by differences in their electrochemical behavior as active electrode materials in SCs. As was mentioned previously, the electrochemical performance of a commercial activated carbon (ACN) was also tested with comparative purposes (textural properties also summarized in Table 1).

Table 1. Activation yield and textural parameters of ASF, ACF and ACN.

	Yield (%)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{T} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	L_0 (nm)
ACF	33 (23) ^a	1101	0.52	0.41	0.11	1.19
ASF	17	2460	1.34	0.85	0.49	2.02
ACN	- ^b	1749	0.93	0.65	0.31	1.35

^a Yield in brackets corresponds to the overall yield of ACFs from stabilized fibers. ^b Not determined. S_{BET} , BET apparent area; V_{T} , total volume of pores; V_{micro} , micropore volume; V_{meso} , mesopore volume; L_0 , average pore width (see Fig. 2 c, f and S.I.).

Fig. 3a shows the cyclic voltammograms (CVs) recorded on the ACFs, ASFs and ACN electrodes in a 1.0 M H_2SO_4 solution. As can be seen, the three materials exhibit the characteristic rectangular shape typical of the electric double-layer capacitors (EDLCs) which confirms their capacitive behavior and, consequently, their suitability as SC electrodes [13]. Moreover, anodic currents related to the pseudocapacitance derived

from the redox reactions of the oxygen functional groups present are evident. However, while ASFs and ACNs show similar electrochemical behaviors, the current measurements taken from the ACF electrode are significantly lower. It can be attributed not only to its lower BET surface area but also to its pore size distribution, being this sample mainly microporous and with smaller pore size (Table 1). According to previous studies, the capacitance values decrease in materials with a large number of small micropores mainly due to the slow transport of ions into them [14]. Furthermore, the variation of the specific electrode capacitance (C_e) with the applied current density is shown in Fig. 3b. As might be expected, the ASFs electrode, with its higher surface area and a better pore size distribution (with the largest pore size, Table 1), exhibits the highest C_e values, ranging from 143 to 90 $F g^{-1}$. These results are comparable to those recorded for the commercial activated carbon ACN (121-84 $F g^{-1}$) and other materials reported in the bibliography [15–18].

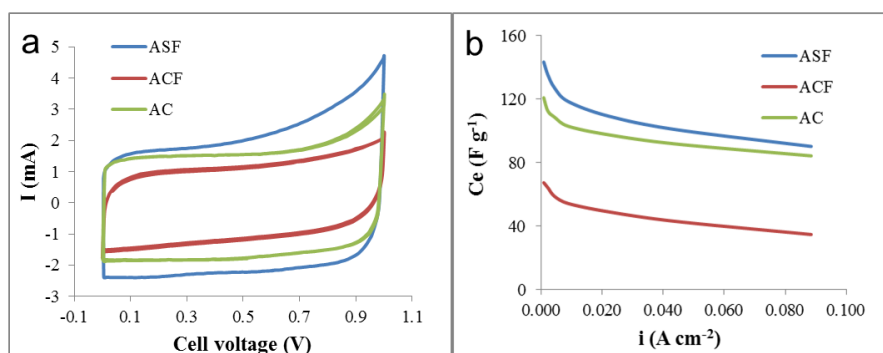


Fig. 3. (a) Cyclic voltammograms of ASF, ACF and ACN electrodes in a 1.0 M H_2SO_4 solution at $v_{scan} = 1 mV s^{-1}$. (b) Variation of the specific electrode capacitances values (C_e) with the applied current density (i).

4. CONCLUSIONS

Direct activation of stabilized fibers is a suitable and low cost route for the preparation of activated fibers (ASFs) with suitable characteristics for

use as electrodes in SCs. This novel approach also permits a reduction in the amount of activating agent required to enhance the development of porosity. This is due to their greater reactivity toward NaOH as a consequence of its non-consolidated structure (non-carbonized fiber). ASFs show not only a better electrochemical performance than the ACFs (prepared on a conventional way) but also an electrochemical behavior as electrode in SCs comparable to commonly used commercial ACs.

Acknowledgments

The research leading to these results has received funding the European Union's Research Fund for Coal and Steel research program under Grant Agreement number RFCR-CT-2013-00006. The support of the Spanish Science and Innovation Ministry (Ramon y Cajal contract of Dr. P. Álvarez and FPI of P. Díaz) is also acknowledged.

References

- [1] B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Kluwer Academic Publishers/Plenum Press, New York, 1999.
- [2] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. Carbon 39 (2001) 937–950.
- [3] J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Fibras de carbón: Preparación y Aplicaciones*. University of Alicante, 1998.
- [4] J. B. Donnet, R. C. Bansal, *Carbon fibers, international fiber science and technology series*. Marcel Dekker, New York, 1990.
- [5] D. Y. Kim, Y. Kim, S. Cho, J. Y. Jung, M. I. Kim, Y. S. Lee, *Preparation of pelletized porous adsorbent with pyrolysis temperature and its toluene gas adsorption characteristics*. Appl Chem. Eng. 24 (2013) 587–592.

- [6] J. A. Maciá-Agulló, B. C. Moore, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Activation of coal tar pitch carbon fibers: Physical activation vs. chemical activation*. Carbon 42 (2004) 1367–1370.
- [7] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated carbon*. Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [8] N. Díez, P. Álvarez, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez, M. Granda, *Optimization of the melt-spinning of anthracene oil-based pitch for isotropic carbon fiber preparation*. Fuel Process Technol 93 (2012) 99–104.
- [9] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. J. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319 .
- [10] M. M. Dubinin, D. A. Cadenhead, *Recent progress in surface and membrane, Vol. 9*. Academic Press, London, 1975.
- [11] V. Rui, S. Roldán, I. Villar, C. Blanco, R. Santamaría, *Voltage dependence of carbon-based supercapacitors for pseudocapacitance quantification*. Electrochim. Acta 95 (2013) 225–229.
- [12] M. Kunowsky, B. Weinberger, F. Lamari Darkrim, F. Suárez-García, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Impact of the carbonization temperature on the activation of carbon fibers and their application for hydrogen storage*. Int. J. Hydrogen Energ. 33 (2008) 3091–3095.
- [13] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods - fundamentals and applications*. Wiley, 2001.
- [14] S. Álvarez, M. C. Blanco-López, A. J. Miranda-Ordieres, *Electrochemical capacitor performance of mesoporous obtained by templating technique*. Carbon 43 (2005) 866–870.
- [15] H. Teng, Y. J. Chang, C. T. Hsieh, *Performance of electric double-layer capacitors using carbons prepared from phenol-formaldehyde resins by KOH etching*. Carbon 39 (2001) 1981–1987.
- [16] D. Tashima, T. Kishita, S. Maeno, Y. Nagasawa, *Mesoporous graphitized Ketjen-black as conductive nanofiller for supercapacitors*. Mat. Lett. 110 (2013) 105–107.
- [17] V. Ruiz, J. Suárez-Guevara, P. Gomez-Romero, *Hybrid electrodes based on polyoxometalate-carbon materials for electrochemical supercapacitors*. Electrochem. Commun. 24 (2012) 35–38.

- [18] J. M. Sieben, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *Flexible ruthenium oxide-activated carbon cloth composites prepared by simple electrodeposition methods*. *Energy* 58 (2013) 519–526.

SUPPORTING INFORMATION

Activated carbon fibers prepared directly from stabilized fibers for use as electrodes in supercapacitors

Noel Díez, Patricia Díaz, Patricia Álvarez*, Zoraida González, Marcos Granda, Clara Blanco Ricardo Santamaría, Rosa Menéndez
Instituto Nacional del Carbón, CSIC, P.O. Box, 73, 33080-Oviedo, Spain

Melt-spinning of anthracene oil-based pitch

A stainless steel laboratory scale apparatus (**Figure S1**) with capacity for 30 g of sample was used to melt-spin the precursor. The precursor is heated at 285°C for 30 minutes and then melt-spun into carbon fibers through a monohole spinneret ($D = 500 \mu\text{m}$) by applying a nitrogen pressure of 1 bar. The as-spun fibers were collected on a spool operating at a winding speed of 250 cm s^{-1} .

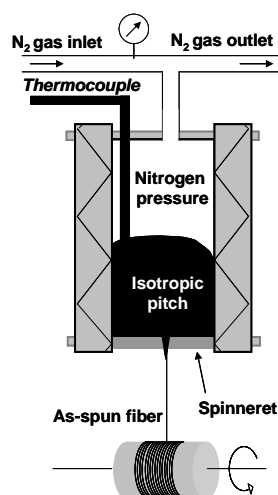


Figure S1. Schematic diagram of the melt-spinning apparatus

The green fibers exhibit an average diameter of $20 \pm 3.5 \mu\text{m}$, as determined by SEM (Figure S2).

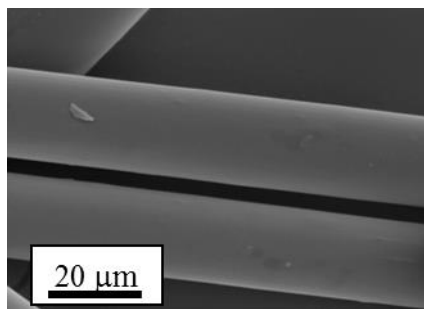


Figure S2. SEM image of green fibers

Characterization of stabilized fibers (SFs) and carbonized fibers (CFs)

SFs exhibit an oxygen content of 8.3 wt.%, as calculated by elemental analysis by means of a LECO-CHNS-932 micro-analyzer. As calculated by SEM, the average diameter of the stabilized fibers was $31.5 \pm 3.5 \mu\text{m}$ (Figure S3a), higher than that of green fibers due to oxygen incorporation.

After carbonization at $900 \text{ }^\circ\text{C}$, isotropic carbon fibers were obtained with an oxygen content of 1.1 wt.%. The diameter also decreases to $28.5 \pm 3.5 \mu\text{m}$ (Figure S3b), as a consequence of the consolidation of the carbonaceous structure via deoxygenated polymerization during carbonization [1].

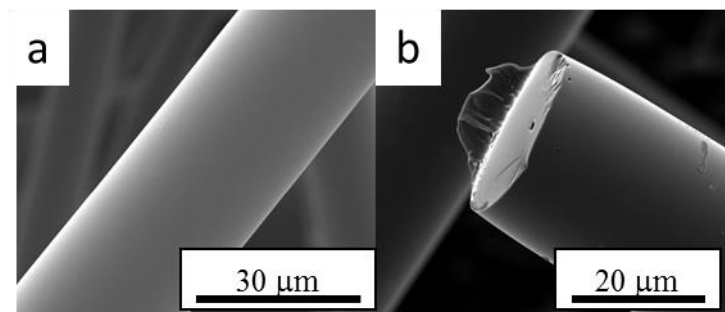


Figure S3. SEM images of SFs (a) and CFs (b).

Characterization of activated stabilized fibers (ASFs) and activated carbonized fibers (ACFs)

Porous texture: The porous structure of the activated fibers was carried out by physical adsorption of gases (N_2 at 77 K). Apparent surface areas (S_{BET}) were determined by BET equation from the N_2 adsorption isotherm [2]. The total pore volume (V_T) was obtained from the N_2 adsorption at $P/P_0 = 0.99$. The total micropore volume (V_{micro}) was calculated from the application of the Dubinin–Radushkevich (DR) equation to the N_2 adsorption at 77 K [3]. The volume of mesopores (V_{meso}) was calculated by subtracting the total micropore volume from the total pore volume. The pore size distribution was estimated by DFT, assuming slit shape pores, and the average size of porous (L_0) was also calculated. Textural parameters calculated in this way and the corresponding DFT plots are reported in the manuscript (see Table 1 and Figures 2c and 2f).

With comparative purposes, Figure S4 show DFT plot for the activated carbon used as reference material.

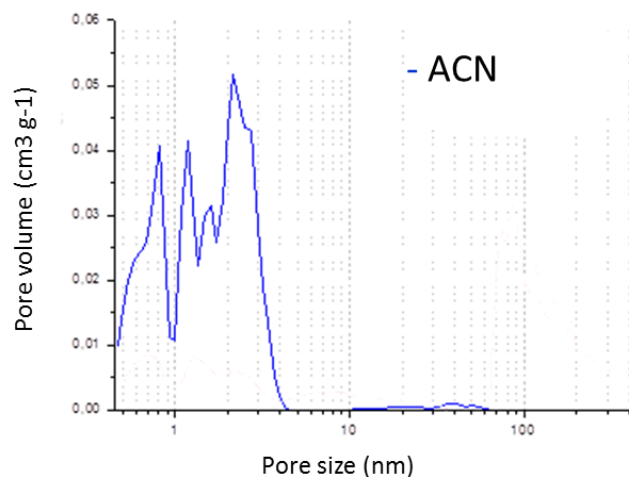


Figure S4. DFT plot for ACN.

Electrical conductivity: The electrical conductivity of the materials was measured using a modification of the four-probe method of Van der Pauw [4]. As can be seen in Figure S5 the conductivity of both types of carbon fibers are good (up to 100 S cm⁻¹ at 30 MPa), and for hence the addition of percolator during the electrode conformation was not necessary. As was expected, conductivity of ACFs is higher due to its lower porosity (see Table 1). With comparative purposes electrical conductivity of ACN is also reported, in this case the granular conformation of the material is reflected in the lower conductivity values obtained.

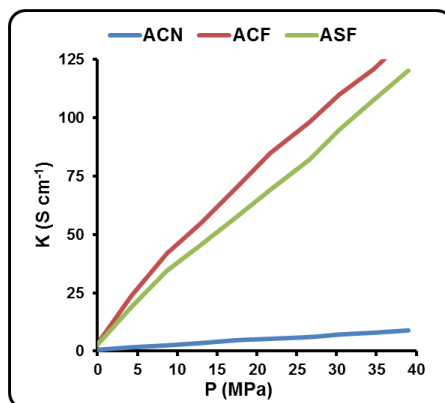


Figure S5. Variation of electrical conductivity (K) with the pressure (P) for ACN, ACF and ASF.

Preparation of electrodes: As mentioned in the manuscript, the SCs were constructed using two electrodes of the corresponding ACN, ACFs or ASFs separated by a glassy paper and gold disks as current collectors. Due to the conductivity of the materials (see Figure S5), these electrodes do not require the use of a percolator.

Electrochemical characterization of activated stabilized fibers (ASFs) and activated carbonized fibers (ACFs)

Figure S6 shows a schematic representation of a two-electrode Swagelok® type cell used during the electrochemical tests.

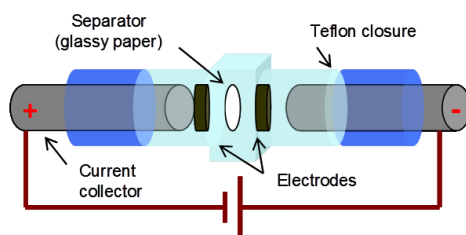


Figure S6: Two-electrode Swagelok® type cell

The specific electrode capacitances (C_e , $F g^{-1}$) were calculated from the discharge voltage profiles of the GCPLs experiments by means of the following equation

$$C_e (F g^{-1}) = 2 I \Delta t / \Delta V m$$

where I is the discharging current (A), Δt is the discharging time (s), ΔV is the voltage difference avoiding the ohmic drop (V) and m is the weight of the active electrode material for the lightest electrode (without binder) [5].

Figure S7 shows the charge/discharge profiles corresponding to the GCPL tests carried out between 0.0 V - 1.0 V by applying a constant current of 25 mA (22.1 mA cm^{-2}) with ACN, ACFs and ASFs as anode/cathode in a two-electrodes symmetric configuration (1.0 M H_2SO_4 solution as electrolyte). As can be seen all of them present the typical triangular shape of EDCLs [5]. From these profiles a higher C_e value for the ASFs electrode is expected, due to their longer charge/discharge times. Thus, at a current density applied of 22.1 mA cm^{-2} the C_e values calculated were 98, 49 and 109 F g^{-1} for SCs with ACN, ACFs and ASFs electrodes, respectively.

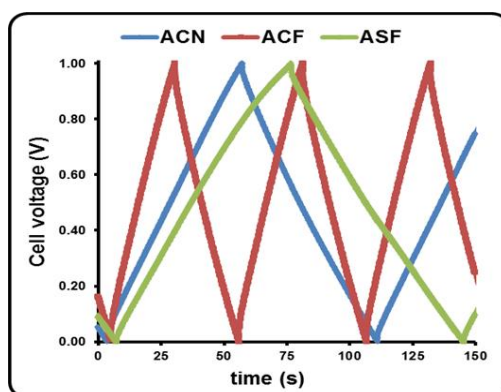


Figure S7: Galvanostatic charge/discharge profiles obtained between 0.0-1.0V by applying a constant current of 25mA for symmetric SCs with ACN, ACFs and ASFs electrodes (1.0 M H_2SO_4 solution as electrolyte).

References

- [1] J. B. Donnet, R. C. Bansal, *Carbon Fibers*, International Fiber Science and Technology Series, Marcel Dekker, New York, 1990.
- [2] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. J. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
- [3] M. M. Dubinin, D. A. Cadenhead, *Recent Progress in Surface and Membrane Science Vol. 9*. Academic Press, London, 1975.
- [4] L. J. Van der Pauw, *A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs or arbitrary shape*. Philips Technical Review 20 (1958) 220-224.
- [5] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic Publishers/Plenum Press, New York, 1999.

