

**DESARROLLO DE ÓXIDOS DE GRAFENO REDUCIDO Y ACTIVADO QUÍMICAMENTE CON POTENCIAL
APLICACIÓN COMO MATERIAL ACTIVO PARA ELECTRODOS DE SUPERCONDENSADORES.**

YEIXON QUINTERO MARTÍNEZ



UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

MEDELLÍN

2022

**DESARROLLO DE ÓXIDOS DE GRAFENO REDUCIDO Y ACTIVADO QUÍMICAMENTE CON POTENCIAL
APLICACIÓN COMO MATERIAL ACTIVO PARA ELECTRODOS DE SUPERCONDENSADORES.**

YEIXON QUINTERO MARTÍNEZ

**Trabajo de grado para optar al título de
Doctor en Ingeniería**

Director

LUIS JAVIER CRUZ RIAÑO, IM, PHD.



UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

MEDELLÍN

2022

Dedicado a:

A Wendy, la mujer que amo

Mi padre que está en los cielos

Mi madre y hermanos

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi director de Tesis de Doctorado y guía Luis Javier Cruz Riaño, su confianza, paciencia, la amistad y apoyo incondicional en todo el proceso.

A las doctoras Sara Herrera Penagos y Zulamita Zapata Benabithe por su guía, apoyo, aportes, acompañamiento, y disponibilidad.

Igualmente, quiero agradecer a todos los integrantes de los laboratorios de la Universidad Pontificia Bolivariana, especialmente a Tatiana Tamayo y Daniel Peláez por su colaboración con los equipos de laboratorio.

Agradezco a la persona que Dios puso en mi camino para acompañarme, apoyarme, amarme, quien tuvo paciencia y me entregó su amor incondicional, mi Wendy esto es para ti. Por último, agradezco el apoyo incondicional de mi mamá, mis hermanos Armando, Wilfredo, Sergio, Juan y Kevin, mi tía Gladis, mi familia y amigos Geovana Ordoñez, Catalina Quintero, Lina Hoyos, Liliana Agudelo, Jesús Cornelio por haberme respaldado y animado en todo momento y saber comprenderme en situaciones difíciles.

Muchas gracias de corazón a todos por su tiempo y comprensión.

Este Trabajo de Investigación fue realizado gracias al apoyo de COLCIENCIAS por la concesión de una beca del programa de formación de Doctorados Nacionales convocatoria 727 del 2015.

1. Tabla de contenido

1.	ASPECTOS PRELIMINARES.....	14
1.1.	Introducción.....	14
1.2.	Antecedentes.....	17
1.2.1.	Mecanismos de almacenamiento de energía.....	19
1.2.1.1.	Mecanismo de doble capa electroquímica.....	20
1.2.1.2.	Mecanismo de pseudocapacidad.....	22
1.3.	Materiales de electrodo de supercondensador.....	23
1.3.1.	Óxidos metálicos.....	23
1.3.2.	Polímeros conductores.....	24
1.3.3.	Materiales base carbono para supercondensadores.....	24
1.3.3.1.	Carbón activado.....	25
1.3.3.2.	Nanotubos de carbono.....	26
1.3.3.3.	Grafeno.....	27
1.4.	Óxido de grafeno.....	32
1.4.1.	Reducción de óxidos de grafeno.....	35
1.4.1.1.	Reducción química.....	36
1.4.1.2.	Reducción térmica.....	37
1.4.2.	Activación de óxidos de grafeno.....	40
1.5.	Hipótesis de investigación.....	47
1.6.	Objetivos.....	47
1.6.1.	Objetivo general.....	47
1.6.2.	Objetivos específicos.....	48
1.7.	Métodos experimentales.....	48
1.7.1.	Exfoliación-reducción térmica de óxido de grafito a diferentes temperaturas.....	48
1.7.2.	Activación química de los materiales base grafeno con KOH.....	50
1.8.	Métodos de caracterización.....	52
1.8.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	52
1.8.2.	Difracción de rayos X (DRX).....	52
1.8.3.	Espectroscopía Raman.....	53
1.8.4.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (NAP-XPS).....	53
1.8.5.	Caracterización textural.....	54

1.8.6.	Evaluación del desempeño electroquímico.....	55
1.9.	Referencias.....	56
2.	COMPENDIO DE ARTÍCULOS	72
2.1.	Artículo 1: Efecto de las condiciones de exfoliación/reducción de óxidos de grafeno térmicamente reducidos en el comportamiento electroquímico de electrodos de supercondensadores.....	72
2.2.	Artículo 2: Influencia de los parámetros de activación de óxido de grafeno en el rendimiento electroquímico como electrodos de supercondensadores.	92
2.3.	Artículo 3: Evaluación del nivel de reducción de óxidos de grafeno en las características fisicoquímicas y electroquímicas de grafenos activados.	108
3.	CONCLUSIONES GENERALES	124
4.	Investigaciones futuras	129
5.	Participaciones en congresos y fuentes de financiamiento.....	131
5.1.	Participaciones en congresos.....	131
5.2.	Fuentes de financiamiento.	131

Lista de figuras

Figura 1. Modelos de la doble capa eléctrica en una superficie cargada positivamente: (a) el modelo Helmholtz, (b) el modelo Gouy-Chapman, y (c) el modelo Stern, que muestra el plano interno Helmholtz (IHP) y el plano externo Helmholtz (OHP). ψ_0 y ψ son los potenciales en la superficie del electrodo y en el electrodo/electrolito	21
Figura 2. Configuraciones estructurales propuestas para el óxido de grafeno [131]	34
Figura 3. Estructura esquemática de un GO con grupos oxigenados: A, epoxy en el interior de los dominios aromáticos; A', en el borde de los dominios aromáticos; B, hidroxilos localizados en el interior de dominios aromáticos; B', hidroxilo en el borde de un dominio aromático; C y D carbonilos y ácidos carboxílicos, respectivamente, en el borde de los dominios aromáticos [134], [135]	36
Figura 4. Mecanismo de reducción de GO con hidracina propuesto por Stankovich [136]	35
Figura 5. Procedimiento de síntesis de los TRGOs	49
Figura 6. Procedimiento de activación de óxidos de grafeno	51
Figura 7. Procedimiento de activación de GO's y TRGO's	51

Lista de tablas

Tabla 1. Comparación entre las tecnologías de almacenamiento de energía electroquímica	18
Tabla 2. Métodos de síntesis de materiales basados en grafeno. Construcción adaptada desde [98], [100], [119]	30
Tabla 3. Activación de óxidos de grafeno con KOH	44

Definición de siglas

GO	Óxido de grafeno
GOs	Óxidos de grafeno
GrO	Óxido de grafito
TRGO	Óxido de grafeno reducido térmicamente
TRGO's	Óxidos de grafeno reducido térmicamente
rGO	Óxido de grafeno reducido
KOH	Hidróxido de potasio
$IR_{KOH/GO}$	Relación de impregnación de hidróxido de potasio/óxido de grafeno
SC	Supercondensadores
ESR	Equivalent Series Resistance (Resistencia en serie equivalente en español)
SSA	Specific Surface Area (Área superficial específica en español)
HRTRGOs	Heating Ramp Thermal Reeducd Graphene Oxide's (Calentamiento en rampa de óxidos de grafeno reducidos térmicamente en español)
FPTRGOs	Pyrolysis Flash Thermal Reeducd Graphene Oxide's (Pirolisis rápida de óxidos de grafeno reducidos térmicamente en español)

RESUMEN

Entre los métodos de preparación de materiales base grafeno, en la presente tesis se ha utilizado la vía química a través de la oxidación del grafito, por ser la más indicada para el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía y que además ofrece la posibilidad de un fácil escalado. El trabajo realizado tiene como objetivo final diseñar materiales de estructura y propiedades controladas, a través de los métodos de exfoliación/reducción y de los procesos activación del grafeno. La presente memoria contiene el trabajo desarrollado sobre la síntesis y caracterización fisicoquímica y electroquímica de una serie de materiales base grafeno que incluyen óxidos de grafeno, óxidos de grafeno reducidos térmicamente y óxidos de grafeno activados con KOH. La motivación para formular este trabajo se sustentó en la necesidad de conocer las propiedades del grafeno antes y después de la activación para el desarrollo de electrodos de supercondensadores.

La presente memoria incluye el estudio de la influencia en las características y propiedades de los materiales desarrollados a partir de: el método de exfoliación aplicado para la obtención del óxido de grafeno reducido por vía térmica (calentamiento en rampa y *flash pirolisis*), la temperatura utilizada en el proceso de exfoliación/reducción térmica del óxido de grafito, las condiciones de activación del grafeno, la influencia del material de partida en el proceso de activación y la evaluación electroquímica de todos los materiales en electrodos para supercondensadores.

Los resultados obtenidos muestran que el método empleado en el proceso de exfoliación/reducción influye en el tamaño de las láminas de grafeno, el área superficial específica, en el tipo y distribución de grupos funcionales oxigenados y por ende en la capacidad del material para almacenar energía en supercondensadores simétricos. Los óxidos de grafeno reducido obtenidos por vía de calentamiento en rampa mostraron una mayor delaminación del material y un mayor grado de reducción, superior rendimiento en peso y mejor capacidad de almacenamiento. Por su parte los TRGOs obtenidos por flash pirolisis presentaron un mejor desarrollo poroso y de área superficial, mayor presencia de especies oxigenadas, así como un mayor desorden estructural. El estudio del efecto de la temperatura en la exfoliación/reducción de óxidos de grafito ha puesto en evidencia la simplicidad y efectividad del proceso, así como su versatilidad para producir materiales grafénicos de diferentes características relacionadas con la temperatura de reducción empleada.

En el proceso de activación se reporta el desarrollo de diferentes materiales base grafeno con propiedades porosas y superficiales superiores, que mejoraron la capacidad de almacenamiento de energía en supercondensadores sin importar el material de partida. No obstante, el empleo de un material de partida con un mayor grado de reducción conlleva a la obtención de materiales con propiedades superficiales superiores. En cuanto a la respuesta electroquímica de los materiales activados, los materiales base grafeno activados a una menor temperatura han resultado ser los más adecuados por presentar una mayor concentración de especies oxigenadas que aportan pseudocapacidad al dispositivo proporcionando centros activos para las reacciones redox.

Palabras clave: óxidos de grafeno, reducción térmica, activación con hidróxido de potasio, almacenamiento de energía, supercondensadores.

Capítulo 1

ASPECTOS

PRELIMINARES

1. ASPECTOS PRELIMINARES

1.1. Introducción

El aumento del consumo de energía mundial es uno de los principales problemas de la sociedad actual, que se supe principalmente con combustibles fósiles [1]. El uso de estas fuentes de energía ha generado dos problemáticas asociadas con el agotamiento de los yacimientos de combustibles fósiles y crisis medioambientales, contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero [1], [2]. La producción, conversión y almacenamiento de energía a partir de fuentes renovables son alternativas prometedoras para dar solución a los problemas descritos [3], [4]. No obstante, producir energía a partir de estas fuentes presenta dificultades en cuanto al costo e intermitencia del sistema, ya que, dichas tecnologías dependen en gran medida de las condiciones climatológicas. En este sentido, se destaca el acople de estas fuentes de energía renovable con dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica [5].

Las principales tecnologías de almacenamiento de energía eléctrica son las baterías y los supercondensadores (SC). Estos dispositivos se emplean para almacenar energía en los periodos de elevada producción, para su ulterior suministro cuando ocurre mayor demanda. De esta forma, se modera la intermitencia de potencia y se proporciona el suministro continuo de energía a la red de distribución eléctrica [6], [7]. Los supercondensadores pueden reemplazar o complementar las baterías en diferentes aplicaciones de alta potencia, que van desde dispositivos electrónicos portátiles, motores eléctricos e híbridos para vehículos, aviones y aplicaciones de energía de pulso en las industrias aeroespacial y de defensa, entre otras [8], [9].

Aunque con una menor densidad energética, los supercondensadores son dispositivos que ofrecen una mayor densidad de potencia, mayor eficiencia, y una mayor vida útil que las baterías tradicionales a costa de una menor densidad de energía. Estos dispositivos exhiben eficiencias de almacenamiento de energía muy altas (> 95%) y pueden almacenarla sin una pérdida apreciable de la capacidad de almacenamiento. Sin embargo, sus aplicaciones prácticas están limitadas por la incapacidad de almacenar altas densidades de energía. En general, el rendimiento del supercondensador depende en gran medida de la morfología de los materiales, sus poros y del área de superficie específica accesible del material del electrodo. Una mayor superficie en contacto con el electrolito significa una difusión más fácil de iones en toda la celda.

Los materiales basados en el carbono [10]–[13], los polímeros conductores [14], los óxidos metálicos [15] y sus respectivos composites han sido comúnmente empleados para la fabricación de electrodos de supercondensadores. Particularmente, los materiales carbonosos presentan características ideales para el almacenamiento y la descarga rápida de la energía eléctrica. El atractivo de estos materiales para la fabricación del electrodo, surge de una combinación única de propiedades químicas y físicas dentro de las que se destacan: alta conductividad eléctrica, alto rango de área superficial específica (SSA) (~ 1 a > 2000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), buena resistencia a la corrosión, estabilidad a altas temperaturas, estructura de poro controlada, procesabilidad y costos moderados [16], [17].

En términos generales, la conductividad y el SSA son propiedades críticas para la construcción de electrodos de supercondensadores. Por esta razón, se ha explorado una amplia variedad de materiales, como carbones activados, nanotubos de carbono (CNT's) y materiales base grafeno, entre otros. Aunque los carbones activos muestran valores altos de SSA, la baja conductividad limita su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía de alta eficiencia. En cuanto a los CNT's, a pesar de su alta conductividad eléctrica y SSA moderadamente alta, las impurezas intrínsecas causadas por las reacciones del catalizador y el alto costo para su purificación dificultan su uso eficiente. En estas condiciones, el grafeno ha surgido como una excelente alternativa a los materiales convencionales de electrodos de carbono y existe un gran interés de emplearlos en SC, por ser un material que exhibe áreas superficiales específicas moderadas (aprox. $500 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), una excelente conductividad eléctrica, buena estabilidad química y un sobresaliente comportamiento mecánico [9], [18]–[20].

Los materiales basados en grafeno son comúnmente obtenidos por metodologías que incluyen la oxidación de grafito, seguido por los procesos de exfoliación (mecánica, térmica, ultrasonido, etc.) y reducción (químicos y/o físicos) [9], [13], [21], [22]. La exfoliación y reducción térmica de óxido de grafito (GrO) se ha reportado como una alternativa sostenible para la preparación de GO, porque evita el empleo de agentes químicos contaminantes y perjudiciales para el medio ambiente [22]. Además, mediante el control de la temperatura y el tiempo de reducción es posible condicionar las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los materiales resultantes en función de su grado de reducción [13], [22]. Sin embargo, este proceso produce una pérdida considerable de especies oxigenadas [23], [24], [25] provenientes de los grupos carboxilo y epoxi que producen transiciones de hibridación sp^3 a sp^2 para el

carbono, lo que conlleva un reapilamiento de las láminas tipo grafeno y a la disminución del SSA [26]. Esto, en conjunto con la naturaleza mesoporosa y de reagrupamiento del grafeno motivada por una fuerte interacción π - π , compromete los valores de capacitancia y reduce la conductividad [13], [27], [28].

Para enfrentar las dificultades en mención, se han planteado diferentes enfoques dentro de los que se destacan la activación física [29] y la activación química [30]–[33]. La activación química es un método eficiente, de bajo costo que puede usarse para desarrollar microporosidades con especies oxigenadas a diferentes temperaturas. La activación química de GOs con hidróxido de potasio (KOH) se considera una alternativa promisoría para evitar la aglomeración de las láminas de grafeno, así como para el desarrollo de microporosidades que pueden favorecer su desempeño para el almacenamiento de energía [33]–[35]. En la literatura son pocos los reportes que estudian el efecto de las propiedades del material de partida en las propiedades finales del grafeno activado. Particularmente, se ha reportado para otros materiales carbonosos que el grado de activación disminuye a medida que aumenta la cristalinidad del precursor de carbono [36], [37]. En este sentido, un precursor de carbono con baja cristalinidad y grupos funcionales enriquecidos de oxígeno contribuirá a formar materiales de carbono altamente porosos [35]. En todo caso, las propiedades químicas y físicas del grafeno, como su cristalinidad y estructura superficial serán significativamente diferentes de las del precursor de carbón activado. Lo que amerita desarrollar investigaciones que estudien el efecto del óxido de grafeno (GO) de partida, las concentraciones de agente activante/GO y la temperatura aplicada sobre las propiedades físicas, químicas, estructurales y electroquímicas del grafeno activado y con más razón si es de interés contar con la síntesis de materiales con abundantes microporos y estructuras meso/macroporosas con sitios activos enriquecidos para aplicaciones en almacenamiento de energía basado en supercondensadores.

Fundamentados en lo expuesto y teniendo en cuenta que el almacenamiento de carga de los materiales basados en carbono se produce por procesos capacitivos o procesos de superficie y que las características de la superficie del electrodo influyen en gran medida en la capacidad de la celda, en este trabajo se investigaron las características microestructurales, fisicoquímicas, texturales y electroquímicas de una serie de materiales base grafeno como una alternativa de materiales activos para electrodos de supercondensadores. Entre los distintos métodos de preparación de materiales base grafeno, en este trabajo investigativo se ha utilizado el método de oxidación de grafito mediante el metodología Hummers,

por ser de acuerdo con los reportes la técnica más indicada para el desarrollo de dispositivos de energía y que ofrece la posibilidad de un fácil escalado. Posteriormente, los procesos de exfoliación/reducción se llevaron a cabo mediante el empleo del calentamiento térmico de los óxidos de grafito. Este método de síntesis simple, efectivo y que puede escalarse condujo a materiales grafénicos con diferentes características dependientes del método de calentamiento y las temperaturas empleadas en el estudio. En aras de mejorar las propiedades superficiales de los materiales base grafeno, en este trabajo los GOs y óxidos de grafeno reducidos térmicamente (TRGO's) fueron activados a diferentes proporciones de agente activante y a diferentes temperaturas de activación con KOH. El análisis de estas variables de síntesis condujo a la obtención de materiales con propiedades superficiales superiores que conllevaron a la mejora de la capacidad de almacenamiento en los electrodos de los supercondensadores. Los métodos empleados en esta investigación mostraron la capacidad de mejora de las propiedades de los materiales base grafeno para aplicación como material activo para supercondensadores simétricos. Asimismo, los procesos empleados en la síntesis de los materiales son métodos escalables, que permitirían en un futuro estudios para el escalamiento y la aplicación industrial. Finalmente, en los artículos propuestos se reporta el efecto de dichos parámetros sobre la morfología, porosidad, la química superficial y los estudios de la incidencia de estas características en el desempeño electroquímico de electrodos para SC, empleando como electrolito ácido sulfúrico (H_2SO_4), 1 M.

1.2. Antecedentes

Los supercondensadores denominados también condensadores electroquímicos, son dispositivos que se emplean para el almacenamiento de la energía eléctrica. Estos dispositivos surgieron en 1957, cuando H. E. Becker realizó la patente un condensador basado en un material de carbono poroso con una alta área superficial y un electrolito acuoso que utilizaba el efecto de doble capa de la interfaz para almacenar energía eléctrica [38]. Después la Corporación Sohio en 1971 realizó la patente de un condensador electroquímico constituido de un material con alta área superficial y un electrolito no acuoso que permitió proporcionar un voltaje operativo más alto [39].

Dadas las características observadas en los materiales carbonosos en 1978 se empezaron a comercializar los primeros supercondensadores por parte de la empresa Gold de Panasonic/Matsushita. Posteriormente, NEC/Tokin ofreció al mercado otro supercondensador en 1980, mientras que las compañías ELNA y Seiko,

introdujeron el condensador Dynacap a fines de los ochentas. Todos estos condensadores ofrecían voltajes nominales de 2.3-6.0 V y capacitancias de 10^{-2} F a varios Faradios, con una constante de tiempo de varios segundos. Más tarde, las compañías rusas, japonesas y estadounidenses introdujeron supercondensadores con alta capacitancia (1500 F) y altos voltajes nominales (12-350 V) con constantes de tiempo más pequeñas (fracciones de segundo). Actualmente, varias empresas en todo el mundo producen supercondensadores en una capacidad comercial. Las empresas NEC, Panasonic, Epcos, ELNA, AVX y Cooper producen componentes de supercondensadores desde hace décadas. Mientras que Evans, Maxwell, Kold Ban International y ESMA producen módulos integrados que incluyen circuitos de equilibrio de voltaje, módulos de supercondensadores y sistemas híbridos para vehículos eléctricos [40]. Los supercondensadores desarrollados en los mercados actuales están constituidos básicamente de materiales base carbono poroso de alta área superficial, así como de sistemas de óxidos desde metales nobles.

Hoy en día, los supercondensadores son implementados principalmente en sistemas de transporte, equipos para almacenamiento de energía estacionaria y en dispositivos de energía portátil. La importancia de los supercondensadores se presenta al cerrar la diferencia energética cualitativa existente entre los condensadores electrostáticos y las baterías (ver **Tabla 1**). Estos dispositivos presentan una densidad de energía entre 10 y 1000 veces mayor que los condensadores convencionales, y una densidad de potencia de 1 a 3 órdenes de magnitud mayor que las baterías [39]. Adicionalmente, poseen alta eficiencia de carga/descarga, casi no necesitan mantenimiento, pueden operar en condiciones de temperatura variable, presentan baja toxicidad y funcionan en rápidos periodos de carga y descarga [3]. Por tanto, su aplicación es adecuada en sistemas eléctricos que requieran energía durante pocos segundos y alta frecuencia de uso [41]. En la **Tabla 1**. Comparación entre las tecnologías de almacenamiento de energía electroquímica, se resumen brevemente las principales características de las baterías, los condensadores electrolíticos y los supercondensadores.

Tabla 1. Comparación entre las tecnologías de almacenamiento de energía electroquímica.

Característica	Condensador	Supercondensador	Batería
Densidad de energía (Wh/kg)	< 0,1	1-10	10 – 100

Densidad de potencia (W/Kg)	10^6	500 – 10.000	<1000
Tiempo de carga	$10^{-3} < t > 10^{-6}$ s	1-30 s	$1 < t < 5$ h
Tiempo de descarga	$10^{-3} < t > 10^{-6}$ s	1 – 30 s	$t > 0,3$ h
Eficiencia de carga/descarga (%)	> 95	85 – 95	70 – 85
Voltaje de operación (V)	6-800	2,5-3	1,25-4,2
Ciclo de vida (ciclos de carga/descarga)	10^6	10^6	1 – 2000

Fuente: adaptado de Bagotsky, Vladimir S. [42]

La estructura elemental de un supercondensador consiste en dos colectores de corriente, dos electrodos impregnados en un electrolito acuoso u orgánico y un separador poroso permeable al electrolito que impide el contacto eléctrico entre los materiales conductores y la movilidad iónica [43]. De acuerdo al mecanismo de almacenamiento los SC se clasifican en: condensadores eléctricos de doble capa electrolítica (EDLCs, Electrostatic Double-Layer Capacitors) asociados con la formación de la doble capa electroquímica, pseudocondensadores, asociados con la presencia de reacciones pseudofarádicas que involucra cambios de los estados de oxidación de los átomos o moléculas del material activo [44], [45], [46] o híbridos en algunos casos [16]. Los supercondensadores híbridos se pueden formar con electrodos a base de carbono que almacenan energía por EDLC y óxidos metálicos que almacenan la carga principalmente mediante reacciones redox. A continuación, se presenta una breve descripción de los dos principales mecanismos de almacenamiento de energía.

1.2.1. Mecanismos de almacenamiento de energía

Los supercondensadores funcionan bajo un mecanismo de adsorción de iones de un electrolito en un material de electrodo con alta superficie. El rendimiento de los supercondensadores ha mejorado mucho, ya que los materiales de los electrodos se han ajustado a la nanoescala y los electrolitos han adquirido un papel activo, permitiendo mecanismos de almacenamiento más eficientes. En los materiales de carbono poroso, la solvatación de los iones conduce a capacitancias sorprendentemente altas. Los materiales basados en óxidos metálicos y polímeros almacenan la carga mediante reacciones redox en la superficie, lo que da lugar al efecto pseudocapacitivo. Entender los mecanismos físicos que subyacen al

almacenamiento de carga en estos materiales es importante para el desarrollo de los supercondensadores.

1.2.1.1. Mecanismo de doble capa electroquímica

Este principio del almacenamiento de energía se basa en la formación de una doble capa electroquímica cuando se aplica una diferencia de potencial al dispositivo. El voltaje aplicado genera una acumulación de cargas opuestas en las superficies de los electrodos, que conlleva a la difusión de los iones desde el seno de la disolución del electrolito hasta la superficie del electrodo cargado opuestamente. Es decir, los cationes se adsorben como capas en el electrodo negativo y los aniones en el electrodo positivo, dando lugar a la formación de capas de carga estrechamente espaciadas en las interfaces electrodo-electrolito. Una vez presentes en la superficie del electrodo, los iones y cationes se ajustan al poro del material activo, formando una doble capa eléctrica en el material conductor. Durante la descarga, tienen lugar los procesos inversos [41]. En este tipo de almacenamiento físico de carga se produce únicamente un reordenamiento de los cationes y aniones del electrolito [47], [48], por medio de procesos reversibles que previenen la degradación de las celdas electroquímicas durante los ciclos de carga/descarga, permitiendo la prolongación de la vida útil del supercondensador [49].

El modelo de doble capa eléctrica fue introducido por Helmholtz en el siglo XIX; a partir de este modelo se han propuesto varios modelos como el modelo Gouy-Chapman y el modelo de Stern (entre otros), que explican el comportamiento de los iones en la interfaz electrodo/electrolito [16], [50]–[52]. El modelo de doble capa de Helmholtz establece que al aplicar una diferencia de potencial en los electrodos se forman dos capas de carga opuesta en la interfaz electrodo/electrolito separadas por una distancia atómica (ver Figura 1). Este modelo de Helmholtz fue posteriormente modificado por Gouy y Chapman [41], [53] considerando la formación de una *capa difusa* en la que existe una distribución continua de iones en el electrolito (tanto aniones como cationes) que disminuye desde la capa de Helmholtz hacia el seno de la solución impulsado por el movimiento térmico, que se conoce como la capa difusa [54].

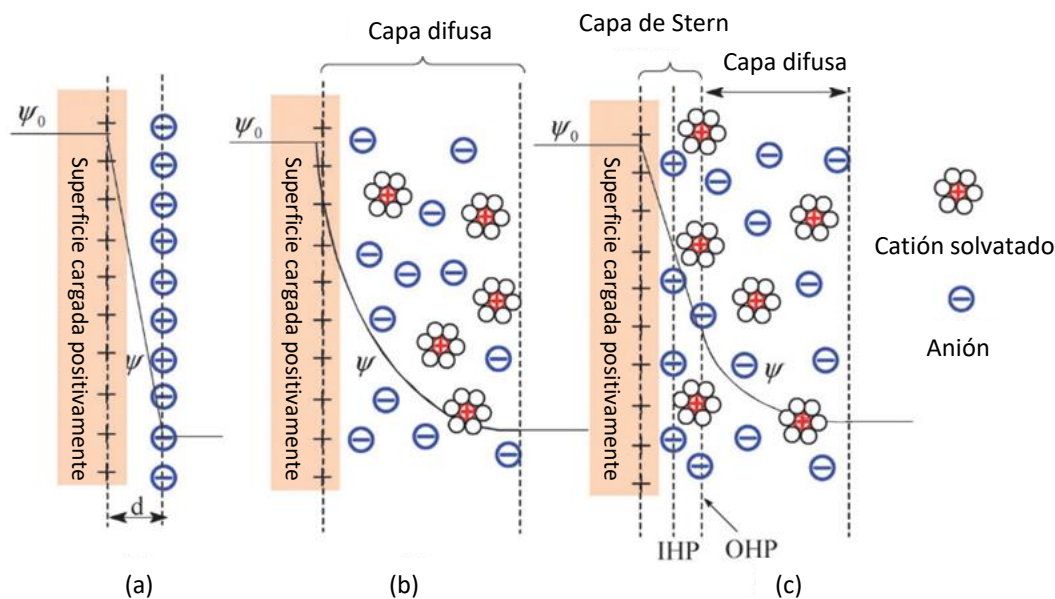


Figura 1. Modelos de la doble capa eléctrica en una superficie cargada positivamente: (a) el modelo Helmholtz, (b) el modelo Gouy-Chapman, y (c) el modelo Stern, que muestra el plano interno Helmholtz (IHP) y el plano externo Helmholtz (OHP). ψ_0 y ψ son los potenciales en la superficie del electrodo y en el electrodo/electrolito

En 1924, Stern combinó el modelo de Helmholtz con el modelo de Gouy-Chapman para proponer un nuevo modelo y reconocer dos regiones de distribución de iones: la región interna denominada capa compacta y la capa difusa [51]. En la capa compacta, los iones (muy a menudo hidratados) son fuertemente adsorbidos por el electrodo, de ahí el nombre de capa compacta. Como se observa en la **Figura 1**, la capa compacta consiste en iones específicamente adsorbidos (en la mayoría de los casos son aniones independientemente de la naturaleza de carga del electrodo) y contra-iones no adsorbidos. El plano interior de Helmholtz (IHP) se refiere a la distancia de aproximación más cercana de los iones específicamente adsorbidos (generalmente aniones) y el plano exterior de Helmholtz (OHP) se refiere a los iones no adsorbidos [16], [51], [55].

Los modelos anteriormente expuestos describen el proceso de formación de la doble capa en superficies planas; sin embargo, estos modelos no describen la distribución de cargas reales y de iones en electrodos nanoporosos empleados en supercondensadores. Durante el proceso de carga de un supercondensador,

los electrones se ven forzados a pasar del electrodo positivo al electrodo negativo a través de un circuito externo, ocasionando que los cationes dentro del electrolito se concentren en el electrodo negativo y los aniones en el electrodo positivo formando la doble capa que compensa el desequilibrio de la carga externa. Durante la descarga, los electrones viajan desde el electrodo negativo al electrodo positivo a través de un circuito externo, y ambos tipos de iones en los poros vuelven a mezclarse hasta que la celda se descarga.

Los iones no se mueven en el electrolito de la misma manera que lo hacen dentro de los poros del material de un electrodo. La movilidad de los iones en los poros es influenciada por el volumen de poro, la distribución y el tamaño de estos. Por ejemplo, si los poros son demasiado pequeños hace que sean inaccesibles para los iones y no contribuyen a la capacidad de doble capa [43]. En este sentido, como no todos los poros son accesibles para los iones, no existe una relación lineal entre la capacidad exhibida por un material y su área superficial específica medida con un pequeño gas (ejemplo N_2) [41], [56]. Por lo tanto, el tamaño del poro, el área superficial, el electrolito y la ventana de potencial son objetivos de estudio que se requieren para el diseño de supercondensadores. El almacenamiento de carga de doble capa es un proceso de superficie, y las características de la superficie del electrodo influyen en gran medida en la capacitancia de la celda. Lo anterior explica por qué desde que comenzó el desarrollo del condensador electroquímico diferentes materiales base carbono (carbón activado, nanotubos/fibras de carbono, y óxidos de grafeno reducido, entre otros) se han utilizado como material de electrodo; en general, la selección de dicho material depende del tamaño y geometría del poro, la mojabilidad de la superficie, la conductividad del material activo y electrolito usado entre otros factores [57], [58].

1.2.1.2. Mecanismo de pseudocapacidad

El mecanismo de carga de pseudocapacidad está basado en reacciones redox rápidas y reversibles en la superficie o cerca de la superficie del material activo, que incluyen transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito [59], [60]. Esto se produce por varios mecanismos farádicos que pueden dar como resultado características electroquímicas capacitivas de adsorción de iones, reacciones intercalación/desintercalación y procesos redox [59]. El proceso farádico involucrado permite desarrollar valores superiores de densidad de energía a la generada por un supercondensador cuyo almacenamiento de carga tiene un origen electrostático [47]. Sin embargo, este mecanismo de almacenamiento conlleva a que los dispositivos presenten una vida útil inferior por las reacciones redox que producen una pérdida en

la densidad de energía ofrecida. Este mecanismo de almacenamiento se produce en materiales de electrodos que incluyen óxidos metálicos, polímeros conductores y composites con materiales basados en carbono [14]. Adicional a estos materiales, en las funcionalidades superficiales de los materiales carbonosos se producen procesos pseudocapacitivos que desempeñan un papel importante en el rendimiento del electrodo de carbono, ya que, proporcionan una capacidad adicional generada al mecanismo de doble capa [53].

1.3. Materiales de electrodo de supercondensador.

En una celda de supercondensador, los materiales activos que conforman los electrodos son un factor clave para su rendimiento, la capacidad de almacenamiento de carga del dispositivo. Actualmente, hay disponible un número significativo de materiales para supercondensadores que están siendo intensamente estudiados con el objetivo de maximizar la capacidad de almacenamiento. Estos materiales son clasificados frecuentemente en tres categorías: Materiales a base de carbono, óxidos de metales de transición y polímeros conductores [41], [43], [61], [62]. Se debe resaltar que existen electrodos basados en nanocomposites, además de configuraciones híbridas que buscan tomar ventaja desde los materiales individuales. Los diferentes beneficios y desafíos de los materiales en mención se describen a continuación.

1.3.1. Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos se han empleado como materiales activos en electrodos de SC debido a que ofrecen mayores valores de capacidad específica de almacenamiento energético y alta conductividad en comparación con los materiales basados en carbono, así como, mejor estabilidad cíclica que los polímeros conductores [41], [47], [62]. Sin embargo, el desarrollo de supercondensadores con estos materiales presenta dificultades por el alto costo comercial, daños morfológicos producidos durante los procesos de carga/descarga y por su pobre ciclabilidad en comparación con los materiales basados en el carbono [63].

A modo de ejemplo, el óxido de rutenio (RuO_2), en su forma hidratada, ofrece mayor capacidad teórica ($\approx 2000 \text{ F g}^{-1}$) que los materiales de carbono y polímeros conductores. Sin embargo, los supercondensadores basados en este material son limitados debido al elevado valor comercial y la alta toxicidad [64]. Además del RuO_2 , se han explorado muchos óxidos de metales de transición como el óxido

de manganeso, óxidos de níquel, cobalto, hierro y vanadio. Sin embargo, entre todos los óxidos de metales de transición, el dióxido de manganeso es el más promisorio debido al bajo costo, gran reserva natural, alta capacidad teórica ($1100\text{-}1370\text{ F g}^{-1}$) y baja toxicidad [41], [47].

1.3.2. Polímeros conductores

Diversos polímeros conductores han sido investigados ampliamente como material activo de electrodo de supercondensadores, debido a que presentan capacidad y conductividad relativamente altas, así como una fácil producción y bajo costo [44], [65]. En los polímeros conductores la capacitancia está basada en procesos pseudocapacitivos que permiten almacenar mayores cantidades de energía que los materiales basados en carbono [47]. Sin embargo, el rendimiento de los polímeros conductores todavía no puede satisfacer las necesidades para aplicaciones prácticas, ya que los procesos de óxido-reducción producen estrés mecánico que limitan la estabilidad del electrodo durante los procesos de carga y descarga [39], [44], [66]. Además, estos materiales presentan dificultades asociadas con un rendimiento de potencia relativamente bajo, debido a la difusión lenta de iones dentro del electrodo y una estrecha ventana de potencial. Por estos motivos, los esfuerzos investigativos actuales se dirigen hacia sistemas híbridos capaces de ofrecer valores superiores de energía durante un número de ciclos elevados; propiedades que se pueden lograr mediante la combinación con carbonos porosos [66]–[68].

Existen tres tipos de polímeros conductores comúnmente utilizados como materiales de electrodo: polianilina (PANI), polipirrol (PPy), politiofeno (PTh) y sus materiales derivados. Dentro de este grupo, la PANI se considera el material de electrodo más prometedor debido a su alta conductividad, fácil síntesis, excelente capacidad de almacenamiento y bajo costo [39], [44], [66]–[68]. Sin embargo, debido a los ciclos de carga/descarga es susceptible a una degradación rápida en el rendimiento. Para evitar esta limitación, la combinación de PANI con materiales de carbono ha demostrado reforzar la estabilidad y maximiza los valores de capacitancia [47].

1.3.3. Materiales base carbono para supercondensadores

Los materiales basados en carbono son los más extensamente estudiados y empleados en electrodos de supercondensadores debido a sus ventajas de elevada área superficial específica, buena conductividad eléctrica, buena estabilidad química, nula toxicidad, abundancia sobre la corteza terrestre, estabilidad

térmica, razonables costos de fabricación y fácil procesado [38], [53], [69], [70]. Tal como se expresó anteriormente, en este tipo de materiales el almacenamiento de energía se produce por el mecanismo de doble capa electroquímica; por este motivo la capacidad depende de su morfología, la composición química, así como, del volumen, la distribución, el tamaño y la forma de los poros [47], [71]. Entre los materiales de carbono, el carbón activado es el que ha presentado una mayor aplicación tecnológica. Sin embargo, otros materiales como los nanotubos, las nanofibras, los xerogeles y aerogeles de carbono, al igual que los materiales basados en grafeno se han estudiado como excelentes candidatos de electrodos [39], [44], [72].

1.3.3.1. Carbón activado

Los carbones activados son los materiales más utilizados para la fabricación de electrodos en supercondensadores de doble capa, debido a que tienen un precio asequible, elevada área superficial específica ($\approx 1000-2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), valores de capacitancia típicos entre 50 y 130 F g^{-1} , y una excelente ciclabilidad (más de 100000 ciclos) tanto electrolitos acuosos como no acuosos, con ventanas de potencial entre 1 y 3 V [73]–[75]. Además, los carbones activados presentan buena conductividad, estabilidad química, aplicación en un amplio rango de temperaturas y técnicas de procesamiento fáciles de escalar [76]. Estructuralmente son materiales que presentan formas desordenadas (amorfos) con poros pequeños que conllevan a áreas superficiales superiores [72], [73].

Los carbones activados se obtienen a partir de tratamientos térmicos en atmósfera inerte (carbonización) y activación de precursores orgánicos ricos en carbono, obteniendo como resultado materiales porosos [47], [77]. Estos precursores generalmente se obtienen a partir de residuos, como cáscara de coco, la madera, así como de combustibles fósiles y sus derivados, como el alquitrán, el carbón/coque, o precursores sintéticos como los polímeros [38], [39], [73], [76]. Las propiedades del carbón activado y la facilidad con la que se puede producir dependerán de: la naturaleza de la materia prima utilizada, la naturaleza del agente activante y las condiciones del proceso de activación [78]. En la actualidad existen dos métodos para la obtención de carbones activados: la activación física y química (o la combinación de estos, procesos híbridos) [74], [76]. La activación física es un proceso de dos pasos, primero ocurre la pirólisis del precursor en presencia de gases inertes, normalmente a temperaturas entre 400–900 °C. Posteriormente, ocurre la etapa de gasificación donde se desarrolla la porosidad a temperaturas entre

350–1000 °C en presencia de gases oxidantes como dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O) o una mezcla entre estos). En contraste, el proceso de activación química es un proceso de un solo paso que se realiza generalmente a menores temperaturas, donde el precursor de carbono y el agente activante (KOH, ácido nítrico (HNO₃), cloruro de zinc (ZnCl₂) o ácido fosfórico (H₃PO₄)) se someten a un proceso de pirólisis a temperaturas entre 450–900 ° C en presencia de gases inertes [78]. El resultado de cualquier proceso de activación es la formación de una red porosa, donde la mayor parte de las partículas de carbono presentan alta área superficial específica [77]. La estructura porosa del carbón activado obtenida mediante procesos de activación presenta una distribución amplia del tamaño de poro que incluye de microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (> 50 nm) [79].

Como se ha mencionado ampliamente en este documento, el rendimiento de los supercondensadores desarrollados con carbón activado no solo está relacionado con el área superficial sino también con la distribución del tamaño de poro. Kierzek et al., reportaron el desarrollo de electrodos de supercondensador basado en carbón activado con un área superficial específica de 3190 m² g⁻¹ que presentó una capacidad específica menor a 10 μF cm⁻² en 6 M de KOH, menor que la capacidad teórica. Mientras que otro material con un SSA de 2660, presentó una capacidad específica de 11 μF cm⁻² [80]. Por tanto, para aumentar la eficiencia del área superficial, es necesario ajustar la forma del poro, la distribución del tamaño de poro, la estructura del poro y las funcionalidades presentes en el material. Generalmente, los iones electrolitos acuosos se ajustan mejor a materiales con distribuciones de tamaño de poro de menor tamaño, mientras que los electrolitos orgánicos se ajustan a materiales con poros de mayor tamaño [47].

1.3.3.2. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono se han estudiado ampliamente como materiales de electrodo debido a la estructura de red tubular abierta, a las notables propiedades mecánicas y eléctricas [44]. Esta estructura cilíndrica abierta es beneficiosa para la percolación de electrolitos y facilita la difusión de iones. Sin embargo, su implementación como material de electrodo se ve afectada principalmente por los métodos de síntesis, la morfología, la pureza y los tratamientos de purificación utilizados que conllevan a valores de capacitancia que oscilan entre 15 y 200 F g⁻¹ [72]. Se han realizado diferentes estudios que han permitido aumentar la capacidad específica mediante procesos oxidativos y de activación con KOH posteriores a la

purificación, que modifican la textura de la superficie e introducen funcionalidades adicionales que contribuyen con procesos pseudocapacitivos [41],[81], [82]. Diferentes grupos funcionales como los carboxilos ($-\text{COOH}$), hidroxilos ($-\text{OH}$), carbonilos ($=\text{C-O}$) y el dopaje con nitrógeno se han unido a los átomos de carbono en el borde de las capas hexagonales [81] con el objetivo de tener mejor la humectabilidad de los electrodos y la capacidad de almacenamiento por reacciones Farádicas. Además de la inclusión de funcionalidades, los procesos de activación química con KOH conllevan al aumento del área superficial y el incremento de la densidad de energía del supercondensador. Sin embargo, estos grupos funcionales pueden afectar la estabilidad, así como, la conductividad eléctrica y requieren procesos de optimización que permitan evaluar si se logra una mejora general del rendimiento [74], [83].

Los nanotubos de carbono comúnmente se obtienen por la descomposición catalítica (catalizadores basados en cobalto, hierro, molibdeno o níquel) de diferentes hidrocarburos (etileno, metano o acetileno) en un horno tubular en el rango entre $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [50], [84]–[86]. Dependiendo de los parámetros de síntesis, se pueden preparar nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Los SWCNT presentan diámetros $0,8$ a 2 nm , mientras que los MWCNT presentan dimensiones de 5 a 20 nm , aunque estos pueden superar los 100 nm . Entre tanto, la longitud de los CNT's varían de menos de 100 nm a varios centímetros [87]. Tanto los nanotubos de carbono de pared simple como los nanotubos de pared múltiple han sido empleados como electrodos en supercondensadores. Sin embargo, se ha reportado que los valores de capacitancia más alta se producen en los SWCNT debido a que estos presentan mayor área superficial y conductividad que los MWCNT [88]. Aún se siguen presentando dificultades para el empleo comercial de supercondensadores desarrollados con nanotubos de carbono, debido a las impurezas remanentes de los procesos de síntesis y purificación. Por ello, se ha contemplado la combinación de CNT's y láminas de grafeno porque se ha demostrado que muestran una conductividad eléctrica, térmica y flexibilidad mecánica muy mejoradas en comparación de los CNT's individuales [44].

1.3.3.3. Grafeno

El grafeno es un material con propiedades únicas, que lo hacen atractivo tanto desde el punto de vista investigativo como por sus posibles aplicaciones. Este material bidimensional está compuesto por átomos de carbono hibridados por enlaces sp^2 en el mismo plano, ordenados formando una red hexagonal y

separados por una distancia de 1,42 Å con una conjugación π perpendicular a este plano [89]. Esta hibridación dota al grafeno de extraordinarias propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas, que son cruciales para el desarrollo de dispositivos de conversión y almacenamiento de energía. Dentro de las características únicas se destaca: un área superficial alta (teórica, $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), excelentes propiedades eléctricas (movilidad portadora intrínseca $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), alta conductividad térmica ($3000\text{-}5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), transparencia óptica del 97,3 % de la luz visible y un alto módulo de Young ($\approx 1 \text{ TPa}$) [90]–[92]. En comparación con otros materiales basados en carbono como el grafito, los nanotubos de carbono y el carbón activado, el grafeno presenta mayor cantidad de átomos disponibles en la superficie; lo que conlleva a producir una alta actividad electroquímica y baja resistencia a la difusión de los iones [92].

Bajo el término "grafeno" a menudo se incluyen una variedad de materiales con pocas o múltiples capas de carbono que presenten propiedades significativamente diferentes al material en sí. Por esta razón, una comunicación de la editorial "Carbon" ha señalado la necesidad de establecer denominaciones claras en relación con el grafeno [93]. Basados en la comunicación en mención, en este documento se ha designado a estos materiales como: "materiales grafénicos", "materiales de grafeno", "materiales basados en grafeno" o "materiales a base de grafeno" como una denominación común.

Los métodos de síntesis basados en el desarrollo laminar de grafeno como el crecimiento epitaxial sobre el carburo de silicio (SiC) [94], [95] y la deposición química de vapor (CVD) [96], [97] permiten la producción de materiales con tamaño y espesor específicos. El método de crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio ayuda a obtener grafeno de alta calidad, pero presenta limitaciones por el proceso de síntesis que requiere alto vacío y equipo especial [94], [98]. Por su parte, la deposición química de vapor es un método más estudiado que el crecimiento sobre SiC porque permite la producción de grafeno de capa única con áreas grandes y mayor rendimiento. Razones por las cuales es considerado como uno de los procesos más prometedores para la síntesis de grafeno de alta calidad [97], [99]. Sin embargo, estas técnicas basadas en sustrato están limitadas por dimensiones restringidas y alto costo que impiden su escalamiento comercial para grafeno de alta calidad [100].

Igualmente, se han implementado métodos de síntesis que emplean materiales que contienen láminas de grafeno, como el grafito, donde generalmente los procesos de síntesis implican la delaminación y rompimiento interlaminar de la red gráfica [22], [95], [101], [102]. El grafito es un material conformado

por átomos de carbono unidos en el plano por enlaces sp^2 , que configuran en el plano la estructura del grafeno. Estas láminas de grafeno se encuentran apiladas por estructuras paralelas unidas por fuerzas de Van Der Waals (enlaces π deslocalizados) que tienen una separación entre capas de 0,34 nm [22]. La separación de las hojas de grafeno de la estructura gráfica se ha realizado por métodos como la exfoliación mecánica empleado por Geim y Novoselov [103]. Este mecanismo de síntesis consiste en la delaminación sucesiva de hojas de grafeno con cinta adhesiva, la cual crea una tensión longitudinal o transversal en la superficie que provoca el desprendimiento de las capas de grafeno. La calidad de estos materiales es alta, sin embargo, el rendimiento es demasiado bajo y requiere de labores exhaustivas para encontrar las láminas de grafeno en el sustrato, lo que no permite emplear este método industrialmente [98]. La exfoliación electroquímica de grafeno es una alternativa a las opciones mecánicas, a través de un voltaje aplicado se impulsan especies iónicas de un electrolito para intercalarse en el electrodo de grafito. Los iones aumentan la distancia entre capas y localmente forman burbujas que separan las láminas adyacentes, provocando de esta manera la exfoliación [104]–[107]. Este método permite la obtención de materiales de buena calidad basados en grafeno y la posibilidad escalamiento, pero aún presenta dificultades en cuanto al rendimiento y la uniformidad del material.

Dadas las condiciones expuestas, se han estudiado métodos de obtención de óxidos de grafeno a través de procesos oxidativos de grafito que comúnmente siguen tres pasos: oxidación química, la exfoliación del GrO y la reducción de los óxidos de grafeno [106], [108]–[113]. Estos procesos oxidativos conducen a la intercalación de grupos funcionales entre los planos de grafito que aumentan el espacio entre capas (d_{002}), lo que permite que las fuerzas de Van Der Waals disminuyan y sea posible la exfoliación [22], [114]–[116]. Los procesos oxidativos de grafito tienen las ventajas de disponibilidad de materias primas, bajo costo y madurez técnica que han permitido una amplia variedad de aplicaciones [117]. Sin embargo, este tipo de procesos provocan el rompimiento de la estructura electrónica del grafeno lo que afecta diferentes propiedades, especialmente la conductividad [118]. En la **Tabla 2** se presenta un resumen general con las características de estos procesos.

Tabla 2. Métodos de síntesis de materiales basados en grafeno. Construcción adaptada desde [98], [100], [119].

Técnica de síntesis	Descripción	Ventajas	Desventajas	Calidad/costo /escalabilidad
Crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio	La descomposición del carburo de silicio (sic) se realiza en condiciones de ultra alto vacío o en atmósfera de argón a alta temperatura (1100 °C y 1600 °C, respectivamente). En estas condiciones los átomos de Si se subliman y los de C experimentan una disposición para formar las capas de grafeno/grafito.	Películas uniformes. Alta pureza.	Escalado limitado por el alto costo del SiC. Pobres propiedades electrocatalíticas. Difícil control de la morfología. El proceso requiere alta temperatura	3/2/1
Deposición química en fase vapor	Consiste en la descomposición química de la fuente de carbono (metano, acetileno o propano) sobre un metal de transición que funciona como catalizador (níquel o cobre) y que se encuentra a alta temperatura. Bajo estas condiciones los átomos de carbono se depositan y organizan en estructuras de carbono hibridadas con enlaces sp ² .	Alta calidad. Láminas con amplias dimensiones en el plano basal.	Mediano costo. Baja escala de producción.	3/2/2
Exfoliación mecánica	Consiste en despegar sucesivamente una capa de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) con cinta adhesiva hasta obtener una sola capa (grafeno). Esto puede transferirse a la superficie de retención, como las obleas de Si/SiO ₂ .	Monocapa de grafeno de hasta 1 nm. Alta cristalinidad. Bajo costo de síntesis.	Baja reproducibilidad. No es escalable. Sólo para investigación básica.	2/2/1

Técnica de síntesis	Descripción	Ventajas	Desventajas	Calidad/costo /escalabilidad
Exfoliación electroquímica	Aplicación de corriente o potencial catódico o anódico a un electrodo de grafito en medios acuosos u orgánicos.	Buena calidad. Es posible la producción a escala.	Bajo rendimiento en producción y alto costo. Materiales no homogéneos. Impurezas nanométricas.	2/1/2
Oxidación química, exfoliación y reducción.	Se basa en la oxidación química del grafito y la posterior exfoliación y reducción. El primer paso se lleva a cabo con grafito que se expone a agentes oxidantes fuertes. Allí los grupos oxigenados se incorporan en las láminas gráficas que conducen a un aumento del espacio entre las láminas de 0,334 nm a 0,6-0,9 nm. La resistencia de cohesión resultante entre las capas en el óxido de grafito se debilita y la exfoliación se puede llevar a cabo fácilmente mediante la agitación en medios acuosos u orgánicos. Este proceso conduce a dispersiones coloidales estables de monocapas de óxido de grafeno. El proceso de reducción requerido para obtener grafeno se lleva a cabo mayormente mediante (i) tratamiento térmico, (ii) electroquímico o (iii) químico	Cantidades a granel. Escalamiento directo. Manejo versátil de la suspensión. Rápido proceso de síntesis.	Defectos remanentes. Baja longitud en el plano (ultrasonido).	2/2/3

0= ninguno o no disponible, 1= bajo, 2= medio, 3= alto.

1.4. Óxido de grafeno

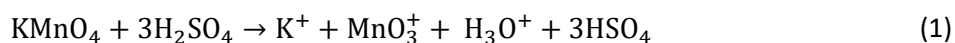
En el párrafo anterior se expuso que la oxidación química y la posterior exfoliación del grafito prístino generan cantidades razonables de óxidos de grafeno. El GO es un material constituido por átomos de carbono con hibridación sp^2 en el plano basal con ambas superficies modificadas por grupos funcionales que contienen oxígeno [120], [121]. Las propiedades del GO presentan diferencias razonables en relación con el grafeno, ya que es un material higroscópico, hidrofílico, que tiene una conductividad eléctrica muy baja y demuestra una actividad química significativamente mayor [121].

Las características de los óxidos de grafeno están relacionadas con el método de oxidación del grafito. Los métodos empleados actualmente para oxidar grafito proceden desde hace más de un siglo y aunque presentan algunas modificaciones fundamentalmente no han cambiado [122]. Estos procesos de síntesis corresponden a los métodos desarrollados por Brodie [123] y Staudenmaier [124] que incluyen la aplicación de ácidos fuertes (nítrico y/o sulfúrico) y clorato de potasio ($KClO_3$). El método más empleado es el de Hummers-Offeman [125] que utiliza una mezcla de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio ($NaNO_3$) y permanganato de potasio ($KMnO_4$). Este método proporciona un buen rendimiento y requiere menos tiempo que los métodos anteriores, aunque los óxidos de grafito más estables son los obtenidos por el método de Brodie [121].

En 1859, el químico británico Brodie, estudió la estructura del grafito a través de la reactividad de las escamas producidas después de un proceso de oxidación química. Las escamas estaban compuestas por carbono, hidrógeno y oxígeno, se obtuvieron mediante la adición de $KClO_3$ a la suspensión de grafito en ácido nítrico fumante [123]. El material sintetizado presentó variaciones en el ángulo reticular del cristal por un mayor contenido de oxígeno, cuya fórmula molecular era $C_{2.19}H_{0.80}O_{1.00}$ y al cual llamó ácido grafitico. Posteriormente L. Staudenmaier cambió ligeramente el proceso al añadir ácido sulfúrico para aumentar la acidez de la reacción y el $KClO_3$ en múltiples alícuotas durante el transcurso de la reacción, en lugar de en un solo paso [124]. Estos cambios condujeron a un óxido de grafito altamente oxidado en un solo recipiente de reacción, lo que simplificó el proceso de síntesis de GO. Este ligero cambio en el procedimiento de síntesis resultó en un grado general de oxidación similar al enfoque de oxidación múltiple de Brodie ($C:O \approx 2:1$). Sin embargo, este método de síntesis es lento y peligroso. La adición de clorato de potasio generalmente duraba más de una semana y el dióxido de cloro desprendido necesitaba ser eliminado por un gas inerte; mientras que, por el riesgo de explosión era un peligro constante. Por lo

tanto, la modificación adicional o el desarrollo del nuevo proceso para la oxidación todavía estaba bajo investigación [111].

En 1958, Hummers y Offeman desarrollaron un método alternativo para la oxidación de grafito con una mezcla de H₂SO₄ concentrado, NaNO₃ y KMnO₄ [125]. El método consistió en mezclar y agitar el grafito, el nitrato de sodio y el ácido sulfúrico a una temperatura de 0 °C. Posteriormente añadieron, permanganato de potasio y la suspensión se diluyó con agua caliente y H₂O₂. Posteriormente, se realizó una nueva dilución, filtrado y lavado varias veces con agua tibia para eliminar las sales solubles. Los lodos se sometieron a centrifugación seguido de un proceso de secado a 40 °C sobre pentóxido de fósforo al vacío. En el proceso descrito, el KMnO₄ es una especie oxidante; sin embargo, la solución de permanganato de potasio y ácido sulfúrico forma una especie reactiva de óxido de manganeso (VII) o Mn₂O₇ (ecuaciones 1 y 2). La capacidad reactiva de esta especie es altamente explosiva cuando se calienta a 55 °C (o más) o entra en contacto con compuestos orgánicos, razones por las cuales es importante el control de la temperatura [126]. Diferentes modificaciones o mejoras que se consideran comúnmente como "métodos de Hummers modificado", se han realizado con el fin de aumentar el grado de oxidación del grafito y, por lo tanto, mejorar las propiedades hidrofílicas. Sin embargo, en lo fundamental el método no han cambiado mucho, hecho que ha conllevado que el significado exacto de este término aún no ha podido ser estandarizado [127].



El grafito oxidado se somete a procesos de exfoliación que permiten la obtención de capas dispersas de óxidos de grafeno. Dichas delaminaciones se producen al aplicar variaciones de energía (agitación mecánica, procesos térmicos y/o agitación por ultrasonido) que rompen la interacción entre las hojas del óxido de grafito hasta producir láminas dispersas de GO [128]. Dentro de los métodos reportados, se ha identificado que el exceso de sonicación podría alterar la estructura y con ello disminuir la dimensión lateral de las hojas GO. Las láminas GO resultantes son en su mayoría láminas de una o pocas capas que se dispersan fácilmente en agua para formar una suspensión coloidal de GO estable. Se supone que la estabilidad de la suspensión de GO se produce por repulsión electrostática negativa, debido a la ionización de grupos hidroxilo fenólicos y grupos carboxílicos [129].

La estructura del óxido de grafeno aún no está completamente definida debido a su complicada naturaleza no estequiométrica. A pesar de ello, se ha realizado un esfuerzo considerable para comprender la estructura de GO, en parte con gran éxito [126]. En la **Figura 2** se presentan algunos de los modelos estructurales propuestos para el GO. En primer lugar, se encuentra el modelo estructural desarrollado por Hofmann y Holst que consistió en una configuración con grupos epoxi distribuidos en los planos basales, con una relación de carbono/oxígeno de 2, sin átomos de hidrógeno en el plano del GO. Este modelo fue modificado por Ruess, quien propuso una variación incorporando grupos hidroxilo en el plano basal, buscando con ello, explicar el contenido de hidrógeno del GO. Ruess también alteró la estructura del plano basal a un sistema hibridado sp^3 , en lugar del modelo hibridado sp^2 de Hofmann y Holst [126]. En 1969, Scholz y Boehm sugirieron un modelo donde eliminaron grupos epoxi y éter, e incluyeron especies de quinonas en un esqueleto corrugado. Por su parte Nakajima y Matsuo propusieron la formación de puentes epoxi que unen las láminas de grafeno adyacentes por los átomos de oxígeno. Este modelo constaba de dos capas de carbono unidas entre sí mediante enlaces carbono-carbono sp^3 perpendiculares a las capas y en las que los grupos carbonilo e hidroxilo estaban presentes en cantidades relativas dependiendo del nivel de hidratación [130].

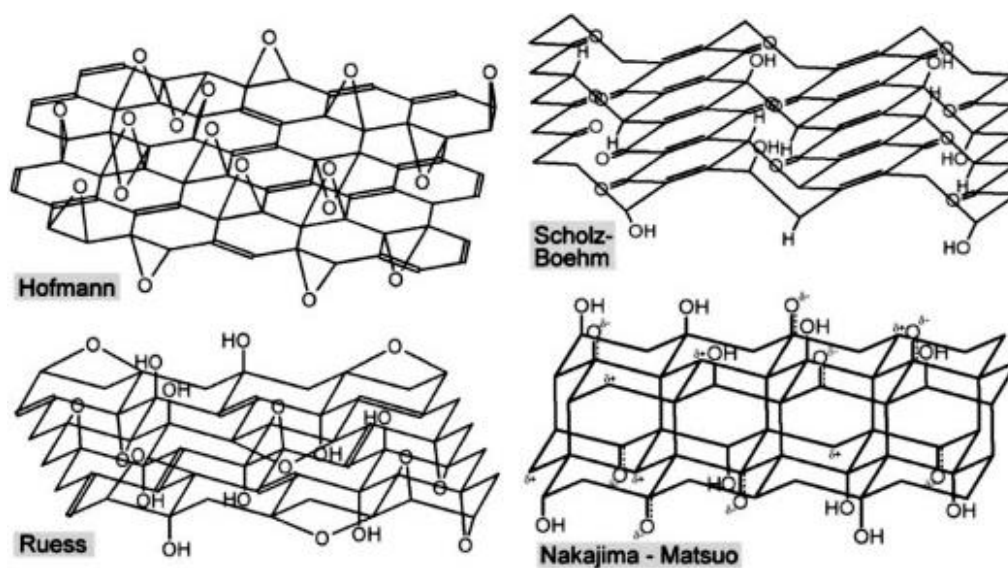


Figura 2. Configuraciones estructurales propuestas para el óxido de grafeno [131].

A partir de los modelos expuestos y otros modelos reportados, se ha desarrollado un modelo no estequiométrico ampliamente aceptado que incluye grupos carbonilo, epoxi e hidroxilo distribuidos en el plano basal del GO (ver Figura 3). Así como, grupos funcionales basados en carbonilos, carboxilos y ácidos

carboxílicos en el borde de las láminas [132], [133]. Aún así, la estructura química precisa de GO todavía no está del todo clara, debido a la complejidad de la presencia y distribución de los diferentes grupos funcionales que presentan variaciones por el grado de oxidación generados por el grafito de partida y método de oxidación empleado [130], [134].

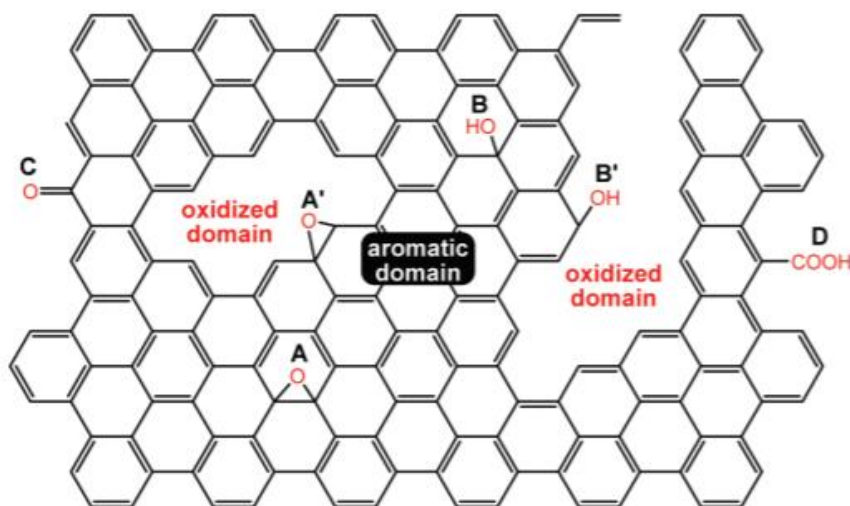


Figura 3. Estructura esquemática de un GO con grupos oxigenados: A, epoxi en el interior de los dominios aromáticos; A', en el borde de los dominios aromáticos; B, hidroxilos localizados en el interior de dominios aromáticos; B', hidroxilo en el borde de un dominio aromático; C y D carbonilos y ácidos carboxílicos, respectivamente, en el borde de los dominios aromáticos [134], [135].

1.4.1. Reducción de óxidos de grafeno

Los óxidos de grafeno obtenidos generalmente se someten a procesos de reducción que buscan eliminar grupos funcionales oxigenados y recuperar en cierto modo la estructura conjugada, así como la conductividad eléctrica mediante la restauración de los enlaces Csp^2 [98], [127], [130]. Los métodos de reducción y las condiciones de síntesis conllevan a la obtención de materiales con mayor y/o menor cantidad de defectos, presencia o no de grupos funcionales y la selectividad para eliminar un solo tipo de estos (hidroxilo versus ácido carboxílico versus epoxi, etc.) [127]. Por tanto, la tarea más importante de transformación de GO a óxido de grafeno reducido es restaurar la estructura y las propiedades del grafeno. A pesar de ello, generalmente no es posible la eliminación completa de grupos funcionales por los métodos de reducción conocidos. El "óxido de grafeno reducido" generalmente presenta cantidades considerables de oxígeno residual y defectos en la estructura que ocasionan diferencias en las propiedades de este

material y el grafeno prístino. La reducción puede realizarse por medio térmico (recocido, microondas, radiación), químico (agente reductor, fotocatalisis, electroquímica, reacción hidrotérmica) o método combinado [121]. A continuación, se tratan los métodos de reducción química y térmica.

1.4.1.1. Reducción química

Los métodos que emplean la reducción química basan el proceso en la reacción que se produce entre el agente químico y el GO. Los procesos de reducción pueden realizarse a temperatura ambiente o en condiciones de calentamiento moderadas, donde los equipos y el entorno de la reducción química no son tan rigurosos como el tratamiento térmico. No obstante, es menos rentable y operable que la reducción por procesos térmicos. El primer empleo de monohidrato de hidracina como agente reductor de GO fue llevado a cabo por Stankovic y colaboradores [136], desde entonces este compuesto químico es el más empleado para la síntesis de óxido de grafeno reducido [134], [135]. El monohidrato de hidracina es una opción atractiva para reducir las dispersiones acuosas de óxido de grafeno, dado que no presenta una reactividad con el agua, [126]. En la **Figura 4** se ilustra el proceso de reducción con hidracina. Al agregar este compuesto o sus derivados (como hidrato de hidracina, dimetilhidrazina) en una solución acuosa de GO conlleva a la obtención directa de hojas de grafeno agregadas debido a la reducción [136]. La agregación se atribuye a la hidrofobicidad superficial mejorada del material reducido que en este caso ha eliminado los grupos epoxi, ya que el mecanismo de eliminación de otras funcionalidades aún no es claro. Los polvos conductores negros de rGO se obtienen después de secar los productos anteriores, con una relación C/O cercana a 10 [134].

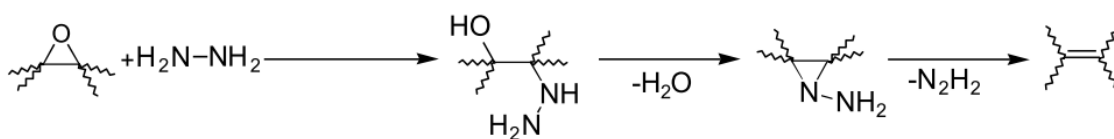


Figura 4. Mecanismo de reducción de GO con hidracina propuesto por Stankovich [136].

Desafortunadamente, la hidracina es un compuesto químico altamente peligroso para el medio ambiente y la salud, razones por las que se ha realizado la búsqueda de otros agentes reductores. Existen diferentes estudios sobre la reducción de GO con compuestos respetuosos con el medio ambiente, como los hidróxidos metálicos o el ácido ascórbico. Los hidróxidos metálicos (como NaH, NaBH₄ y LiAlH₃) se usan comúnmente como agentes reductores en química orgánica. Recientemente, se ha demostrado que el

borohidruro de sodio (NaBH_4) es más eficaz que la hidracina en la reducción de GO [137], a pesar de que se hidroliza lentamente. El NaBH_4 es eficaz para reducir el grupo C=O [76], pero los procesos de reducción en grupos epoxi y carboxilo son bajos.

El ácido ascórbico (vitamina C) es un agente reductor recientemente reportado para GO, y se ha propuesto como el reemplazo ideal de la hidracina [138]. La mayor ventaja de la vitamina C es que no es un compuesto tóxico en comparación con la hidracina y es químicamente estable en agua en comparación con NaBH_4 . Otros agentes reductores para la formación química de grafeno reducido incluyen hidrógeno gaseoso y soluciones fuertemente alcalinas. La reducción por descarga de arco en presencia hidrógeno demostró ser efectiva (relación C:O de 10.8-14.9:1) [139], mientras que las soluciones alcalinas y de hidroquinona tienden a ser inferiores a los reductores más fuertes, como hidracina y borohidruro de sodio, basados en resultados semicuantitativos [140], [141]. El empleo de múltiples reductores químicos también se ha demostrado como una ruta para reducir rigurosamente el grafeno, aunque el beneficio de este enfoque parece limitado dada la efectividad de la hidracina y el NaBH_4 por sí solos [126]. A pesar de las propiedades mostradas por los agentes de reducción basados en procesos químicos aún se presentan dificultades por la eliminación no completa de grupos funcionales y la introducción de heteroátomos que pueden alterar las propiedades del rGO.

1.4.1.2. Reducción térmica

La reducción térmica del GO generalmente se realiza a diferentes temperaturas en atmósfera controlada con el propósito de exfoliar y eliminar grupos funcionales lábiles o relativamente lábiles y con ello restaurar la estructura electrónica sp^2 . La exfoliación térmica del óxido de grafito se produce por la expansión de los gases generados por la descomposición de los grupos funcionales que aumentan la presión entre las láminas y que generan la delaminación [22]. Un efecto notable de la exfoliación térmica es el daño estructural causado a las láminas por la liberación de monóxido y dióxido de carbono. Aproximadamente el 30% de la masa del GO se pierde durante el proceso de exfoliación, dejando vacantes y defectos topológicos en todo el plano de la reducción [109], [111]. En cuanto se incrementa la temperatura, la reducción térmica comprende la eliminación de moléculas de agua, grupos de óxidos de carboxilo, hidroxilo y epoxi. Además de la pérdida de grupos funcionales, el tratamiento térmico conlleva a la restauración de la estructura de grafeno mediante la re-hibridación de átomos de carbono $\text{sp}^3\text{-sp}^2$ [121].

La exfoliación y reducción térmica de GrO en una etapa, es una alternativa sostenible y útil, que pueden dar lugar, a materiales con un grado de reducción más alto que los tratamientos de reducción química convencionales [112]. Además, de ser un método sostenible que evita el uso de agentes químicos que afectan el medio ambiente y que favorece la escalabilidad [13], [22]. La evolución de los grupos funcionales con la temperatura de reducción, es de interés para la aplicación en supercondensadores por el contenido de oxígeno en el óxidos de grafeno reducido térmicamente (TRGO), ya que puede provocar reacciones pseudocapacitivas útiles en la capacidad electroquímica [106], [115]. La temperatura empleada en el tratamiento térmico determina el grado de exfoliación, de reducción, y del contenido de átomos de oxígeno. Al respecto, Botas et al., [22], prepararon TRGO's mediante exfoliación/reducción térmica en una sola etapa a diferentes temperaturas en atmósfera inerte de nitrógeno (N_2). Los TRGO's sintetizados a 127 °C presentaron un contenido de oxígeno de 5.3:1 (C/O); mientras que los materiales reducidos a 1000°C presentan una relación C/O de 10:1 que corresponde a un porcentaje inferior al 2%. Las pérdidas de oxígeno a la temperatura de exfoliación de 127 °C se relacionaron a grupos funcionales hidroxilo, epoxi y carboxílico que se redujeron del óxido de grafeno de partida de 26% a 9%, 17% a 6% y 12% a 4%, respectivamente. También ha sido reportado el comportamiento decreciente de las funcionalidades de oxígeno con el incremento de la temperatura en atmósfera inerte de argón [25].

Diferentes estudios reportan que la capacidad de almacenamiento de energía de los TRGO's en electrodos de supercondensador se ve afectada principalmente por la pérdida de grupos funcionales que aportan reacciones pseudocapacitivas con el incremento de la temperatura. La reducción de TRGO's en aire a 300 °C [106] permitieron almacenar 230 F g⁻¹ en 2 M de KOH. A pesar de exhibir una mayor capacidad de almacenamiento, presentan menor retención de la capacidad (49 %) y menor área superficial (404 m² g⁻¹), en comparación con TRGO's reducidos en N_2 a 900 °C, que ostentan una capacidad de 95 F g⁻¹ (retención 65 %) y SSA 737 m² g⁻¹. Se ha reportado [27] que la capacidad máxima de los TRGO's se produjo en los materiales reducidos a 200 °C (260.5 F g⁻¹ a 0.4 A g⁻¹ en 6 M de KOH), donde, la relación de C/O es alrededor de 3.8:1. Por su parte [115], reportaron la prepararon nanohojas de grafeno mediante exfoliación térmica, donde las mejores propiedades electroquímicas se obtuvieron con los materiales sintetizados a 400 °C (233 F g⁻¹ a 5 mV s⁻¹ en 6 M de KOH), en donde el material presentó un tamaño de poro alrededor de 4 nm y área superficial de 374,4 m² g⁻¹. De igual forma, los resultados presentados [142] demuestran que los TRGO's sintetizados a 400 °C en atmósfera inerte de nitrógeno exhiben una capacidad máxima de 148 F g⁻¹; mayor que los obtenidos a temperaturas inferiores y que los reducidos en atmósfera oxidante de aire.

Por su parte [143], reportó una capacidad de 731 F g^{-1} en $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} de TRGO's reducidos a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire. También se ha reportado [24], la síntesis de TRGO's reducidos a diferentes temperaturas en presencia de H_2/Ar . Las muestras sintetizadas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ presentaron una mejor respuesta electroquímica en $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($\approx 130 \text{ F g}^{-1}$ en celda de tres electrodos) que las muestras sintetizadas a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la mayor parte de los reportes se utilizan tratamientos térmicos con calentamiento progresivo de la muestra de óxido de grafito, partiendo desde la temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura seleccionada. Los procesos térmicos se han estudiado principalmente en presencia de gases inertes de argón, aire, hidrógeno y nitrógeno. A pesar del amplio volumen de estudios de exfoliación/reducción de GrO por calentamiento progresivo aún no existen evidencias de reportes donde se realice procesos de exfoliación en reactores que se encuentren a alta temperatura (*flash* pirólisis). A excepción de Álvarez et al, [13] quienes reportaron la exfoliación de GrO por *flash* pirólisis a temperaturas inferiores de $460 \text{ }^\circ\text{C}$, seguido de la reducción térmica mediante un calentamiento lento y progresivo en rampa a diferentes temperaturas. Los resultados de dicho estudio mostraron que el empleo de la exfoliación *flash* a $460 \text{ }^\circ\text{C}$ y reducidos hasta $700 \text{ }^\circ\text{C}$ presentaron diferencias morfológicas que influyeron en la relación de C/O 16:1 determinado por XPS y en el incremento de valores de SSA (hasta $530 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Por tanto, son pocos los estudios que analizan el efecto de otros métodos térmicos de exfoliación como los procesos de pirólisis *flash* sobre las propiedades estructurales, fisicoquímicas y electroquímicas en electrodos de supercondensadores.

Los principales inconvenientes de la reducción térmica son la creación de defectos topológicos y vacantes producidos durante la eliminación de los grupos funcionales. No obstante, a temperaturas superiores a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ se favorece la restauración de la estructura sp^2 y en principio favorece la conductividad. No obstante, se ha reportado que [23], [24] y [25] durante los tratamientos térmicos a temperaturas superiores a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, conllevan a pérdida considerable de oxígeno e hidrógeno, provenientes de los grupos carboxilo y epoxi. Ello favorece la transición de hibridación sp^3 a sp^2 para el carbono, lo que implica un reapilamiento de las láminas tipo grafeno de los GOs, y por ende a la disminución del SSA [26]. Sumado a esto la pérdida de estos grupos funcionales incide directamente sobre las propiedades hidrófilas de los GOs y con ello sobre la mojabilidad del electrodo en electrolitos acuosos [13], [27], [28]. Ante esta problemática, se ha planteado la posibilidad de realizar procesos de activación de materiales basados en

grafeno, dado que es una forma efectiva de crear porosidad, ampliar los poros existentes o modificar la superficie de los poros con grupos funcionales.

1.4.2. Activación de óxidos de grafeno

En términos generales, el mecanismo de activación del grafeno activado es algo análogo al del carbón activado [32]. Por tanto, al igual que el carbón activado se han empleado procesos de activación física o química. La activación física se realiza mediante la carbonización de óxidos de grafeno en una atmósfera inerte que elimina elementos no carbonosos, seguido de la activación en presencia de agentes oxidantes (O_2 , CO_2 o vapor de agua) con los que se desarrolla la porosidad, generalmente en el rango de temperaturas de 600–1200 °C [29], [144]. Uno de los agentes activantes mayormente utilizado es el CO_2 , dado que promueve una forma sencilla de controlar el desarrollo de la estructura porosa al aumentar el área superficial de un óxido de grafeno reducido de 206 a 611 $m^2 g^{-1}$. Un valor mayor que los óxidos de grafeno reducido y activado con cloruro de Zinc (274 $m^2 g^{-1}$) [144]. La activación química generalmente se realiza al mezclar materiales carbonosos con agentes de activación química (KOH, ácido fosfórico y cloruro de zinc), seguido de la carbonización a 400–900 C [31], [32], [34], [35]. Este proceso da lugar a materiales porosos con un alta SSA de más de 2000 $m^2 g^{-1}$, compuesto principalmente por microporos y algunos mesoporos pequeños. En comparación con la activación física, la activación química tiene ventajas superiores, como temperaturas de activación más bajas, rendimientos más altos, menos tiempo de activación y SSA más altas, aunque tiene desventajas que incluyen la corrosividad de los agentes químicos y el proceso de lavado necesario para eliminar los agentes químicos [17].

En el proceso de activación química los materiales basados en grafeno en primera instancia son mezclados con agentes activantes como hidróxido de potasio [31], [32], [35], [145], cloruro de zinc [144] y ácido fosfórico [146], [147]. Estos agentes químicos alteran el curso normal del proceso de carbonización y/o reducción, debido a su efecto deshidratante (cloruro de zinc y ácido fosfórico) y/o oxidante (hidróxido de potasio) que disminuyen la eliminación de grupos funcionales y controlan el desarrollo de la estructura porosa del grafeno activado. Dentro de los agentes activantes existen claras diferencias en términos de los materiales finales, por la distribución de tamaño de poro y grupos funcionales, así como por las condiciones de activación que garantizan el mayor desarrollo textural y poroso.

Generalmente, para el carbón activado el cloruro de zinc promueve el desarrollo de una microporosidad de tamaño uniforme y genera una mesoporosidad controlada conforme incrementa la relación de impregnación. El ácido fosfórico conduce a una distribución de tamaño de poros más heterogénea (micro y mesoporos) en función de la relación de impregnación y la temperatura. Para el KOH se produce una microporosidad estrecha y ensanchamiento del tamaño de los microporos en mayor proporción por el aumento de la temperatura de activación que por el incremento de la relación másica de impregnación (masa agente activante/masa de precursor). Estudios llevados a cabo por Reinoso y colaboradores [148]–[150] en la activación de carbón activado permitieron confirmar que para una misma relación másica de impregnación, el máximo desarrollo de área superficial específica, S_{BET} , para cada agente activante depende en gran medida de la temperatura de activación, reportando para carbones activados con ácido fosfórico temperaturas alrededor de 450-550 °C, para el caso del KOH 700–800 °C y para el cloruro de zinc temperaturas alrededor de 500–600 °C. Adicionalmente, los autores identificaron que cada agente activante en virtud a su naturaleza (oxidante o deshidratante) y las condiciones de activación como relación de impregnación, temperatura de activación, tiempo de activación, atmósfera y velocidad de calentamiento, definen un mecanismo de activación en particular que permite el desarrollo de las propiedades fisicoquímicas, texturales en mayor o menor proporción teniendo en cuenta la funcionalidad y aplicación del producto terminado. Cabe resaltar que los agentes activantes de hidróxido de potasio y cloruro de zinc cumplen un papel crucial en el desarrollo de las propiedades de la estructura porosa necesarias en aplicaciones que requieran mayor microporosidad en vez de mesoporosidad como por ejemplo la adsorción de metano e hidrógeno y el almacenamiento de energía electroquímica en supercondensadores [148], [151]–[156].

Basados en lo expuesto, la selección del agente activante obedece al desarrollo de propiedades texturales y grupos funcionales requeridas en los materiales para las aplicaciones específicas. En el caso de los supercondensadores que emplean para su funcionamiento electrolito acuoso, además de una porosidad ajustada al tamaño del electrolito, la presencia de grupos funcionales de naturaleza hidrófila parece ser un factor crucial para la respuesta electroquímica, ya que pueden dar lugar a diferentes reacciones redox que hagan aparecer una capacidad pseudofarádica que aumente la capacidad total del electrodo [157], [158]. Igualmente, la química superficial de estos materiales que está basada en funcionalidades oxigenadas puede aumentar la mojabilidad del electrodo facilitando la formación de la doble capa electroquímica. Por tanto, al analizar los dos agentes activantes que conllevan a estructuras microporosas

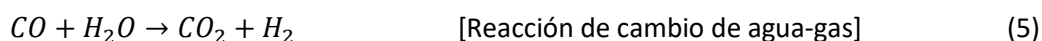
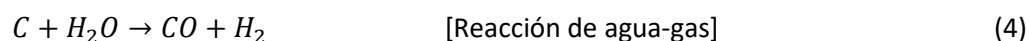
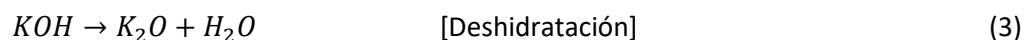
(hidróxido de potasio y cloruro de zinc) y su naturaleza oxidante o deshidratante, se estableció estudiar el efecto de la activación de materiales base grafeno con hidróxido de potasio ya que en principio va a conducir a la obtención de materiales con abundantes microporos y grupos funcionales generados durante el proceso de activación que permiten la obtención de valores de SSA de hasta $3100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [19], [35].

Aunque el proceso de activación de KOH es un método bien conocido para generar redes porosas en los materiales carbonosos, el mecanismo de activación no se encuentra bien establecido, debido a la complejidad y gran cantidad de variables tanto en los parámetros experimentales como en la reactividad de los diferentes precursores utilizados [17]. En una visión general, la reacción de carbono y KOH comienza con reacciones sólido-sólido y luego continúa a través de reacciones sólido-líquido, incluida la reducción de potasio (K) para formar K metálico, la oxidación del carbón a óxido de carbono y carbonato:

- Grabado de carbono por reacción redox $2\text{C} + 6\text{KOH} \rightarrow 2\text{K} + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2$ a temperaturas superiores a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta reacción conlleva a la apertura y conformación de la red estructural microporosa debido a las reacciones redox involucradas entre diversas especies de potasio, en virtud de la descomposición del KOH en la estructura carbonosa como se muestran en las Ecuaciones 6, 7, 8, 9 y 10.
- Nanoporos creados por CO_2 y H_2O que son producidos por la descomposición de K_2CO_3 a temperaturas superiores a $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Producto de esta reacción es el desarrollo y refinamiento de microporos en la nueva matriz carbonosa a partir de la formación de agentes gasificantes como el agua y el CO_2 (ecuaciones 2, 3, 7 y 10).
- Expansión de la red de carbono por intercalación de vapor de K que ocurre a temperaturas superiores de $800 \text{ }^\circ\text{C}$. En esta fase de la reacción ocurre la ampliación del tamaño de poro a partir de la formación de K(s), que implica reacciones de intercalación entre la matriz carbonosa porosa y especies intermediarias del potasio, que dan como resultado un ensanchamiento y expansión de microporos gracias a la descomposición del K_2CO_3 en la estructura carbonosa (ecuaciones 6, 7, 8, 9 y 10).

El proceso de activación según Otowa y colaboradores se produce por reacciones de descomposición donde los productos principales son H_2 , H_2O , CO , CO_2 y carbonato de potasio (K_2CO_3) a temperaturas que comienzan alrededor de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y finalizan a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [159]. Este proceso consiste en varios subprocesos

simultáneos y reacciones consecutivas, algunas de las cuales se muestran en las ecuaciones (3), (4), (5) y (6). Las ecuaciones presentadas definen la etapa de activación inicial de KOH, donde este se deshidrata para transformarse en K_2O a 400 °C (ecuación (3)). Luego, el carbono es consumido por la reacción de carbono y H_2O con la emisión de H_2 (ecuación (4)). Posteriormente el K_2CO_3 se forma (ecuación (6)) por la reacción de K_2O y CO_2 subíndice que se produce en la reacción de la ecuación (5).



Durante la activación de KOH, el K_2CO_3 comienza a descomponerse a temperaturas cercanas a 700 °C (ecuación (7)) y desaparece por completo a 800 °C. Por otra parte, el CO_2 resultante puede reducirse aún más por el carbono para formar CO a altas temperatura (ecuación 8). Los compuestos de K (K_2O y K_2CO_3) también se pueden reducir con carbono para producir K metálico ($K_{(s)}$) a temperaturas superiores a 700 °C (ecuación (9) y (10)).



Cabe resaltar que las últimas reacciones tienen un efecto positivo en mayor proporción sobre el desarrollo del volumen de microporos respecto al volumen de mesoporos. Mediante el control de las condiciones de proceso, se puede promover un mecanismo determinado con relaciones de impregnación mayores de 2/1 (KOH/GO) y diferentes temperaturas, puesto que se favorece el avance de la reacción hasta la formación de mayor cantidad de K_2CO_3 y $K(s)$ e inclusión de estos elementos al interior de la estructura porosa por medio de reacciones de intercalación, dando como resultado la ampliación, ensanchamiento y expansión del volumen de microporos que en principio favorecerán el almacenamiento de energía en supercondensadores en electrolitos acuosos.

Basados en el mecanismo de activación de KOH, la activación de GOs se considera una alternativa promisoría para evitar la aglomeración de las láminas de grafeno y para el desarrollo de una estructura

porosa que contenga un mayor volumen de microporos [33]–[35]. En la **Tabla 3** se resumen los reportes de los procesos de activación de materiales base grafeno con las principales características superficiales y texturales. En los reportes se observa que el proceso de activación incrementa el SSA hasta $3100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un valor superior al SSA teórica reportada para el grafeno ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [19], [35]. Así, por ejemplo, se ha estudiado la influencia de la temperatura de activación con KOH (400 °C, 450 °C y 500 °C) para óxidos de grafito (GrOs) expandidos en microondas (MEGrOs) [32]. Los GrOs se activaron en una relación de impregnación en peso ($IR_{\text{KOH:MEGrO}}$) 60:1 por 3 a 10 horas en presencia de argón (Ar). Los GrOs activados a 500 °C por 10 horas presentaron una capacidad gravimétrica (CP) de 265 F g^{-1} a una densidad de corriente de 1 A g^{-1} , empleando como electrolito KOH, 6 M, en una configuración de dos electrodos. También se ha evaluado evaluaron el rendimiento electroquímico de óxidos de grafeno expandidos en microondas (a-MEGO) y activados con KOH con área superficial de $\approx 3100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en electrolito TEA BF_4/AN [19]. La capacidad de almacenamiento fue calculada en 150 F g^{-1} y se obtuvo de la curva de descarga con una corriente constante de 0.8 A g^{-1} y una ESR de 4.6 ohmios. Otro estudio reporta, la activación de MEGrOs con $IR_{\text{KOH:GrO}}$ 6.5:1 con la variación de la temperatura de 600 °C a 1000 °C [34]. En dicho estudio, el GrO activado a 800 °C presentó un SSA de $3100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y una CP de 172 F g^{-1} a 1 A g^{-1} en presencia del electrolito orgánico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM-BF_4)/acetonitrilo (ACN), en una celda de dos electrodos. Los autores reportaron un aumento del SSA con el incremento de la temperatura de activación hasta 800 °C; a partir de este punto, el SSA disminuyó aproximadamente en un 15%.

Tabla 3. Activación de óxidos de grafeno con KOH.

Material de partida	Agente activante	Tipo de poro	Tamaño de poro (nm)	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Referencia
Óxido de grafito expandido en microondas	KOH	Micro/meso	0,6-5	3100	[19]
Óxido de grafeno en suspensión.	KOH	Micro/meso	5	2400	[31]
Óxidos de grafito expandido en microondas.	KOH	Micro/meso	1-5	1532	[32]

Óxidos de grafito expandido en microondas.	KOH	Micro/meso	-	3100	[34]
Óxido de grafeno post-oxidado con HNO ₃ .	KOH	Micro/meso	-	2406	[35]
Óxido de grafeno en suspensión/sacarosa/polímero.	KOH	Micro/meso	1-10	3523	[160]

Otro estudio por su parte describe la activación de GOs obtenidos por el método Hummers y exfoliados vía ultrasonido [33]. La activación se realizó con una IR_{KOH:GO} de 4:1 a 750 °C durante una hora en Ar. El SSA del KOHGO fue de 532.59 m² g⁻¹. Así mismo, se han preparado películas de grafeno altamente conductoras y flexibles con SSA de 2400 m² g⁻¹ y una conductividad de 5880 S m⁻¹, CP de 120 F g⁻¹ a 10 A g⁻¹, en una celda de dos electrodos, con el uso de electrolito tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF₄/ACN) [31]. La activación del GO a 800 °C en una IR_{KOH:GO} 14:1 por una hora en Ar, produjo la incorporación de mesoporos en el material, con un total de volumen de poro de 1.5 cm³ g⁻¹. También, se han preparado electrodos de un óxido de grafeno reducido (rGO) activado con KOH [35]. El rGO se obtuvo por método de Brodie, y una posterior reducción térmica a 600 °C. El material fue post-oxidado con una solución de HNO₃ al 15%. Luego, las muestras se impregnaron en una IR_{KOH:GO} 8:1 y se carbonizaron a 850 °C por dos horas en Ar. El material activado presentó un SSA de 2406 m² g⁻¹, un volumen total de poros 1.94 cm³ g⁻¹ y una CP de 131.5 A g⁻¹ a 1 mV s⁻¹, en una celda tipo COIN2030, con BMIM-BF₄ como electrolito. Asimismo, se ha activado óxidos de grafeno y sacarosa pretratados en autoclave por un método hidrotermal a 120 °C durante 24 horas [160]. Los materiales se activaron en un razón de impregnación de 4:1 y tratados a 800 °C durante 1 hora en presencia de argón. Este material carbonoso híbrido alcanzó un SSA de 3523 m² g⁻¹ y una capacidad gravimétrica de 231 F g⁻¹. También se ha reportado la formación de microporos en láminas de grafeno mediante la exfoliación de grafito y la posterior activación con KOH a través de la irradiación asistida por microondas [114]. En este trabajo el empleo de KOH como agente reactivo de ataque químico permitió la activación de un material base grafeno y la obtención de un SSA de 188 m² g⁻¹.

Acorde con las referencias citadas, se puede evidenciar que existen diferentes publicaciones que relacionan la obtención de materiales basados en grafeno reducido térmicamente a diferentes temperaturas de síntesis [106], [115], [142]. Los TRGO's presentan distribuciones de tamaño de poro

mayormente dominados por mesoporosos que ostentan valores de área superficial específica inferiores a $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Electrodo de supercondensadores desarrollados a partir de los TRGO's, exhiben un comportamiento decreciente de la capacidad de almacenamiento de energía con el aumento de la temperatura cuando se evalúa con electrolitos acuosos. Las temperaturas de síntesis donde se ha evidenciado una mejor respuesta electroquímica oscilan en el rango de $400\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$. Los reportes consultados evidenciaron que existe evidencia científica sobre la capacidad de la técnica de exfoliación/reducción térmica para la síntesis de materiales grafeno con diferentes propiedades según la temperatura de reducción empleada. Normalmente, en los estudios de síntesis reportan el calentamiento en rampa de los óxidos de grafito para la obtención de óxidos de grafeno reducidos. Sin embargo, esta técnica presenta limitaciones en la escalabilidad a nivel industrial, ya que requiere enfriar el reactor en cada proceso de síntesis. Por tanto, se hace necesario conocer alternativas metodológicas de síntesis pertinentes que permitan la síntesis de materiales con un potencial escalamiento.

Por otra parte, tal como se evidenció en las referencias consultadas es evidente que los procesos de exfoliación-reducción térmica son una alternativa sostenible, escalable y útil que permiten la obtención de materiales con diferentes grados de reducción de acuerdo con las temperaturas de síntesis empleadas. Sin embargo, como se expuso anteriormente, estos métodos de reducción conllevan a procesos de re-aglomeración de las láminas de grafeno generados por la reducción de grupos funcionales oxigenados y con ello a la pérdida de microporos en el material que son útiles en la formación de la doble capa electroquímica durante el proceso de almacenamiento de energía. En aras de solventar esta dificultad los reportes muestran que un método utilizado para la formación de microporos en materiales carbonosos consiste en la activación con agentes químicos como cloruro de zinc e hidróxido de potasio. Ambos agentes químicos conllevan a la formación de microporos en el material, sin embargo, la naturaleza deshidratante del cloruro de zinc conduce a la pérdida de grupos funcionales oxigenados útiles para la formación de procesos pseudocapacitivos que ayudan a aumentar la capacidad total de almacenamiento de los supercondensadores. Contrario al cloruro de zinc, la naturaleza oxidante del hidróxido de potasio conduce a la obtención de materiales con abundante microporosidad y grupos funcionales superficiales que en principio mejorarían la capacidad de almacenamiento los materiales base grafeno activado. A la fecha de presentación de este documento, el grafeno activo con KOH es un material de interés para los investigadores a nivel mundial. Los reportes muestran la potencial aplicación de este material en

aplicaciones como captura y adsorción de moléculas como dióxido de carbono, hidrógeno, radionucleidos, la remoción de componentes volátiles orgánicos y el almacenamiento de energía en supercondensadores [161]–[168]. En los diferentes reportes se evidencia la activación de grafeno con diferentes relaciones de concentración KOH:GO que generan un gran número de redes de poros interconectados con un rango micro/mesoporoso con superficies específicas mejoradas. Sin embargo, en la literatura son nulos los reportes que estudien el efecto de las propiedades del grafeno de partida en las propiedades finales del grafeno activado, ya que, se ha reportado que para otros materiales carbonosos el grado de activación disminuye a medida que aumenta la cristalinidad del precursor de carbono [36], [37]. Es decir, un precursor de carbono con baja cristalinidad y grupos funcionales enriquecidos de oxígeno contribuirá a la generación de materiales de carbono altamente porosos [35]. Fundamentados en lo expuesto y teniendo en cuenta que el almacenamiento de carga de los materiales basados en carbono se produce por procesos capacitivos o procesos de superficie y que las características de la superficie del electrodo influyen en gran medida en la capacidad de la celda, en este trabajo se buscó determinar las propiedades texturales, estructurales, químicas superficiales y electroquímicas de óxidos de grafeno y óxidos de grafeno reducidos térmicamente activados químicamente a diferentes razones de impregnación y temperaturas de activación con KOH. Esto con la finalidad de establecer un método de obtención de materiales base grafeno con características superiores para el desarrollo de electrodos de supercondensadores simétricos que emplean ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 M como electrolito.

1.5. Hipótesis de investigación

El estudio de los métodos de síntesis y de las variables de los procesos de exfoliación-reducción y activación química permitirán el establecimiento de una metodología de síntesis de materiales base grafeno con propiedades superiores que permitan aumentar la capacidad de almacenamiento en electrodos para supercondensadores simétricos de doble capa electroquímica.

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo general

Desarrollar una metodología para la obtención de materiales activos basados en óxidos de grafeno reducido térmicamente y materiales base grafeno modificados con KOH con potencial aplicación en electrodos para supercondensadores simétricos.

1.6.2. Objetivos específicos

Analizar el efecto de la temperatura y del método de exfoliación-reducción en las propiedades texturales, estructurales y fisicoquímicas de los óxidos de grafeno reducidos térmicamente con miras a incrementar su capacidad de almacenamiento de energía.

Determinar la contribución de las características del grafeno de partida y de las variables del proceso de activación química con hidróxido de potasio sobre las propiedades texturales, estructurales y fisicoquímicas de los grafenos activados con el fin de incrementar su capacidad de almacenamiento de energía.

Evaluar la influencia de las propiedades texturales, estructurales y fisicoquímicas en el comportamiento electroquímico de los materiales base grafeno desarrollados para ser usados como electrodos simétricos de supercondensadores.

1.7. Métodos experimentales

En este apartado del documento se describen los materiales y métodos experimentales empleados en la síntesis y caracterización de los materiales base grafeno.

1.7.1. Exfoliación-reducción térmica de óxido de grafito a diferentes temperaturas.

Los procesos llevados a cabo en esta fase de la investigación se presentan en la **Figura 5** y constituyen el desarrollo de los materiales para un ulterior análisis del efecto del método de síntesis y de la temperatura sobre las propiedades finales de los óxidos de grafeno reducido térmicamente. Inicialmente se lleva a cabo la oxidación del grafito se llevó a cabo con el empleo del método Hummers modificado descrito por Botas et al., 2013 [18]. Este método generalmente utiliza cantidades adicionales de los reactivos de oxidación. El proceso de oxidación se llevó a cabo al añadir H_2SO_4 concentrado en un reactor donde se encontraba grafito y nitrato de sodio y se sometió a agitación mecánica. Luego, se adhirió permanganato de potasio en pequeñas dosis para mantener la temperatura de reacción por debajo de 20 °C. La solución se agitó durante 3 h, transcurrido este tiempo se añadió lentamente la solución de peróxido de hidrógeno diluido al 3% en agua. La mezcla se sometió a agitación durante 30 minutos más, y, finalmente, la mezcla se centrifugó (3700 rpm durante 30 minutos) decantando el sobrenadante. El material sólido se sometió a un proceso de lavado con agua destilada, seguido del centrifugado nuevamente, repitiéndose este proceso hasta alcanzar un pH neutro. Los lodos de óxido de grafito se

secaron en rotoevaporador y se trituraron en un molino de alta energía hasta obtener un polvo con tamaño de grano inferior a 40 μm .

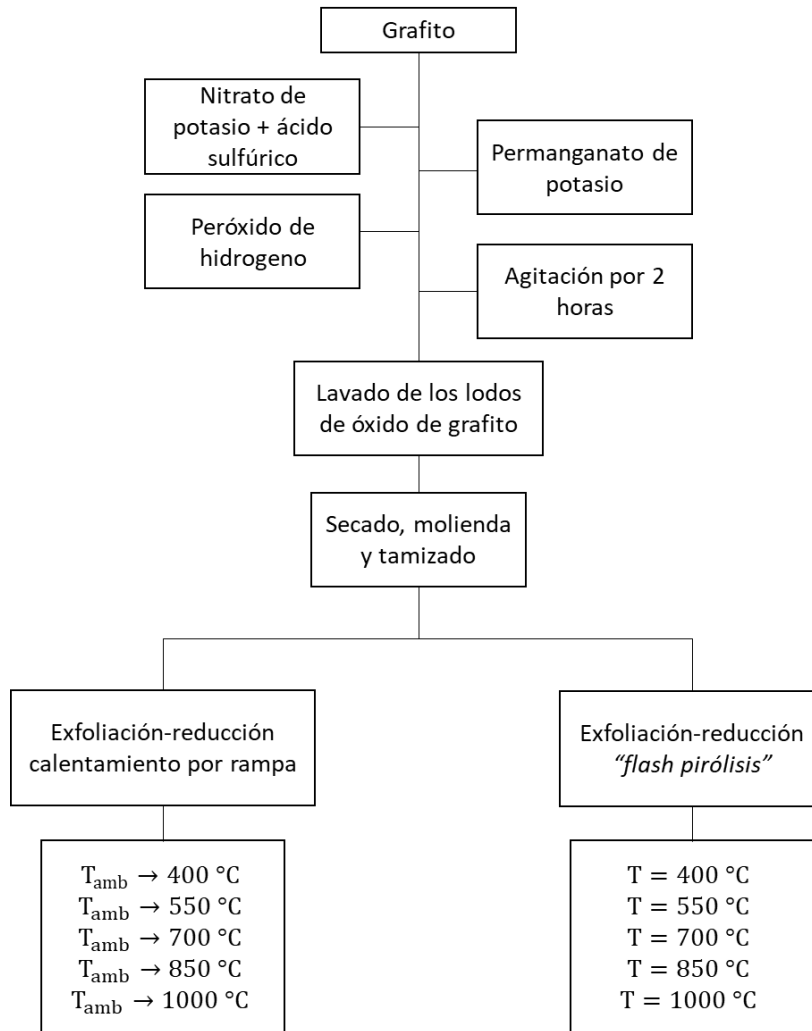


Figura 5. Procedimiento de síntesis de los TRGOs

Tanto la exfoliación como la reducción térmica del GrO se llevó a cabo en un reactor de cuarzo, el cual se dispuso en el interior de un horno vertical. El proceso de calentamiento por rampa se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito por Botas et al., 2013 [18], que consiste en calentar los GrO en atmósfera inerte (N_2 a razón de 100 mL min^{-1}), hasta alcanzar la temperatura deseada (T : $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $550 \text{ }^\circ\text{C}$, $700 \text{ }^\circ\text{C}$, $850 \text{ }^\circ\text{C}$, y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente), a una velocidad de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Una vez alcanzada la temperatura, se mantuvo en ella por 1 h, luego se dejó enfriar el reactor hasta alcanzar la temperatura ambiente,

manteniendo en todo momento la inercia atmosférica. El tratamiento de *flash pirólisis* se realizó al depositar el óxido de grafito en el reactor caliente a cada una de las temperaturas empleadas (por efectos de comparación a: 400, 550, 700, 850 y 1000 °C) en atmósfera de nitrógeno. Luego de la exfoliación, las muestras se mantuvieron a estas temperaturas en el reactor durante una hora. Las muestras procesadas en los laboratorios de La Universidad Pontificia Bolivariana fueron rotuladas como HRX o FPX de acuerdo con el proceso utilizado, donde X representa la temperatura de reducción. Posteriormente, los materiales obtenidos se sometieron procedimientos de caracterización que permitieron conocer las propiedades de los óxidos de grafito reducidos térmicamente y con ello se pudieron establecer las diferencias existentes entre los procesos empleados.

1.7.2. Activación química de los materiales base grafito con KOH.

Una primera fase de la investigación relacionada con la activación de los materiales base grafito se esquematiza en la **Figura 6** y corresponde con el estudio de las variables del proceso de activación de los GOs exfoliados térmicamente a 150 °C. La selección de esta temperatura obedece a resultados experimentales preliminares que permitieron establecer que a temperaturas superiores a 110 °C ocurre la expansión de los óxidos de grafito. Los materiales base grafito exfoliados se dispersaron por ultrasonido en agua desionizada a una concentración de 5 mg ml⁻¹ durante 10 minutos a temperatura ambiente. Cabe resaltar, que las condiciones de síntesis expuestas a continuación y empleadas en la preparación de las muestras fueron extraídas de diferentes metodologías relacionadas en los artículos citados [11], [31]–[34]. La suspensión de GOs se impregnó con una solución de KOH, 6M a tres relaciones de impregnación KOH:GO, 2:1 (C2), 4:1 (C4) y 10:1 (C10), respectivamente, durante dos horas, en agitación constante y a temperatura ambiente. Posteriormente, el GO impregnado se sometió a un proceso de secado en horno a 100 °C por 12 h. El material seco fue sometido a un tratamiento térmico a temperatura constante (600 °C, 700 °C y 800 °C) durante 1 h, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y en presencia de flujo de N₂ a 180 ml min⁻¹. Después de las activaciones, las muestras se lavaron con HCl, 1 M, seguido de un lavado secuencial con agua destilada y centrifugación a 4000 rpm hasta la obtención de un pH neutro. Posteriormente, las muestras se secaron a 100 °C por 12 h. Las muestras se denominaron de acuerdo con la temperatura de activación, seguido por la IR_{KOH:GO}, por ejemplo, la muestra 700-C10 indica que se obtendrá a una temperatura de activación a 700 °C, y una IR_{KOH:GO} de 10:1.

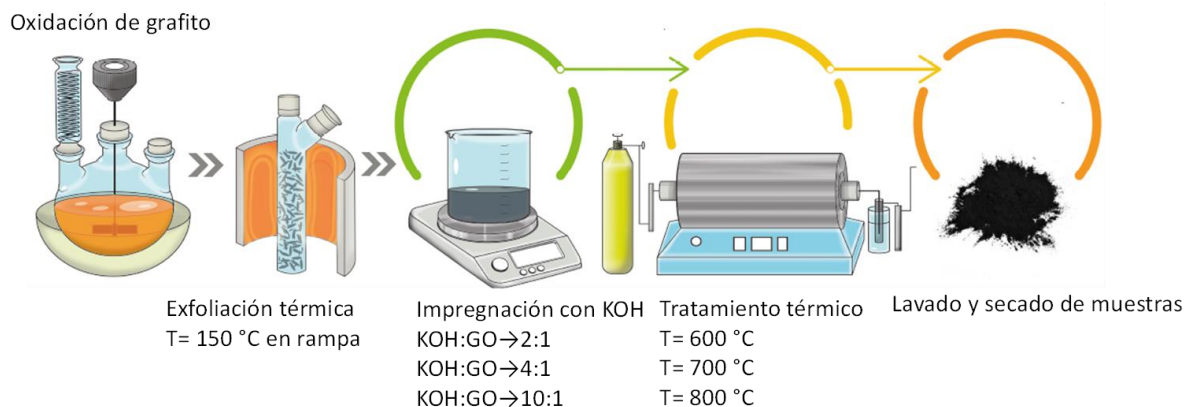


Figura 6. Procedimiento de activación de óxidos de grafeno

La segunda fase del estudio del proceso de activación se ha realizado para determinar la contribución de las características del grafeno de partida en las propiedades finales del grafeno activado. En esta fase de la investigación, se realizó la activación de materiales base grafeno sintetizados a 150 °C y 400 °C por el método de calentamiento por *flash pirólisis*. Estos materiales se activaron a una concentración de KOH:GO de 10:1, a diferentes temperaturas de activación. El proceso de impregnación, lavado y secado fueron los mismos con los descritos anteriormente y se esquematiza en la **Figura 7**.

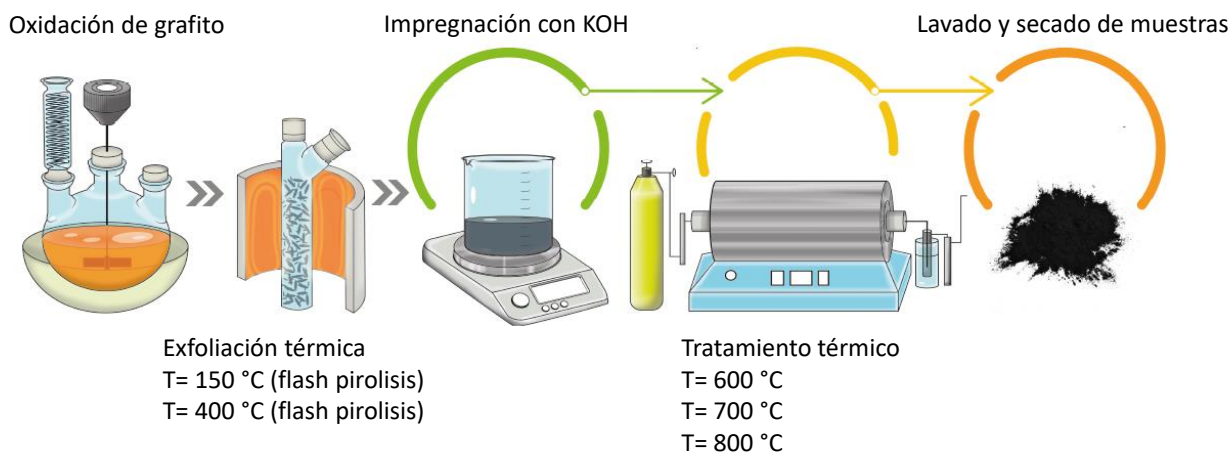


Figura 7. Procedimiento de activación de GO's y TRGO's

Luego de los proceso de síntesis, dada la naturaleza de los materiales estudiados (GOs, TRGO's y grafenos activados) para su caracterización tal como se describe en el siguiente apartado se han empleado

fundamentalmente técnicas de estado sólido. El empleo de las técnicas tiene como finalidad conocer las propiedades texturales, estructurales y fisicoquímicas de los materiales base grafeno y su influencia en el comportamiento electroquímico en electrodos de supercondensadores.

1.8. Métodos de caracterización.

Las técnicas de caracterización fisicoquímica, textural y electroquímica empleadas en esta investigación desempeñaron papeles cruciales en la evaluación de las propiedades de los materiales de electrodos nanoestructurados. Los óxidos de grafeno, óxidos de grafeno reducido térmicamente y activados con KOH, fueron estudiados mediante el análisis de las propiedades químicas, físicas, texturales y electroquímicas con el fin de comparar y elegir el o los materiales con mejores características para el desarrollo de supercondensadores. Mediante el uso del microscopio electrónico de barrido (SEM) fue posible obtener la información morfológica de los óxidos de grafeno. La difracción de rayos X (DRX) y la espectroscopía Raman se emplearon para estudiar la composición de las muestras y la estructura cristalina. El análisis químico superficial se llevó a cabo por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (NAP-XPS). Finalmente, se realizó el análisis electroquímico en una celda de dos electrodos aplicando procesos de voltametría cíclica (CV), carga y descarga galvanostática (GCD) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

1.8.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía SEM se empleó para realizar una primera aproximación a la calidad de los materiales grafénicos preparados (GOs, TRGO's y grafenos activados), facilitando una visión global de los materiales sintetizados. Igualmente se analizó la información sobre la organización de las láminas grafénicas (evidenciando lo habitualmente desordenada). La observación de las muestras en polvo se analizó directamente sobre un soporte de acero con cinta adhesiva de carbono y recubrimiento de oro. Esto permitió mejorar la nitidez y el contraste de las micrografías. La caracterización se realizó a todas las muestras y a las repeticiones, en un Microscopio Electrónico de Barrido (termoiónico) JEOL-JSM 6490LV, perteneciente a la Universidad de Antioquia.

1.8.2. Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica permitió establecer la cristalinidad y los patrones característicos de la estructura gráfica de los polvos grafénicos. Cada una de las muestras fueron escaneadas desde en un rango de ángulos de barrido entre 10° a 90° con una velocidad de escaneo de $6^{\circ} \text{ min}^{-1}$. El tamaño del cristal a lo largo del eje c

(L_c) y el número de láminas estimado se obtuvieron patrones XRD de reflexión (002) para los materiales reducidos, así como activados, y reflexión (001) en el caso de GO; determinados con la ecuación de Scherrer y la ecuación $(L_c/d_{002}) + 1$, respectivamente. Estas condiciones de caracterización y fórmulas fueron empleadas anteriormente para estos materiales por Botas et al., 2013 [22]. El análisis se realizó a cada una de las muestras, así como sus repeticiones en el Difractómetro de Rayos X (DRX) XPert PANalytical Empyrean Serie II de la Universidad de Antioquia. El análisis de los espectros se realizó en el software HighScore Plus Software.

1.8.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman fue una técnica empleada en este trabajo, ya que proporciona la huella dactilar del material analizado y como técnica complementaria de la DRX. En el caso del grafeno y del grafito un espectro Raman presenta las bandas G ($\approx 1560 \text{ cm}^{-1}$), típica del grafito y la banda D ($\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$) relacionada con el desorden estructural del material. La banda D en el grafito y en el grafeno presenta una señal muy débil, sin embargo, aumenta en intensidad con el número de láminas o defectos [169], [170]. Por otra parte, la posición de la banda G aumenta con la disminución del número de láminas y la relación de intensidades de estas bandas (I_D/I_G) está relacionada con el tamaño en el plano cristalino (L_a). En los espectros también se analiza la banda 2D ($\approx 2600 \text{ cm}^{-1}$) y se relaciona con el número de láminas. Además, el grafeno posee la banda D' ($\approx 1620 \text{ cm}^{-1}$) debida a un defecto de borde, esta banda no aparece en el grafito. Los espectros se obtuvieron para cada una de las muestras por triplicado mediante un barrido entre 750 a 3500 cm^{-1} de acuerdo a reportes previos [22]. Cada una de las muestras fueron analizadas por triplicado en el espectrómetro Micro-Raman de la Universidad de Antioquia.

1.8.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (NAP-XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X o por sus siglas en inglés XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) permitió determinar cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en la superficie de los materiales grafénicos. El análisis químico de la superficie se realizó en espectrofotómetro NAP-XPS de la Universidad de Antioquia a cada una de las muestras seleccionadas aleatoriamente entre las repeticiones. El análisis se llevó a cabo con una fuente monocromática de Al-K α (1486.7 eV , 13 kV , 100 W) con energía de paso de 90 eV para los espectros generales y 20 eV para los espectros de alta resolución. Dependiendo de la composición de la muestra, se registraron los espectros de las regiones de importancia, realizando barridos suficientes para obtener una buena relación señal/ruido. En general, el análisis se

realizó teniendo cuenta la energía de ligadura del pico de la región C1s a 284,6 eV, corresponde a el enlace C=C (aromático-alifático) y se usó como pico de referencia para conocer la posición de los demás picos del espectro. Para los materiales base grafeno desarrollados en este trabajo se tuvo en cuenta las áreas de interés C1s y O1s [22]. Los espectros obtenidos, una vez restada la línea base, se deconvolucionaron por medio de un método iterativo de ajuste, usando funciones suma asimétricas Gaussianas-Lorentzianas que permitieron determinar el número de componentes, energía de ligadura de los picos (EL) y el área de los mismos [171].

1.8.5. Caracterización textural.

El área superficial de los materiales base grafeno se determinó utilizando adsorción física de nitrógeno a -196 °C y dióxido de carbono a 0 °C. Esto basado en el fenómeno de adsorción, que consiste en la tendencia de las superficies sólidas para atraer a las moléculas de un gas que le rodea. El gas se adsorbe por medio de fuerzas físicas no selectivas (Van der Waals), lo que incrementará el peso del sólido y hará disminuir la presión del gas en el recipiente. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión se hace constante y se puede calcular la cantidad de gas adsorbido en esas condiciones. Al realizar mediciones sucesivas a diferentes presiones y temperatura constante se pueden construir las isothermas de adsorción y desorción, de las cuales se infieren los parámetros más importantes de la porosidad del material como son el volumen de poros y su distribución de tamaños y el área superficial. Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C (77 K) se obtuvieron de un ASAP2020 Plus (Micromeritics) de la Universidad Pontificia Bolivariana. El GO se desgasificó previamente a vacío constante (P/P_0 de 10 μ m Hg) a 150 °C, y el resto de los materiales reducidos y activados se desgasificaron a 350 °C durante 6 horas. Los valores de área superficial se calcularon aplicando el modelo B.E.T. El volumen de microporos se calculará con el modelo de Dubinin-Radushkevich. El tamaño de los microporos y las distribuciones del tamaño de los poros se estimaron mediante la teoría funcional de densidad no focalizada. Estas condiciones de ensayos han sido descritas en estudios previos del grupo de investigación [172] y se realizó a todas las muestras junto a sus respectivas repeticiones. El volumen de mesoporos se obtuvo con la regla de Gurvitch por la diferencia entre el volumen de poros total y el volumen de microporos. El tamaño de los mesoporos se calculó a partir del método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) basado en la ecuación de Kelvin de los datos de desorción de nitrógeno a -196 °C (D_{BJH}).

1.8.6. Evaluación del desempeño electroquímico.

La evaluación del comportamiento electroquímico de los materiales desarrollados se llevó a cabo en un potenciostato/galvanostato (Metrohm AUTOLAB, PGSTAT204) perteneciente a la Universidad Pontificia Bolivariana con una celda electroquímica simétrica de dos electrodos utilizando como electrolito H_2SO_4 , 1 M. Los electrodos de las muestras con sus respectivas repeticiones se formaron con una mezcla de material base grafeno con negro de carbono (agente conductor) y un aglutinante en una proporción de peso de 80:10:10, respectivamente. La mezcla de 4 mg se depositó en una superficie de 0.785 cm^2 de papel de grafito y se aplicó una presión de 0.44 MPa para conformar cada electrodo. El análisis de voltametría cíclica consistió en aplicar a los electrodos una variación lineal del potencial en el tiempo con una velocidad de barrido determinada, s , entre un límite superior y uno inferior una o varias veces mientras se registra el cambio de corriente, i , que circula por el sistema. El análisis de las curvas obtenidas permitió extraer información acerca de los procesos farádicos generados entre el electrodo y el electrolito, además, se hicieron cálculos de la capacidad de almacenamiento. También se analizaron las curvas de carga y descarga a diferentes densidades de corriente en un rango de voltaje determinado de las voltametrías cíclicas. A partir de dichas curvas se obtuvo la información necesaria para el cálculo de la capacidad con la ecuación 11 de acuerdo con la metodología presentada en Roldan et al., 2015 [173].

$$C_{CP} = \frac{I\Delta t}{m_{tot}\Delta V} \quad (11)$$

Donde, I es la corriente de descarga (A), Δt es el tiempo de la descarga (s), ΔV es el intervalo de potencial (V) y m_{tot} es la masa total del material activo en la celda. También se implementó la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), en un rango de frecuencia entre 1 mHz y 100 kHz con una señal de amplitud sinusoidal de $\pm 10 \text{ mV}$, de la que se obtuvo información relacionada con la resistencia en serie equivalente (ESR), el tiempo de relajación (τ), el ángulo de fase (ϕ) y el valor de capacidad gravimétrica a la mínima frecuencia (C_{EIS}) (ecuación 12) [174].

$$C_{EIS} = \frac{-Z''}{2\pi f|Z|^2} \quad (12)$$

Donde f es la frecuencia (Hz), Z'' la impedancia imaginaria, Z' es la impedancia real y Z la impedancia compleja ($|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$).

El cálculo de la ESR se obtuvo a partir de la intersección de la línea recta extrapolada de la región de mediana frecuencia y el eje de la impedancia real. Este valor representa la suma de la resistencia del electrolito, la resistencia del material activo y la difusión en la estructura carbonosa. El τ se determinó a partir de la pérdida de energía calculada a la máxima frecuencia, y el ϕ se obtiene a la frecuencia más baja. La capacidad intersticial (IC_{EIS}) se determinó a partir de la capacidad gravimétrica por EIS y en relación con el SSA (ecuación 13).

$$IC_{EIS} = \frac{C_{EIS}}{SSA} [\mu F cm^2] \quad (13)$$

Una vez realizados los análisis de los procesos de caracterización se procedió con la selección y establecimiento de las condiciones de síntesis más apropiadas de materiales base grafeno para el desarrollo de electrodo de supercondensadores. Esta última etapa del proceso consistió en la elaboración de un método de síntesis que se presenta en la sección 2.4 de este documento.

1.9. Referencias

- [1] D. Gielen, F. Boshell, D. Saygin, M. D. Bazilian, N. Wagner, and R. Gorini, "The role of renewable energy in the global energy transformation," *Energy Strateg. Rev.*, vol. 24, no. June 2018, pp. 38–50, 2019, doi: 10.1016/j.esr.2019.01.006.
- [2] R. Avtar, S. Tripathi, A. K. Aggarwal, and P. Kumar, "Population-urbanization-energy nexus: A review," *Resources*, vol. 8, no. 3, pp. 1–21, 2019, doi: 10.3390/resources8030136.
- [3] J. Yan, Q. Wang, T. Wei, and Z. Fan, "Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 4, 2014, doi: 10.1002/aenm.201300816.
- [4] Y. Wang and Y. Xia, "Recent progress in supercapacitors: from materials design to system construction," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 37, pp. 5336–5342, 2013, doi: 10.1002/adma.201301932.
- [5] T. Ma, H. Yang, and L. Lu, "Development of hybrid battery – supercapacitor energy storage for remote area renewable energy systems q," *Appl. Energy*, vol. 153, pp. 56–62, 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.12.008.
- [6] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, and J. Clarke, "Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation," *Appl. Energy*, vol. 137, pp. 511–536, 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.09.081.
- [7] T. M. Gür, "Review of Electrical Energy Storage Technologies, Materials and Systems: Challenges and Prospects for Large-Scale Grid Storage," *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, pp. 2696–2767, 2018, doi: 10.1039/C8EE01419A.

- [8] B. K. Kim, S. Sy, A. Yu, and J. Zhang, "Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion," *Handb. Clean Energy Syst.*, pp. 1–25, 2015, doi: 10.1002/9781118991978.hces112.
- [9] Q. Ke and J. Wang, "Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review," *J. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 37–54, 2016, doi: 10.1016/j.jmat.2016.01.001.
- [10] D. Qu, "Studies of the activated mesocarbon microbeads used in double-layer supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 109, no. 2002, pp. 403–411, 2002.
- [11] Z. Zapata-Benabithé, F. Carrasco-Marín, and C. Moreno-Castilla, "Preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitance of KOH-activated carbon aerogels and their O- and N-doped derivatives," *J. Power Sources*, vol. 219, pp. 80–88, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.036.
- [12] B. Gurzęda, P. Florczak, M. Wiesner, M. Kempniński, S. Jurga, and P. Krawczyk, "Graphene material prepared by thermal reduction of the electrochemically synthesized graphite oxide," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 67, pp. 63058–63063, 2016, doi: 10.1039/c6ra10903a.
- [13] P. Álvarez *et al.*, "Tuning graphene properties by a multi-step thermal reduction process," *Carbon N. Y.*, vol. 90, pp. 160–163, 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.04.022.
- [14] H. P. Cong, X. C. Ren, P. Wang, and S. H. Yu, "Flexible graphene-polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 4, pp. 1185–1191, 2013, doi: 10.1039/c2ee24203f.
- [15] B. Bhujun, M. T. T. Tan, and A. S. Shanmugam, "Study of mixed ternary transition metal ferrites as potential electrodes for supercapacitor applications," *Results Phys.*, vol. 7, pp. 345–353, 2017, doi: 10.1016/j.rinp.2016.04.010.
- [16] L. L. Zhang and X. S. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531, 2009, doi: 10.1039/b813846j.
- [17] J. Wang and S. Kaskel, "KOH activation of carbon-based materials for energy storage," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 45, pp. 23710–23725, 2012, doi: 10.1039/c2jm34066f.
- [18] C. Botas *et al.*, "The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 1, pp. 275–282, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2011.08.045.
- [19] Y. Zhu *et al.*, "Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene," *Science (80-.)*, vol. 332, no. June, pp. 1537–1542, 2011.
- [20] B. K. Kim, S. Sy, A. Yu, and J. Zhang, "Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion," *Handb. Clean Energy Syst.*, pp. 1–25, 2015, doi: 10.1002/9781118991978.hces112.
- [21] R. Muzyka, S. Drewniak, T. Pustelny, M. Chrubasik, and G. Gryglewicz, "Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 7, pp. 15–17, 2018, doi: 10.3390/ma11071050.
- [22] C. Botas *et al.*, "Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal

- exfoliation-reduction of graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 52, pp. 476–485, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.09.059.
- [23] R. Larciprete, S. Fabris, T. Sun, P. Lacovig, A. Baraldi, and S. Lizzit, “Dual path mechanism in the thermal reduction of graphene oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 43, pp. 17315–17321, 2011, doi: 10.1021/ja205168x.
- [24] E. Choi *et al.*, “Effect of the graphene oxide reduction temperature on supercapacitor performance,” *Electron. Mater. Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 324–329, 2017, doi: 10.1007/s13391-017-1603-4.
- [25] A. V. Dolbin *et al.*, “The effect of the thermal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 361, pp. 213–220, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.11.167.
- [26] Z. Lei, J. Zhang, L. L. Zhang, N. A. Kumar, and X. S. Zhao, “Functionalization of chemically derived graphene for improving its electrocapacitive energy storage properties,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 1891–1930, 2016, doi: 10.1039/c6ee00158k.
- [27] B. Zhao *et al.*, “Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide,” *J. Power Sources*, vol. 198, pp. 423–427, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.09.074.
- [28] S. Wu *et al.*, “Creating pores on graphene platelets by low-temperature KOH activation for enhanced electrochemical performance,” *Small*, vol. 12, no. 17, pp. 2376–2384, 2016, doi: 10.1002/smll.201503855.
- [29] A. Benítez, A. Caballero, J. Morales, J. Hassoun, E. Rodríguez-Castellón, and J. Canales-Vázquez, “Physical activation of graphene: an effective, simple and clean procedure for obtaining microporous graphene for high-performance Li/S batteries,” *Nano Res.*, vol. 12, no. 4, pp. 759–766, 2019, doi: 10.1007/s12274-019-2282-2.
- [30] F. Barzegar, J. K. Dangbegnon, A. Bello, D. Y. Momodu, A. T. C. Johnson, and N. Manyala, “Effect of conductive additives to gel electrolytes on activated carbon-based supercapacitors,” *AIP Adv.*, vol. 5, no. 9, 2015, doi: 10.1063/1.4931956.
- [31] L. L. Zhang *et al.*, “Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 4, pp. 1806–1812, 2012, doi: 10.1021/nl203903z.
- [32] S. Wu *et al.*, “Creating pores on graphene platelets by low-temperature KOH activation for enhanced electrochemical performance,” *Small*, vol. 12, no. 17, pp. 2376–2384, 2016, doi: 10.1002/smll.201503855.
- [33] J. Ma, Y. Sun, and F. Yu, “Efficient removal of tetracycline with KOH-activated graphene from aqueous solution,” *R. Soc. Open Sci.*, vol. 4, no. 11, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1098/rsos.170731.
- [34] S. Murali *et al.*, “Preparation of activated graphene and effect of activation parameters on electrochemical capacitance,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 10, pp. 3482–3485, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.03.014.
- [35] C. Zheng, X. F. Zhou, H. L. Cao, G. H. Wang, and Z. P. Liu, “Controllable synthesis of activated

- graphene and its application in supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 18, pp. 9543–9549, 2015, doi: 10.1039/c4ta07203k.
- [36] C. Lu, S. Xu, M. Wang, L. Wei, S. Liu, and C. Liu, "Effect of pre-oxidation on the development of porosity in activated carbons from petroleum coke," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 1, pp. 206–209, 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2006.10.003.
- [37] L. Chunlan, X. Shaoping, G. Yixiong, L. Shuqin, and L. Changhou, "Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 11, pp. 2295–2301, 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2005.04.009.
- [38] P. J. Hall *et al.*, "Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance," *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, pp. 1238–1251, 2010, doi: 10.1039/c0ee00004c.
- [39] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, 2008, doi: 10.1038/nmat2297.
- [40] M. V. Kiamahalleh, S. H. S. Zein, G. Najafpour, S. A. Sata, and S. Buniran, "Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: A review of electrode materials," *Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 1–27, 2012, doi: 10.1142/S1793292012300022.
- [41] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, and R. Mysyk, "Review on supercapacitors: Technologies and materials," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 1189–1206, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.249.
- [42] V. S. Bagotsky, A. M. Skundin, and Y. M. Volkovich, "Comparison of characteristics of supercapacitors and other electrochemical devices. characteristics of commercial supercapacitors," in *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*, First Edit., no. 1, J. & S. Inc, Ed. 2015.
- [43] P. Sharma and T. S. Bhatti, "A review on electrochemical double-layer capacitors," *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 12, pp. 2901–2912, 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2010.06.031.
- [44] Z. Wu, L. Li, J. M. Yan, and X. B. Zhang, "Materials design and system construction for conventional and new-concept supercapacitors," *Adv. Sci.*, vol. 4, no. 1600382, pp. 1–48, 2017, doi: 10.1002/advs.201600382.
- [45] T. Chen and L. Dai, "Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors," *Mater. Today*, vol. 16, no. 7–8, pp. 272–280, 2013, doi: 10.1016/j.mattod.2013.07.002.
- [46] B. Akinwolemiwa, C. Wei, and G. Z. Chen, "Mechanisms and designs of asymmetrical electrochemical capacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 247, pp. 344–357, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.06.088.
- [47] Z. S. Iro, C. Subramani, and S. S. Dash, "A brief review on electrode materials for supercapacitor," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, no. 12, pp. 10628–10643, 2016, doi: 10.20964/2016.12.50.
- [48] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 797–828, 2012, doi: 10.1039/C1CS15060J.

- [49] D. A. B. Iozzo, M. Tong, G. Wu, and E. P. Furlani, "Numerical analysis of electric double layer capacitors with mesoporous electrodes: effects of electrode and electrolyte properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 45, pp. 25235–25242, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b08409.
- [50] M. Notarianni, J. Liu, K. Vernon, and N. Motta, "Synthesis and applications of carbon nanomaterials for energy generation and storage," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 1, pp. 149–196, 2016, doi: 10.3762/bjnano.7.17.
- [51] E. Kowsari and Additional, "High-performance supercapacitors based on ionic liquids and a graphene nanostructure," in *Ionic Liquids*, In Tech., P. S. Handy, Ed. 2015, pp. 504–542.
- [52] F. Frackowiak, Elzbieta Béguin, V. Presser, and A. Balducci, "Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 2219–2251, 2014, doi: 10.1002/adma.201304137.
- [53] L. L. Zhang and X. S. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 9, p. 2520, 2009, doi: 10.1039/b813846j.
- [54] L. Pilon, H. Wang, and A. D'Entremont, "Recent advances in continuum modeling of interfacial and transport phenomena in electric double layer capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 5, pp. A5158–A5178, 2015, doi: 10.1149/2.0211505jes.
- [55] T.-W. Chang, L.-Y. Lin, P.-W. Peng, Y. X. Zhang, and Y.-Y. Huang, "Enhanced electrocapacitive performance for the supercapacitor with tube-like polyaniline and graphene oxide composites," *Electrochim. Acta*, vol. 259, pp. 348–354, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2017.10.195.
- [56] J. S. M. Lee, M. E. Briggs, C. C. Hu, and A. I. Cooper, "Controlling electric double-layer capacitance and pseudocapacitance in heteroatom-doped carbons derived from hypercrosslinked microporous polymers," *Nano Energy*, vol. 46, no. December 2017, pp. 277–289, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.01.042.
- [57] B. I. Rachiy, I. M. Budzulyak, V. M. Vashchynsky, N. Y. Ivanichok, and M. O. Nykoliuk, "Electrochemical properties of nanoporous carbon material in aqueous electrolytes," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1241-z.
- [58] K. Fic, A. Platek, J. Piwek, and E. Frackowiak, "Sustainable materials for electrochemical capacitors," *Mater. Today*, vol. 21, no. 4, pp. 437–454, 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2018.03.005.
- [59] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 5, pp. 1597–1614, 2014, doi: 10.1039/c3ee44164d.
- [60] J. Liu *et al.*, "Advanced energy storage devices: basic principles, analytical methods, and rational materials design," *Adv. Sci.*, vol. 5, no. 1, 2018, doi: 10.1002/advs.201700322.
- [61] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 21, pp. 7484–7539, 2015, doi: 10.1039/C5CS00303B.
- [62] M. Vangari, T. Pryor, and L. Jiang, "Supercapacitors: review of materials and fabrication methods,"

J. Energy Eng., vol. 139, no. 2, pp. 72–79, 2012, doi: 10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000102.

- [63] M. A. A. Mohd Abdah, N. H. N. Azman, S. Kulandaivalu, and Y. Sulaiman, “Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors,” *Mater. Des.*, vol. 186, p. 108199, 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2019.108199.
- [64] F. Shi, L. Li, X. L. Wang, C. D. Gu, and J. P. Tu, “Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 79, pp. 41910–41921, 2014, doi: 10.1039/c4ra06136e.
- [65] M. Ghorbani, H. Abdizadeh, and M. R. Golobostanfard, “Reduction of graphene oxide via modified hydrothermal method,” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 11, no. 2009, pp. 326–330, 2015, doi: 10.1016/j.mspro.2015.11.104.
- [66] T. O. Magu, A. U. Agobi, L. HITLER, and P. M. Dass, “A review on conducting polymers-based composites for energy storage application,” *J. Chem. Rev.*, vol. 1, no. Issue 1, pp. 1-77., pp. 19–34, 2019.
- [67] P. K. Panda, A. Grigoriev, Y. K. Mishra, and R. Ahuja, “Progress in supercapacitors: Roles of two dimensional nanotubular materials,” *Nanoscale Adv.*, vol. 2, no. 1, pp. 70–108, 2020, doi: 10.1039/c9na00307j.
- [68] Q. Meng, K. Cai, Y. Chen, and L. Chen, “Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials,” *Nano Energy*, vol. 36, no. February, pp. 268–285, 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.04.040.
- [69] R. A. Davoglio, G. Cabello, J. F. Marco, and S. R. Biaggio, “Synthesis and characterization of α -MnO₂ nanoneedles for electrochemical supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 261, pp. 428–435, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2017.12.118.
- [70] A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse, and D. Aurbach, “Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: A review,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 25, pp. 12653–12672, 2017, doi: 10.1039/c7ta00863e.
- [71] D. Salinas-Torres, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, and D. Cazorla-Amorós, “Strategies to enhance the performance of electrochemical capacitors based on carbon materials,” *Front. Mater.*, vol. 6, no. May, pp. 1–24, 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00115.
- [72] A. Davies and A. Yu, “Material advancements in supercapacitors: from activated carbon to carbon nanotube and graphene,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 89, no. December, pp. 1342–1357, 2011, doi: 10.1002/cjce.20586.
- [73] A. M. Abioye and F. N. Ani, “Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 52, pp. 1282–1293, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.07.129.
- [74] R. Dubey and V. Guruviah, “Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage,” *Ionics (Kiel)*, vol. 25, no. 4, pp. 1419–1445, 2019, doi: 10.1007/s11581-019-02874-0.
- [75] S. Faraji and F. N. Ani, “The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating - A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, pp. 823–834, 2015, doi:

10.1016/j.rser.2014.10.068.

- [76] M. Sevilla and R. Mokaya, "Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1250–1280, 2014, doi: 10.1039/c3ee43525c.
- [77] W. Gu and G. Yushin, "Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene," *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 3, no. 5, pp. 424–473, 2014, doi: 10.1002/wene.102.
- [78] C. J. Shearer, A. D. Slattery, A. J. Stapleton, J. G. Shapter, and C. T. Gibson, "Accurate thickness measurement of graphene," *Nanotechnol.* 27, vol. 27, no. 125704, p. 11, 2016, doi: 10.1088/0957-4484/27/12/125704.
- [79] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [80] K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, and J. Machnikowski, "Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH activation," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 4, pp. 515–523, 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2003.08.026.
- [81] F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, and R. Vargas-Coronado, "Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 13, pp. 2970–2975, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.06.044.
- [82] V. V. N. Obreja, "On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material-A review," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 40, no. 7, pp. 2596–2605, 2008, doi: 10.1016/j.physe.2007.09.044.
- [83] E. Raymundo-Piñero *et al.*, "High surface area carbon nanotubes prepared by chemical activation," *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 9, pp. 1614–1617, 2002, doi: 10.1016/S0008-6223(02)00134-3.
- [84] H. M. Alayan, M. A. Alsaadi, K. Alomar, and M. A. Hashim, "Growth and optimization of carbon nanotubes in powder activated carbon for an efficient removal of methylene blue from aqueous solution," *Environ. Technol.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–39, 2018, doi: 10.1080/09593330.2018.1441911.
- [85] E. A. Nagelli, L. Huang, A. Q. Z. Dai, F. Du, and L. Dai, "3D vertically aligned CNT/Graphene hybrids from layer-by-layer transfer for supercapacitors," *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 34, no. 9, pp. 3–7, 2017, doi: 10.1002/ppsc.201700131.
- [86] J. Jiang, L. Li, Y. Liu, S. Liu, M. Xu, and J. Zhu, "Uniform implantation of CNTs on total activated carbon surfaces: A smart engineering protocol for commercial supercapacitor applications," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 14, 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa5fad.
- [87] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, "Carbon nanotubes: present and future commercial applications," *Science (80-)*, vol. 339, no. 6119, pp. 535–539, 2013, doi: 10.1126/science.1222453.

- [88] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa, and A. Rousset, "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 39, pp. 507–514, 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00155-X.
- [89] G. Yang, L. Li, W. B. Lee, and M. C. Ng, "Structure of graphene and its disorders: a review," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 613–648, 2018, doi: 10.1080/14686996.2018.1494493.
- [90] Y. Zhu *et al.*, "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.
- [91] Q. Ke and J. Wang, "Graphene-based materials for supercapacitor electrodes - a review," *J. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 37–54, 2016, doi: 10.1016/j.jmat.2016.01.001.
- [92] M. Kim, H. M. Hwang, G. H. Park, and H. Lee, "Graphene-based composite electrodes for electrochemical energy storage devices: Recent progress and challenges," *FlatChem*, vol. 6, pp. 48–76, 2017, doi: 10.1016/j.flatc.2017.08.002.
- [93] A. Bianco *et al.*, "All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials," *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.08.038.
- [94] Z. Y. Juang *et al.*, "Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 8, pp. 2026–2031, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.03.051.
- [95] P. Machac and T. Hrebicek, "Synthesis of graphene on Ni/SiC structure," *J. Electr. Eng.*, vol. 67, no. 2, pp. 147–149, 2016, doi: 10.1515/jee-2016-0021.
- [96] F. Qing, Y. Hou, R. Stehle, and X. Li, "Chemical vapor deposition synthesis of graphene films," *APL Mater.*, vol. 7, no. 2, 2019, doi: 10.1063/1.5078551.
- [97] A. Moreno-Bárceñas, J. F. Perez-Robles, Y. V. Vorobiev, N. Ornelas-Soto, A. Mexicano, and A. G. García, "Graphene synthesis using a CVD reactor and a discontinuous feed of gas precursor at atmospheric pressure," *J. Nanomater.*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/3457263.
- [98] M. S. A. Bhuyan, M. N. Uddin, M. M. Islam, F. A. Bipasha, and S. S. Hossain, "Synthesis of graphene," *Int. Nano Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 65–83, 2016, doi: 10.1007/s40089-015-0176-1.
- [99] H. C. Lee *et al.*, "Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 26, pp. 15644–15693, 2017, doi: 10.1039/C7RA00392G.
- [100] Y. Xu, H. Cao, Y. Xue, B. Li, and W. Cai, "Liquid-phase exfoliation of graphene: an overview on exfoliation media, techniques, and challenges," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 11, 2018, doi: 10.3390/nano8110942.
- [101] M. Zhou *et al.*, "Production of graphene by liquid-phase exfoliation of intercalated graphite," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 810–820, 2014, doi: 10.1.1.655.3359&rep=rep1&type=pdf.
- [102] Ö. Güler, S. H. Güler, V. Selen, M. G. Albayrak, and E. Evin, "Production of graphene layer by liquid-phase exfoliation with low sonication power and sonication time from synthesized expanded graphite," *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 24, no. 2, pp. 123–127, 2016, doi:

10.1080/1536383X.2015.1114472.

- [103] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Source Sci. New Ser. Gene Expr. Genes Action*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [104] K. Parvez *et al.*, “Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 16, pp. 6083–6091, 2014, doi: 10.1021/ja5017156.
- [105] C. T. J. Low, F. C. Walsh, M. H. Chakrabarti, M. A. Hashim, and M. A. Hussain, “Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications,” *Carbon N. Y.*, vol. 54, pp. 1–11, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.11.030.
- [106] Q. Du *et al.*, “Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 12, pp. 3897–3903, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.01.089.
- [107] T. C. Achee *et al.*, “High-yield scalable graphene nanosheet production from compressed graphite using electrochemical exfoliation,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-32741-3.
- [108] J. Jo *et al.*, “Facile synthesis of reduced graphene oxide by modified Hummer’s method as anode material for Li-, Na- And K-ion secondary batteries,” *R. Soc. Open Sci.*, vol. 6, no. 4, 2019, doi: 10.1098/rsos.181978.
- [109] H. C. Schniepp *et al.*, “Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 17, pp. 8535–8539, 2006, doi: 10.1021/jp060936f.
- [110] H. K. Jeong, Y. P. Lee, M. H. Jin, E. S. Kim, J. J. Bae, and Y. H. Lee, “Thermal stability of graphite oxide,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 470, no. 4–6, pp. 255–258, 2009, doi: 10.1016/j.cplett.2009.01.050.
- [111] R. K. Singh, R. Kumar, and D. P. Singh, “Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 69, pp. 64993–65011, 2016, doi: 10.1039/c6ra07626b.
- [112] P. Zhang, Z. Li, S. Zhang, and G. Shao, “Recent advances in effective reduction of graphene oxide for highly improved performance toward electrochemical energy storage,” *Energy Environ. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 5–12, 2018, doi: 10.1002/eem2.12001.
- [113] C. Jun-Gang, P. Tong-Jiang, S. Hong-Juan, and H. Ruo-Nan, “Influence of thermal reduction temperature on the humidity sensitivity of graphene oxide,” *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 23, no. 5, pp. 418–423, 2015, doi: 10.1080/1536383X.2013.833915.
- [114] H. G. Kang *et al.*, “Scalable exfoliation and activation of graphite into porous graphene using microwaves for high-performance supercapacitors,” *J. Alloys Compd.*, vol. 770, pp. 458–465, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.08.042.
- [115] H. Xian, T. Peng, H. Sun, and J. Wang, “The effect of thermal exfoliation temperature on the structure and supercapacitive performance of graphene nanosheets,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 17–26, 2014, doi: 10.1007/s40820-014-0014-4.
- [116] K. R. Paton *et al.*, “Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by

- shear exfoliation in liquids," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 6, pp. 624–630, 2014, doi: 10.1038/nmat3944.
- [117] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kan, "Synthesis of graphene and its applications: a review," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 35, no. 1, pp. 52–71, 2010, doi: 10.1080/10408430903505036.
- [118] V. Skákalová *et al.*, "Chemical oxidation of graphite: evolution of the structure and properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 1, pp. 929–935, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b10912.
- [119] X. J. Lee *et al.*, "Review on graphene and its derivatives: synthesis methods and potential industrial implementation," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 98, no. may 2019, pp. 163–180, 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2018.10.028.
- [120] O. C. Compton and S. T. Nguyen, "Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials," *Small*, vol. 6, no. 6, pp. 711–723, 2010, doi: 10.1002/smll.200901934.
- [121] A. T. Dideikin and A. Y. Vul', "Graphene oxide and derivatives: the place in graphene family," *Front. Phys.*, vol. 6, no. JAN, 2019, doi: 10.3389/fphy.2018.00149.
- [122] H. L. Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, and M. Pumera, "Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties," *Nanoscale*, vol. 4, no. 11, p. 3515, 2012, doi: 10.1039/c2nr30490b.
- [123] B. Brodie, "On the atomic weight of graphite," *Proc. R. Soc. London*, vol. 10, pp. 11–12, 1859, doi: 10.1098/rspl.1859.0007.
- [124] L. Staudenmaier, "Method for the preparation of the graphite acid," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 31, no. 2, pp. 1481–1487, 1898, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [125] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [126] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010, doi: 10.1039/b917103g.
- [127] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, and L. Sun, "Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites," *Nano Mater. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 31–47, 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004.
- [128] Y. Zhu, H. Ji, H. M. Cheng, and R. S. Ruoff, "Mass production and industrial applications of graphene materials," *Natl. Sci. Rev.*, vol. 5, no. 1, pp. 90–101, 2018, doi: 10.1093/nsr/nwx055.
- [129] Z. U. Khan, A. Kausar, H. Ullah, A. Badshah, and W. U. Khan, "A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: properties and fabrication techniques," *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 32, no. 4, pp. 336–379, 2016, doi: 10.1177/8756087915614612.
- [130] D. Chen, H. Feng, and J. Li, "Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 11, pp. 6027–6053, 2012, doi: 10.1021/cr300115g.

- [131] T. Szabo *et al.*, "Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 11, pp. 2740–2749, 2006, doi: 10.1021/cm060258.
- [132] H. He, J. Klinowski, M. Forster, and A. Lerf, "A new structural model for graphite oxide," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 287, no. April, pp. 53–56, 1998, doi: 10.1016/s0009-2614(98)00144-4.
- [133] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, "Structure of graphite oxide revisited," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 23, pp. 4477–4482, 1998, doi: 10.1021/jp9731821.
- [134] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [135] X. Gao, J. Jang, and S. Nagase, "Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 2, pp. 832–842, 2010, doi: 10.1021/jp909284g.
- [136] S. Stankovich *et al.*, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [137] A. K. Shukla, A. Banerjee, M. K. Ravikumar, and A. Jalajakshi, "Electrochemical capacitors: technical challenges and prognosis for future markets," *Electrochim. Acta*, vol. 84, pp. 165–173, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.03.059.
- [138] M. J. Fernández-Merino *et al.*, "Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions," *J. Phys.*, vol. 114, no. 14, pp. 6426–6432, 2010, doi: 10.1021/jp100603h.
- [139] Z. S. Wu *et al.*, "Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation," *ACS Nano*, vol. 3, no. 2, pp. 411–417, 2009, doi: 10.1021/nn900020u.
- [140] X. Fan *et al.*, "Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 23, pp. 4490–4493, 2008, doi: 10.1002/adma.200801306.
- [141] W. Guoxiu *et al.*, "Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 22, pp. 8192–8195, 2008, doi: 10.1021/jp710931h.
- [142] Y. Lei, Y. He, C. Fang, and Z. Zhang, "Electrochemical behavior of reduced graphene oxide annealed with varying temperature and time in air/nitrogen atmosphere," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 2, pp. 1750–1755, 2017, doi: 10.1007/s10854-016-5721-9.
- [143] A. N. Fouda, M. K. A. Assy, G. El Enany, and N. Yousf, "Enhanced capacitance of thermally reduced hexagonal graphene oxide for high performance supercapacitor," *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 23, no. 7, pp. 618–622, 2015, doi: 10.1080/1536383X.2014.943889.
- [144] S. Liu, W. Peng, H. Sun, and S. Wang, "Physical and chemical activation of reduced graphene oxide for enhanced adsorption and catalytic oxidation," *Nanoscale*, vol. 6, no. 2, pp. 766–771, 2014, doi: 10.1039/c3nr04282k.

- [145] Z. Y. Sui, Q. H. Meng, J. T. Li, J. H. Zhu, Y. Cui, and B. H. Han, "High surface area porous carbons produced by steam activation of graphene aerogels," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 25, pp. 9891–9898, 2014, doi: 10.1039/c4ta01387e.
- [146] X. Sun *et al.*, "Activation of graphene aerogel with phosphoric acid for enhanced electrocapacitive performance," *Carbon N. Y.*, vol. 92, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.02.052.
- [147] Y. Wen, B. Wang, C. Huang, L. Wang, and D. Hulicova-Jurcakova, "Synthesis of phosphorus-doped graphene and its wide potential window in aqueous supercapacitors," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 1, pp. 80–85, 2015, doi: 10.1002/chem.201404779.
- [148] M. Molina-Sabio and F. Rodríguez-Reinoso, "Role of chemical activation in the development of carbon porosity," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 241, no. 1–3, pp. 15–25, 2004, doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.04.007.
- [149] F. Rodríguez Reinoso, "Retos Actuales en la Síntesis y Aplicación de Carbones Activados," in *Plenaria 3, 1° Simposio sobre Adsorción, Adsorbentes y sus Aplicaciones, SAASA*, 2009.
- [150] M. J. Prauchner and F. Rodríguez-Reinoso, "Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 109, no. 1–3, pp. 581–584, 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.04.046.
- [151] M. Chávez Sifontes and M. E. Domine, "Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial," *Av. en ciencias e ingeniería*, vol. 4, no. 4, pp. 15–46, 2013, doi: http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/2013/Vol4/Nro4/3-ACI1184-13-full.pdf.
- [152] A. Martínez de Yuso, "Development of activated carbons from lignocellulosic wastes for toluene and n-hexane adsorption and recovery," Ph. D. Tesis. Universidad San Jorge, 2012.
- [153] L. C. A. Oliveira *et al.*, "Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents," *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1–3, pp. 87–94, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.064.
- [154] T. E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, and G. Q. Lu, "A comparative study of chemical treatment by FeCl₃, MgCl₂, and ZnCl₂ on microstructure, surface chemistry, and double-layer capacitance of carbons from waste biomass," *J. Mater. Res.*, vol. 25, no. 08, pp. 1451–1459, 2011, doi: 10.1557/JMR.2010.0186.
- [155] B. Viswanathan, P. Neel, and T. Varadarajan, "Activation with Alkali Metal Hydroxides, Alkali Metal Carbonates, Transition Metal Salts and Carbon Materials (as catalyst support) for Electrochemical Applications," in *Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials*, 2009, pp. 19–119.
- [156] N. U. Sawai and F. W. Harun, "Hydrogen Adsorption on Agricultural-Based Activated Carbons, Zeolite Templated-Carbons and Clay-Based Materials: A ...," *J. Ind. Eng.*, vol. 10, no. August, pp. 1–7, 2015.
- [157] H. Cao, X. Peng, M. Zhao, P. Liu, B. Xu, and J. Guo, "Oxygen functional groups improve the energy storage performances of graphene electrochemical supercapacitors," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 6, pp.

2858–2865, 2018, doi: 10.1039/c7ra12425b.

- [158] X. R. Li *et al.*, “Effect of the oxygen functional groups of activated carbon on its electrochemical performance for supercapacitors,” *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.*, vol. 35, no. 3, pp. 232–243, 2020, doi: 10.1016/S1872-5805(20)60487-5.
- [159] T. Otowa, R. Tanibata, and M. Itoh, “Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon,” *Gas Sep. Purif.*, vol. 7, no. 4, pp. 241–245, 1993, doi: 10.1016/0950-4214(93)80024-Q.
- [160] L. Zhang *et al.*, “Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors,” *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–9, 2013, doi: 10.1038/srep01408.
- [161] K. Xia *et al.*, “Tuning the pore structure and surface chemistry of porous graphene for CO₂ capture and H₂ storage,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 622, no. March, p. 126640, 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126640.
- [162] L. Zhou, J. Y. Hou, Y. N. Chen, S. C. Li, and B. X. Zou, “Porous Carbon Composite Generated from Silk Fibroins and Graphene for Supercapacitors,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 32, pp. 28284–28292, 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c02735.
- [163] R. M. Firdaus, A. Desforges, M. Emo, A. R. Mohamed, and B. Vigolo, “Physical and chemical activation of graphene-derived porous nanomaterials for post-combustion carbon dioxide capture,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 9, pp. 1–14, 2021, doi: 10.3390/nano11092419.
- [164] T. G. Lim, T. Y. Kim, and J. W. Suk, “Activated graphene deposited on porous cu mesh for supercapacitors,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 4, pp. 1–10, 2021, doi: 10.3390/nano11040893.
- [165] N. Boulanger *et al.*, “High Surface Area ‘3D Graphene Oxide’ for Enhanced Sorption of Radionuclides,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 18, 2022, doi: 10.1002/admi.202200510.
- [166] T. T. N. Vo *et al.*, “Nanostructured micro/mesoporous graphene: removal performance of volatile organic compounds,” *RSC Adv.*, vol. 12, no. 23, pp. 14570–14577, 2022, doi: 10.1039/d2ra01275h.
- [167] O. K. Alekseeva, I. V. Pushkareva, A. S. Pushkarev, and V. N. Fateev, “Graphene and Graphene-Like Materials for Hydrogen Energy,” *Nanotechnologies Russ.*, vol. 15, no. 3–6, pp. 273–300, 2020, doi: 10.1134/S1995078020030027.
- [168] B. T. Ho, T. Lim, M. H. Jeong, and J. W. Suk, “Graphene Fibers Containing Activated Graphene for High-Performance Solid-State Flexible Supercapacitors,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, no. 9, pp. 8883–8890, Sep. 2021, doi: 10.1021/ACSAEM.1C01095/SUPPL_FILE/AE1C01095_SI_001.PDF.
- [169] J. Bin Wu, M. L. Lin, X. Cong, H. N. Liu, and P. H. Tan, “Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 5, pp. 1822–1873, 2018, doi: 10.1039/c6cs00915h.
- [170] I. Childres, L. A. Jauregui, W. Park, H. Caoa, and Y. P. Chena, “Raman spectroscopy of graphene and related materials,” in *New Developments in Photon and Materials Research*, J. I. Jang, Ed. UK: Nova Science Publishers Inc., 2013, pp. 1–20.

- [171] D. Yang *et al.*, “Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 1, pp. 145–152, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2008.09.045.
- [172] Z. Zapata-Benabithé, F. Carrasco-Marín, J. De Vicente, and C. Moreno-Castilla, “Carbon xerogel microspheres and monoliths from resorcinol-formaldehyde mixtures with varying dilution ratios: Preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitances,” *Langmuir*, vol. 29, no. 20, pp. 6166–6173, 2013, doi: 10.1021/la4007422.
- [173] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, and C. Blanco, “An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 2, pp. 1084–1092, 2015, doi: 10.1039/c4cp05124f.
- [174] P. L. Taberna, P. Simon, and J. F. Fauvarque, “Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 3, p. A292, 2003, doi: 10.1149/1.1543948.
- [175] X. Chen, R. Paul, and L. Dai, “Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage,” *Natl. Sci. Rev.*, vol. 4, no. 3, pp. 453–489, 2017, doi: 10.1093/nsr/nwx009.
- [176] H. Shioyama, “Cleavage of graphite to graphene,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 20, no. 6, pp. 499–500, 2001, doi: 10.1023/A:1010907928709.
- [177] G. Kalita and M. Tanemura, “Fundamentals of Chemical Vapor Deposited Graphene and Emerging Applications,” *Graphene Mater. - Adv. Appl.*, 2017, doi: 10.5772/67514.
- [178] C. Berger *et al.*, “Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene,” *Science (80-.)*, vol. 312, no. May, pp. 1191–1196, 2006, doi: 10.1126/science.1125925.
- [179] W. Xueshen, L. Jinjin, Z. Qing, Z. Yuan, and Z. Mengke, “Thermal annealing of exfoliated graphene,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/101765.
- [180] Y. Qiu, F. Guo, R. Hurt, and I. Kulaots, “Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: mechanism and safety implications,” *Carbon N. Y.*, vol. 72, no. June, pp. 215–223, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.02.005.
- [181] G. T. T. Le, J. Manyam, P. Opaprakasit, N. Chanlek, N. Grisdanurak, and P. Sreearunothai, “Divergent mechanisms for thermal reduction of graphene oxide and their highly different ion affinities,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 89, pp. 246–256, 2018, doi: 10.1016/j.diamond.2018.09.006.
- [182] Z. Liu, Z. Diao, Y. Yuan, H. Jia, L. Wang, and W. Fei, “A two-step thermal treatment method to produce reduced graphene oxide with selectively increasing electrochemically active carbonyl group content for high-performance supercapacitor electrode,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 620, no. March, p. 126573, 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126573.
- [183] J. Kim, J. H. Eum, J. Kang, O. Kwon, H. Kim, and D. W. Kim, “Tuning the hierarchical pore structure of graphene oxide through dual thermal activation for high-performance supercapacitor,” *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–10, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-81759-7.
- [184] C. M. Chen, Q. Zhang, M. G. Yang, C. H. Huang, Y. G. Yang, and M. Z. Wang, “Structural evolution

- during annealing of thermally reduced graphene nanosheets for application in supercapacitors," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 10, pp. 3572–3584, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.03.029.
- [185] H. M. Ju, S. H. Choi, and S. H. Huh, "X-ray diffraction patterns of thermally-reduced graphenes," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 57, no. 61, pp. 1649–1652, 2010, doi: 10.3938/jkps.57.1649.
- [186] C. Gómez-Navarro *et al.*, "Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 11, pp. 3499–3503, 2007, doi: 10.1021/nl901209z.
- [187] T. V. Cuong *et al.*, "Temperature-dependent photoluminescence from chemically and thermally reduced graphene oxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 4, pp. 2011–2014, 2011, doi: 10.1063/1.3616142.
- [188] B. Lobato, L. Suárez, L. Guardia, and T. A. Centeno, "Capacitance and surface of carbons in supercapacitors," *Carbon N. Y.*, vol. 122, pp. 434–445, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.06.083.
- [189] M. M. Hantel, T. Kaspar, R. Nesper, A. Wokaun, and R. Kötz, "Partially reduced graphite oxide for supercapacitor electrodes: Effect of graphene layer spacing and huge specific capacitance," *Electrochem. commun.*, vol. 13, no. 1, pp. 90–92, 2011, doi: 10.1016/j.elecom.2010.11.021.
- [190] Y. J. Kim, Y. Horie, Y. Matsuzawa, S. Ozaki, M. Endo, and M. S. Dresselhaus, "Structural features necessary to obtain a high specific capacitance in electric double layer capacitors," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 12–13, pp. 2423–2432, 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2004.04.039.
- [191] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G. Q. Lu, and T. J. Bandosz, "Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance," *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 11, pp. 1475–1488, 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2008.06.027.

Capítulo 2

COMPENDIO DE

ARTÍCULOS

2. COMPENDIO DE ARTÍCULOS

En este capítulo se presentan los artículos en los que se desarrollan los objetivos de la tesis doctoral relacionados con la preparación y caracterización química, químico-física superficial y electroquímica de los diferentes materiales base grafeno. El primer artículo contiene los resultados de las propiedades y características que desarrollaron óxidos de grafeno reducido térmicamente sintetizados por dos métodos diferentes de exfoliación/reducción y a diferentes temperaturas de reducción. Los resultados de caracterización fueron confrontados con las características del proceso y la capacidad de almacenamiento de energía en electrodos para supercondensadores. Luego en el artículo número dos, se utiliza nuevamente el método de exfoliación térmica de calentamiento en rampa para la síntesis de un material base grafeno que posteriormente fue activado bajo diferentes condiciones de síntesis. Específicamente se estudiaron el efecto de la temperatura y la concentración de KOH en las muestras sobre las propiedades del material activado. De nuevo, el análisis comprende la relación de las propiedades del material en el comportamiento electroquímico cuando se evaluó en electrodos para supercondensadores. Finalmente, el tercer artículo se presentan los resultados de la activación con KOH a diferentes temperaturas de dos fuentes de grafeno obtenidos mediante la exfoliación térmica a 150 °C y 400 °C. El enfoque de este artículo de investigación se relaciona con el efecto del grado de reducción del material de partida en las propiedades finales del grafeno activado. Uno de los artículos ya fue publicado, otro se encuentra en proceso de evaluación el otro pronto será sometido, actualmente está en corrección de estilo del inglés.

2.1. Artículo 1: Efecto de las condiciones de exfoliación/reducción de óxidos de grafeno térmicamente reducidos en el comportamiento electroquímico de electrodos de supercondensadores.

En este trabajo se realizó la síntesis, caracterización y evaluación electroquímica de óxidos de grafeno reducidos térmicamente y está relacionado con el cumplimiento del desarrollo del primer objetivo específico. En concreto, se estudió la influencia del método de exfoliación y de la temperatura en la eliminación de grupos funcionales oxigenados, el orden estructural de los TRGO's resultantes, el desarrollo superficial y la influencia de estos en la capacidad de almacenamiento de energía electroquímica en electrodos para supercondensadores.

Inicialmente se realizó la síntesis de los materiales partiendo de la oxidación del grafito por medio del método de Hummers modificado, los lodos de óxido de grafito se lavaron, secaron y molieron en molino

de alta energía. Los procesos de exfoliación/reducción se realizaron por dos métodos de calentamiento de las muestras. El proceso de calentamiento por rampa se realizó al calentar los GrO en atmósfera inerte hasta alcanzar la temperatura deseada. Mientras que, el tratamiento de *flash pirólisis* se realizó al depositar el óxido de grafito en el reactor a cada una de las temperaturas establecidas en el estudio. El desarrollo experimental comprendió la síntesis de 30 muestras, correspondientes a los 10 casos de estudio presentados como la medida media del análisis realizado por triplicado.

Los óxidos de grafeno térmicamente reducidos presentaron diferentes rendimientos de síntesis, áreas superficiales y porosidades dependientes del proceso empleado. Los TRGO's obtenidos por el método de calentamiento en rampa presentaron un mejor rendimiento en peso asociado por una expansión del material controlada con el incremento de la temperatura. Esto a su vez, condujo a una menor delaminación de las hojas de grafeno, menor desarrollo microporoso y una menor área superficial. Por su parte, los TRGO's obtenidos por el calentamiento rápido, presentaron una mayor delaminación del material, mayor contenido de microporos y mayor área superficial asociado con la violenta expansión del material a temperaturas elevadas.

Las capacidades de almacenamiento gravimétricas fueron mayores en los TRGO's desarrollados por el método de calentamiento en rampa, así mismo, estos materiales presentaron menores valores de ESR. Esto se asocia por una mayor presencia de grupos funcionales oxigenados que aportaron almacenamiento pseudocapacitivo durante el proceso de carga. En ambos materiales se presentó una reducción significativa de la capacidad de almacenamiento con el incremento de la temperatura de reducción generada por la notable reducción de los grupos funcionales oxigenados.

Los resultados encontrados en este apartado de la investigación muestran que de acuerdo con el método empleado de exfoliación/reducción se pueden obtener materiales con características y propiedades diferenciadas, siendo en este sentido, el método de calentamiento por rampa el más apropiado para la aplicación de estudio al alcanzar mayores capacidades de almacenamiento. Asimismo, se comprueban los conceptos acerca el papel que juega la temperatura de reducción en la aplicación final de los materiales desarrollados para el desarrollo de supercondensadores con electrolito de ácido sulfúrico, donde el incremento de la temperatura conlleva a una reducción notable de la capacidad de almacenamiento provocada por una pérdida grupos carboxílicos, epoxy e hidroxilo que aportan al almacenamiento de

energía mediante reacciones pseudocapacitivas. Esta pérdida de especies oxigenadas conlleva a la restauración de los dominios sp^2 y con ello a la agrupación de las láminas de grafeno.

A pesar de que la capacidad de almacenamiento de los TRGO's obtenidos por el método de "*flash pirólisis*" es inferior que los producidos por el método de rampa, se evidenció que es una metodología que permite una mayor facilidad y velocidad de síntesis de materiales base grafeno. Dentro de las propiedades de los materiales desarrollados por este método resalta el área superficial específica superior, mayor concentración de especies oxigenadas y estructuras de mayor tamaño estructural con amplia cantidad de defectos. Este análisis permite igualmente deducir que una mayor área superficial específica no siempre conlleva a valores superiores de capacidad de almacenamiento, dado que, el almacenamiento se ve afectado por la distribución del tamaño de los poros y grupos funcionales en el material que pueden restringir la accesibilidad de los iones del electrolito.

Effect of the exfoliation/reduction conditions on the electrochemical performance of thermally reduced graphene oxides as supercapacitors electrodes.

Y. Quintero^a, S. Herrera^a, Z. Zapata-Benabith^b, Z. González^c, A. Manzano-Ramírez^d, L. Cruz^{a*}

^aNew Materials Research Group (GINUMA), Faculty of Mechanical Engineering, Universidad Pontificia Bolivariana, Colombia. Medellín, Colombia.

^bEnergy and Thermodynamics Group (GET), Faculty of Chemical Engineering, Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín, Colombia.

^cInstituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC). Oviedo, Spain.

^dCINVESTAV-I.P.N., Unidad Querétaro, C.P. 76230, Querétaro, México.

*Corresponding author e-mail: luis.cruz@upb.edu.co Tel: 57(4) 354 45 32 - 4488388 | Ext 13287. Postal address: 050031, Colombia.

Abstract

Thermally reduced graphene oxides (TRGOs) are attractive materials for the development of energy storage device electrodes. However, the development of these devices is limited by the material synthesis processes. Therefore, it is necessary to obtain materials with scalable methodologies that allow industrial use. In this work graphene-based materials were prepared by two different procedures: a one-step thermal annealing also called flash pyrolysis (instantaneous heating of the material); and slow heating, also called ramp heating. The results show that the TRGOs obtained by flash pyrolysis reach a higher specific surface area (from 546 to 646 m² g⁻¹) while by ramp heating (from 442 to 584 m² g⁻¹). Moreover, the highest C_{CP} capacitance (45.0 F g⁻¹) at a charge/discharge current density of 0.5 A g⁻¹ was achieved by the sample obtained at 400 °C applying the ramp heating method. The results allow us to conclude that, regardless of the applied thermal exfoliation/reduction process, the energy storage in TRGOs depends not only on the SSA, but also on the variation of oxygen-containing groups.

Keywords: energy storage, graphene oxide, supercapacitors, thermally reduced graphene oxide.

1. Introduction

Supercapacitors (SCs) are electrochemical devices that can store and release energy by reversible adsorption and desorption of ions at the interfaces between electrode materials and electrolytes. Compared with batteries, SCs show higher power density, longer cyclic stability, higher coulombic efficiency, and shorter period for full charge/discharge cycles [175]. For the reasons already mentioned, SCs have the versatility to complement, or eventually replace, traditional batteries in several applications such as portable electronic devices, electric and hybrid vehicles, airplanes, smart grids, among others [8], [9]. Carbon materials [11], [12], conductive polymers [14], metal oxides [15], and their respective composites, have been commonly used in SCs. It is worth noting that due to the unique hierarchical structure, excellent electrical and mechanical properties, and high specific surface area (SSA), carbon nanomaterials, particularly one-dimensional (1D) carbon nanotubes (CNTs), two-dimensional (2D) graphene and its derivatives, three-dimensional (3D) mesoporous carbon, and their hybrids have been widely investigated as efficient electrode materials in SCs [175]. In this context, graphene-based materials are desirable for SCs applications due to their intrinsic properties as lightweight nature, great flexibility, large and highly tunable superficial surface area (500 m² g⁻¹), high porosity, outstanding electrical conductivity, good chemical stability, and good mechanical behavior [8], [9], [18].

Approaches for producing graphene-based materials include mechanical cleavage of graphite [176], chemical vapor deposition (CVD) [177], epitaxial growth [178], exfoliation of graphite in solution [116], and electrochemical exfoliation of graphite [104], which are characterized by their excessive cost and low mass yield. To create useful graphene-based materials like graphene oxide (GO), the chemical oxidation of graphite works to produce them in bulk quantity. Furthermore, this last synthesis route could also be possible to control the quality of the materials obtained by carefully selecting the parent graphite properties, the oxidation method, and the subsequent exfoliation/reduction treatment [118].

Thermal annealing of GO has been widely investigated for the preparation of thermally reduced graphene oxide (TRGO) due to its simplicity, sustainability, and scalability [179]. Thermal annealing of GO involves the combination of both water evaporation and sudden expansion of CO or CO₂ gases evolved into the spaces between graphene sheets during heating. The above is due to the fast degradation of the oxygen-containing functional groups (OCFGs) of the starting GO [18], [23], [180]. Moreover, during the thermal annealing, the breaking of carbon bonds of the aromatic sheets also takes place, which splits the graphene sheets into small pieces and distorts the carbon plane [181]. Around 30% of the mass of the GO gets lost during the thermal treatment, leaving behind lattice defects throughout the sheet. These defects inevitably affect the physicochemical properties of the GO sheets compared to perfect graphene, indicating a weak effect on the reduction and restoration of the carbonaceous Csp^2 structure of the carbon plane [115]. Evaluating the amount and type of OCFGs present in the TRGOs as a function of temperature is a topic of great interest considering their applications in SCs. Adequate surface chemistry of TRGOs could positively contribute to enhancing their specific capacitance due to the development of pseudocapacitive reactions [106], [115]. Botas *et al.*, 2013 [22], synthesized TRGOs through thermal annealing of GO at temperatures between 120 and 1000 °C. The authors demonstrated the influence of temperature on the physicochemical properties and the electrochemical performance of the developed materials. Moreover, Dolbin *et al.*, 2016 [25] correlated the temperature between 200 to 900 °C with the morphology, the OCFGs evolution, and the efficiency of the TRGO as adsorbent. Many authors have pointed out that the TRGOs obtained in the range from 350 to 600°C show better electrochemical behavior in aqueous SCs in comparison to those treated at lower temperatures [24], [142], [143]. It has been reported that treatments at lower temperatures may cause a high quantity of OCFGs that could generate resistance in the interactions between the active material and aqueous electrolytes, despite the pseudocapacitive characteristics they might have. It seems clear that the storage capacity of an electrode constituted by GO is defined by the SSA and the quantity and distribution of the OCFGs. Nevertheless, a comparative study between materials obtained under the same temperature conditions but with distinct types of heating, i.e., instantaneous, or slow, and control, has not yet been carried out [182], [183]. Therefore, a simple method to produce TRGOs with ideal properties for their uses in SCs is still needed.

As is known, the reduction of GO by high-temperature annealing is highly effective, but the drawback of thermal annealing is also obvious. Elevated temperatures mean large energy consumption and critical treatment conditions. It should be noted that slow heating makes the thermal reduction of GO a time/energy-consuming process. However, the type of heating can lead to vastly different carbonaceous structures in terms of texture, morphology, and chemical composition than materials developed by quick heating at the same set temperature. Consequently, a study where a comparison between these two heating methodologies can be made to indicate which of these methodologies allows to obtain graphite-based materials with ideal characteristics to be used in the electrochemical storage of electric energy.

This paper aims to discuss the influence of the synthesis process on the physicochemical characteristics of TRGOs and their electrochemical performance as electrodes in aqueous supercapacitors (1.0 M H₂SO₄). Two independent heating methods have been employed. Both flash pyrolysis (FP) and the heating-ramp

method (HR) were carried out from 400 to 1000°C under chemical inertia conditions. The electrochemical performance of the TRGOs only is understood if considering the particularities obtained by each of these methodological routes and the combination of several important properties such as morphology, SSA, porosity distribution, and OCFGs content.

2. Experimental

2.1 Preparation of thermally reduced graphene oxides (TRGOs). Graphite oxide (GrO) was synthesized from commercial graphite powder 99% carbon (size < 20 µm, Sigma Aldrich) by applying the modified Hummers method previously described by Botas *et al.*, [18]. Concentrated H₂SO₄ (360 ml) was added to a mixture of graphite (7.5 g) and NaNO₃ (7.5 g). The mixture was cooled down keeping the reaction temperature below 20 °C by using a water bath and a water-cooled condenser. Subsequently, KMnO₄ (45.0 g) was slowly added. After stirring the mixture for 3 h, 3% H₂O₂ (1.5 L) was slowly added, giving a pronounced exothermal effect. The mixture was then shaken for a further 30 minutes and subsequently centrifuged at high speed (4000 rpm for 15 minutes), after which the supernatant was decanted. The remaining graphite oxide was washed with distilled water and centrifuged several times until neutral pH was reached. The GrO sludge was then dried in a rotary evaporator and ground in a ball mill until a powder with grain size below 40 µm was obtained.

The exfoliation/reduction of GrO was carried out in an electrical furnace with a tube-shaped quartz glass reactor by employing two different one-single step heating treatments. GrO (75 mg) was initially degassed under N₂ flow (100 mL min⁻¹) at room temperature for 30 minutes. For the ramp-heating method, GrO was heated from room to the required final temperature (400, 550, 700, 850, and 1000 °C) at a heating rate of 5 °C min⁻¹ under an N₂ flow (100 mL min⁻¹). The sample was kept at the corresponding temperature for 1 h. The reactor was cooled down to room temperature. In this method, the main feature has been that the gradual increase in temperature generates a gradual and controllable gas release, allowing to identify that the samples undergo an explosive decomposition at the point of exfoliation (~120 °C). The obtained samples were labeled HR400, HR550, HR700, HR850, and HR1000, respectively. For the flash pyrolysis method, the GrO was placed inside the preheated reactor (at each of the tested temperatures i.e., 400, 550, 700, 850, and 1000 °C) with the aid of a spoon-shaped glass attachment, under an N₂ flow. The samples were also kept at the corresponding temperatures for 1 h. The reactor was left to cool down to room temperature. It should be noted that because the sample has been directly exposed to an elevated temperature, the release of the gases occurs instantaneously, being more intense. The samples obtained were labeled as FP400, FP550, FP700, FP850, and FP1000, respectively.

2.2 Characterization. The surface morphology was investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) utilizing JEOL JSM-6490LV equipment. The microstructure was evaluated by Raman spectroscopy with a Horiba Jobin Yvon confocal microscopy spectrometer model Labram, with a laser wavelength of 633 nm. X-ray diffraction (XRD) measurements on powder were analyzed on an XPert PANalytical Empyrean Series II - Alpha1 X-ray diffractometer, Cu radiation K α 1.5405 Å. The size of the crystal along the c-axis (L_c) and the estimated number of layers were obtained from the XRD patterns of reflection [002] for TRGOs and reflection [001] for GrO, using the Scherrer equation and the equation (L_c/d_{002}) +1, respectively. Adsorption-desorption isotherms of N₂ at 77 K (-196 °C) were carried out using an ASAP2020 Plus (Micromeritics). The different TRGOs samples were previously degassed at constant vacuum (P/P_0 of 10 µm Hg) at 350 °C for 8 h. The specific surface area (SSA) values were calculated by applying the Brunauer Emmett Teller (BET) model to the corresponding isotherm. The volume of the micropores (V_{micro}), was calculated with the Dubinin-Radushkevich model. The volume of nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.95, $V_{0.95}$, was considered as the total pore volume measurable obtained from the N₂ adsorption isotherms. The mesopore volume, V_{meso} , was obtained from the difference between $V_{0.95}$ and V_{micro} . The

pore size and pore size were determined through the Non-Local Density Functional Theory (NLDFT). The surface chemistry of the materials was analyzed by X-Ray photoelectron spectroscopy (NAP-XPS) in a Specs benchmark equipment with a PHOIBOS 150 1D-DLD analyzer and a monochromatic source of Al-K α (1486.7 eV, 13 kV, 100 W) with step energy of 90 eV for general spectra and 20 eV for high-resolution spectra. The binding energy positions of the high-resolution spectrums were corrected by setting the aromatic carbon band at 284.5 eV. The deconvolution of the O1s spectra showed five peaks that corresponded to the bond energies, i.e., 530.2 eV (quinones); 531.3 eV (C=O) (carbonyl and carboxyl groups); 532.4 eV (hydroxyl/epoxy); 533.4 eV (C-O, C-OH, and C-O-C) (phenol and ether groups); and 534.5 eV (H₂O physisorbed/chemisorbed) [11], [184].

2.3 Electrochemical measurements. All the electrochemical measurements were performed, using potentiostat/galvanostat equipment (Metrohm AUTOLAB, PGSTAT204). The electrodes were prepared by mixing the active material with polyvinylidene fluoride (PVDF) as a binder with a mass ratio of 70:30. Then, the mixture (4 mg) was deposited onto a graphite paper (0.785 cm²), applying 0.44 MPa of pressure. The charge/discharge profiles were obtained applying a current density of 0.5 A g⁻¹. 1.0 M H₂SO₄ was used as aqueous electrolyte. The gravimetric cell capacitance values (C_{CP}) were calculated, by applying equation (2) to the discharge profile [119].

$$C_{CP} = \frac{I\Delta t}{m_{tot}\Delta V} \quad (2)$$

where I is the discharge current (A), Δt is the discharge time (s), ΔV is the potential interval (V) and m_{tot} is active material in both electrodes. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements were carried out by sweeping the frequency in the range between 1 and 100 kHz with a sinusoidal amplitude signal of ± 10 mV. The gravimetric capacitance at the minimum frequency (C_{EIS}) was obtained by applying equation (3).

$$C_{EIS} = \frac{-Z''}{2\pi f|Z|^2} \quad (3)$$

where f is the frequency (Hz), Z'' the imaginary impedance, Z' is the real impedance, and Z is the complex impedance ($|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$).

3. Results and discussion

The thermal exfoliation/reduction process generated the fragmentation of the graphite oxide, the elimination of functional groups and, therefore, weight loss [18], [23], [180]. Table 1 shows the decrease in the percentage of yield by weight with the increase in the reduction temperature for both methods. In the flash pyrolysis process, the yields are lower due to the abrupt expansion of the graphene sheets that led to most of the material adhering to the walls outside the reduction zone. The mass loss of the reduced material is generated mainly by the elimination of oxygenated functionalities such as water vapor, CO, and CO₂ [24], [142], [143].

The SEM images of different series of TRGOs samples were analyzed at a magnification of 15000X and are shown in **Figure 1**. Considering that the surface samples were not dispersed, spongy three-dimensional agglomerates are observed, resulting from the decomposition of OCFGs during the exfoliation of the GrO, which leads to the expansion of the material and the formation of disordered stacking. In general, it can be observed that the HRTRGOs structures compared to FPTRGOs structures are smaller in size, which is consistent with the values of grain size calculated by XRD. It should be noted that, although in both cases sponge-type structures are observed, the degree of exfoliation is higher than in HRTRGOs compared with FPTRGOs, which are more compact structures holding higher SSA values (see **Figure 2a**). Nevertheless, it is necessary to emphasize that in the results shown in both cases the formation of 3D structures was generated by the expansion of GrO with the heat treatment.

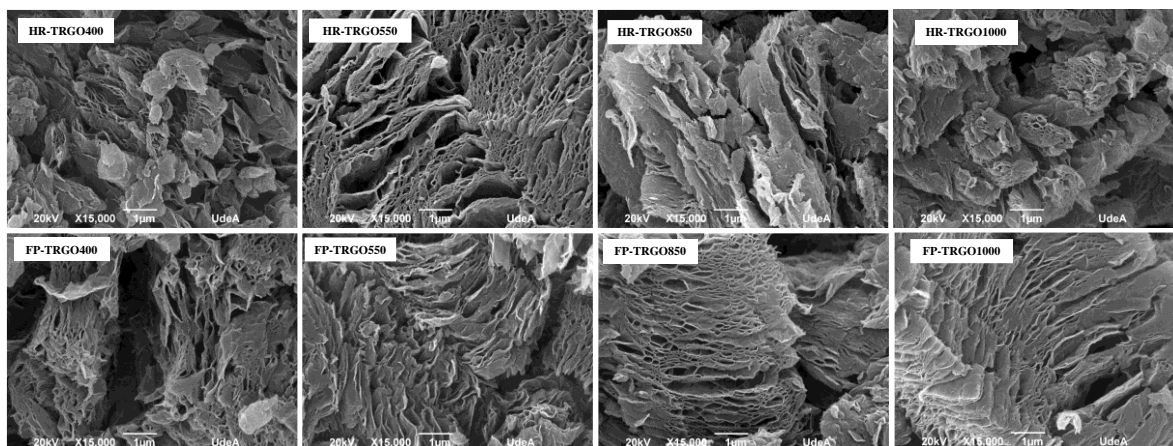


Figure 1. SEM images of the TRGOs.

Textural characteristics of the TRGOs obtained by FP or HR were evaluated by using the adsorption-desorption isotherm of N₂ at 77 K (-196 °C) (see **Figures 2a, 2b** and **2c**). In all cases, the obtained isotherms are classified as type IV, with a hysteresis loop type H3, according to the International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classification. These results agree with adsorption processes, beginning in a single layer and continuing in a multilayer form, in adsorbent materials with aggregates of plate-like particles giving rise to slit-shaped pores, which is a characteristic of mesoporous materials [79], [111].

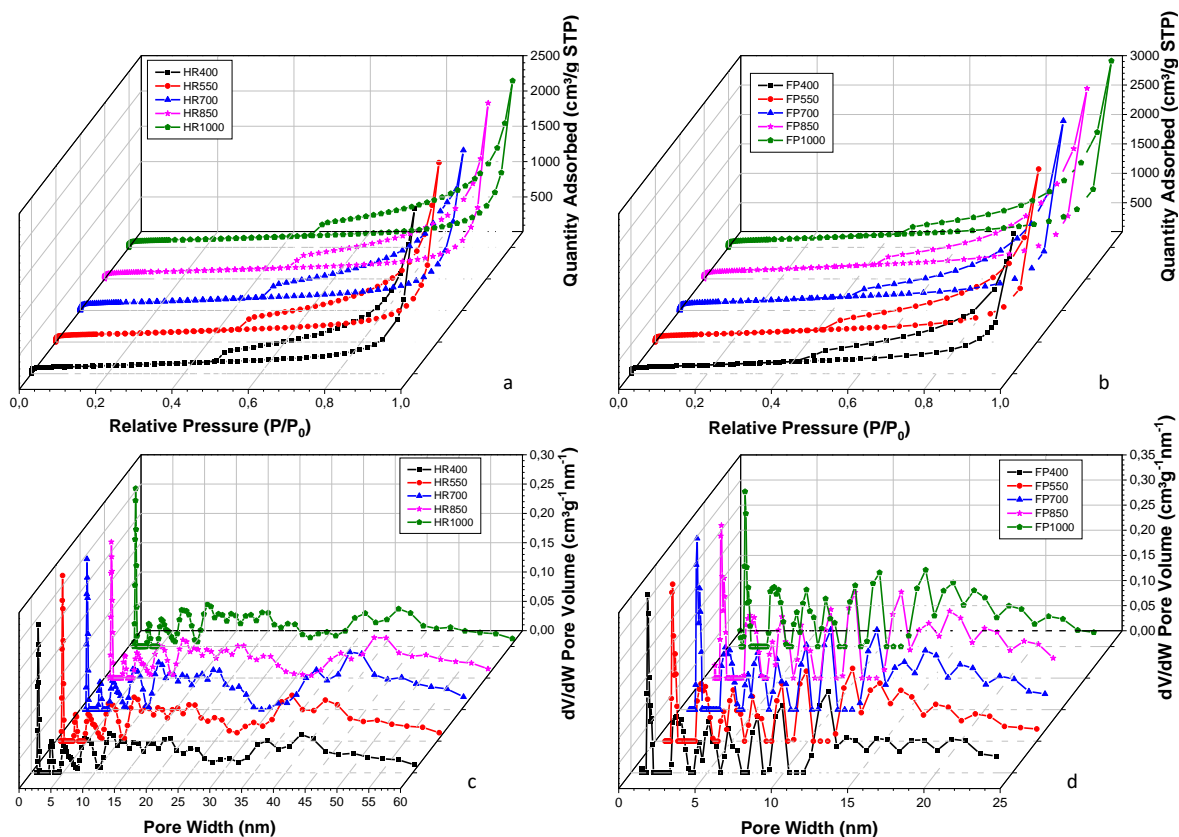


Figure 2. N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C (a, b) and pore size distribution (c, d) for the TRGOs.

The relationship between the pore size distribution and the reduction temperature is indicated in **Figures 2d, 2e** and **2f**. As can be seen, HRTRGOs and FPTRGOs show a heterogeneous distribution of micropores and mesopores. However, FPTRGOs exhibit a higher content of micro and mesopores. Also, a reduction in the size distribution of mesopores occurs within the range of 3 and 25 nm. This indicates that the generated mesoporous size in FPTRGOs is smaller than the generated in HRTRGOs that including a distribution of mesoporous up to 60 nm. **Table I** shows the average pore size. There it is evident that there is no clear trend of the thermal effect. Besides, the average pore diameter of the FPTRGOs shows a decrease in size with increasing temperature, associated with the loss of functional groups that create even smaller cavities, generating the restacking of graphite layers and the reduction of the SSA [142].

The values calculated for the SSA are presented in **Table I**. It is observed that the SSA values for FPTRGOs are higher than HRTRGOs. These results could be explained considering a higher porosity development because of the strong expansion of the started material [13]. Additionally, a slight increase of SSA can be observed with the rise of the temperature up to 850 °C (646 m² g⁻¹). Above this temperature, the trend changes, as de SSA slightly decreases from 646 to 591 m² g⁻¹ at 1000 °C, due to the restacking of the graphene layers. Regarding the HRTRGOs series, a similar trend is observed, reaching values of 584 and 442 m² g⁻¹ at 850 and 1000 °C, respectively [13], [22]. **Figure 3b** shows the relationship between micropore and mesopore volume ratio ($V_{\text{micro}}/V_{\text{meso}}$) with temperature for all TRGOs samples. The maximum $V_{\text{micro}}/V_{\text{meso}}$ value was obtained by the FP400 sample (~ 0.21). FPTRGOs show a decreasing behavior of the $V_{\text{micro}}/V_{\text{meso}}$ value with increasing temperature, this increase in the mesoporous structure at higher temperatures is associated with the elimination of functional groups with thermal treatment.

Table I. Textural and physicochemical characteristics of the TRGOs

Sample	Yield %w/w	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{Micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	D _p ^{NLDFT} (nm)	d ₀₀₀₂ nm	L _c (nm)	I _D /I _G	C/O _{XPS}
HR400	34.89	443	0.18	1.03	1.62	0.36	3.80	0.90	4.63
HR550	31.64	481	0.20	1.06	1.54	0.35	4.50	0.90	5.45
HR700	28.53	484	0.20	1.13	1.58	0.34	9.70	1.00	8.30
HR850	26.11	584	0.28	1.89	1.52	0.34	8.80	1.00	23.83
HR1000	21.93	442	0.18	1.04	1.52	0.34	8.40	1.10	61.31
FP400	33.73	546	0.22	1.06	1.73	0.38	2.80	0.99	2.66
FP550	30.31	562	0.22	1.19	1.76	0.37	5.90	1.00	5.48
FP700	26.67	575	0.24	1.22	1.73	0.34	15.90	1.00	5.57
FP850	24.77	646	0.37	1.41	1.74	0.33	17.00	1.20	19.83
FP1000	19.33	591	0.23	1.29	1.70	0.33	18.98	1.60	35.20

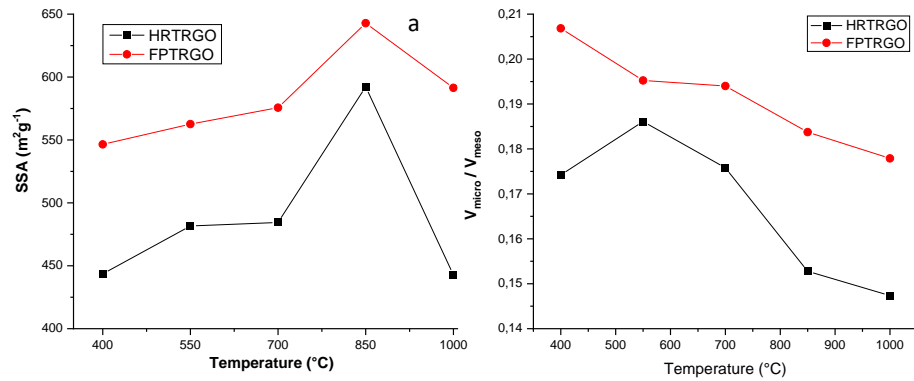


Figure 3. a) SSA values vs. temperature and b) $V_{\text{micro}}/V_{\text{meso}}$ vs. temperature

The structural changes that occurred during the different treatments were also followed by Raman spectroscopy and XRD analysis. The XRD patterns of TRGOs (**Figures 4a** and **4b**) show a broad [002] peak at $2\theta \approx 25.5^\circ$ that presents a greater intensity with increasing temperature. The effect associated with the decrease of the interlayer spacing due to the reductive deoxygenation of GO leads to the decrease of the interlayer distance at higher temperatures. To calculate the values of the interlayer spacing of the G-plane [002] d_{002} for HRTRGOs and FPTRGOs, a Lorentzian function is used to fit each peak [002]. All the samples show d_{002} values close to the theoretical value for graphite (0.34 nm) due to the exfoliation of GO sheets after rapid vaporization of intercalated water molecules and the removing of the OCFGs during the exfoliation and reduction processes which lead to the restoration of Csp^2 domains [22], [25], [185]. It is evident that the higher the temperature, the greater the degree of reduction. Consequently, the values of d_{002} decrease gradually. Nevertheless, FPTRGOs exhibit a clear increase in L_c values with the increase of temperature. This fact could be associated with the rapid exfoliation process of GrO. The temperature does not allow complete delamination of the graphite sheets. Rapid heating of GrO at elevated temperatures does not favor the delamination of the material since the L_c values obtained at the same temperature are higher for the FP-TRGO.

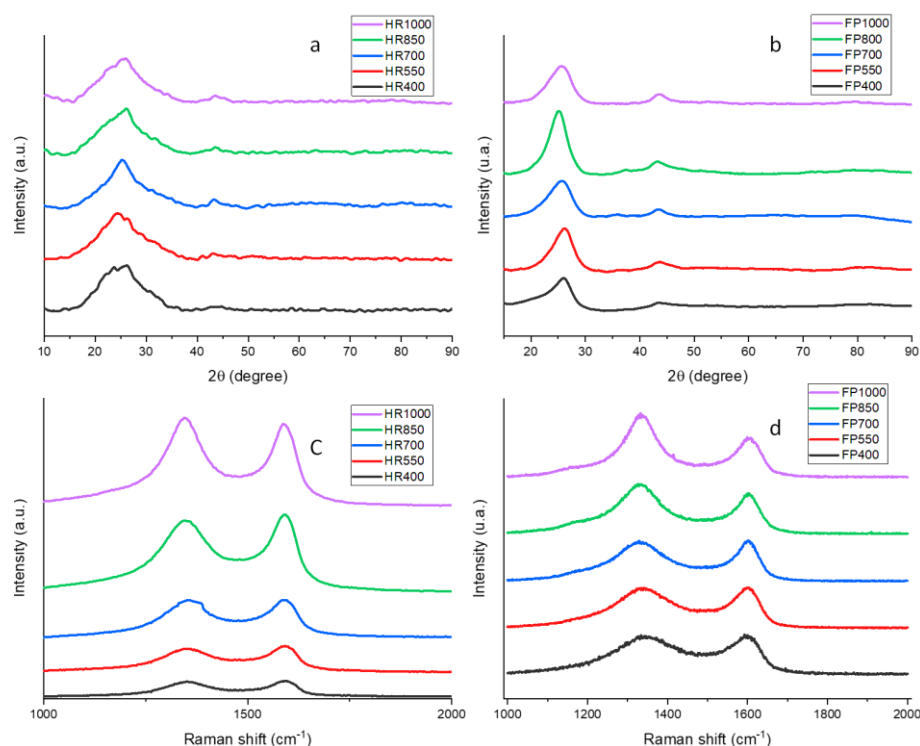


Figure 4. XRD patterns and Raman spectrum of the TRGOs

Raman spectra of TRGOs samples are shown in **Figures 4c** and **4d** and the intensity ratio of D band to G band (I_D/I_G) of TRGOs are shown in **Table I**. In the Raman spectra of **Figure 4**, a slight reduction in the width of the D band is observed, with an increase in the intensity of the peak for both TRGOs. Which suggests an increase in edge defects with increasing reduction temperature. The I_D/I_G ratios calculated from the corresponding D and G bands in the Raman spectra show information related to the degree of disorder and the size of Csp^2 domains in the aromatic network [186]. From the data are shown in **Table I** for the HRTRGOs samples, I_D/I_G values do not have significant differences, but the trend tends to be increasing. For the FPTRGOs the trend is much clearer, and imminent growth in those values is evident. This increasing behavior in the I_D/I_G values results from obtaining graphene materials with a greater number of smaller aromatic domains and other defects induced by the loss of OCFGs during the heating treatment [22], [25]. The results are compared with those obtained by Botas *et al.*, 2013 [22] and Xian *et al.*, 2014 [115], which associated this behavior with restoring a higher number of Csp^2 aromatic domains with a smaller average size.

XPS analyzed the chemical composition of the resulting materials. **Figures 5a** and **5b** shows the surface oxygen content and the oxygen functional groups percentages determined by XPS as a function of temperature for each heating method. From these figures, hydroxyl/epoxy-type oxygen functional groups (C–O–H) predominate over the surface of all TRGOs materials. In general, TRGOs show a decrease of hydroxy groups located at the edge of an aromatic domain with the increasing of temperature, and with it, an increase in the concentration of remanent carboxyl (C(O)OH) and carbonyl (C=O) groups is also observed, although this is more evident in HRTRGOs. This signifies that most carbonyl groups are not removed with thermal treatment, while the hydroxyl groups are almost removed [187]. **Table I** shows the

C/O_{XPS} ratios, whose values range between 4.63-61.31 for HRTRGO and 2.66-35.20 for FPTRGOs. An increasing trend of the C/O_{XPS} ratio with the increase of annealing temperature is observed for both HRTRGOs and FPTRGOs samples. That could be related to the loss of OCFGs during heating treatment. However, HRTRGOs showed a significant reduction of OCFGs compared to those treated FPTRGOs at the same temperature. Based on the above, it could be said that, in connection with a more effective exfoliation/reduction process, the heating-ramp should be used instead of instantaneous heating.

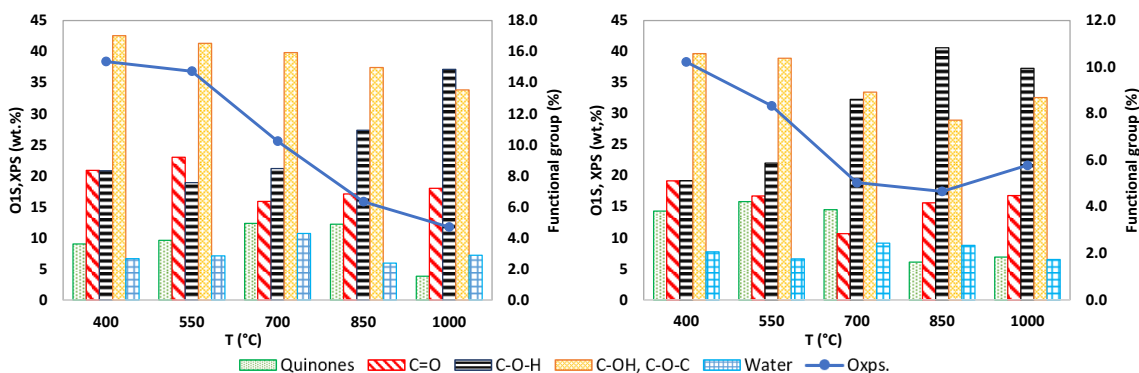


Figure 5. Oxygen content and oxygen functional groups by XPS as a function of temperature for (a) HRTRGOs and (b) FPTRGOs.

Following the characterization of the materials, we proceeded to investigate their electrochemistry using charge/discharge. **Figure 6** shows the charge/discharge profiles recorded on the different electrodes applying a current density of 0.5 A g^{-1} . They all have a triangular shape, which is related to ideal SCs [119]. However, the shape of these profiles is distorted, in the charge branch, when evaluating the TRGOs treated at lower temperatures. These results agree with the development of faradaic reactions related to the higher amount of oxygen groups present in these materials' electrode/electrolyte interface. Furthermore, the capacitive values calculated from these experiments are significantly higher for HRTRGOs, even though these materials have lower SSA values and oxygen contents than FPTRGOs. These results could be related to problems of diffusion of the electrolyte because of the lower degree of exfoliation achieved (**Table II**). Capacitance values of the whole cells calculated from charge/discharge profiles (C_{CP}), and electrochemical impedance (C_{EIS}), are summarized in **Table II**. Values capacitance (C_{EIS}) is reduced from HR400 to HR1000 (35%) and from FP400 to FP1000 (54%). Consequently, the increase in temperature affects storage performance, regardless of the selected heating method.

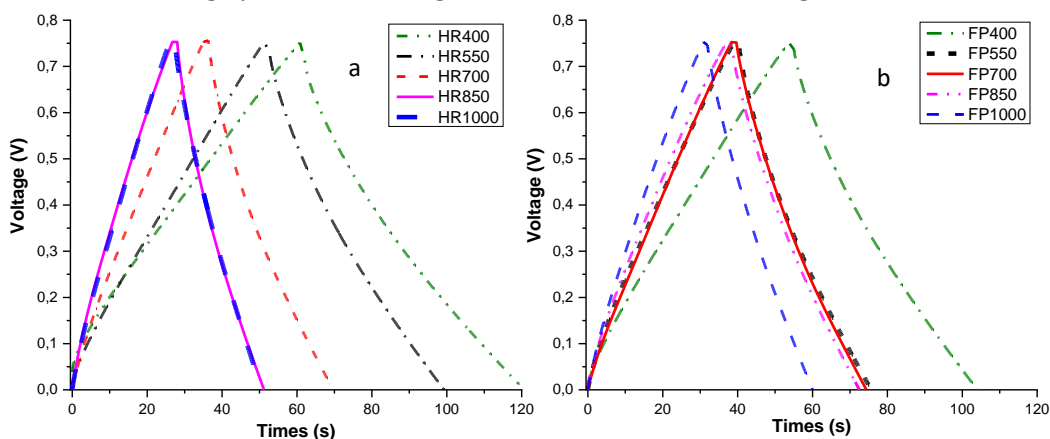


Figure 6. Charge/discharge profiles recorded at an applied current density of 0.5 A g^{-1} of a) HRTRGOs, b) FPTRGOs.

Table II. Electrochemical parameters from the different TRGOs in symmetric two-electrode cells ($1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$).

Sample	C_{CP} (F g^{-1})	C_{EIS} (F g^{-1})	ESR (Ω)	$-\phi$ ($^\circ$)	τ (s)
HR400	45.0	51.0	2,04	80.91	5.80
HR550	36.0	40.0	2.37	81,45	5.80
HR700	25.0	29.0	2.66	70.41	0.20
HR850	16.0	19.0	2.48	83.39	0.20
HR1000	15.0	18.0	2.65	82.54	0.20
FP400	32.0	35.0	2.61	80.41	1.15
FP550	23.0	26.0	2.58	79.68	0.40
FP700	21.0	23.0	2.56	82.92	0.25
FP850	20.0	23.0	2.43	82.32	0.15
FP1000	16.0	19.0	3,82	82.14	0.30

According to the results, it is remarkable that there is not a direct relationship between the SSA and CEIS since the increase of SSA led to the decrease of storage capacity when an aqueous electrolyte was employed. Although other factors may be contributing to the decrease of capacitance values of the TRGOs with the increase of temperature, these unusual trends suggest that the SSA measured by standard gas adsorption may not be a relevant parameter for the presented cases. This is because not all the N_2 gas adsorbed in the pores of the TRGOs does not always correspond to an electrochemically active area for electrolyte ion storage [188]. The preparation of the TRGOs involved the expansion of graphitic structures by intercalation of OCFGs between graphene layers. Electrochemical cycling likely facilitates the access of electrolyte ions to the interlayer space (channels, cavities) by a voltage-driven mechanism, providing a SSA larger than that estimated by gas physisorption [189]. Therefore, outstanding surface-capacitance of graphene materials whose interplanar distance is close to the size of the electrolyte ions is not excluded but it may be affected by the difficulty to estimate accurately the real SSA involved in energy storage. As an additional effect, the surface chemistry can also influence the hydrophobic/hydrophilic character of the TRGOS and thus the electrode-electrolyte interaction. Therefore, the highest capacity values were obtained by TRGOs thermally treated at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ regardless of the applied exfoliation/reduction mode (HR or FP). This can be explained because at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ the TRGOs present the lower degree of exfoliation/reduction, its means, higher content of OCFGs.

Figure 7 shows the Nyquist diagram as a function of the frequency of HRTRGOs and a zoomed-in view of the high-frequency region. In the high-frequency region, a well-formed semicircle is observed. This circle is related to a resisting behavior, following straight lines in the low-frequency zone, and it is also related to the capacitive performance with some diffusion issues for the HR400, HR550, and HR700 samples. The values of C_{EIS} , relaxation time (τ), phase angle (ϕ), and the equivalent series resistance (ESR) are outlined in **Table II**. The C_{EIS} capacities fluctuated between 51 and 18 F g^{-1} . The highest C_{EIS} value was obtained for HR400 and the lowest for HR1000. This change in the storage capacity is associated with a high number of functional groups in HR400 that produce faradaic reactions. The C_{EIS} storage capacity for FPTRGOs varies between 35 and 19 F g^{-1} , with the highest value for FP400 and the lowest for FP1000. This

decrease in capacity is associated with the volatilization of functional oxygen groups (around 33%) for FP1000 compared to the FP400 sample.

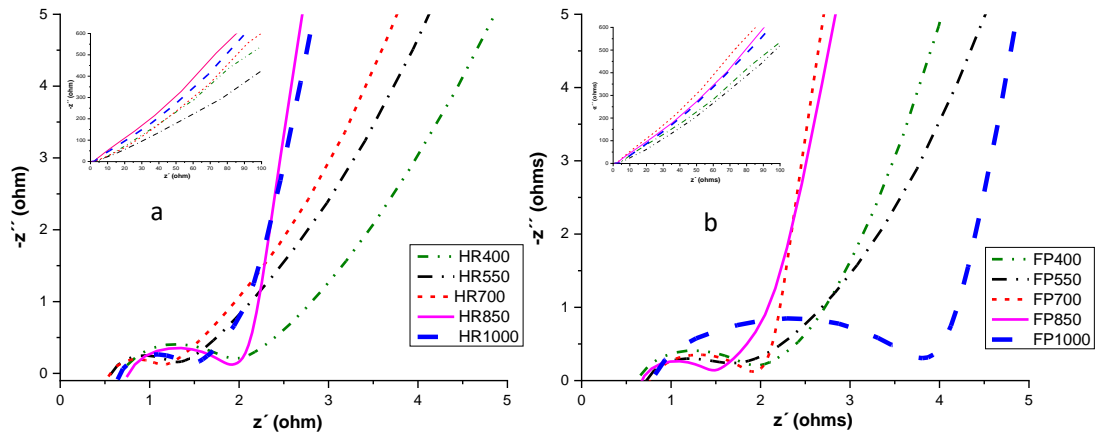


Figure 7. Nyquist plots corresponding to a) HRTRGOs, b) FPTRGOs.

Figure 8a shows the growth of the C_{EIS} capacity with the increase in temperature. In the HRTRGOs it is linear up to 850 °C. This behavior is associated with the direct relationship of functional oxygen groups during heat treatment. **Figure 8b** shows the electrochemical storage capacity as a function of the C/O ratio. This shows the decrease in capacity with the increase in the C/O ratio. As surface oxygen content increases, capacitance increases. This behavior is due to fixing oxygen functions with large polarity on the sample surface. The calculated ESR values show an apparent decrease with increasing temperature for all samples, except for HR850 and FP1000. This indicates a reduction of the internal resistance, which improves the conductivity of the material with the increase of the temperature. The exceptions are attributed to the difficulty of the conformation of the electrodes. The HR400 and FP400 samples display the highest capacity values, although these showed the highest ESR values. These results of the ESR values could be associated with the fact that the functional groups suffer a decrease in electronic mobility.

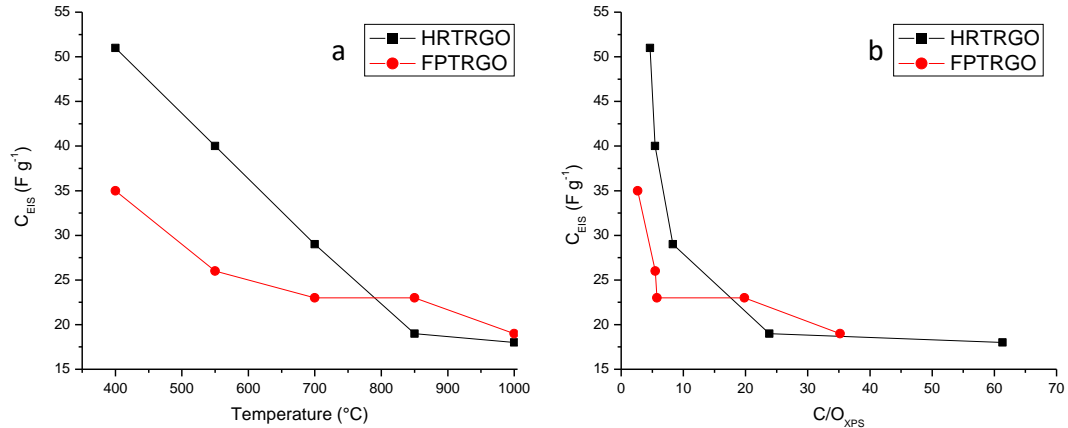


Figure 8. Relationship between a) temperature and C_{EIS} , and b) C/O_{XPS} and C_{EIS}

Furthermore, the increased storage capacity could have been caused by the hydrophilic characteristics concerning the type of electrolyte used [119]. The ϕ of HR850 (-83.39°), HR1000 (-82.54°) and TRGOs synthesized at temperatures $\geq 700^\circ\text{C}$ (-82.92°, -82.32°, and -82.14°) exhibit values close to -90° that corresponds to the ideal capacitive behavior. This indicates that these samples display good capacitive behavior, improving energy storage through a double electrochemical layer. According to Kim *et al.* (2004)

[190], the ordered structure of graphite usually enhances electronic conductivity, while the amorphous conditions are disadvantageous for the transport of electrons. Thus, in the TRGOs, an increment of the temperature increases of ϕ , and decreases of ESR and relaxation time. The τ is a quantitative measure of the speed at which the device can be loaded and downloaded ($\tau=1/2\pi f$, with f frequency) [191]. The lowest τ corresponds to the samples with the lowest ESR and the lowest C_{EIS} .

Conclusions

In summary, the two methodologies, i.e., ramp-heating and flash pyrolysis at the same temperatures, applied to the synthesis of exfoliated and TRGOs allowed the development of materials with different porous, surface, structural, chemical, and electrochemical characteristics. The HRTRGOs showed smaller particle sizes, smaller SSA, smaller micropore volumes, lower surface functional groups, and higher energy storage capacities. On the contrary, FPTRGOs showed larger particle sizes, larger surface areas, a larger volume of micropores, and lower storage capacity. Therefore, the ramp-heating synthesis method is a methodology that allows the development of materials with better performance for energy storage. Moreover, the use of low reduction temperatures enables the synthesis of materials with higher storage capacities; the graphite oxide reduced by a ramp heating at 400 °C had an average pore size of 1.6 nm, SSA 443 m²g⁻¹ with a micropore volume of 15.8 %, which allows the storage of C_{EIS} 51 F g⁻¹.

Acknowledgments

The authors would like to thank Minciencias, Colombia (project No. 121071552608) and UPB (Universidad Pontificia Bolivariana) for financial support, as well as INCAR-CSIC for technical and scientific support. Likewise, we would like to extend our appreciation to the XPS Laboratory of the Universidad de Antioquia in Medellin for the XPS data analysis.

References

1. X. Chen, R. Paul, L. Dai, *Natl. Sci. Rev.* 4 (2017) 453–489.
2. B.K. Kim, S. Sy, A. Yu, J. Zhang, *Handb. Clean Energy Syst.* (2015) 1–25.
3. Q. Ke, J. Wang, *J. Mater.* 2 (2016) 37–54.
4. Z. Zapata-Benabithé, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, *J. Power Sources* 219 (2012) 80–88.
5. B. Gurzęda, P. Florczak, M. Wiesner, M. Kempniński, S. Jurga, P. Krawczyk, *RSC Adv.* 6 (2016) 63058–63063.
6. H.P. Cong, X.C. Ren, P. Wang, S.H. Yu, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1185–1191.
7. Bhujun B, Tan MTT, Shanmugam AS. Study of mixed ternary transition metal ferrites as potential electrodes for supercapacitor applications. *Results Phys.* 2017;7:345–53.
8. C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 275–282.
9. H. Shioyama, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 499–500.
10. G. Kalita, M. Tanemura, *Graphene Mater. - Adv. Appl.* (2017).
11. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. De Heer, C. Berger, X. Wu, N. Brown, C. Naud, X. Li, Z. Song, D. Mayou, T.

- Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W. a. De Heer, *Science* (80). 312 (2006) 1191–1196.
12. K.R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R.J. Smith, U. Khan, A. O’Neill, C. Boland, M. Lotya, O.M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S.E. O’Brien, E.K. McGuire, B.M. Sanchez, G.S. Duesberg, N. McEvoy, T.J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi, J.N. Coleman, *Nat. Mater.* 13 (2014) 624–630.
 13. K. Parvez, Z.S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6083–6091.
 14. V. Skákalová, P. Kotrusz, M. Jergel, T. Susi, A. Mittelberger, V. Vretenár, P. Šiffalovič, J. Kotakoski, J.C. Meyer, M. Hulman, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 929–935.
 15. W. Xueshen, L. Jinjin, Z. Qing, Z. Yuan, Z. Mengke, *J. Nanomater.* 2013 (2013).
 16. Y. Qiu, F. Guo, R. Hurt, I. Kulaots, *Carbon N. Y.* 72 (2014) 215–223.
 17. R. Larciprete, S. Fabris, T. Sun, P. Lacovig, A. Baraldi, S. Lizzit, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 17315–17321.
 18. G.T.T. Le, J. Manyam, P. Opaprakasit, N. Chanlek, N. Gridanurak, P. Sreearunothai, *Diam. Relat. Mater.* 89 (2018) 246–256.
 19. H. Xian, T. Peng, H. Sun, J. Wang, *Nano-Micro Lett.* 7 (2014) 17–26.
 20. Q. Du, M. Zheng, L. Zhang, Y. Wang, J. Chen, L. Xue, W. Dai, G. Ji, J. Cao, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3897–3903.
 21. C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, *Carbon N. Y.* 52 (2013) 476–485.
 22. A. V. Dolbin, M. V. Khlistyuck, V.B. Esel’Son, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I. Maluenda, W.K. Maser, A.M. Benito, *Appl. Surf. Sci.* 361 (2016) 213–220.
 23. Y. Lei, Y. He, C. Fang, Z. Zhang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 1750–1755.
 24. A.N. Fouda, M.K.A. Assy, G. El Enany, N. Yousf, *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures* 23 (2015) 618–622.
 25. E. Choi, J. Kim, Y. Cui, K. Choi, Y. Gao, S. Han, S.G. Pyo, S. Yoon, *Electron. Mater. Lett.* 13 (2017) 324–329.
 26. Z. Liu, Z. Diao, Y. Yuan, H. Jia, L. Wang, W. Fei, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 620 (2021) 126573.
 27. J. Kim, J.H. Eum, J. Kang, O. Kwon, H. Kim, D.W. Kim, *Sci. Rep.* 11 (2021) 1–10.
 28. C.M. Chen, Q. Zhang, M.G. Yang, C.H. Huang, Y.G. Yang, M.Z. Wang, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3572–3584.
 29. X.J. Lee, B.Y.Z. Hiew, K.C. Lai, L.Y. Lee, S. Gan, S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Rigby, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 98 (2019) 163–180.
 30. P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, P. Blanco, Z. González, L. Fernández-García, U. Sierra, M.

- Granda, A. Páez, R. Menéndez, *Carbon N. Y.* 90 (2015) 160–163.
31. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
 32. R.K. Singh, R. Kumar, D.P. Singh, *RSC Adv.* 6 (2016) 64993–65011.
 33. H.M. Ju, S.H. Choi, S.H. Huh, *J. Korean Phys. Soc.* 57 (2010) 1649–1652.
 34. C. Gómez-Navarro, M. Burghard, R.T. Weitz, M. Scolari, A. Mews, A.M. Bittner, K. Kern, *Nano Lett.* 9 (2007) 3499–3503.
 35. T.V. Cuong, V.H. Pham, E.W. Shin, J.S. Chung, S.H. Hur, E.J. Kim, Q.T. Tran, H.H. Nguyen, P.A. Kohl, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 2011–2014.
 36. B. Lobato, L. Suárez, L. Guardia, T.A. Centeno, *Carbon N. Y.* 122 (2017) 434–445.
 37. M.M. Hantel, T. Kaspar, R. Nesper, A. Wokaun, R. Kötz, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 90–92.
 38. Y.J. Kim, Y. Horie, Y. Matsuzawa, S. Ozaki, M. Endo, M.S. Dresselhaus, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 2423–2432.
 39. M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G.Q. Lu, T.J. Bandosz, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 1475–1488.

Effects of the exfoliation/reduction conditions on the electrochemical performance of thermally reduced graphene oxides as supercapacitors electrodes.

Y. Quintero^a, S. Herrera^a, Z. Zapata-Benabithé^b, Z. González^c, A. Manzano-Ramírez^d, L. Cruz^{a*}

^aNew Materials Research Group (GINUMA), Faculty of Mechanical Engineering, Universidad Pontificia Bolivariana, Colombia. Medellín, Colombia.

^bEnergy and Thermodynamics Group (GET), Faculty of Chemical Engineering, Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín, Colombia.

^cInstituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC). Oviedo, Spain.

^dCINVESTAV-I.P.N., Unidad Querétaro, C.P. 76230, Querétaro, México.

*Corresponding author e-mail: luis.cruz@upb.edu.co Tel: 57(4) 354 45 32 - 4488388 | Ext 13287. Postal address: 050031, Colombia.

SUPPORTING INFORMATION:

The chemical characteristics of the GOKOHs are showed at Figure S1, S2 and S3 for treatment temperatures. XPS results for the C1s and O1s are presented. The XPS C1s spectra of GOHs, shows peaks at 284.6, 286.0, 287.4, and 289.0 eV which are assigned to C=C sp² bonding, C–OH, C=O and COOH groups, respectively. The O1s spectra deconvolution presented five peaks that correspond to the binding energies around 530.2 eV (quinones), 531.3 eV (C=O) corresponding to carbonyl and carboxylic groups, 532.4 eV (hydroxyls/epoxy), 533.4 eV (C-O, C-OH and C-O-C) corresponding to phenol and ether groups, and 534.5 eV (H₂O fisisorbide/chemisorbide).

Figure S1. Deconvoluted the C1s and O1s XPS spectra of FP 400 and FP 550.

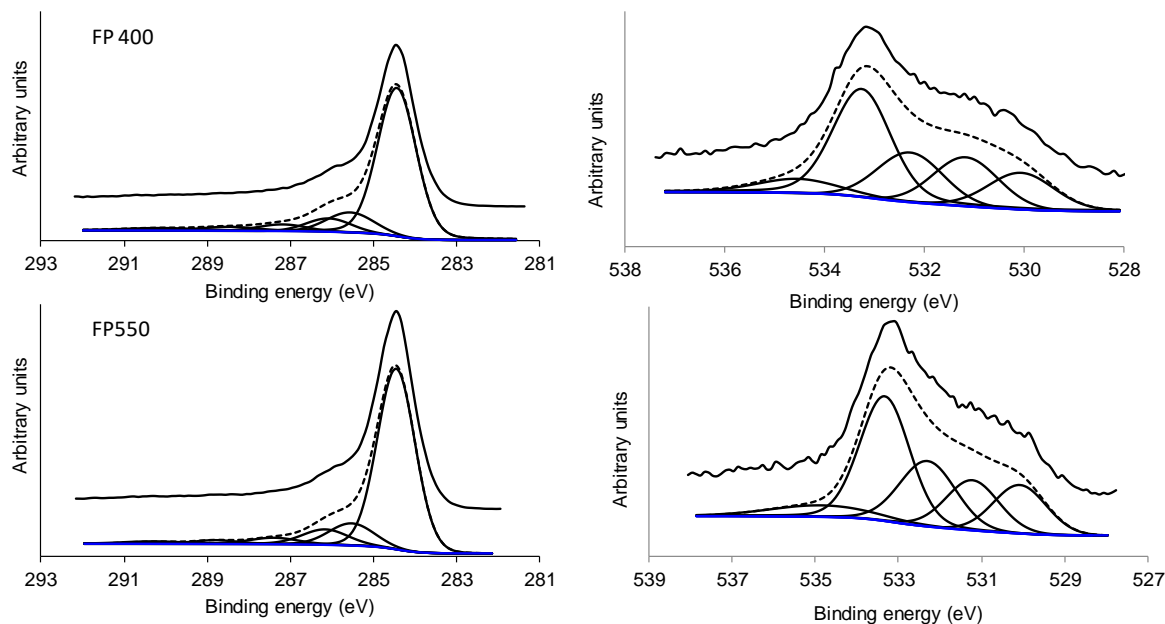


Figure S2. Deconvoluted the C1s and O1s XPS spectra of FP 700, FP 850, and FP 1000.

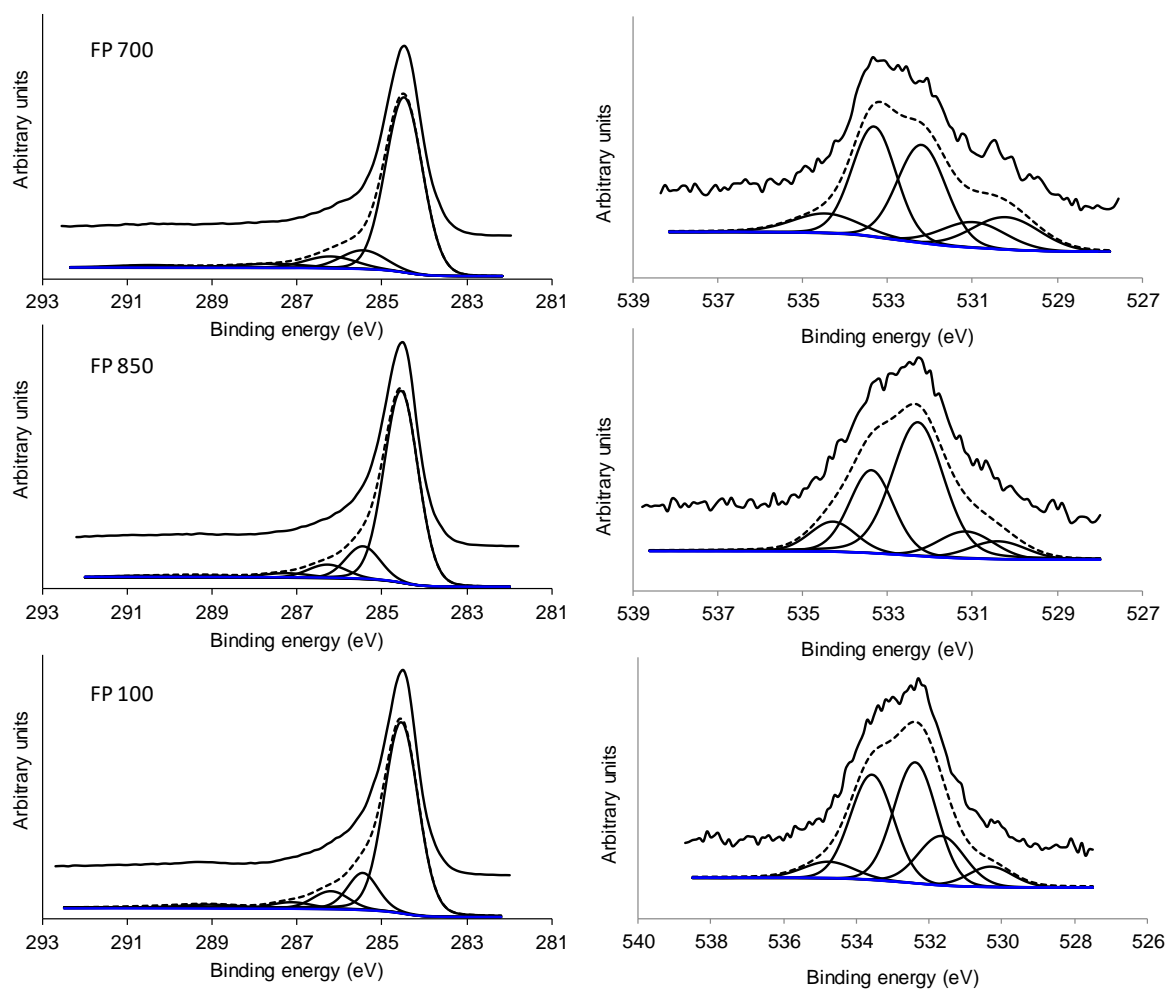
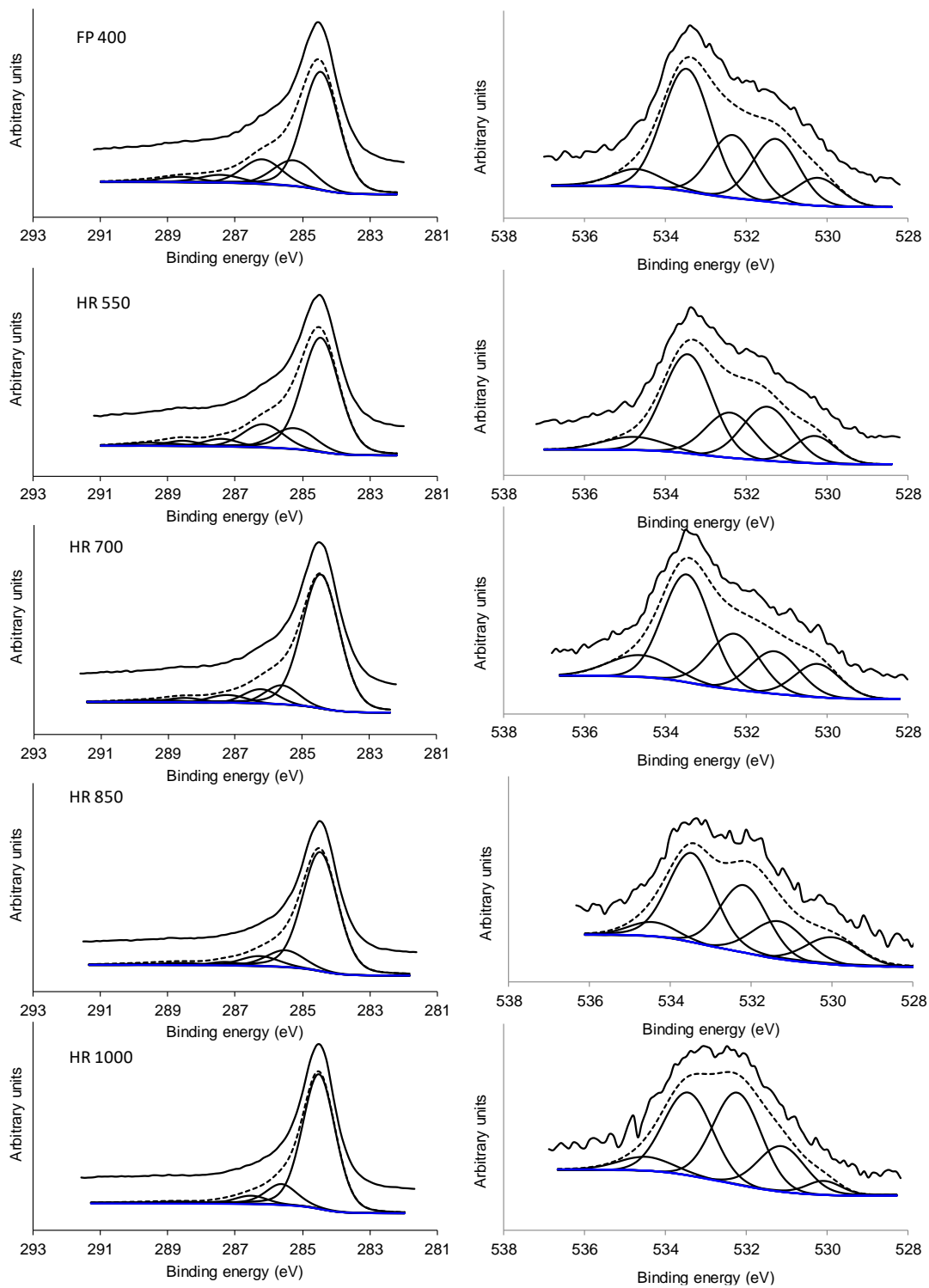


Figure S3. Deconvoluted the C1s and O1s XPS spectra of HR 400, HR 550, HR 700, HR 850, and HR 1000.



2.2. Artículo 2: Influencia de los parámetros de activación de óxido de grafeno en el rendimiento electroquímico como electrodos de supercondensadores.

Este trabajo contiene parte del trabajo investigativo del segundo y tercer objetivo específico de la tesis, específicamente el análisis de la incidencia de las variables del proceso de activación en las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas del grafeno activado. Inicialmente en la síntesis de materiales, se realizó la oxidación del grafito por el método de Hummers modificado, seguido de los procesos de lavado, secado y molienda. El óxido de grafito fue sometido a un proceso de exfoliación térmica a una temperatura de 150 °C. Los materiales obtenidos se dispersaron por ultrasonido en agua desionizada a una concentración de 5 mg ml⁻¹. Esta suspensión se impregnó con una solución de KOH 6M a tres relaciones de impregnación KOH:GO, 2:1 (C2), 4:1 (C4) y 10:1 (C10). El GO impregnado se sometió a un proceso de secado en horno a 100 °C por 12 horas, acto seguido, se sometió a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (600 °C, 700 °C y 800 °C). El material activo se sometió a procesos de lavado hasta obtener un PH neutro, seguido de secado para el ulterior análisis. El total de muestras sintetizadas para este estudio fue de 30 muestras correspondientes a cada uno de los casos de estudio y sus respectivas repeticiones que se realizaron por triplicado.

Los resultados de la activación revelan que las condiciones de síntesis afectan significativamente el SSA, el desarrollo y distribución de la porosidad, el orden estructural y el contenido de grupos funcionales oxigenados en las muestras obtenidas. El mecanismo de activación del KOH contribuye a la mejora del SSA del material al añadir microporos y grupos funcionales impidiendo el reapilamiento de las hojas de grafeno con el incremento de la temperatura. Los resultados evidencian que el incremento de la concentración de KOH conduce a un aumento del SSA y el volumen de microporos. Sin embargo, a una misma concentración de KOH de 10:1 el incremento de la temperatura produce mayores cambios en la estructura porosa del material hasta alcanzar un valor de SSA máximo de 1325 m² g⁻¹ a una temperatura de 800 °C. Igualmente, se evidencia una reducción de la relación C/O superficial con el incremento de la temperatura de activación.

Las capacidades gravimétricas fueron mayores en los materiales activados a una mayor concentración de KOH. Sin embargo, el incremento de la temperatura conlleva a una reducción de la capacidad gravimétrica. La capacidad máxima alcanzada fue de 49 F g⁻¹ con el material (C10-600) que presenta un valor de SSA de 422 m² g⁻¹ y un volumen de microporos del 63%. Esto demuestra que no siempre todos los iones de

electrolito pueden acceder a los microporos del material y que una mayor presencia de grupos funcionales conlleva a reacciones pseudocapacitivas que aportan a la capacidad gravimétrica total del material.

Este trabajo permitió comprobar la capacidad de generación de microporos en los óxidos de grafeno cuando es sometido a proceso de activación con KOH. No obstante, según los resultados obtenidos cuando el grafeno es activado a una relación de impregnación de 2:1 (KOH:GO) no se genera en el material cambios significativos que mejoren en la generación de poros, por el contrario se evidenció una reducción del área superficial específica, así como del volumen de microporos. Cuando se incrementa la concentración del agente activante de 4:1 se evidencia el desarrollo superficial, hasta alcanzar los valores máximos cuando se emplea una relación de 10:1. Los datos adquiridos muestran un valor máximo de SSA cuando se activa a una concentración de 10:1 a una temperatura de 800 °C; sin embargo, bajo estas condiciones se produce un exceso de grabado en el grafeno que conlleva a la destrucción del material y es este el motivo por el cual no se pudo obtener material para las demás caracterizaciones.

Las micrografías SEM evidencia que el proceso de activación conlleva a la delaminación de las hojas de grafeno con el incremento de la temperatura que favoreció el desarrollo de superficie pero que aumentó la resistencia de los electrodos en el supercondensador generando la disminución de la capacidad de almacenamiento con el incremento de la temperatura. Por su parte, los materiales activados a 600 °C a una concentración de 10:1 mostraron el mejor comportamiento electroquímico, alcanzando un valor máximo de 49 F g^{-1} , este comportamiento se ha relacionado por la alta presencia de especies oxigenadas que favorecieron reacciones pseudocapacitivas evidenciadas en la gráficas de voltametría cíclica y carga/descarga. Nuevamente se evidencia que un desarrollo de microporos en el material determinado por adsorción de nitrógeno no garantiza el incremento de la capacidad de almacenamiento. Esto sugiere que las diferencias en el tamaño de la molécula del gas y el electrolito juegan un papel fundamental en la incorporación en el material activo dependiendo de cada técnica de análisis. Además, la reducción de especies oxigenadas generada con el incremento de la temperatura disminuye la mojabilidad del electrodo, hecho que dificulta la formación de la doble capa electroquímica.

Influence of the Activation Parameters on the Electrochemical Performance of Chemically Activated Graphene Materials

To cite this article: Yeixon Quintero Martínez *et al* 2021 *ECS Trans.* **100** 13

View the [article online](#) for updates and enhancements.



240th ECS Meeting ORLANDO, FL

Orange County Convention Center Oct 10-14, 2021



Abstract submission due: April 9

SUBMIT NOW

This content was downloaded from IP address 190.70.146.202 on
06/04/2021 at 16:33

Influence of the Activation Parameters on the Electrochemical Performance of Chemically Activated Graphene Materials

Y. Quintero^a, S. Herrera^a, Z. Zapata-Benabithé^b, D. Arango^b, R. Santamaría^c, Z. González^c and L. Cruz^{a*}

^aGrupo de Investigación sobre Nuevos Materiales, Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín 050031, Colombia. ^bGrupo de Energía y Termodinámica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín 50031, Colombia.

^cInstituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, Oviedo 33011, España.

*Corresponding author's e-mail: luis.cruz@upb.edu.co Tel.: 57(4) 354 45 32 - 4488388 Ext. 13287. Postal address: 050031, Colombia.

In this work, activated graphene-like materials were obtained by varying both, the ratio of activated agent/graphene precursor and the activation temperature. The resulting materials were then characterized, resulting in higher values of specific surface area (SSA) when increasing the impregnation ratio at each temperature, reaching values up to 1325 m² g⁻¹. Gravimetric capacitances ranging between 11.0 and 49.0 F g⁻¹ when charging/discharging at 0.5 A g⁻¹ were obtained. The highest capacitance value was achieved not for samples with the highest SSA but with a micropore volume up to ~ 63 % of total pore volume. Overall, the capacitance values decreased significantly at activation temperatures of 600 and 700 °C at 2:1 and 4:1 impregnation ratios, regardless of an enhanced SSA, which could be explained considering the release of surface oxygenated functional groups during the thermal treatment. These results present the activated graphene materials as promising electrodes in energy storage devices.

Supercapacitors (SCs), also known as electrochemical capacitors, are energy storage devices mainly characterized by their great power and suitability to supplement, for they eventually replace, traditional batteries in applications such as wearable electrical devices, electric and hybrid vehicles, airplanes, and smart grids, among others (1). SCs are classified according to their energy storage mechanism as electrostatic double-layer capacitors (EDLC), and pseudocapacitors which also store electricity by means of faradaic reactions. In both cases, the characteristics of the active electrode materials in terms of morphology, texture and chemical composition, are key parameters to achieve devices with appropriate electrochemical performance. In addition to commonly used activated carbons, a wide variety of nanocarbon materials such as carbon nanofibers (CNFs), carbon nanotubes (CNTs) and graphene-based materials, have been explored. Graphene, an atom-thick bi-dimensional (2D) carbon nanostructure is attractive for SCs applications because it shows moderate specific surface area (SSA) (~ 500 m² g⁻¹), excellent electrical conductivity, good chemical stability and outstanding mechanical behavior (1–4).

However, single-layer graphene has large-scale-production issues, which include high production costs. Furthermore, when graphene is used as active material for the fabrication of electrodes, it is necessary to prevent the restacking of its layers into a graphitic structure, to provide connections between individual sheets which ensure suitable size of the pores formed as a result of single layers assembly (5). In that sense, different graphene-like materials such as graphene oxide (GO) and thermally-reduced graphene oxide (TRGO), have been proposed as suitable alternatives, showing an interconnected network of pores accessible for electrolyte ions, high SSA values, and proper electrical conductivity, as well as their possibilities of production in bulk amounts (6).

One of the commonly used methodologies to obtain GO is the chemical oxidation of graphite (7), which results in graphite oxide (GrO) as intermediate product, followed by its exfoliation and reduction, which can be carried out by different procedures (1), (2), (8), (9). Thermal exfoliation/reduction of GrO has been reported as a single-step, eco-friendly alternative for the scalable synthesis of TRGOs, a type of graphene-like materials with promising physicochemical and electrochemical properties (2). By applying temperatures above 550 °C, a significant removal of oxygenated functional groups (carboxyl and epoxy) from GO is observed. This contributes to the restoration of the Csp^2 aromatic network, which also implies a restacking of the graphene-like sheets and therefore a decrease in SSA (10–13). In addition, the removal of these functional groups directly affects the graphene material hydrophilicity (6), (8), (14). Chemical activation of GO with potassium hydroxide (KOH) consists of a series of redox reactions where carbon is oxidized to CO, CO₂ and carbonate, while KOH is reduced into K₂CO₃ or metallic potassium (15). This procedure is considered a promising option to prevent graphene sheets agglomeration, thus obtaining a rigid three-dimensional (3D) structure with well-defined pore size distribution, developed from the gasification and separation of graphene layers from the graphitic structure (16–18). Thus, KOH-activation can provide a significant increase of SSA compared to precursor TRGO, reaching values close to the theoretical one (2630 m² g⁻¹) (3), (17).

Despite chemical activation accompanied by an important environmental impact, the obtained materials are commercially available as electrodes for SCs due to their large SSA, reasonably good electric conductivity, and low cost. Different authors have synthesized activated graphene materials by KOH-activation: Wu *et al.* (14)] and Murali *et al.* (16) used microwave-exfoliated graphene oxides (MEGOs) as the starting materials which were subsequently activated by means of KOH:GO ratios up to 60:1 at temperatures between 400 and 1000 °C. In both studies, samples with clear trends in the relationship between capacity and SSA were obtained. Zheng *et al.* (17) prepared activated graphene materials from TRGOs by a post-oxidation treatment with HNO₃ resulting in materials with high SSA values. On the other hand, Ma *et al.* (18), carried out the activation of ultrasound-exfoliated GOs. Likewise, Zhang *et al.* (19) prepared a highly conductive, flexible graphene film where mesopores were incorporated into the material. Nevertheless, their complicated preparation procedures and high cost manipulations largely restricted their practical uses in large scale. Therefore, an easy methodology resulting in activated graphene materials with suitable properties to be used as electrodes in SCs is still needed.

This article presents the microstructural and textural characteristics of chemically activated graphene materials obtained by a single-step thermal treatment at low KOH:GO ratios. The influence of the activation parameters on the porosity, and surface chemical composition of activated graphene materials, are also discussed. Finally, a study about

the influence of the activation on the electrochemical performance of the resulting materials as electrodes in SCs was carried out. According to the results, the performance of the KOH-activated graphene materials markedly depends on different characteristics such as SSA, hydrophilicity and micropore volume.

Experimental

Synthesis of activated graphene materials. -GrO was synthesized from synthetic graphite powder ($< 20 \mu\text{m}$, Aldrich), by using the modified Hummers method previously described in detail by Botas *et al.*, 2012 (20). Subsequently, GrO was exfoliated at $150 \text{ }^\circ\text{C}$, heating rate of $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ in a vertical quartz reactor (under N_2 flow, 100 mL min^{-1}). From the exfoliation, GO was obtained. Then, it was mixed with deionized water (5 mg mL^{-1}) with the aid of an ultrasonicator for 10 minutes at room temperature. The as-obtained GO suspension was impregnated with 6.0 M KOH , as activating agent, at three KOH:GO mass ratios of 2:1, 4:1 and 10:1 (C2, C4 and C10, henceforth) for 2 h, with constant stirring at room temperature. Impregnated GO was oven-dried at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 12 hours, and afterwards, it was heated up to 600 , 700 and $800 \text{ }^\circ\text{C}$ at $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ for 1 h under N_2 flow (180 mL min^{-1}). After the activation/reduction step, the activated TRGOs obtained were soaked with 1.0 M HCl , followed by sequential washing with distilled water, and they were centrifuged at 4000 rpm until neutral pH was obtained. Last, the materials were dried at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 12 hours. They were labeled considering both the impregnation ratio used and the activation temperature. For example, the C10-700 sample was obtained with an impregnation ratio of 10:1 at $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Materials characterization. - Adsorption-desorption isotherms of N_2 at $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (77 K) were obtained from an ASAP2020 Plus (Micromeritics). GO was previously degassed at constant vacuum (P/P_0 of $10 \mu\text{m Hg}$) and $150 \text{ }^\circ\text{C}$, while activated TRGOs were degassed at $350 \text{ }^\circ\text{C}$ for 6 hours. SSA values were calculated by applying the B.E.T model. Micropore volume was calculated with Dubinin-Radushkevich model (V_{micro}). Mesopore volume (V_{meso}) was obtained with Gurvitch rule (V_{meso}) by the difference between the total pores volume (V_t) and micropores volume (V_{micro}). Mesopore size was calculated from the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method based on Kelvin equation from nitrogen desorption data at $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (D_{BJH}). Micropore size (D_{micro}) and pore size distributions were estimated by non-local density functional theory (NLDFT). Samples morphology was characterized by scanning electron microscopy (SEM) in JEOL JSM-6490LV. On the other hand, the oxygen content was quantified with the arrangement of the sample in an LECO-TF-900 oven coupled to the LECO-CHNS-932. The surface chemical analysis was performed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (NAP-XPS) in a Specs device with a PHOIBOS 150 1D-DLD analyzer and with a monochromatic source of Al-K α (1486.7 eV , 13 kV , 100 W) with step energy of 90 eV for general spectra and 20 eV for high resolution spectra. The low yield of the activated sample C10-800 did not generate a complete characterization of the material.

Electrochemical measurements. - Electrochemical behavior of the activated graphene materials was evaluated by using two-electrode electrochemical cells, in a symmetric configuration, with $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ as electrolyte, and a potentiostat/galvanostat (Metrohm AUTOLAB, PGSTAT204). The different electrodes were prepared by mixing the active material under evaluation with carbon black (as conductive agent) and polytetrafluoroethylene (PTFE, as binder), with a mass ratio of 80:10:10, respectively. The

mixture (4 mg) was deposited onto a graphite paper (0.785 cm²), applying 0.44 MPa using a pneumatic press. Cyclic voltammetry (CV) measurements were carried out at a scan rate of 2 mV s⁻¹ in a voltage window between 0.0 and 0.8 V. The gravimetric capacitance from this technique (C_{CV}) was calculated in accordance with (21).

Results and discussion

Textural characteristics of starting GO were evaluated by using the adsorption-desorption isotherm of N₂ at -196 °C (see **Figure 1a**). The isotherm obtained is classified as type IV according to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classification, with an hysteresis loop type H3, which could be explained considering the presence of GO slit-shaped aggregates (22), (23). It is noticed that GO pore size distribution shows a wide range of mesopores with sizes below 60 nm (**Figure 1b**).

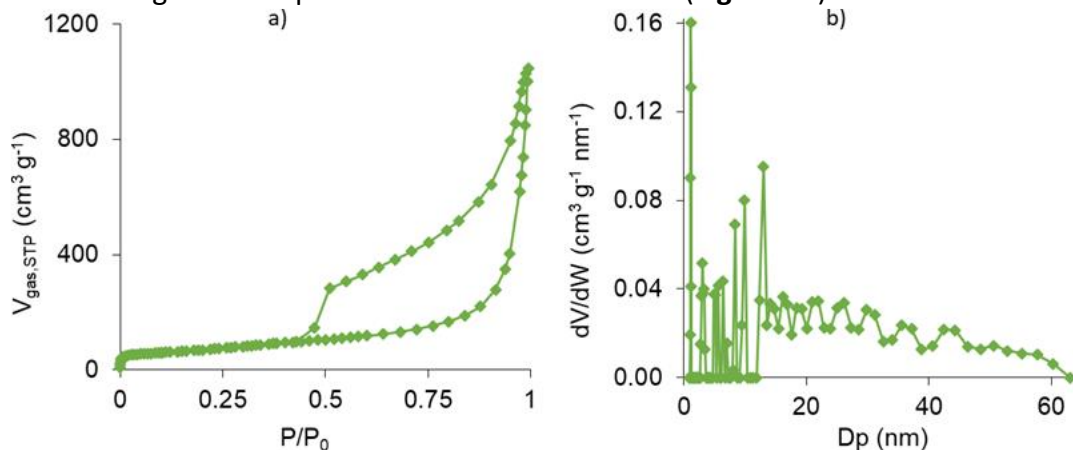


Figure 1. a) N₂ isotherm at -196 °C and b) pore size distribution for GO.

Regarding the chemically-activated graphene materials, the activation procedure resulted in a remarkable change in pore size distribution, essentially obtaining mesoporous materials. **Figure 2** shows the N₂ isotherms corresponding to samples obtained at different KOH:GO ratio and activation temperatures (**Figures 2a, 2b, and 2c**). The materials showed isotherms type IV with H3 hysteresis loops, according to IUPAC. This type of isotherm is associated to the presence of slit-shaped narrow micropores (which are essentially important, because the pre-adsorbed molecules near the pore entrance often contribute to the subsequent intrapore diffusion) and with a high presence of mesopores (22), (23). In addition, it stands out that as KOH:GO ratio increases, the hysteresis loop gets narrower, which could be explained considering the decrease in the number of pores higher than 4 nm, which is more evident at 600 and 700 °C. Then, it can be inferred that C2 ratio promotes a carbonaceous structure with a high mesopore volume percentage, while at C10 ratio a microporous structure was mainly obtained. This behavior was observed at three activation temperatures (**Figures 2a, 2b and 2c**). The pore size distributions of the activated materials are given in **Figures 2d, 2e, and 2f**. Therein, all samples showed greater homogenization in pore distribution below 4 nm than the starting GO. Within this range, the pore size distribution is more heterogeneous. As described above, GO activation with the C10 entails micropores formation ranging from 0.5 and 2 nm, without temperature dependence. In general, with KOH activation, the frameworks of macropores should be broken into smaller and randomly arranged pieces, leading to the increase of mesoporosity.

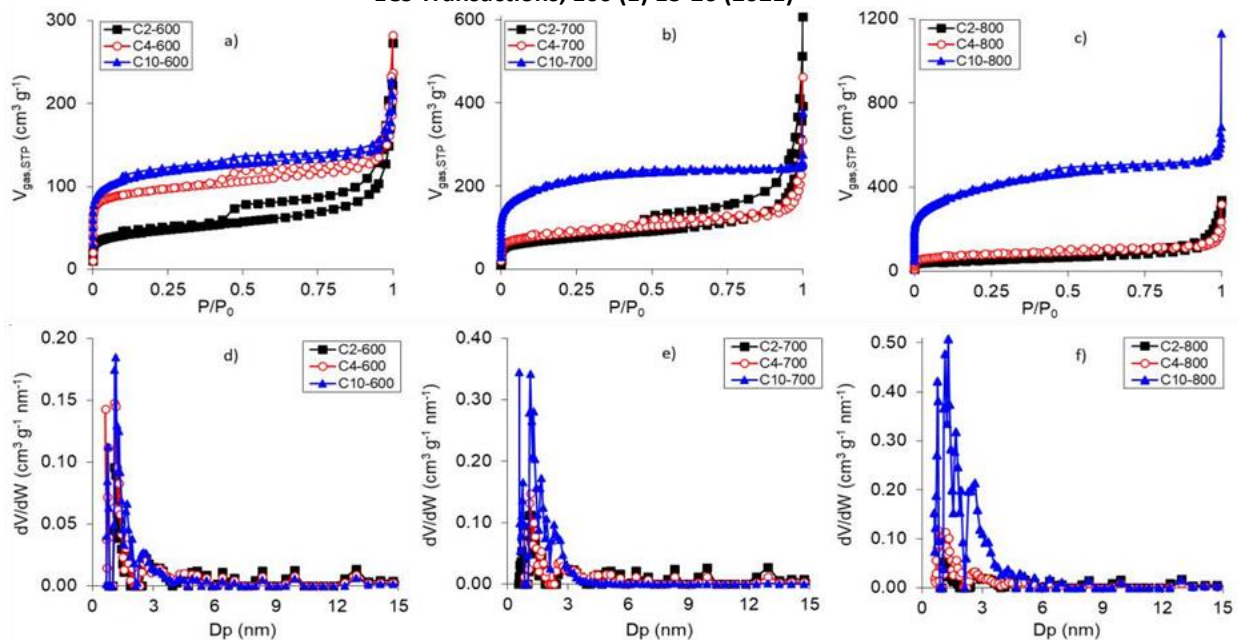


Figure 2. N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C (a, b, and c) and pore size distribution (d, e, and f) for activated graphene materials.

Table I shows the textural and physicochemical properties of activated samples. SSA values ranged between 164 and 1325 m² g⁻¹, micropore size between 0.53 and 0.98 nm, and mesopores size between 5.55 and 14.42 nm. The lowest SSA value corresponds, as expected, to the C2-600 sample and the highest value to C10-800. These values were lower than those reported by Murali *et al.* (16), and Ma *et al.* (18), possibly due to differences in the exfoliation conditions of graphene precursor prior GO activation with KOH.

Table I. Textural and physicochemical characteristics of the activated graphene materials

Sample	SSA (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	D _{micro} (nm)	D _{BJH} (nm)	(C/O) _{XP} S
GO	250	0.091	1.112	0.98	7.58	-
C2-600	164	0.059	0.152	0.80	10.77	9.90
C4-600	357	0.129	0.099	0.61	11.96	8.20
C10-600	422	0.149	0.089	0.64	14.22	9.80
C2-700	260	0.093	0.302	0.53	14.42	11.60
C4-700	309	0.111	0.158	0.77	11.15	8.20
C10-700	730	0.250	0.098	0.59	5.55	9.20
C2-800	184	0.067	0.198	0.84	13.20	14.90
C4-800	277	0.099	0.11	0.58	12.87	21.00
C10-800	1325	0.530	0.248	0.58	6.00	-

Figure 3a shows a relationship between SSA and KOH:GO mass ratio at different temperatures. As the KOH:GO ratio increases, the SSA raises at the three temperatures assayed. At C2, there is no linear trend between temperature and SSA values, being these values smaller than the obtained for GO. For C4, the SSA and V_{micro} are higher than the starting GO, mainly at 600 and 700 °C. However, both values decreased as the temperature increased. This behavior shown at C2 and C4 could be associated with restacking of graphene-like sheets, due to the removal of oxygenated functional groups (as a consequence of the thermal treatment), which decreased the SSA. The most significant changes in microporosity, in comparison with GO, have been observed at C10-800. However, at this temperature a significant loss weight of activated material was observed,

resulting in lower yields.

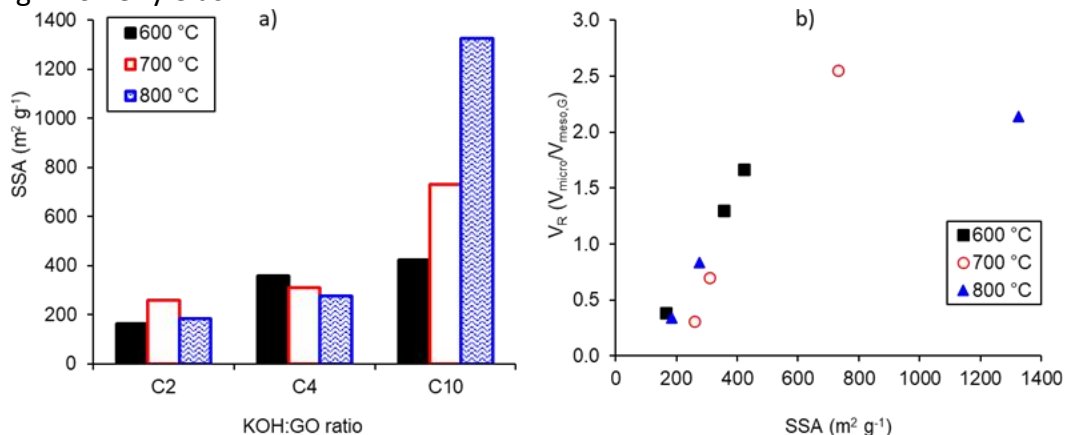


Figure 3. a) Relationship between SSA and KOH:GO mass ratio at different activation temperatures and b) Volume ratio (V_R) vs. SSA for activated graphene materials.

As previously mentioned, SSA increased as KOH:GO ratio increases for each activation temperature. KOH activation provides oxygen functional groups and porous networks ranging from 0.5 to 4 nm. At temperatures above 400 °C, the surface was weakened by the presence of redox reactions, $2C+6KOH \rightarrow 2K+2CO_3+3H_2$ (carbon etching). Moreover, at temperatures equal and above 700 °C, CO_2 (g) and H_2O (g) were released and associated with the decomposition of the K_2CO_3 over GO surface (24), (25). **Figure 3b** shows the relationship between micropore and mesopore volume ratio (V_R) with SSA for all activated samples. In this figure, a maximum value was determined at $730 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_R = 2.55$ was calculated. The rise of mesoporous structure at higher activation temperature was due to the widening of micropores, which occurs during the release of CO_2 and H_2O during the activation process (26).

Chemical composition of the resulting materials was analyzed by XPS. **Table I** shows the C/O_{XPS} ratios, whose values range between 8.20 – 21.00. These results are typical of carbon-based materials, due to oxygen chemisorption on the outer side of the exposed carbon surface (27). The C/O ratio decreases as the KOH:GO ratio increases for each temperature, for XPS. In accordance with the XPS analysis, the presence of nitrogen and sulfur functional groups was also measured, even though in markedly low percentages, 0.19 – 0.91 wt.% and 0.15 – 0.58 wt.%, respectively. The high resolution XPS results for C_{1s} and O_{1s} are presented as supplementary information. The O_{1s} spectra deconvolution presented five peaks that correspond to the binding energies around 530.2 eV (quinones), 531.3 eV (C=O) corresponding to carbonyl and carboxylic groups, 532.4 eV (hydroxyl/epoxy), 533.4 eV (C-O, C-OH and C-O-C) corresponding to phenol and ether groups, and 534.5 eV (physisorbed and chemisorbed water) (28), (29).

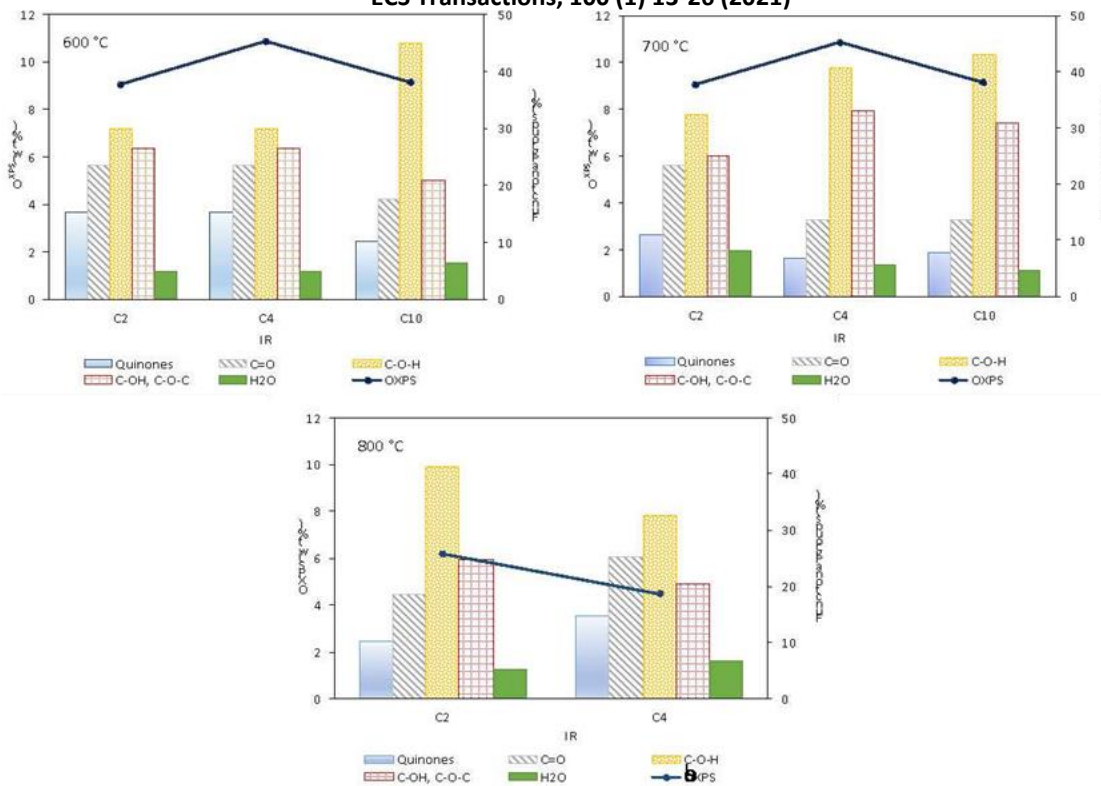


Figure 4. Oxygen content and functional groups obtained by XPS as a function of KOH:GO ratio at a) 600, b) 700 and c) 800 °C for activated graphene materials.

Figure 4 shows the surface oxygen content and oxygen functional groups percentages determined by XPS as a function of KOH:GO ratio for each activation temperature. From these figures, hydroxyl/epoxy-type oxygen functional groups (C–O–H) predominate over the surface of activated samples. Moreover, at 600 and 700 °C their contribution is enhanced as KOH:GO ratio increases until reaching a value around 45 %, followed in greater proportion by the functionalities with a single C–O bond (20 – 30 %), a double bond and, in smaller proportions, quinones and hydroquinones. At these two temperatures, the O_{XPS} reaches its maximum value at C4, although the hydroxyl/epoxy-type oxygen functional groups continue having a greater presence on the surface at 800 °C.

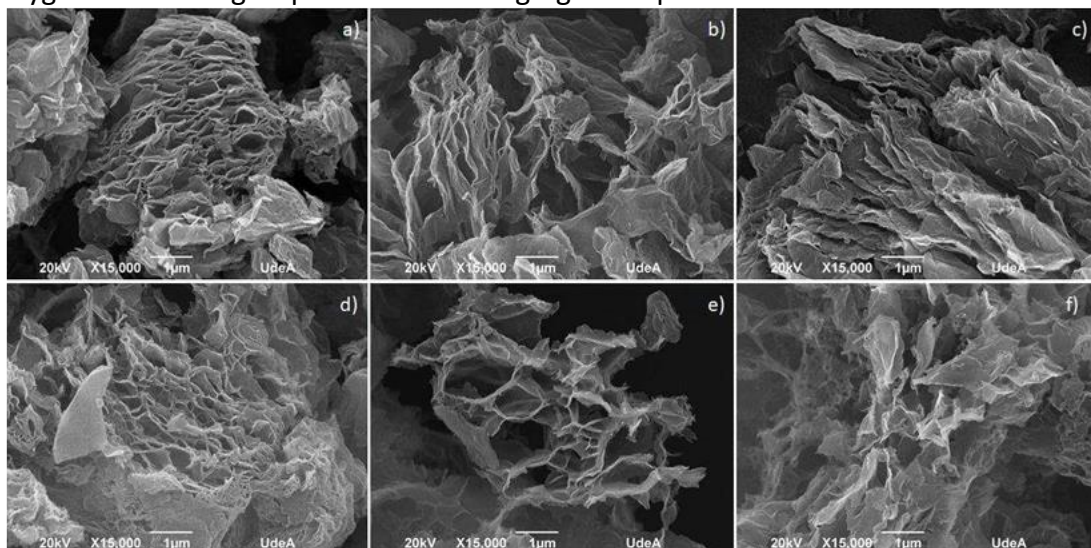


Figure 5. SEM images of the activated graphene materials obtained at a) C2-600, b) C2-700, c) C2-800, d) C10-600, e) C10-700 and f) C10-800.

Figure 5 presents the morphology of the materials activated at C2 and C10 ratios, by applying 600, 700 and 800 °C, respectively. As it can be seen, all the materials are

conformed by several crumpled sheets, which are detached from each other. These flake-like sheets are configured in a noticeably distorted 3D arrangement, typical of the thermal expansion that the starting material undergoes in the exfoliation and reduction steps. At C2 ratio (**Figures 5a to 5c**) no significant differences in the size and integrity of the graphene-like layers are observed. **Figure 5c** (C2-800) shows a larger structural order, with shorter distances between the different sheets as a consequence of the thermal treatment applied. (18). The structures obtained at C10 show surface etching developed by KOH. The loss of structural order is evidenced as the activation temperature increases and is greater for the C10-800 sample (**Figure 5f**). It is evident that the surface of this material becomes more crumpled after KOH activation. According to Wu *et al.* (14), surface etching caused by redox reactions between carbon and KOH leads to higher SSA, which implies that KOH activation was efficient even at concentrations lower than the already reported.

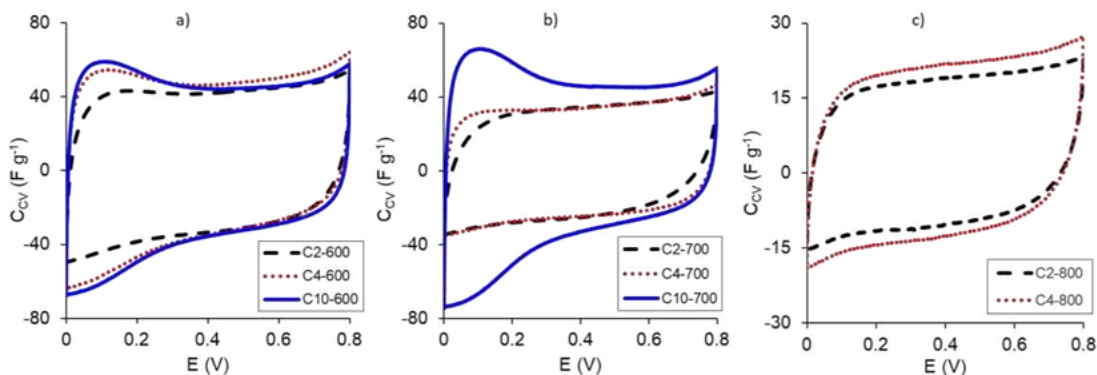


Figure 6. Cyclic voltammograms recorded at 2 mV s^{-1} on the activated graphene materials obtained at a) 600, b) 700 and c) 800 °C at different KOH:GO ratios.

Figure 6a shows the cyclic voltammograms (CVs) recorded on the different activated samples at 2 mV s^{-1} . At 600 °C, C2 presents a typical EDCL capacitor behavior, as it can be seen from its symmetric, quasi-rectangular shape and the absence of pseudocapacitive contribution. However, samples C4 and C10 exhibited a deviation from this ideal behavior. CVs are narrower at potential values above 0.3 V due to diffusional limitations of the hydrated bisulfate ions into the micropores, producing an ion-sieving effect (30), (31). Furthermore, materials obtained at higher activation temperatures showed an improved performance, due to an increase of the mesopore volume; except at C10-700 that exhibited a mesopore volume lower than $0.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Charge/discharge curves recorded at an applied current density of 0.5 A g^{-1} on the different materials evaluated, are shown in **Figure 7**. The obtained profiles have a quasi-symmetric and triangular shape typical of ideal supercapacitors. Capacitance values of the whole cells, calculated from cyclic voltammograms (C_{CV}) and charge/discharge profiles (C_{CP}), are summarized in **Table II**. The as-obtained values ranged between 11 and 49.5 F g^{-1} , C2-800 showing the lowest capacitance and C10-600 the highest one. C10-600 charge/discharge profile shows a deviation from the ideal, which could be due to limitations on the diffusion of ions into the micropores.

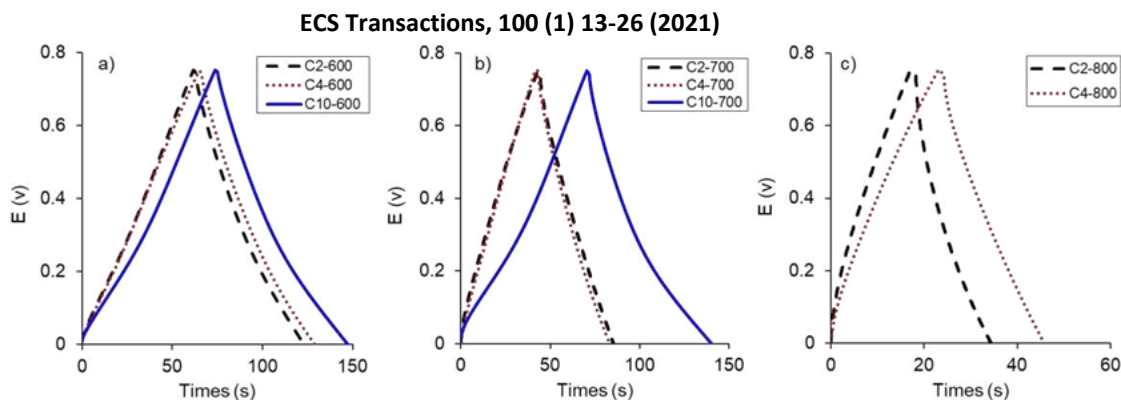


Figure 7. Charge/discharge profiles recorded at an applied current density of 0.5 A g^{-1} on the activated graphene materials obtained at different KOH:GO ratios and activation temperatures of a) 600, b) 700 and c) 800 °C.

Figure 8 presents the Nyquist plots recorded on the different devices as a function of frequency. In the high frequency region, all samples showed a well-developed semicircle characteristic of a charge transfer resistance followed by a straight line in the low frequency region related to a capacitive behavior with some diffusion problems. The calculated C_{EIS} values, summarized in **Table II**, ranged between 18.0 and 66.0 F g^{-1} , the highest value corresponding to C4-600 and the lowest to C2-800. Capacitance values calculated from discharge curves are lower than EIS, this difference is more apparent for C4-600. Sample C4-600 showed the highest oxygen content, total and superficial, and this could be allowed that alternating current penetrates into the electrode bulk without some hindrance (32).

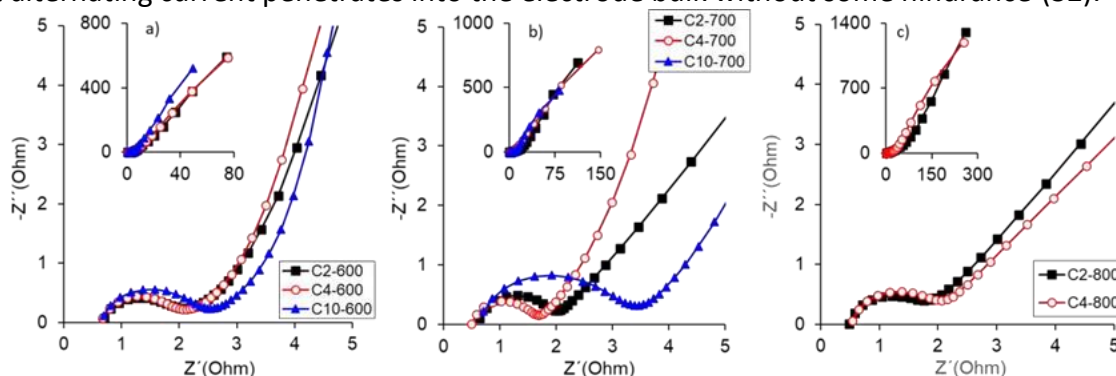


Figure 8. Nyquist plots corresponding to the activated graphene materials obtained at different KOH:GO ratios and activation temperatures of a) 600, b) 700 and c) 800 °C. The inserts display an enlarged view of the high frequency region.

Figure 9 shows the influence of the SSA on the C_{EIS} and IC_{EIS} values of the activated samples. There is not a clear relation between C_{EIS} and SSA (**Figure 9a**). An increment of micropores might improve the capacitance value; nevertheless, some micropores may not be suitable for electrolyte accessibility due to the presence of surface functional groups. The lack of correlation between specific surface area and capacitance values could be explained considering the SSA analysis method, which is based on nitrogen adsorption/desorption, whereas the electrochemical performance of electrodes is evaluated in an aqueous electrolyte.

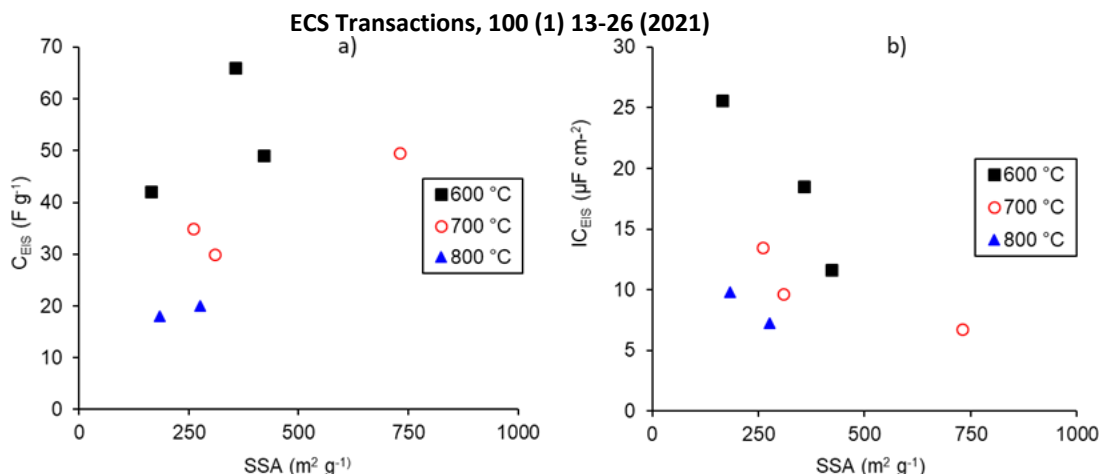


Figure 9. Relationship between a) C_{EIS} and b) IC_{EIS} and SSA for KOH:GO samples.

The filling of the pores of the activated graphene materials by the aqueous electrolyte is rather different when compared to N_2 , not only due to different molecule sizes but mainly due to effects of interaction with the carbon surface. Nitrogen distributes in a similar proper way through hydrophilic and hydrophobic pores. In addition, **Figure 9b** shows a decrease of IC_{EIS} as SSA increases, at the three activation temperatures assayed. As SSA increases, the percentage of active sites of the basal planes on the walls of micropores decreases respect to edge sites mainly on the external surface, thus, the EDCL capacitance inside graphitic basal planes is reduced, as well as the interfacial capacitance (33). IC_{EIS} values varied between 7.2 and 25.6 $\mu F cm^{-2}$, and the sample C2-600 was the only one that exceeded the interfacial capacitance value of a clean graphite surface (20 $\mu F cm^{-2}$), indicating good accessibility to the microporosity (34).

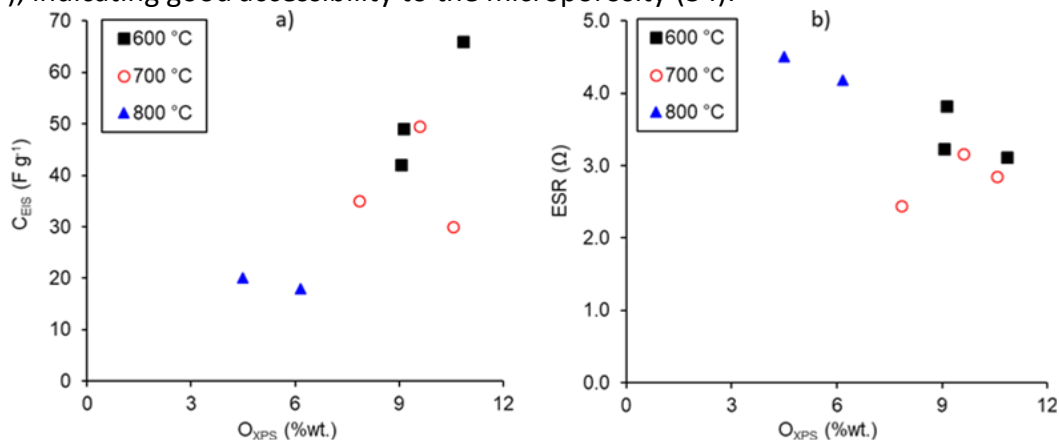


Figure 10. Influence of surface oxygen content (O_{XPS}) on a) C_{EIS} and b) ESR for KOH:GO samples.

Figure 10 shows the influence of the surface O content on the C_{EIS} and ESR values of the activated graphene materials. As surface oxygen content increases, gravimetric capacitance increases (**Figure 10a**). This behavior is due to fixing oxygen functions with large polarity on the sample surface. As expected, if the hydrophobicity of the carbon surface decreased, its wettability is improved thus facilitating the electrical double layer formation when applying the voltage to the device (35). In C10-600 there is a high presence of hydroxyl/epoxy functional groups, while over C4-600 and C4-700 their content of such functional groups is similar. The equivalent series resistance values were calculated extrapolating the straight-line intersection of the medium frequency region and impedance axis. This value is the sum of electrolyte resistance, active material resistance and diffusion in the carbonaceous structure. **Figure 10b** shows that ESR decreased as surface oxygen content increases, indicating good electrolyte ions mobility being this

behavior consistent with **Figure 10a** results.

Table II. Electrochemical parameters calculated from symmetric two-electrode cells (1.0M H₂SO₄) for the different activated graphene materials.

Sample	C _{CV} (F g ⁻¹)	C _{CP} (F g ⁻¹)	C _{EIS} (F g ⁻¹)	ESR (Ω)	-φ (°)	τ (s)	IC _{EIS} (μF cm ⁻²)
C2-600	37.6	42.0	42.0	3.23	82.7	1.4	25.6
C4-600	43.0	43.0	66.0	3.12	81.9	1.4	18.5
C10-600	49.5	49.0	49.0	3.82	84.6	1.4	11.6
C2-700	29.0	28.0	35.0	2.45	80.8	5.8	13.5
C4-700	28.5	27.0	30.0	2.85	79.6	2.3	9.7
C10-700	43.0	44.5	49.5	3.16	81.1	2.2	6.8
C2-800	14.0	11.0	18.0	4.18	78.7	9.4	9.8
C4-800	14.5	15.0	20.0	4.51	78.0	3.6	7.2

The phase angles (φ) was obtained at the lowest frequency and relaxation time(τ) was determined from the loss of energy calculated at the maximum frequency (**Table II**). Sample C10-600 showed the highest value of φ (-84.6°), which is close to -90°, corresponding to ideally capacitive devices (36), and favoring energy storage. This decrease in conductivity may be associated with higher densities of basal planes with regard to the edge densities wherein the ESR increases and therefore, the C_{EIS} decreases. Furthermore, τ is a quantitative measurement of the speed at which the device can be loaded and unloaded ($\tau=1/2\pi f$) (35). The lower τ values correspond to the samples at 600 °C, might for the high number of sheets that promotes a higher conductivity.

Conclusions

In summary, this study reports the impact exerted by the relationship between KOH:GO ratio and the activation temperature on the characteristics of the activated graphene materials. In fact, the authors were able to generate KOH:GO with various structures by carefully controlling these experimental parameters. The results of the activation reveal that the synthesis conditions significantly affect the SSA, the development and distribution of the porosity, the structural order, and the oxygenated functional groups content in the samples obtained. By KOH activation of GO as precursor, an activated graphene material (C10-600) with an SSA value of 422 m² g⁻¹ and a 63 % volume of micropores was obtained, which allows 49.0 F g⁻¹ to be stored. The KOH activation mechanism contributes to the enhancement of the SSA of the material by adding micropores and functional groups, thus preventing the graphene-like sheets from re-stacking. Therefore, the activation procedure could be an efficient strategy to improve electrochemical storage in supercapacitors.

Acknowledgments

The authors would like to thank financial support from Minciencias, Colombia (project No. 121071552608), and CIDI-UPB, and to INCAR-CSIC for the technical and scientific support. Also, XPS Laboratory of the Antioquia University for XPS analysis.

References

1. Q. Ke, J. Wang, J. Mater. 2 37–54, (2016).
2. C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, Carbon N. Y. 52 476–485, (2013).
3. Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach, R.S. Ruoff, Science (80).332 1537–1542, (2011).
4. B.K. Kim, S. Sy, A. Yu, J. Zhang, Handb. Clean Energy Syst. 1–25, (2015).
5. J.H. Lee, N. Park, B.G. Kim, D.S. Jung, K. Im, J. Hur, J.W. Choi, ACS Nano 79366–9374, (2013).
6. B. Zhao, P. Liu, Y. Jiang, D. Pan, H. Tao, J. Song, T. Fang, W. Xu, J. Power Sources198 423–427, (2012).
7. W.S. Hummers, R.E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80 1339, (1958).
8. P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, P. Blanco, Z. González, L. Fernández-García, U. Sierra, M. Granda, A. Páez, R. Menéndez, Carbon N. Y. 90 160–163, (2015).
9. R. Muzyka, S. Drewniak, T. Pustelny, M. Chrubasik, G. Gryglewicz, Materials (Basel). 11 1050–1065, (2018).
10. R. Larciprete, S. Fabris, T. Sun, P. Lacovig, A. Baraldi, S. Lizzit, J. Am. Chem. Soc.133 17315–17321, (2011).
11. E. Choi, J. Kim, Y. Cui, K. Choi, Y. Gao, S. Han, S.G. Pyo, S. Yoon, Electron.Mater. Lett. 13 324–329, (2017).
12. A. V. Dolbin, M. V. Khlistyuck, V.B. Esel’Son, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I. Maluenda, W.K. Maser, A.M. Benito, Appl. Surf. Sci. 361213–220, (2016).
13. Z. Lei, J. Zhang, L.L. Zhang, N.A. Kumar, X.S. Zhao, Energy Environ. Sci. 9 1891–1930, (2016).
14. S. Wu, G. Chen, N.Y. Kim, K. Ni, W. Zeng, Y. Zhao, Small 12 2376–2384, (2016).
15. W. Deng, T. Kang, H. Liu, J. Zhang, N. Wang, N. Lu, Y. Ma, A. Umar, Z. Guo, Sci.Adv. Mater. 10 937–949, (2018).
16. S. Murali, J.R. Potts, S. Stoller, J. Park, M.D. Stoller, L.L. Zhang, Y. Zhu, R.S.Ruoff, Carbon N. Y. 50 3482–3485, (2012).
17. C. Zheng, X.F. Zhou, H.L. Cao, G.H. Wang, Z.P. Liu, J. Mater. Chem. A 3, 9543–9549, (2015).
18. J. Ma, Y. Sun, F. Yu, R. Soc. Open Sci. 4, 1–11, (2017).
19. L.L. Zhang, X. Zhao, M.D. Stoller, Y. Zhu, H. Ji, S. Murali, Y. Wu, S. Perales, B. Clevenger, R.S. Ruoff, Nano Lett. 12, 1806–1812, (2012).
20. C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, Carbon N. Y. 50, 275–282, (2012).
21. S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 1084–1092, (2015).
22. K.S. W Sing, D.H. Everett, R.A. W Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, Pure Appl. Chem 57, 603–619, (1985).
23. M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Pure Appl. Chem. 2015; 87, 1051–1069, (2015).
24. E. Raymundo-Piñero, P. Azais, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, F. Béguin, Carbon N. Y. 43, 786–795, (2005).
25. Y.J. Kim, Y. Horie, Y. Matsuzawa, S. Ozaki, M. Endo, M.S. Dresselhaus, CarbonN. Y. 42 (2004) 2423–2432.
26. J. Bin Wu, M.L. Lin, X. Cong, H.N. Liu, P.H. Tan, Chem. Soc. Rev. 47 (2018)1822–1873.
27. I. Childres, L.A. Jauregui, W. Park, H. Cao, Y.P. Chena, in: J.I. Jang (Ed.), NewDev.

Phot. Mater. Res., Nova Science Publishers Inc., UK, 2013, pp. 1–20.

28. Z. Zapata-Benabithé, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, J. Power Sources 219 (2012) 80–8.
29. C.M. Chen, Q. Zhang, M.G. Yang, C.H. Huang, Y.G. Yang, M.Z. Wang, Carbon N.Y. 50 (2012) 3572–3584.
30. S. Tang, S. Jin, R. Zhang, Y. Liu, J. Wang, Z. Hu, W. Lu, S. Yang, W. Qiao, L.Ling, M. Jin, Appl. Surf. Sci. 473 (2019) 222–229.
31. Z. Zapata-Benabithé, F. Carrasco-Marín, J. De Vicente, C. Moreno-Castilla, Langmuir 29 (2013).
32. G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Aurbach, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2486.
33. K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, Electrochim.Acta 49 (2004) 515–23.
34. A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, J. Power Sources 157 (2006) 11–27.
35. Z. Zapata-Benabihe, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, Langmuir 30 (2014) 1716–1722.
36. H. Cao, X. Peng, M. Zhao, P. Liu, B. Xu, J. Guo, RSC Adv. 8 (2018) 2858–2865.
37. F. Barzegar, J.K. Dangbegnon, A. Bello, D.Y. Momodu, A.T.C. Johnson, N.Manyala, AIP Adv. 5 (2015).

2.3. Artículo 3: Evaluación del nivel de reducción de óxidos de grafeno en las características fisicoquímicas y electroquímicas de grafenos activados.

El trabajo presentado en el siguiente artículo de investigación está relacionado con las actividades científicas de los objetivos específicos dos y tres. Este estudio contiene el análisis de la influencia del grafeno de partida, así como de la temperatura de activación en las propiedades finales del grafeno activado. El grafeno activado en este trabajo se sintetizó a partir de dos óxidos de grafeno exfoliado y reducido con diferentes grados de reducción. El análisis se realizó en las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas antes y después del proceso de activación del grafeno. El óxido de grafito al igual que en los trabajos anteriores se sintetizó por el método Hummers modificado. Luego, el óxido de grafito fue sometido a un proceso de exfoliación/reducción térmica por *flash pirólisis* a una temperatura de 150 °C y a 400 °C. Los materiales obtenidos se dispersaron por ultrasonido e impregnaron con una solución de KOH 6M a una relación de impregnación KOH:GO de 10:1. Los materiales impregnados se sometieron a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (600 °C, 700 °C y 800 °C), seguido de procesos de lavado y secado. El análisis se realizó sobre un total de 24 muestras correspondientes a los 8 materiales de estudios iniciales y las respectivas repeticiones por triplicado.

El proceso de exfoliación/reducción muestra la generación de mesoporosidad, un incremento del SSA, la reducción de la relación C/O y un ordenamiento de la estructura en el material cuando se realizó el incremento de la temperatura de reducción. Por su parte, el proceso de activación en todas las temperaturas empleadas mostró la generación de microporos y SSA, independiente del grafeno de partida. Sin embargo, el material activo a partir del grafeno con mayor grado de reducción generó un material con un área superficial específica superior de 2144,24 m² g⁻¹. Por su parte, la morfología del grafeno activo evidencia la reducción del tamaño de los cúmulos de hojas de grafeno, así como, una superficie lisa a mayores temperaturas de activación. Igualmente, el proceso de activación generó un desorden en la estructura del material evidenciado por el incremento de la relación I_D/I_G.

La evaluación electroquímica de los óxidos de grafeno reducidos muestra una mayor capacidad de almacenamiento cuando el material fue tratado a 400 °C, alcanzando un valor de 29 F g⁻¹. Luego del proceso de activación la capacidad de almacenamiento incrementa para todos los materiales activos. Sin embargo, se evidenció que mayores temperaturas de activación conllevan a la reducción de la capacidad de almacenamiento. A pesar de desarrollar una estructura porosa con mesoporos y microporos a 800 °C,

el material con mejor respuesta capacitiva se sintetizó a 600 °C, permitiendo una capacidad de almacenamiento de 50.08 F g⁻¹. De acuerdo con lo anterior, el resultado muestra que las estructuras porosas no siempre dan lugar a una mayor capacidad de almacenamiento del electrolito.

Los resultados evidenciados muestran que un material de partida con un mayor grado de reducción (400 °C) condujo a la síntesis de materiales con un mayor grado de activación evidenciado por un alto volumen de microporos, una elevada área superficial, un marcado desorden estructural y una apariencia de pocas láminas apiladas. Este comportamiento difiere de lo reportado para otros materiales carbonosos donde se evidenciaba un mayor poroso para materiales muy oxidados, es decir con una mayor cantidad de grupos funcionales. Este comportamiento encontrado para el material activo a partir del grafeno reducido a 400 °C se asocia a que presenta antes de la activación características superiores al grafeno procesado a 150 °C tales como: área superficial específica, mayor volumen de mesoporos, menor distancia de separación entre láminas de grafeno y estructuras con una apariencia menos apiladas que permitieron la generación de abundantes microporos. En cuanto a la relación de carbono/oxígeno, las diferencias entre ambos materiales de partida no es tan marcada, ya que tan sólo existe una diferencia de aproximadamente uno.

En este caso de estudio, la adaptación de los precursores permitió controlar la síntesis del grafeno activado, mejorando la superficie del material para alcanzar un valor máximo de área superficial específica de 2144,24 m² g⁻¹ y la capacidad de almacenamiento del supercondensador de 50.08 F g⁻¹ que es un valor considerablemente superior al material de partida. Por tanto, los resultados muestran que la oxidación del grafito por el método de Hummers modificado, seguido del proceso de exfoliación térmica por la técnica de *flash pirólisis* a una temperatura de 400 °C y una ulterior activación con KOH en una relación de impregnación de 10:1 a una temperatura de 600 °C permite la obtención de un material activo con una capacidad razonable de almacenamiento de energía.

Electrochemical performance of activated graphene-based materials for electrodes of double-layer supercapacitors.

Y. Quintero^a, S. Herrera^a, Z. Zapata-Benabith^b, A. Manzano-Ramírez^d, L. Cruz^{a*}

^aResearch Group on New Materials, Faculty of Mechanical Engineering, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia.

^bGroup of Energy and Thermodynamics, Faculty of Chemical Engineering, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia.

^dCINVESTAV-I.P.N., Unidad Querétaro, C.P. 76230, Querétaro, Mexico.

*Corresponding author e-mail: luis.cruz@upb.edu.co Tel: 57(4) 354 45 32 - 4488388| Ext 13287. Postal address: 050031, Colombia.

Abstract

Activated graphene oxide seems to be a promising electrode material for electrochemical double-layer capacitors (EDLCs), also known as supercapacitors or ultracapacitors, and other energy storage purposes. This article summarizes the results of our research about the effect of graphene oxide KOH-catalyzed activation on their specific surface area (SSA) and their capacitance, both strongly related to their electrochemical performance. KOH-catalyzed activation increased the SSA values of the reduced graphene oxide (rGO) from $\sim 783 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ to $\sim 2144 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; it is important to note that the SSA and oxygen-containing groups are two important factors determining electrochemical performance. Moreover, the highest capacitance value was 50.08 F g^{-1} , using $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ as an aqueous electrolyte. Activated graphene-based materials with high SSA support conductive networks decorated with oxygen groups synergistically improve charge storage capability in EDLCs.

Keywords: reduced graphene oxide (rGO), KOH-catalyzed activation, energy storage, electrochemical double-layer capacitors (EDLCs).

1. Introduction

Supercapacitors (SCs) also called electrochemical capacitors are usually used in sustainable energy storage devices because of their high specific capacitance, long-term cycling stability, fast charging/discharging rates, high power density, and low cost [1,2]. SCs predominately store energy by ion adsorption (electrical double-layer capacitance, EDLC) or reversible faradaic reactions (pseudocapacitors) at the surfaces of electrodes. Most SCs have been fabricated by employing nanostructured materials such as carbonaceous materials, metal oxides, and conductive polymers. Among carbon-based materials, graphene, a one-atom-thick two-dimensional nanostructure with high electrical conductivity, high surface area, and good chemical stability, has caught the attention of researchers [1,2]. Nonetheless, the agglomeration and restacking of graphene layers due to huge interlayer van der Waals attractions seriously hamper SCs' electrochemical performance, since the regrouping of graphene sheets restricts electrolyte-led ion diffusion [3]. According to conventional graphene synthesis methods, most materials are mesoporous whose specific surface areas (SSA) of around $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [4–6]. To overcome the limitations of graphene, several strategies have been introduced: physical and chemical activation of graphene-based materials, particularly reduced graphene oxide (rGO), using different reagents such as potassium hydroxide (KOH) leads to obtain highly porous materials with high conductivity, mechanical stability and prevents graphene sheets restacking [7–9].

Several research studies show that higher activation temperatures and higher concentrations of reagents lead to the generation of pores in graphene-based materials activated with KOH [7,10]. However, the incidence of the exfoliation/reduction level of the initial graphene-based material on the properties of the activated material has not been widely reported yet [11,12]. Herein, we introduce a simple method to prepare high SSA graphene with a tunable pore structure by activating reduced graphene oxide (rGO) with a one-step thermal annealing process. This article aims to investigate the effects of graphene precursor and activation temperature on the physical-chemical properties and electrochemical performance of activated graphene-based materials using $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ as an aqueous electrolyte in double-layer SCs.

2. Methodology

2.1. Material preparation.

Graphite oxide (GrO) was synthesized from synthetic graphite powder using the modified Hummers method previously described by Botas et al., 2012 [13]. Subsequently, GrO was exfoliated and partially reduced by the flash pyrolysis method at two different temperatures (150 and 400 °C). Flash pyrolysis consisted of instantaneous heating of the material to the selected temperature, maintaining chemical inertia by employing a nitrogen flow (100 ml min⁻¹). Reduced graphene oxide (rGO) was obtained by thermal exfoliation/reduction of GrO. Subsequently, rGO was mixed with deionized water, obtaining a suspension of 5 mg ml⁻¹. To obtain a homogeneous and stable suspension, an ultrasonic homogenizer was used for 10 min at room temperature. The rGO suspension was then mixed with KOH/rGO mass 10:1 for 2 h, with constant stirring at room temperature. The impregnated material was then dried in an oven at 100 °C for 12 h. Then, the impregnated rGO was heated at the corresponding activation temperature (600, 700, and 800 °C) at 10 °C min⁻¹ for 1 h under nitrogen flow (180 ml min⁻¹). The obtained solid powder was washed with 1 M HCl solution and then thoroughly washed with distilled water until the pH value reached constant (~ 6). The residue was collected and dried at 100 °C for 12 h. From now on the letter (A) will be assigned to the materials related to rGO obtained at 150 °C, while the materials related to rGO obtained at 400 °C will be assigned to the letter (B).

2.2. Materials characterization.

The SSA was characterized by using adsorption-desorption isotherms of N₂ at -196 °C (77 K) obtained from ASAP2020 Plus (Micromeritics) equipment. The rGO obtained at 150 °C was previously degassed at constant vacuum (10 μm Hg P/P₀) and 150 °C, while the rGO obtained at 400 °C and the activated materials were degassed at 350 °C. The SSA values were calculated from the corresponding isotherm by applying the Brumaire Emmett Teller (BET) model. The pore size distributions were analyzed from the desorption branches of the isotherms. The volume of the micropores (V_{micro}) was calculated by applying the Dubinin-Radushkevich model. The volume of N₂ adsorbed at a relative pressure of 0.95 (V_{0.95}), was considered as the total pore volume measurable obtained from the N₂ adsorption isotherms. The mesopore volume (V_{meso}) was obtained from the difference between V_{0.95} and V_{micro}. The pore size and its distribution were determined through the Non-Local Density Functional Theory (NLDFT). The morphologies of the as-prepared samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) by using JEOL JSM-6490LV equipment. Oxygen content was quantified with the arrangement of the sample in a LECO-TF-900 oven coupled to the LECO-CHNS-932. The microstructure was evaluated by Raman spectroscopy with a Horiba Jobin Yvon confocal microscopy spectrometer model Labram, with a laser wavelength of 633 nm. X-ray diffraction (XRD) measurements on powder were analyzed on an XPert PANalytical Empyrean Series II - Alpha1 X-ray diffractometer, Cu radiation K α 1.5405 Å. The surface morphology was investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) utilizing JEOL JSM-6490LV equipment. Surface chemical analysis was performed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (NAP-XPS) in a Specs device with a PHOIBOS 150 1D-DLD analyzer and with a monochromatic source of Al-K α (1486.7 eV, 13 kV, 100 W) with step energy of 90 eV for general spectra and 20 eV for high-resolution spectra.

2.3. Electrochemical measurements.

The electrochemical performance of the fabricated electrodes was characterized by using a symmetric two-electrode cell with 1 M H₂SO₄ as an aqueous electrolyte, and a potentiostat/galvanostat (Metrohm AUTOLAB, PGSTAT204) equipment. Different electrodes were prepared by mixing the active material with carbon black as a conductive agent, and polytetrafluoroethylene (PTFE) as a binder, with mass ratios of 80:10:10, respectively. The prepared mixture (~ 4 mg) was then placed onto carbon paper (0.785 cm²), which served as a current collector. Finally, the electrodes subsequently were pressed at ~ 0.44 MPa. 1 M H₂SO₄ solution was used as an aqueous electrolyte. A piece of filter paper was used as a separator. The electrochemical properties were analyzed by impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV), and galvanostatic charge/discharge (GCD) analyses.

3. Results

The procedure for the preparation of hierarchically porous activated rGO was described above. At high temperatures, the oxygen-containing groups spontaneously decompose into CO₂/CO gas, which expands the graphene sheet to form a hierarchical structure with abundant micropores. Nitrogen adsorption-desorption isotherms are shown in **Fig. 1a** and **1b**. The rGO that were taken as starting materials show type IV isotherms, with a type H3 hysteresis loop. According

to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), this kind of isotherm is associated with mesoporous materials. **Fig. 1c** and **1d** show a heterogeneous porosity distribution with pore sizes less than 20 nm, indicating that the starting materials are mesoporous.

Chemical activation of rGO resulted in a significant change in the pore size distribution, resulting in microporous materials. **Fig. 1a** shows the N_2 isotherms of the activated materials obtained by using rGO at 150 °C (A) as starting material, while **Fig. 1b** shows the isotherms for the activated materials obtained by using rGO at 400 °C (B) as starting material. Regardless of the starting material, activated rGO shows an increase in the N_2 adsorption capacity when the activation temperature is increased. Samples treated at 700 °C and 800 °C show type I and IV isotherms, suggesting the presence of both micropores and slit-shaped mesopores with sizes less than 4 nm. Activated rGO from (B) shows type I isotherms, confirming a reduction in the hysteresis loop of the starting material. The increase in SSA is significant, with a factor of 5 for (A) and 4 for (B), confirming the exceptional porous structure of the rGO activated by KOH at 800 °C.

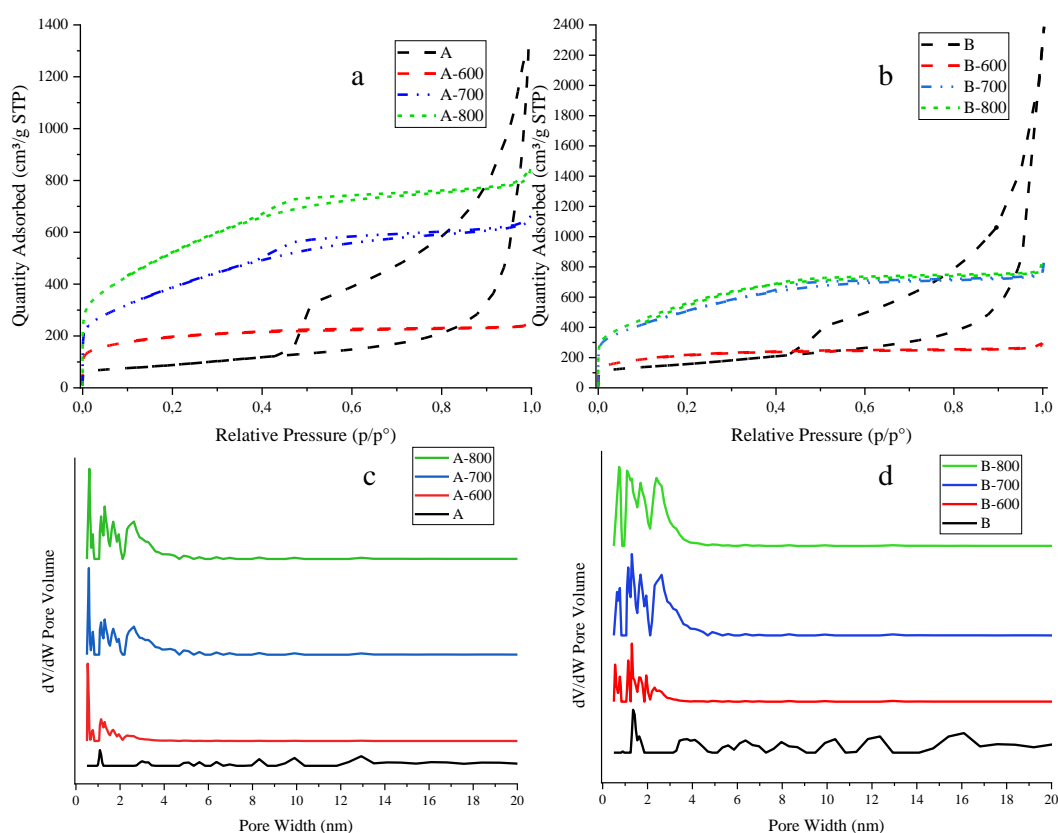


Fig. 1. N_2 adsorption-desorption isotherms at -196 °C (a, b, and c) and pore size distribution (d, e, and f) for the as-obtained graphene-based materials.

It can be assumed that upon chemical activation with KOH, the macropore structures of rGO break into randomly arranged small pieces, resulting in mesopore formation. The pore distribution of reduced graphene leads to obtaining homogeneous pores with a size of less than 4 nm after chemical activation with KOH at different temperatures. Chemical activation of rGO at high temperatures results in small pores ranging in size from 0.5 nm to 1.0 nm and mesopores ranging in size from 1.5 to 4.0 nm due to the decomposition of surface functional groups during the process. The textural and physicochemical properties of activated rGO are shown in **Table I**. SSA and V_{Micro} values show an increase with activation temperature regardless of the starting rGO material. However, a higher degree of reduction and a higher surface area of the starting material resulted in a maximum SSA value of

2144.44 m² g⁻¹ for B-800. In addition, high-temperature annealing in inert gas helps control the pore structure of activated rGO, because of the slow etching of carbon atoms under inert conditions.

Table I. Textural and physicochemical characteristics of the materials obtained.

Sample	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{Meso} (cm ³ g ⁻¹)	D _p ^{NLDFT} (nm)	d ₀₀₂ (nm)	I _D /I _G	C/O _{XPS}
A	318.24	0.20	0.64	2.03	0.375	1.02	1.788
B	540.00	0.21	1.07	1.72	0.360	0.99	2.667
A-600	714.95	0.26	0.11	1.19	0.342	1.05	3.789
A-700	1404.88	0.46	0.49	1.53	0.338	1.16	4.136
A-800	1906.35	0.62	0.59	1.59	0.337	1.21	4.581
B-600	782.93	0.27	0.13	1.23	0.338	1.09	3.739
B-700	1853.33	0.60	0.53	1.55	0.333	1.22	4.612
B-800	2144.24	0.64	0.52	2.03	0.332	1.29	7.722

The identification of the oxygenated functional groups present on the surface of the rGO was obtained by using the XPS technique. The results for C_{1s} and O_{1s} are presented as supplementary information. The deconvolution of the C_{1s} peak showed the presence of C=C/C-C (≈284.6 eV), C-C (285.4 eV), C-O (≈286.3 eV), and C=O (≈287.5 eV) groups [14]. The results of the relative atomic percentages are also shown in **Table I**. The content of C=C/C-C is significantly higher than that of C-O and C*O, indicating that most of the functional groups are removed during the thermal exfoliation/reduction and the chemical activation with KOH. The percentage of carbon and oxygen ranges between 1.788 and 7.722. The oxygen content of the activated samples was lower than that of the starting rGO, suggesting that KOH displaces oxygen, especially oxygen from the C-OH and C=O groups. The C/O ratio analyzed by XPS is not always accompanied by a decrease in the I_D/I_G ratio, regardless of the starting materials and the experimental conditions. In the activation reaction, the nature of the functional groups is altered, but *sp*² hybridization of the carbon atoms is not always achieved. The existence of hydrogenated carbon atoms (C-H) or other defects (vacancies, holes, dangling bonds, etc.) does not increase the *sp*² ratio after activation.

The deconvolution of O_{1s} spectra shows five identified peaks around 530.2 eV (quinones), 531.3 eV (C=O) corresponding to carbonyl and carboxylic groups, 532.4 eV (hydroxyl/epoxy), 533.4 eV (C-O, C-OH, and C-O-C) corresponding to phenol and ether groups and 534.5 eV (physisorbed and chemisorbed water) [15]. **Fig. 2** compares the percentages of oxygenated functional groups present on the surface of the different graphene materials. With an increase in temperature, activating increases the area of the epoxy group (C-O-C). This indicates that after activation, the hydroxyl and carboxyl groups create epoxide groups, resulting in increased interlayer spacing of graphene as seen in the XRD spectra (Fig. 3c and 3d). Therefore, the formation of epoxide groups leads to increased interlayer spacing and exfoliation of graphene. The deconvolution of O_{1s} spectra shows five identified peaks around 530.2 eV (quinones), 531.3 eV (C=O) corresponding to carbonyl and carboxylic groups, 532.4 eV (hydroxyl/epoxy), 533.4 eV (C-O, C-OH, and C-O-C) corresponding to phenol and ether groups and 534.5 eV (physisorbed and chemisorbed water) [15]. **Fig. 2** compares the percentages of oxygenated functional groups present on the surface of the different graphene materials. With an increase in temperature, activating increases the area of the epoxy group (C-O-C). This indicates that after activation, the hydroxyl and carboxyl groups create epoxide groups, resulting in increased interlayer spacing of graphene as seen in the XRD spectra (Fig. 3c and 3d). Therefore, the formation of epoxide groups leads to increased interlayer spacing and exfoliation of graphene.

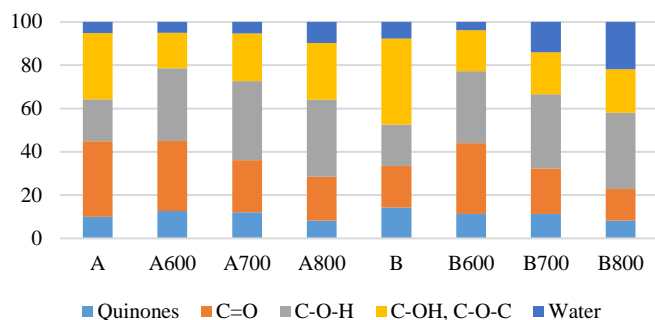


Fig. 2. Superficial carbon and oxygen bond distribution (%) for the as-obtained graphene-based materials.

The analysis of the structure of activated material was studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. The D-band intensity of the Raman spectra is used to determine the activation degree of carbon materials. In all samples, the D-band was larger compared to the starting materials (**Fig. 3a** and **3b**), indicating the introduction of defects and edge sites during the activation process. The increase in band D is attributed to the presence of defects in the lattice and vibrations of the carbon bonds in sp^3 domains caused by elastic scattering with increasing activation temperature [16,17]. Structural changes in graphene are related to an increase in micropore volume during activation with KOH. It can be explained by the fact that the graphene sheets were etched and many micropores were introduced simultaneously. Despite this, the degree of increase in B is higher than in A. This suggests that an rGO precursor with a higher crystallinity is more conducive to forming highly porous activated graphene. In the measurements of the Raman spectra presented in **Table I**, the increase in the ratio of the I_D/I_G bands with the increase in temperature is evidenced. In pristine rGO samples, there is a quasi-equivalent band ratio, indicating that there are initial defects or functional groups because of oxidative conditions during graphite oxide synthesis. The I_D/I_G ratio increases to values higher than one, which means that, on average, activation has an impact on the structural quality of activated GOs.

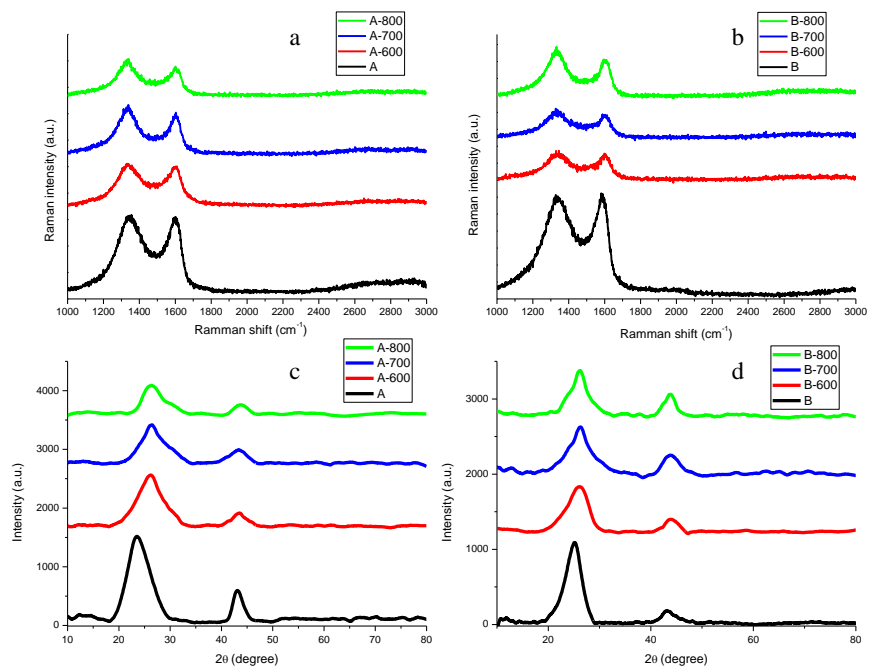


Fig. 3. XRD pattern and Raman spectra for the as-obtained graphene-based materials.

Fig. 3 also shows the XRD patterns of rGO and graphene sheets reduced and activated at different activation temperatures. The XRD patterns of obtained rGO (Figures 4c and 4d) exhibit a broad [002] peak at $2\theta \approx 25.5^\circ$ that

becomes more intense as the reduction temperature increases. As the pyrolytic temperature is increased from 150 to 400 °C, the [002] peak shifts to larger diffraction angles, which corresponds to a decrease in interlayer spacing from 0.378 to 0.36 nm (see **Table I**). Increasing the activation temperature decreased the intensity of the [002] peak [18]. The interlayer distance contracted due to the thermal removal of oxygen-containing functional groups. Also, during the activation process, there was intense exfoliation of graphene layers, resulting in a gradual weakening of the peak intensity [002].

Fig. 4 provides representative cross-sectional SEM images of the as-obtained graphene-based materials. Starting GrO exhibits a compact texture aggregate form. As a result of the thermal exfoliation process, the graphene sheets expand, forming three-dimensional porous structures as shown in graphene reduced at 150 °C and 400 °C. Regardless of the reduction temperature, graphene presents random aggregated thin sheets, with defined edges, wrinkled surfaces, and folds. Micrographs show that the increase in activation temperature leads to higher delamination of graphene sheets, leading to a decrease in particle size. KOH treatment induced a more curved and porous 3D structure on nanosheets, which may be explained by the fierce etching during activation.

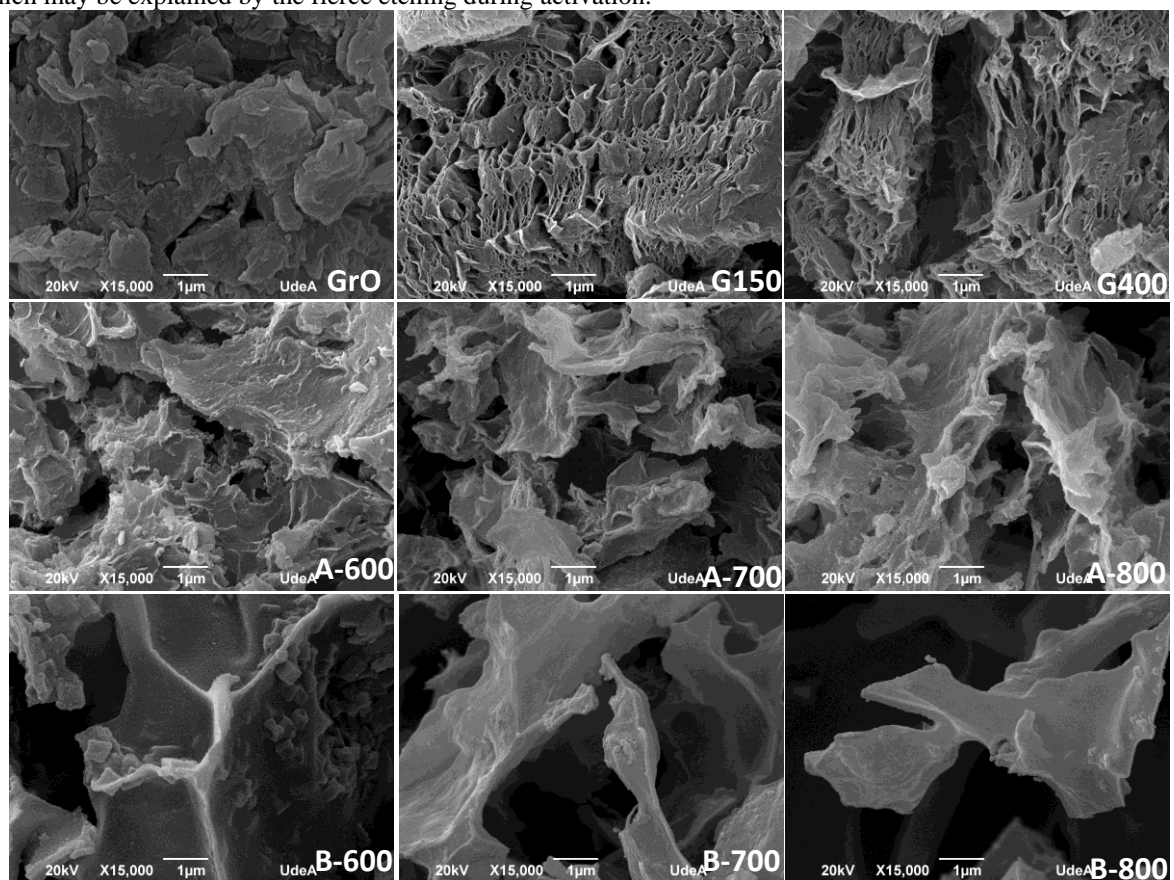


Figure 4. SEM images of started GrO and the as-obtained graphene-based materials.

Electrochemical CV and GCD measurements in the aqueous electrolyte 1 M H₂SO₄ are shown in Fig. 5. CVs curves measured at 2 mVs⁻¹ over a potential range of 0 to 0.8 V. All samples showed an approximate quasi-rectangular shape, as expected from conventional activated carbon materials (**Fig. 5a** and **5b**). In the activated rGO CVs, there were small and broad peaks around 0.1 V, due to pseudo-faradic reactions with oxygen complexes at the surface [19]. Activation increases storage capacity, but when the activation temperature is raised, supercapacitor capacity decreases. In theory, the surface area directly correlates with energy storage capacitance, but this behavior must be accompanied by an appropriate micropore size for EDLC to form [20].

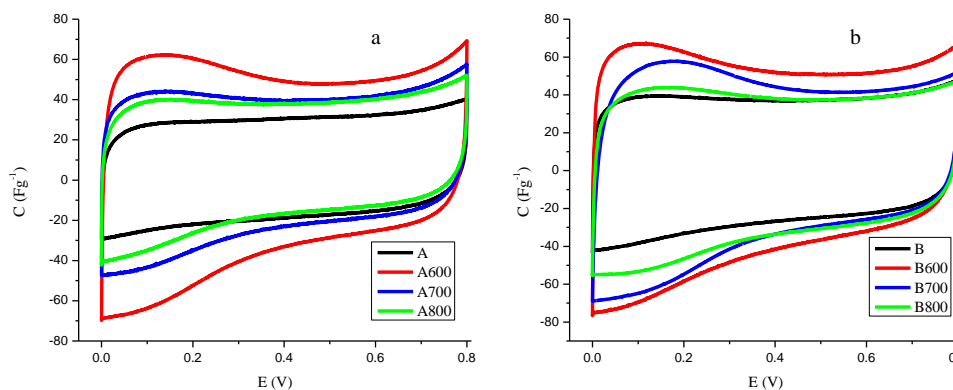


Figure 5. Cyclic voltammograms in 1 M H₂SO₄ at 0.5 mV s⁻¹

Charge/discharge profiles recorded at different electrodes applying 0.5 A g⁻¹ current density have a triangular shape. The profile varies slightly at low activation temperatures, owing to the development of faradic reactions caused by oxygen functional groups on the electrode/electrolyte interfaces [21]. The specific capacitances of activated graphene, shown in **Table II**, are greater than those of starting reduced graphene oxides. This may be associated with the fact that the results of XRD, Raman, nitrogen adsorption-desorption, and XPS analysis have shown that KOH-activated materials have higher delamination, defects, micropores, superior SSA and epoxy and carbonyl oxygenated functional groups that are conducive to better electrochemical behavior. Although the samples treated at 800 °C are closer to these characteristics, the samples treated at 600 °C exhibits a better electrochemical response.

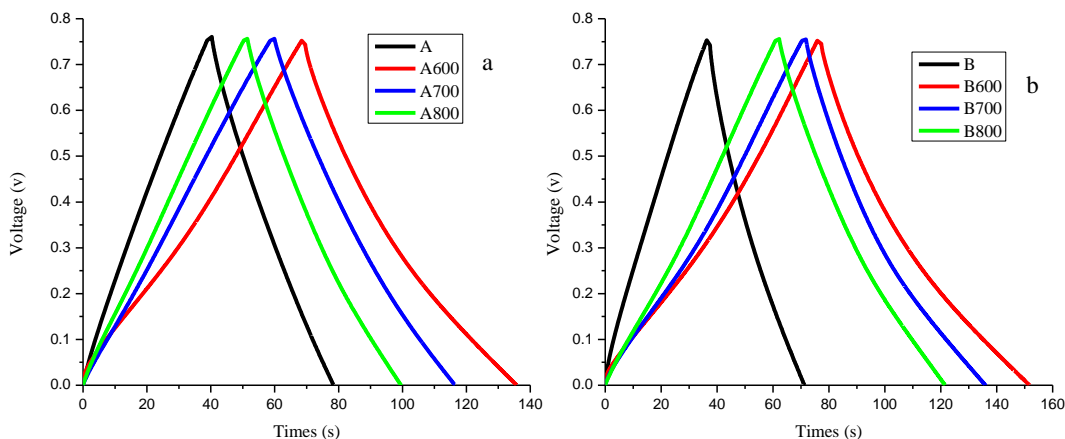


Figure 6. Chronopotentiograms in 1 M H₂SO₄ at 0.5 A g⁻¹

Based on an electrochemical evaluation of reduced graphene oxides, a value of 29 F g⁻¹ was obtained after treatment at 400 °C. SCs developed with activated graphene have similar electrochemical storage capacities. However, graphene activated from graphene with a higher degree of reduction had a gravimetric capacity value of 50.08 F g⁻¹. The use of a starting material with a higher degree of reduction will result in materials with a higher degree of activation by KOH, thus increasing storage capacity. Moreover, the activation process led to the generation of micropores and mesopores between 0-4 nm and an increase in surface area. However, storage capacity reduces with increased specific surface area. According to several authors, this behavior is due to the difficulty of incorporating electrolyte molecules into pores smaller than 0.5 nanometers [22]. Moreover, it is related to differences in the size of the nitrogen molecule concerning the electrolyte and to the interactions with the surface that are hydrophilic/hydrophobic.

Table II. Electrochemical parameters from the different TRGOs in symmetric two-electrode cells (1.0 M H₂SO₄).

Sample	C _{CP} (F g ⁻¹)	C _{EIS} (F g ⁻¹)	ESR (Ω)	-φ (°)	τ (s)	IC _{EIS} (μF cm ⁻²)
A	19.28	32.36	2.61	80.42	1.4	11.17
B	29.70	35.23	1.69	79.96	1.41	6.52
A-600	44.73	52.64	2.24	78.24	2.27	7.36
A-700	38.58	50.17	1.17	79.15	0.34	3.57
A-800	31.77	48.82	1.06	70.51	0.34	2.56
B-600	50.08	62.08	2.53	83.37	3.63	7.93
B-700	42.59	59.29	1.21	86.11	0.55	3.20
B-800	39.55	50.77	0.87	82.42	0.54	2.37

Additionally, electrochemical impedance spectroscopy was used to analyze the electrochemical performance of the electrodes. The Nyquist plot in **Fig. 7a** and **7b** shows the frequency range of 0.01 Hz to 1 MHz. In general, the plot illustrates a line segment representing the electrode's capacitive behavior in the low-frequency region. In the high-frequency region, the semicircle segment appears concerning the faradic charge transfer resistance and its pore structure. For graphene reduced at 150 °C and samples activated at 600 °C, a semicircle of the greater radius is formed. In this case, the poor porous structure of the material indicates a slow transfer of electrolyte ions into and out of the electrode. As a result of the activation process, a smaller arc is observed, indicating the presence of a well-developed pore structure, as already indicated by SEM and BET analysis.

A Nyquist impedance plot as a function of frequency was used to determine the resistance of the supercapacitors. In the low-frequency region, the equivalent series resistance (ESR) is obtained by intersecting the impedance with the real axis [23]. According to Table 2, graphene reduced at 150 °C and graphene activated at 600 °C have similar ESR values, and they decrease with increasing activation temperature. However, activation at 600 °C of graphene reduced at 400 °C increased ESR, then decreased as the temperature increased until it reaches a minimum of 0.87 Ω. Activated graphene behaves this way due to rapid mass transport within micropores and the reduction of oxygen on the surface caused by temperature. The porous materials developed with activation reduced ESR, but their storage capacity was reduced because oxygen functional groups that provide supercapacitor capacity were lost.

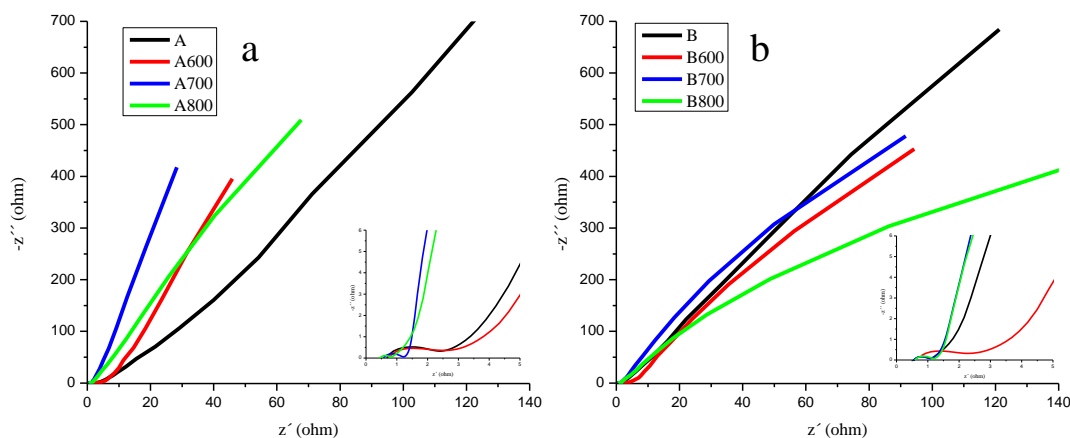
**Figure 7.** Nyquist plots corresponding to graphene materials

Table II summarizes the calculated gravimetric capacity values determined by EIS and shows that graphene activated at 600 °C has the highest storage capacity. Charge/discharge and EIS storage capacity values differ because of the conditions of analysis, the current density (in GCD), and the low-frequency range analyzed (in EIS). Additionally, the

equivalent series resistor consumes some of the energy supplied to the device for charging. Furthermore, the equivalent series resistor consumes some of the device's charging energy.

In Table II, the interfacial capacity is calculated as the ratio between the specific capacity determined by EIS and the surface area. At 600 °C, activated graphene's capacitance increases compared to starting material. As the temperature increases, the ratio decreases. The results show that no sample exceeded the interfacial capacitance of a clean graphite surface (20 F cm⁻²) despite the porous development generated. As discussed above, this behavior is associated with differences in the size of the nitrogen and electrolyte molecules, as well as the way they interact with the active material. Furthermore, it should be noted that as the SSA increases, the basal planes' active sites decrease in comparison to those on the external surface, thereby reducing EDCL capacitance as well as the interfacial capacitance inside graphitic basal planes.

Conclusions

In this research, graphene sources with varying degrees of reduction were activated with KOH at different temperatures. Using controllable reduction-activation of graphene, we synthesized material with an SSA of 2144 m² g⁻¹ and a micropore volume of 0.64 cm³ g⁻¹. Despite developing a porous structure with mesopores and micropores at 800 °C, the material with the best capacitive response was synthesized at 600 °C, allowing a storage capacity of 50.08 F g⁻¹. Based on the above, the result shows that porous structures do not always result in greater electrolyte storage capacity. Additionally, the results indicated that the degree of reduction of the precursor affects the microstructure, functional groups, and porosity of activated graphene. By reducing graphene to a higher reduction degree, we can produce activated graphene with a higher SSA, a better delamination rate, and improved capacitance. In this case, the tailoring of the precursors allowed the synthesis of activated graphene to be controlled, thereby improving the capacity of supercapacitors.

Acknowledgments

The authors would like to express their gratitude to Minciencias for the financial support of project 121071552608 and the doctoral scholarship granted to Yeixon Quintero. To the Center for Research and Advanced Studies of the National Polytechnic Institute (CINVESTAV), Queretaro Unit, and LIDTRA for the research facilities given to Y Quintero during his scientific stay.

References

- [1] Q. Ke, J. Wang, *J. Mater.* 2 (2016) 37–54.
- [2] W. Lv, Z. Li, Y. Deng, Q.-H. Yang, F. Kang, *Energy Storage Mater.* 2 (2015) 1–32.
- [3] S. Kandambeth, V.S. Kale, O. Shekhah, H.N. Alshareef, *Adv. Energy Mater.* 2100177 (2022).
- [4] Q. Du, M. Zheng, L. Zhang, Y. Wang, J. Chen, L. Xue, W. Dai, G. Ji, J. Cao, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3897–3903.
- [5] P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, P. Blanco, Z. González, L. Fernández-García, U. Sierra, M. Granda, A. Páez, R. Menéndez, *Carbon N. Y.* 90 (2015) 160–163.
- [6] B. Zhao, P. Liu, Y. Jiang, D. Pan, H. Tao, J. Song, T. Fang, W. Xu, *J. Power Sources* 198 (2012) 423–427.
- [7] S. Murali, J.R. Potts, S. Stoller, J. Park, M.D. Stoller, L.L. Zhang, Y. Zhu, R.S. Ruoff, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3482–3485.
- [8] C. Zheng, X.F. Zhou, H.L. Cao, G.H. Wang, Z.P. Liu, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 9543–9549.
- [9] J. Ma, Y. Sun, F. Yu, *R. Soc. Open Sci.* 4 (2017) 1–11.
- [10] A. Iakunkov, V. Skrypnichuk, A. Nordenström, E.A. Shilayeva, M. Korobov, M. Prodana, M. Enachescu,

- S.H. Larsson, A. Vtalyzin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 17901–17912.
- [11] C. Lu, S. Xu, M. Wang, L. Wei, S. Liu, C. Liu, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 206–209.
- [12] L. Chunlan, X. Shaoping, G. Yixiong, L. Shuqin, L. Changhou, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 2295–2301.
- [13] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, *Carbon N. Y.* 52 (2013) 476–485.
- [14] K. Davea, K.H. Parkb, M. Dhayala, *RSC Adv.* (2013).
- [15] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L.J. Romasanta, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, R. Menéndez, *Carbon N. Y.* 65 (2013) 156–164.
- [16] J. Bin Wu, M.L. Lin, X. Cong, H.N. Liu, P.H. Tan, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 1822–1873.
- [17] I. Childres, L.A. Jaureguib, W. Parkb, H. Cao, and Y.P. Chena, in: *New Dev. Phot. Mater. Res.* 1., 2012, pp. 1–20.
- [18] S. Wu, G. Chen, N.Y. Kim, K. Ni, W. Zeng, Y. Zhao, Z. Tao, H. Ji, Z. Lee, Y. Zhu, *Small* 12 (2016) 2376–2384.
- [19] H. Cao, X. Peng, M. Zhao, P. Liu, B. Xu, J. Guo, *RSC Adv.* 8 (2018) 2858–2865.
- [20] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 1303–1310.
- [21] Z. Zapata-Benabithé, G. Diossa, C.D. Castro, G. Quintana, *Procedia Eng.* 148 (2016) 18–24.
- [22] R.K. Kalluri, M.M. Biener, M.E. Suss, M.D. Merrill, M. Stadermann, J.G. Santiago, T.F. Baumann, J. Biener, A. Striolo, *RSC Publ.* (2013).
- [23] H. Cao, X. Peng, M. Zhao, P. Liu, B. Xu, J. Guo, *RSC Adv.* 8 (2018) 2858–2865.

Evaluation of the reduction level of graphene oxides on the physicochemical and electrochemical characteristics of activated graphene..

Y Quintero^a, S Herrera^a, Z Zapata-Benabith^b, A. Manzano-Ramírez^c, L Cruz^{a}*

SUPPORTING INFORMATION:

In this investigation, graphene sources with varying degrees of reduction were activated with KOH at different temperatures. Using controllable reduction-activation of graphene, we synthesized a material with an SSA of 2144 m² g⁻¹ and a micropore volume of 0.64 cm³ g⁻¹. Despite developing a porous structure with mesopores and micropores at 800 °C, the material with the best capacitive response was synthesized at 600 °C, allowing a storage capacity of 50.08 F g⁻¹. Based on the above, the result shows that porous structures do not always result in greater electrolyte storage capacity. Additionally, the results found indicate

Figure S1. Deconvoluted the C1s and O1s XPS spectra of A and B.

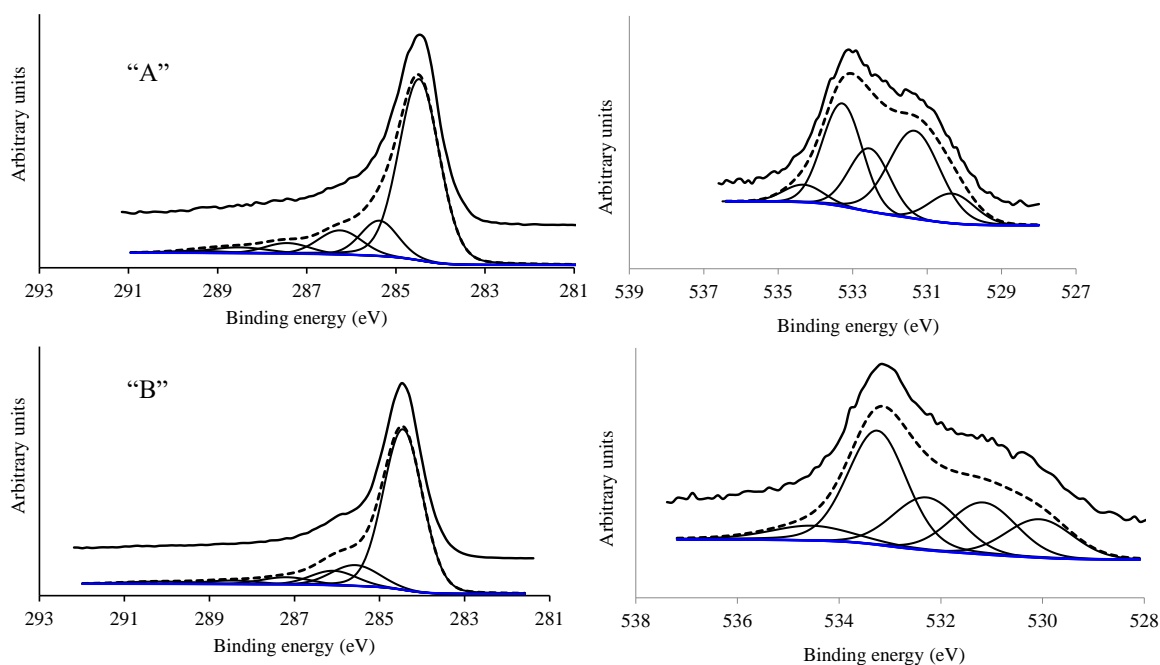


Figure S2. Deconvoluted the C1s and O1s XPS spectra of A600, A700 and A800.

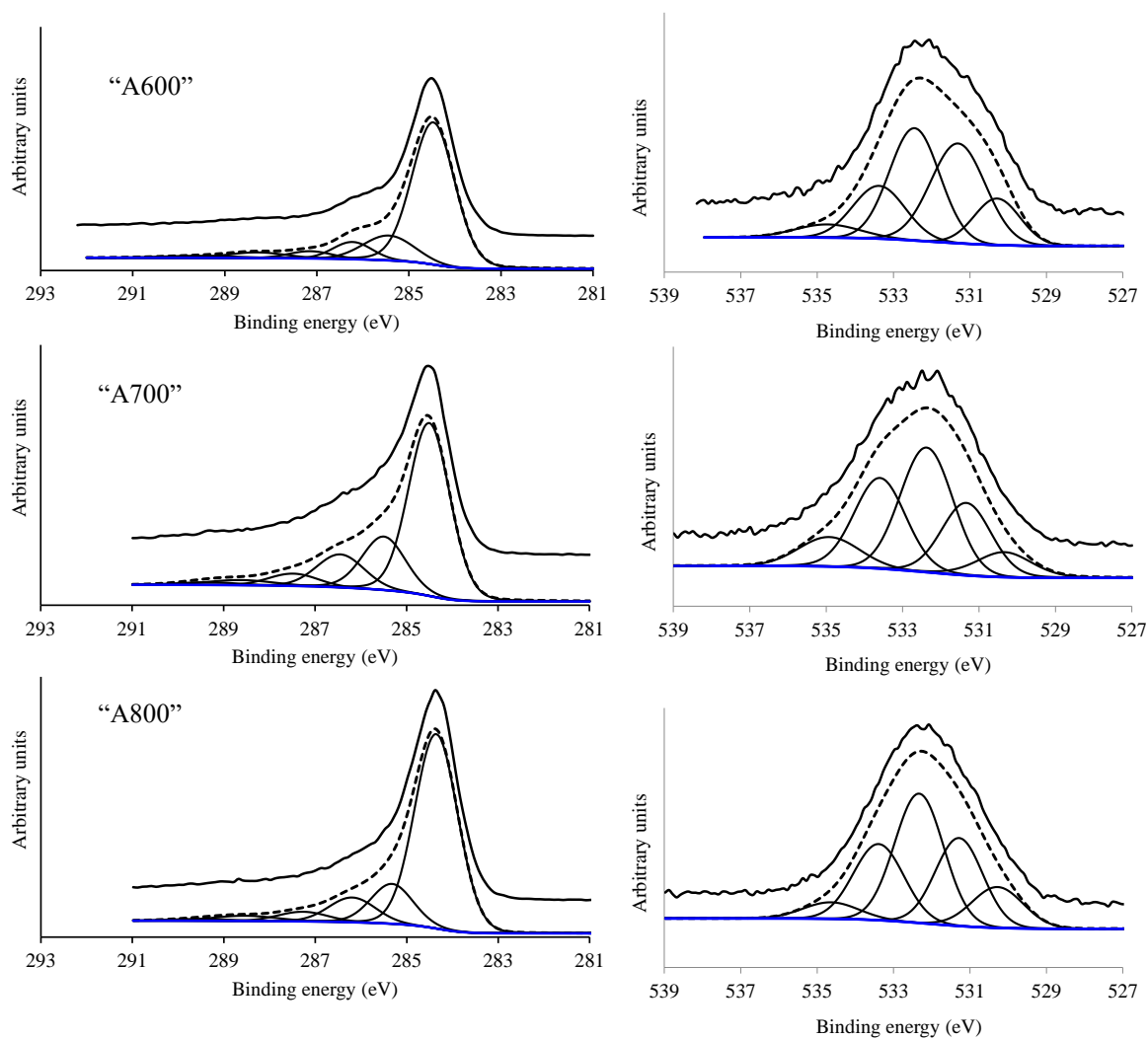
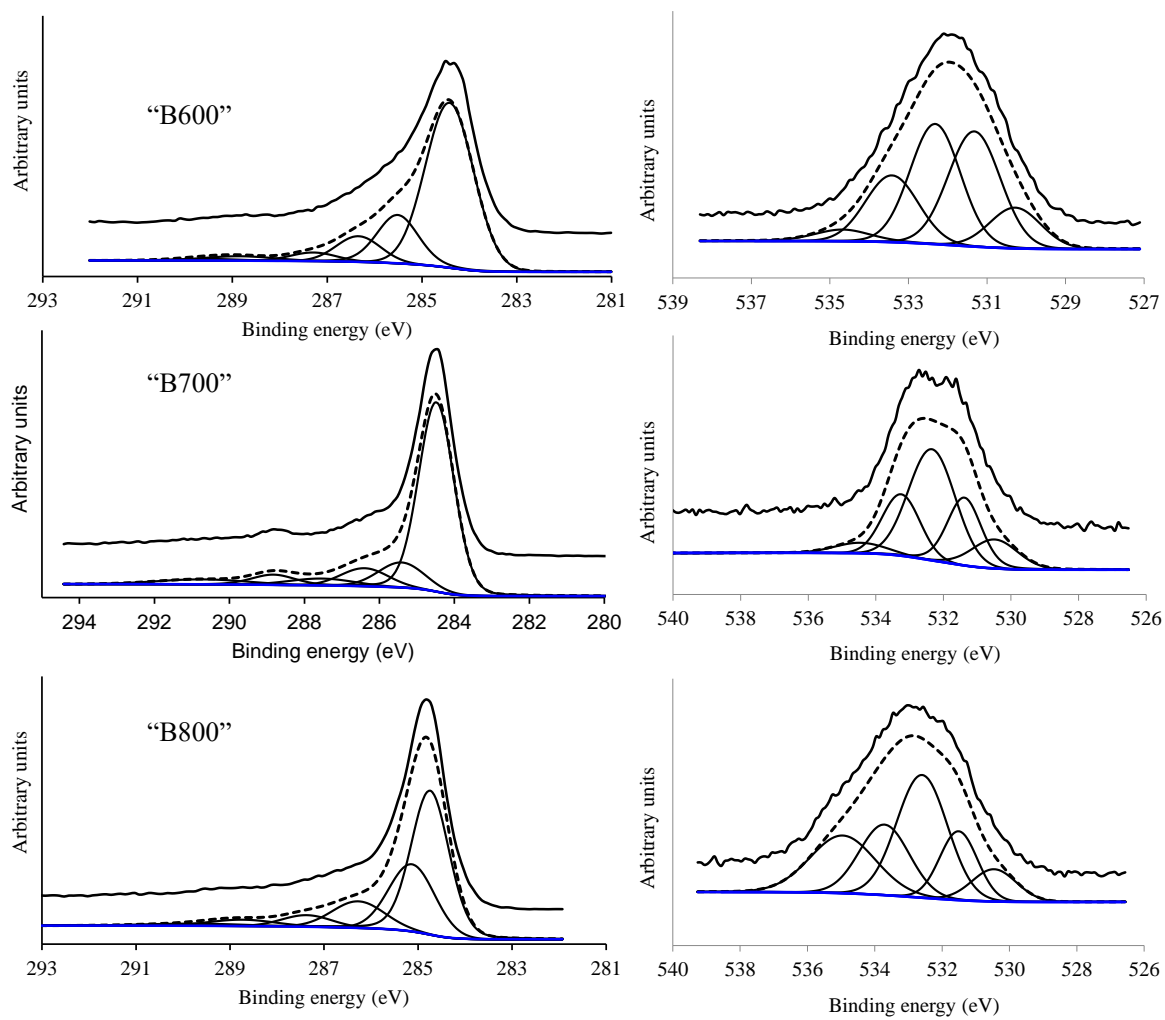


Figure S3. Deconvoluted the C1s and O1s XPS spectra of B600, B700 and B800.



Capítulo 3

CONCLUSIONES

GENERALES

3. CONCLUSIONES GENERALES

Las conclusiones de esta tesis doctoral se encuentran en cada uno de los trabajos realizados presentados en el capítulo precedente. Sin embargo, en este capítulo se hará un resumen general de las conclusiones anteriores de acuerdo con los objetivos planteados y relacionadas con el comportamiento de estos materiales como electrodos de supercondensadores, ya que éste es el fin último de la preparación y caracterización de los materiales base grafeno sintetizados.

A partir de la evaluación del efecto del método de exfoliación/reducción y de la temperatura de reducción en las propiedades de los materiales, las conclusiones son:

Se implementaron dos métodos térmicos de exfoliación/reducción de óxidos de grafeno, el calentamiento rampa y el *flash pirólisis* resultando el primer método con mayor porcentaje de rendimiento de producción de material en peso. Los HRTRGOs mostraron tamaños de partícula más pequeños, menor SSA, menores volúmenes de microporos, menores grupos funcionales superficiales y mayores capacidades de almacenamiento de energía. Por el contrario, las FPTRGOs mostraron tamaños de partícula mayores, áreas superficiales más grandes, un mayor volumen de microporos y una menor capacidad de almacenamiento. Por lo tanto, el método de síntesis de calentamiento en rampa es una metodología que permite el desarrollo de materiales con mejores prestaciones para el almacenamiento de energía. El material que presentó mejores prestaciones electroquímicas (51 F g^{-1}) se sintetizó por este método a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, desarrolló un SSA de $443 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen de microporos del 15.8 %. La capacidad de carga de este material comparado con el producido por el método de *flash pirólisis* se ha asociado al mayor grado de delaminación que conlleva a que los grupos funcionales superficiales tengan un mayor contacto con el electrolito mejorando la mojabilidad del electrodo y con ello la aparición de reacciones pseudocapacitivas que aportan a la capacidad total del dispositivo.

Los resultados encontrados en este apartado de la investigación muestran que de acuerdo con el método empleado de exfoliación/reducción se pueden obtener materiales con características y propiedades diferenciadas, siendo en este sentido, el método de calentamiento por rampa el más apropiado para la aplicación de estudio al alcanzar mayores capacidades de almacenamiento. Asimismo, se comprueban los conceptos acerca del papel que juega la temperatura de reducción en la aplicación final de los materiales desarrollados para la fabricación de supercondensadores con electrolito de ácido sulfúrico, donde el incremento de la temperatura conlleva a una reducción notable de la capacidad de almacenamiento

provocada por una pérdida grupos carboxílicos, epoxi e hidroxilo que aportan al almacenamiento de energía mediante reacciones pseudocapacitivas. Esta pérdida de especies oxigenadas conlleva a la restauración de los dominios sp^2 y con ello a la agrupación de las láminas de grafeno.

A pesar de que la capacidad de almacenamiento de los TRGO's obtenidos por el método de "flash pirólisis" es inferior que los producidos por el método de rampa, se evidenció que es una metodología que permite una mayor facilidad y velocidad de síntesis de materiales base grafeno. Dentro de las propiedades de los materiales desarrollados por este método resalta el área superficial específica superior, mayor concentración de especies oxigenadas y estructuras de mayor tamaño estructural con amplia cantidad de defectos ocasionados por la expansión rápida y violenta al ser introducido el óxido de grafito dentro del reactor. Este análisis permite igualmente deducir que una mayor área superficial específica no siempre conlleva a valores superiores de capacidad de almacenamiento, dado que, el almacenamiento se ve afectado por la distribución del tamaño de los poros y grupos funcionales en el material que pueden restringir la accesibilidad de los iones del electrolito durante el proceso de carga y descarga.

En relación con el estudio de las variables del proceso de activación química con hidróxido de potasio sobre las propiedades texturales, estructurales, química superficial y electroquímicas las conclusiones son:

Se realizó la síntesis de óxidos de grafeno activados con KOH con diversas estructuras controlando los parámetros experimentales. Los resultados de la activación revelan que las condiciones de síntesis afectan significativamente al SSA, al desarrollo y distribución de la porosidad, al orden estructural y al contenido de grupos funcionales oxigenados en las muestras obtenidas. La relación de KOH:GO indica ser un factor crucial para el desarrollo poroso del grafeno, dado que, a una misma concentración de KOH de 10:1 el incremento de la temperatura produce mayores cambios en la estructura porosa del material hasta alcanzar un valor de SSA máximo de $1325 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a una temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Mediante la activación con KOH, se obtuvo un material de grafeno activado (C10-600) con un valor de SSA de $422 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen de microporos del 63 %, que permite almacenar $49,0 \text{ F g}^{-1}$. El mecanismo de activación con KOH, además de contribuir al desarrollo de SSA impide el reagrupamiento de las láminas de grafeno en el plano basal. No obstante, los incrementos en la temperatura de activación generan la pérdida de grupo funcionales oxigenados superficiales que reducen los sitios activos conllevando a la reducción de la capacidad de almacenamiento.

Este trabajo permitió comprobar la capacidad de generación de microporos en los óxidos de grafeno cuando es sometido a proceso de activación con KOH. No obstante, según los resultados obtenidos cuando el grafeno es activado a una relación de impregnación de 2:1 (KOH:GO) no se genera en el material cambios significativos que mejoren en la generación de poros, por el contrario se evidenció una reducción del área superficial específica, así como del volumen de microporos. Cuando se incrementa la concentración del agente activante de 4:1 se evidencia el desarrollo superficial, hasta alcanzar los valores máximos cuando se emplea una relación de 10:1. Los datos adquiridos muestran un valor máximo de SSA cuando se activa a una concentración de 10:1 a una temperatura de 800 °C; sin embargo, bajo estas condiciones se produce un exceso de grabado en el grafeno que conlleva a la destrucción del material siendo este el motivo por el cual no se pudo obtener material para las demás caracterizaciones.

Las micrografías SEM evidencia que el proceso de activación conlleva a la delaminación de las hojas de grafeno con el incremento de la temperatura que favoreció el desarrollo de superficie pero que aumentó la resistencia de los electrodos en el supercondensador generando la disminución de la capacidad de almacenamiento con el incremento de la temperatura. Por su parte, los materiales activados a 600 °C a una concentración de 10:1 mostraron el mejor comportamiento electroquímico, alcanzando un valor máximo de 49 F g^{-1} , este comportamiento se ha relacionado por la alta presencia de especies oxigenadas que favorecieron reacciones pseudocapacitivas evidenciadas en la gráficas de voltametría cíclica y carga/descarga. Nuevamente se evidencia que un desarrollo de microporos en el material determinado por adsorción de nitrógeno no garantiza el incremento de la capacidad de almacenamiento. Esto sugiere que las diferencias en el tamaño de la molécula del gas y el electrolito juegan un papel fundamental en la incorporación en el material activo dependiendo de cada técnica de análisis. Además, la reducción de especies oxigenadas generada con el incremento de la temperatura disminuye la mojabilidad del electrodo, hecho que dificulta la formación de la doble capa electroquímica.

En el estudio de la incidencia del grafeno de partida en las propiedades finales del grafeno activo y de la capacidad de almacenamiento, las conclusiones son:

Se activaron dos fuentes de grafeno con distintos grados de reducción con KOH a diferentes temperaturas de activación. El incremento de la temperatura de reducción en los materiales de partida conllevó a la generación de mesoporos, el incremento del SSA, la reducción de la relación C/O y un ordenamiento de la estructura en el material. Luego, con el proceso de activación se sintetizó un material con un SSA de 2144

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ y un volumen de microporos de $0,64 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$. Sin embargo, a pesar de que el material desarrolló una estructura porosa con mesoporos y microporos, la mejor respuesta capacitiva de $50,08 \text{ F g}^{-1}$ se alcanzó con el grafeno activado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. De acuerdo con lo anterior, el resultado muestra que las estructuras porosas no siempre dan lugar a una mayor capacidad de almacenamiento del electrolito. Además, los resultados encontrados indican que el grado de reducción del precursor afecta a la microestructura, los grupos funcionales y la porosidad del grafeno activado. En el caso del grafeno activado que presentó la mayor capacidad de almacenamiento, el proceso de activación permitió aumentar 20 F g^{-1} en comparación con el material de partida. Con el grafeno exfoliado/reducido a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ se logró producir un grafeno activado con mayor SSA, mayor delaminación y capacidad gravimétrica. La adaptación de los precursores permitió controlar la síntesis del grafeno activado, mejorando la capacidad de almacenamiento de los electrodos de supercondensadores.

Los resultados evidenciados muestran que un material de partida con un mayor grado de reducción ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) condujo a la síntesis de materiales con un mayor grado de activación evidenciado por un alto volumen de microporos, una elevada área superficial, un marcado desorden estructural y una apariencia de pocas láminas apiladas. Este comportamiento difiere de lo reportado para otros materiales carbonosos donde se evidenciaba un mayor poroso para materiales muy oxidados, es decir con una mayor cantidad de grupos funcionales. Este comportamiento encontrado para el material activo a partir del grafeno reducido a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ se asocia a que presenta antes de la activación características superiores al grafeno procesado a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ tales como: área superficial específica, mayor volumen de mesoporos, menor distancia de separación entre láminas de grafeno y estructuras con una apariencia menos apiladas que permitieron la generación de abundantes microporos. En cuanto a la relación de carbono/oxígeno, las diferencias entre ambos materiales de partida no es tan marcada, ya que tan sólo existe una diferencia de aproximadamente uno.

En este caso de estudio, la adaptación de los precursores permitió controlar la síntesis del grafeno activado, mejorando la superficie del material para alcanzar un valor máximo de área superficial específica de $2144,24 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ y la capacidad de almacenamiento del supercondensador de 50.77 F g^{-1} que es un valor considerablemente superior al material de partida. Por tanto, los resultados muestran que la oxidación del grafito por el método de Hummers modificado, seguido del proceso de exfoliación térmica por la técnica de *flash pirólisis* a una temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y una ulterior activación con KOH en una relación de impregnación de 10:1 a una temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ permite la obtención de un material activo con una capacidad razonable de almacenamiento de energía.

Capítulo 4

TRABAJOS

FUTUROS

4. INVESTIGACIONES FUTURAS

Los resultados y las conclusiones obtenidas a partir de esta investigación corresponden a los objetivos inicialmente propuestos. Por tal motivo, es de gran interés continuar con el estudio de estos materiales y mejorar el desarrollo y su aplicación como electrodos de supercondensadores. Así, se tiene previsto abordar los siguientes temas en futuros trabajos:

- Diseñar una metodología de análisis de adsorción de agua para materiales base grafeno que permita acercarse a un cálculo más aproximado de poros en el material y de la capacidad de almacenamiento.
- Evaluar el desempeño electroquímico de los materiales sintetizados en otro tipo de electrolitos.
- Construir un prototipo de supercondensador con los materiales sintetizados y evaluar su desempeño en un banco de pruebas real.
- Evaluar la combinación de los materiales base grafeno con carbones activos en aras de encontrar un material con un mejor costo-beneficio.
- Desarrollar un prototipo de reactor para la técnica *flash pirólisis* que permita el escalado y comparación de propiedades con los materiales sintetizados en este estudio.

Capítulo 5

PARTICIPACIONES

EN EVENTOS

Y FUENTES DE

FINANCIAMIENTO

5. PARTICIPACIONES EN CONGRESOS Y FUENTES DE FINANCIAMIENTO

5.1. Participaciones en congresos

Los resultados de esta tesis doctoral se presentan en los artículos presentados previamente, y varias presentaciones en modalidad oral y poster en congresos y reuniones académicas de carácter nacional e internacional como son las que a continuación se indican.

- Yeixon Quintero Martínez, Zulamita Zapata-Benabithé, Luis Javier Cruz Riaño; Juan Pablo Rodríguez Salazar; Sara Natalia Herrera Penagos. “Analysis of the incidence of using multiscale reinforcements on the behavior of carbon-carbon composites obtained by liquid I”. CARBON 2018. Madrid España. Julio 1-6 2018.
- Yeixon Quintero Martínez, Zulamita Zapata, Sara N. Herrera, Daniel I. Arango, Patricia Blanco y Luis Cruz. “Influence of potassium hydroxide activation of graphene oxide on electrochemical performance of electrodes for supercapacitors”. 5th IMRMPT conference. San José de Cucuta, Colombia. Mayo 28-31 2019.
- C.A. Isaza-Merino, Y. Quintero, S. N. Herrera, J. M. Meza, J. E. Ledezma-Sillas, J.M. Herrera-Ramirez. Dispersion quantification of graphene oxide nanoplates in polyvinyl alcohol nanocomposites. “26th International Symposium on Metaestable, Amorphous and Nanostructured Materials”. Chennai, India. Julio 8-12 2019.
- Yeixon Quintero Martínez, Zulamita Zapata, Sara N. Herrera, Daniel I. Arango, Patricia Blanco y Luis Cruz. “Evaluación del desempeño electroquímico de materiales grafénicos activados químicamente con KOH”. IV Congreso Colombiano de Electroquímica. Octubre 5-7 2020.

5.2. Fuentes de financiamiento.

- Beca del Programa de formación de Doctorados Nacionales de Colciencias, convocatoria 727 del 2015.
- Proyecto de investigación “Obtención de CNT’s por CVD idóneos para su implementación en el desarrollo de supercondensadores”. Proyecto CIDI, convocatoria interna UPB-CIDI, 2015.
- Proyecto de investigación “Desarrollo de electrodos para supercondensadores a partir de materiales carbonosos avanzados (grafenos y nanotubos) obtenidos por síntesis fisicoquímica

(CVD & Hummers)". Convocatoria: 715-2015-Colciencias, convocatoria para proyectos de investigación y desarrollo en ingenierías – 2015.

- Proyecto de investigación "Obtención de un material base-rGO (óxido de grafeno reducido) para su uso como electrodos de supercondensadores". Proyecto CIDI, convocatoria interna UPB-CIDI, 2018.