

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 935 063**

51 Int. Cl.:

H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/46 (2013.01)
H01G 11/02 (2013.01)
H01G 11/26 (2013.01)
H01G 11/70 (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01)
C01B 32/182 (2007.01)
C01B 32/184 (2007.01)
C25D 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2015 PCT/US2015/061400**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2016 WO16081638**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2015 E 15861794 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2022 EP 3221262**

54 Título: **Material compuesto poroso interconectado de red corrugada a base de carbono (ICCN)**

30 Prioridad:

18.11.2014 US 201462081237 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2023

73 Titular/es:

**THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF
CALIFORNIA (100.0%)
1111 Franklin Street, 12th Floor
Oakland, CA 94607, US**

72 Inventor/es:

**EL-KADY, MAHER F.;
KANER, RICHARD B. y
HWANG, JEE YOUN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 935 063 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material compuesto poroso interconectado de red corrugada a base de carbono (ICCN)

Campo de la descripción

La presente descripción se refiere a un material compuesto de red porosa interconectada a base de carbono corrugado (ICCN) que tiene una mayor densidad de energía y una mayor densidad de potencia.

Técnica anterior

Los capacitores electroquímicos ofrecen ventajas significativas en comparación con los medios de almacenamiento convencionales, como baterías y capacitores, brindan densidades de energía significativamente más altas que los capacitores convencionales y exhiben una mayor potencia y un ciclo de vida más prolongado que las baterías. Los condensadores electroquímicos se pueden separar en dos categorías generales: condensadores eléctricos de doble capa (EDLC) y pseudocondensadores. Los EDLC almacenan carga electrostática en la interfaz entre el electrodo y el electrolito, donde la carga se acumula en la superficie del electrodo. Los atributos más importantes de un electrodo EDLC son una gran área de superficie y una alta porosidad, ya que la cantidad de acumulación de carga está relacionada con el área de superficie expuesta.

Los avances recientes en los materiales de carbono, como los nanotubos de carbono, las láminas de carbono bidimensionales de un átomo de espesor y el carbón activado (AC), han llevado a su uso como material activo en los EDLC. Las láminas de carbono bidimensionales de un átomo de espesor son uno de los materiales más atractivos para tales aplicaciones, debido a su área de superficie notablemente alta, excelente conductividad eléctrica y térmica, estabilidad electroquímica y propiedades mecánicas. Si bien los EDLC a base de carbono pueden proporcionar una capacitancia teórica de hasta 550 faradios por gramo, esto se queda corto para muchas aplicaciones prácticas, particularmente cuando se compara con las baterías electroquímicas. Los pseudocondensadores, que se basan en reacciones redox del material del electrodo, pueden tener una capacitancia hasta 10 veces mayor que los EDLC; sin embargo, sus aplicaciones generalizadas se han visto limitadas debido a la menor densidad de potencia y la mala estabilidad de los ciclos.

En los pseudocondensadores, solo los sitios superficiales y cercanos a la superficie pueden contribuir al almacenamiento de carga a través de reacciones redox, donde los materiales de los electrodos son óxidos metálicos de uso común o polímeros conductores. Entre los óxidos metálicos, el óxido de rutenio (RuO_2) ha sido ampliamente estudiado como material para aplicaciones de pseudocapacitores debido a su capacitancia específica notablemente alta (1300-2200 faradios por gramo), características de carga y descarga altamente reversibles, amplia ventana potencial y alta conductividad eléctrica (10^5 siemens por centímetro). Para aplicaciones prácticas de RuO_2 como electrodo de pseudocondensador, se debe mejorar la densidad de potencia y el ciclo de vida.

Ling et al. "Controllable corrugation of chemically converted graphene sheets in water and potential application for nanofiltration", Chem. Commun 47, 5810-5812, 28 de mayo de 2011 revela que la amplitud de la ondulación de las láminas de grafeno convertidas químicamente (CCG) en agua puede controlarse fácilmente mediante tratamiento hidrotérmico, lo que lleva a una nueva clase de membranas de nanofiltración ajustables por permeación.

Resumen

Según la presente invención, se proporciona un material compuesto poroso interconectado de red corrugada basada en carbono (ICCN) de acuerdo con la reivindicación 1. El material compuesto poroso ICCN está compuesto por una pluralidad de capas de carbono que están interconectadas y expandidas separadas entre sí para formar una pluralidad de poros. Las nanopartículas metálicas están dispuestas dentro de la pluralidad de poros.

Los inventores se han centrado en desarrollar un sistema híbrido en el que se combinen las ventajas de los EDLC y los pseudocondensadores para superar las deficiencias de cada tecnología individual. Dichos condensadores electroquímicos híbridos descritos en el presente documento ofrecen densidades de potencia y energía mejoradas, así como una estabilidad de ciclos mejorada. Los inventores han identificado que los nanocompuestos de óxido de carbono-metal con alta conductividad eléctrica son de interés como electrodos para capacitores electroquímicos híbridos con la propuesta de que se beneficiarán de la conductividad eléctrica del carbono y la alta capacitancia de los óxidos metálicos, proporcionando así sistemas con mayor densidad de energía y mayor densidad de potencia.

Los inventores también han identificado un procedimiento para minimizar el número de pasos en la preparación de un capacitor electroquímico, que incluye, por ejemplo, limitar el número necesario de pasos de procesamiento posterior y, por lo tanto, maximizar el potencial de estos métodos para la aplicación práctica a escala. en la industria.

Los supercondensadores a pequeña escala, denominados microsupercondensadores, se han convertido en fuentes de energía prometedoras para alimentar la microelectrónica. Los inventores han identificado aplicaciones de RuO_2 /basado en carbono electrodos en microsupercondensadores que se extienden más allá de los supercondensadores de placas paralelas convencionales, por ejemplo, usos de electrodos a base de carbono, como electrodos a base de carbono/ RuO_2 , en aplicaciones de supercapacitores interdigitados en miniatura. Este importante

avance evita las dificultades características de fabricar y procesar materiales híbridos en microelectrodos estampados.

Ciertas características deseables de los materiales de carbono que son útiles para las aplicaciones descritas en este documento incluyen área superficial alta, porosidad controlada y facilidad de procesamiento en electrodos. La combinación de carbono con óxidos metálicos da como resultado electrodos híbridos con una capacitancia específica más alta en comparación con los electrodos de carbono puro, lo que hasta ahora ha limitado la densidad de energía de los supercondensadores actualmente disponibles comercialmente. El tema descrito en este documento también proporciona la preparación y el procesamiento de electrodos de óxido de carbono/metál en supercondensadores de diferentes estructuras y configuraciones, especialmente para la electrónica miniaturizada, de una manera que evita muchos de los desafíos que incumben a los procesos tradicionales de preparación y fabricación. Los inventores han identificado, y aquí describen, un material compuesto que se puede utilizar para construir electrodos para dispositivos de almacenamiento de energía que tienen mayor densidad de energía y mayor densidad de potencia y procedimientos escalables comercialmente para producir el material compuesto.

En un aspecto, aquí se describe un material compuesto poroso de red ondulada basada en carbono interconectada (ICCN) que comprende: una pluralidad de capas de carbono que están interconectadas y expandidas separadas entre sí para formar una pluralidad de poros; y nanopartículas metálicas dispuestas dentro de la pluralidad de poros. En algunas realizaciones, el ICCN poroso tiene un diámetro de eje menor promedio de la pluralidad de poros que oscila entre aproximadamente 2 nanómetros y aproximadamente 550 nanómetros. En algunas realizaciones, el ICCN poroso tiene un diámetro de eje menor promedio de la pluralidad de poros que oscila entre aproximadamente 10 nanómetros y aproximadamente 450 nanómetros, o entre aproximadamente 25 nanómetros y aproximadamente 400 nanómetros, o entre aproximadamente 50 nanómetros y aproximadamente 350 nanómetros, o desde aproximadamente 75 nanómetros hasta aproximadamente 300 nanómetros, o desde aproximadamente 100 nanómetros hasta aproximadamente 250 nanómetros. En algunas realizaciones, el rango es de alrededor de 50 nanómetros a alrededor de 500 nanómetros.

En algunas realizaciones, se proporciona un material compuesto ICCN poroso en el que las nanopartículas metálicas tienen forma de nanoflor. En determinadas aplicaciones, las nanopartículas metálicas son partículas metálicas. En aún otras realizaciones más o adicionales, las nanopartículas metálicas son partículas de óxido de metal. En algunas realizaciones, las nanopartículas metálicas son partículas de dióxido de manganeso (MnO_2), dióxido de rutenio (RuO_2), óxido de cobalto (Co_3O_4), óxido de níquel (NiO), óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de cobre (CuO), trióxido de molibdeno (MoO_3), pentóxido de vanadio (V_2O_5), hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), o una combinación de uno o más de los mismos.

En otro aspecto, se proporciona un material compuesto ICCN poroso en el que la conductividad eléctrica de la pluralidad de capas de carbono es superior a aproximadamente 0,1 siemens/metro. En algunas realizaciones, el material compuesto ICCN poroso tiene una conductividad eléctrica que oscila entre aproximadamente 900 siemens/metro y aproximadamente 1750 siemens/metro. En algunas realizaciones, lo que se proporciona es un material compuesto ICCN poroso que tiene una conductividad eléctrica superior a aproximadamente 0,5 siemens/metro, o superior a aproximadamente 1 siemens/metro, o superior a aproximadamente 5 siemens/metro, o superior a aproximadamente 10 siemens/metro, o superior a unos 15 siemens/metro, o superior a unos 25 siemens/metro, o superior a unos 50 siemens/metro, o superior a unos 100 siemens/metro, o superior a unos 200 siemens/metro, o superior a aproximadamente 300 siemens/metro, o superior a aproximadamente 400 siemens/metro, o superior a aproximadamente 500 siemens/metro, o superior a aproximadamente 600 siemens/metro, o superior a aproximadamente 700 siemens/metro, o superior a aproximadamente 800 siemens/metro, o superior a unos 900 siemens/metro, o superior a unos 1.000 siemens/metro, o superior a unos 1.100 siemens/metro, o superior a unos 1.200 siemens/metro, o superior a unos 1.300 siemens/metro, o superior a unos 1.400 siemens/metro, o superior a unos 1.500 siemens/metro, o superior a aproximadamente 1600 siemens/metro, o superior a aproximadamente 1.700 siemens/metro.

Otro aspecto de la materia descrita en este documento es un material compuesto ICCN poroso en el que un área de superficie total por unidad de masa de la pluralidad de capas de carbono es al menos aproximadamente 1.500 metros cuadrados por gramo, o al menos aproximadamente 2.000 metros cuadrados por gramo, o al menos unos 3.000 metros cuadrados por gramo, o al menos unos 4.000 metros cuadrados por gramo, o al menos unos 5.000 metros cuadrados por gramo, o al menos unos 10.000 metros cuadrados por gramo, o al menos unos 15.000 metros cuadrados por gramo, o al menos unos 25.000 metros cuadrados por gramo.

Otro aspecto más del tema descrito en el presente documento es un material compuesto ICCN poroso en el que un porcentaje de cobertura del área superficial de las nanopartículas metálicas sobre la pluralidad de capas de carbono oscila entre aproximadamente el 15 %, o es al menos aproximadamente el 20 %, o es al menos aproximadamente el 25 %, o es al menos alrededor del 30 %, o es al menos alrededor del 35 %, o es al menos alrededor del 40 %, o es al menos alrededor del 45 %, o es al menos alrededor del 50 %, o es al menos alrededor del 60 %, o es al menos aproximadamente el 70 %, o es al menos aproximadamente el 80 %, o es al menos aproximadamente el 90 %, o es al menos aproximadamente el 95 %.

Otro aspecto del objeto descrito en el presente documento es un material compuesto ICCN poroso en el que el material compuesto ICCN poroso proporciona una densidad de energía que oscila entre aproximadamente 2 vatios-hora/litro y aproximadamente 41 vatios-hora/litro. En determinadas realizaciones, el material compuesto ICCN poroso proporciona una densidad de energía que es al menos aproximadamente 2 vatios-hora/litro, o al menos aproximadamente 5 vatios-

hora/litro, o al menos aproximadamente 10 vatios-hora/litro, o al menos aproximadamente 15 vatios-hora/litro, o al menos unos 20 vatios-hora/litro, o al menos unos 25 vatios-hora/litro, o al menos unos 30 vatios-hora/litro, o al menos unos 35 vatios-hora/litro, o al menos alrededor de 40 vatios-hora/litro.

Aspectos adicionales de la materia objeto descrita son procedimientos para producir un material compuesto ICCN poroso. Por ejemplo, en una realización, el procedimiento comprende: proporcionar una película que comprende una mezcla de un precursor metálico y un óxido a base de carbono; y exponer al menos una parte de la película a la luz para formar un material compuesto de red a base de carbono ondulado interconectado (ICCN) poroso que comprende: una pluralidad de capas de carbono que están interconectadas y expandidas separadas entre sí para formar una pluralidad de poros; y nanopartículas metálicas dispuestas dentro de la pluralidad de poros, donde la luz convierte el precursor metálico en nanopartículas metálicas. En otras realizaciones más o adicionales, se proporciona un procedimiento para producir un material compuesto ICCN poroso en el que proporcionar la película hecha de la mezcla del precursor metálico y el óxido a base de carbono comprende: proporcionar una solución que comprende un líquido, el precursor metálico y el óxido a base de carbono; disponer la solución con el líquido, el precursor metálico y el óxido a base de carbono sobre un sustrato; y evaporar el líquido de la solución para formar la película. En una realización, se proporciona un procedimiento para producir material compuesto de red a base de carbono ondulado interconectado (ICCN) poroso que comprende: formar un ICCN poroso que comprende una pluralidad de capas de carbono que están interconectadas y expandidas separadas entre sí para formar una pluralidad de poros; y electrodepositar nanopartículas metálicas dentro de la pluralidad de poros. En otra realización, el procedimiento comprende proporcionar una película hecha de la mezcla del precursor metálico y el óxido a base de carbono que comprende: proporcionar una solución que comprende un líquido, el precursor metálico y el óxido a base de carbono; disponer la solución con el líquido, el precursor metálico y el óxido a base de carbono sobre un sustrato; y evaporar el líquido de la solución para formar la película. En determinadas aplicaciones, el óxido a base de carbono es óxido de grafito.

En otro aspecto, los procedimientos para electrodepositar las nanopartículas metálicas dentro de la pluralidad de poros comprenden: sumergir el ICCN poroso en una solución acuosa que tiene un precursor metálico; y aplicar una corriente eléctrica a través del ICCN poroso para electrodepositar las nanopartículas metálicas en la pluralidad de poros. En algunas realizaciones, la corriente eléctrica tiene una densidad de corriente de al menos aproximadamente 250 microamperios por centímetro cuadrado. En algunas realizaciones, la corriente eléctrica tiene una densidad de corriente de al menos aproximadamente 350 microamperios por centímetro cuadrado, o al menos aproximadamente 450 microamperios por centímetro cuadrado, o al menos aproximadamente 550 microamperios por centímetro cuadrado, o al menos aproximadamente 650 microamperios por centímetro cuadrado, o al menos alrededor de 750 microamperios por centímetro cuadrado, o al menos alrededor de 1.000 microamperios por centímetro cuadrado.

En una realización ejemplar, se describe un procedimiento de exposición únicamente a la luz para producir un material compuesto ICCN poroso. En otra realización ejemplar, se describe un procedimiento de exposición a la luz más una electrodeposición para producir el material compuesto ICCN poroso. En otra realización ejemplar más, se describe un condensador que tiene un primer electrodo y un segundo electrodo separados del primer electrodo por un dieléctrico en el que al menos uno del primer electrodo y el segundo electrodo está formado por el compuesto poroso ICCN.

Los expertos en la técnica apreciarán el alcance de la descripción y se darán cuenta de aspectos adicionales de la misma después de leer la siguiente descripción detallada en asociación con los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos incorporados y que forman parte de esta especificación ilustran varios aspectos de la divulgación y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la divulgación.

La Figura 1 muestra una sección transversal de una escama de óxido a base de carbono.

La Figura 2 muestra una sección transversal de una red porosa interconectada corrugada a base de carbono (ICCN) que resulta de la desoxigenación de las escamas de óxido a base de carbono de la Figura 1.

La Figura 3 muestra una sección transversal de un material compuesto ICCN poroso que incluye nanopartículas metálicas dispuestas dentro de los poros del ICCN poroso de la Figura 2.

La Figura 4 muestra un procedimiento para fabricar un material compuesto de película a base de carbono que contiene escamas de óxido a base de carbono y un precursor metálico.

La Figura 5A muestra electrodos interdigitados formados usando un láser dirigido por computadora para reducir partes del material compuesto de película a base de carbono de la Figura 4 en patrones de electrodos hechos del material compuesto poroso ICCN de la figura 3.

La Figura 5B es una representación en despiece de un microsupercondensador fabricado utilizando los electrodos interdigitados que se muestran en la Figura 5A.

La Figura 5B' es una vista desde arriba que representa los electrodos interdigitados representados en la Figura 5A.

La Figura 5C es una vista isométrica que muestra el microsupercondensador de la Figura 5B completamente ensamblado.

La Figura 6 es un diagrama de flujo que representa un procedimiento de electrodeposición para agregar nanopartículas metálicas al ICCN poroso de la Figura 2 para hacer el material compuesto ICCN poroso de la Figura 3.

La Figura 7A es una imagen SEM de una parte de un electrodo que comprende un material compuesto ICCN poroso.

La Figura 7B es una ampliación mayor de la imagen SEM de la Figura 7A.

La Figura 7C es una imagen SEM de una morfología de nanoflor de MnO_2 electrodepositado.

La Figura 7D es una imagen SEM de sección transversal de un material compuesto ICCN poroso.

Descripción detallada

Las realizaciones expuestas a continuación permiten a los expertos en la técnica practicar la descripción. Al leer la siguiente descripción a la luz de los dibujos adjuntos, los expertos en la técnica comprenderán los conceptos de la descripción y reconocerán las aplicaciones de estos conceptos no particularmente abordado en esta invención. Debe entenderse que estos conceptos y aplicaciones caen dentro del alcance de la descripción y las reivindicaciones adjuntas.

Se entenderá que cuando se hace referencia a un elemento como una capa, zona o sustrato como si estuviera "sobre", "encima de", "en" o extendiéndose "sobre" otro elemento, puede estar directamente sobre, directamente encima de, directamente en, o extenderse directamente sobre el otro elemento o elementos intermedios también pueden estar presentes. Por el contrario, cuando se hace referencia a un elemento como "directamente sobre", "directamente encima de", "directamente dentro" o que se extiende "directamente sobre" otro elemento, no hay presentes elementos intermedios. También se entenderá que cuando se hace referencia a un elemento como "conectado" o "acoplado" a otro elemento, puede estar directamente conectado o acoplado al otro elemento o pueden estar presentes elementos intermedios. Por el contrario, cuando se hace referencia a un elemento como "directamente conectado" o "directamente acoplado" a otro elemento, no hay presentes elementos intermedios.

Los términos relativos como "abajo" o "arriba" o "superior" o "inferior" u "horizontal" o "vertical" pueden usarse aquí para describir una relación de un elemento, capa o zona con otro elemento, capa o zona como se ilustra en las figuras. Se entenderá que estos términos y los analizados anteriormente pretenden abarcar diferentes orientaciones del dispositivo además de la orientación representada en las Figuras.

Para los fines de esta descripción, en determinadas realizaciones, el término expandido que se refiere a una pluralidad de capas de carbono que se expanden separadas entre sí significa que una parte de las capas de carbono adyacentes están separadas por al menos 2 nanómetros. Además, para los fines de esta descripción, en determinadas realizaciones, la pluralidad de capas de carbono también se define como que tiene una conductividad eléctrica superior a aproximadamente 0,1 siemens/metro. Aún más, cada una de la pluralidad de capas de carbono se define como un material bidimensional con un solo átomo de carbono de espesor.

La Figura 1 representa una sección transversal de una escama de un óxido a base de carbono 10 que tiene una pluralidad de láminas de carbono 12 de un átomo de espesor. Los átomos de oxígeno 14 están ubicados entre cada una de la pluralidad de láminas de carbono 12 de un átomo de espesor. Un material adecuado para el óxido a base de carbono 10 suele denominarse óxido de grafito. La luz directa que tiene una potencia que oscila entre unos 5 milivatios y unos 350 milivatios hace que los átomos de oxígeno se combinen con algunos átomos de carbono para formar dióxido de carbono gaseoso que obliga a la pluralidad de láminas de carbono 12 de un átomo de espesor a separarse en ubicaciones. El gas de dióxido de carbono escapa del óxido a base de carbono 10, desoxigenando así el óxido a base de carbono 10.

La Figura 2 representa una sección transversal de una red porosa interconectada a base de carbono corrugado (ICCN) 16 que resulta de la desoxigenación del óxido a base de carbono 10 de la Figura 1. La ICCN porosa 16 comprende una pluralidad de capas de carbono expandidas e interconectadas 18 que son interconectados y expandidos unos de otros para formar una pluralidad de poros 20. El diámetro medio del eje menor de la pluralidad de poros 20 oscila entre 2 nanómetros y 550 nanómetros. En una realización ejemplar, el diámetro medio del eje menor oscila entre 50 nanómetros y 500 nanómetros.

La Figura 3 representa una sección transversal de un material compuesto poroso ICCN 22 que incluye nanopartículas metálicas 24 dispuestas dentro de la pluralidad de poros 20. Las nanopartículas metálicas 24 pueden ser, entre otras, partículas de dióxido de manganeso (MnO_2), dióxido de rutenio (RuO_2), óxido de cobalto (Co_3O_4), óxido de níquel (NiO), óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de cobre (CuO), trióxido de molibdeno (MoO_3), pentóxido de vanadio (V_2O_5), hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), y combinaciones de los mismos. En otras realizaciones más, las nanopartículas metálicas son partículas metálicas que incluyen, entre otros, platino (Pt), paladio (Pd), plata (Ag), oro (Au) y combinaciones de los mismos. Además, en al menos algunas realizaciones, las nanopartículas metálicas tienen

formas que incluyen, entre otras, formas de nanoflores, formas de escamas y combinaciones de las mismas.

En al menos una realización, el material compuesto poroso ICCN 22 tiene una conductividad eléctrica superior a 900 siemens/metro. Además, el área superficial total por unidad de masa de la pluralidad de capas de carbono expandidas e interconectadas 18 oscila entre 1500 metros cuadrados por gramo y 1620 metros cuadrados por gramo. Aún más, el porcentaje de cobertura del área superficial de las nanopartículas metálicas 24 sobre la pluralidad de capas de carbono expandidas e interconectadas 18 oscila entre aproximadamente el 50 % y el 95 %.

El material compuesto poroso ICCN 22, cuando se carga en una configuración de condensador, proporciona una densidad de energía que oscila entre 2 vatios-hora/litro y 41 vatios-hora/litro. En al menos algunas realizaciones, el material compuesto poroso ICCN 22, cuando se carga en una configuración de condensador, proporciona una densidad de energía que oscila entre 2 vatios-hora/litro y 20 vatios-hora/litro. En aún otras realizaciones, el material compuesto poroso ICCN 22, cuando se carga en una configuración de condensador, proporciona una densidad de energía que oscila entre 20 vatios-hora/litro y 41 vatios-hora/litro.

La Figura 4 representa un proceso para fabricar una película 26 de material compuesto a base de carbono que contiene el óxido a base de carbono 10 (Figura 1) y un precursor metálico 28. El precursor metálico 28 puede ser, entre otros, cloruro de rutenio hidratado (RuCl_3), cloruro de cobalto (CoCl_2), cloruro de níquel (NiCl_2), cloruro de vanadio (VCl_3), cloruro de hierro (FeCl_3), cloruro de cobre (CuCl_2), cloruro de molibdeno (MoCl_3), hexacloroplatinato de hidrógeno (H_2PtCl_6), hexacloropaladato (H_2PdCl_6), tetracloroaurato de hidrógeno (HAuCl_4), y combinaciones de los mismos.

El procedimiento comienza proporcionando el óxido basado en carbono 10, un líquido 30 y el precursor metálico 28 en la solución 32 (paso 100). El procedimiento continúa sonicando la solución 32 para aumentar la dispersión y suspensión del precursor metálico 28 y el óxido basado en carbono 10 (paso 102). Después de la sonicación, el precursor metálico 28 se dispersa directamente sobre el óxido basado en carbono 10. El procedimiento continúa con el vertido de la solución sobre un sustrato 34 (etapa 104). A continuación, se inicia un paso de evaporación del líquido 30 de la solución 32 (etapa 106). La evaporación del líquido 30 puede ser de secado forzado usando calor y flujo de aire o secado natural en un ambiente de humedad relativamente baja. En al menos una realización, el líquido 30 es agua desionizada.

Las Figuras 5A-5C representan un proceso de ejemplo para fabricar un microsupercondensador 36 que tiene un primer electrodo 38 y un segundo electrodo 40 hechos del material compuesto poroso ICCN 22 de la Figura 3. Los patrones de electrodos 42 diseñados en una computadora 44 se pueden modelar en la película 26 de material compuesto a base de carbono sobre el sustrato 34 mediante el uso de luz para reducir porciones de la película 26 de material compuesto a base de carbono en el primer electrodo 38 y el segundo electrodo 40. El procedimiento ejemplar comienza cuando la computadora 44 controla el posicionamiento y la potencia de la luz 46 emitida desde una fuente de luz 48 de tal manera que porciones de la película 26 absorben la luz 46 y se convierten en material compuesto(s) ICCN poroso(s) para realizar el primer electrodo 38 y el segundo electrodo 40 (etapa 200).

En este ejemplo de realización, la fuente de luz 48 es un diodo láser que el ordenador 44 posiciona radialmente a lo largo de una trayectoria radial R y una trayectoria arqueada Θ . Al usar la precisión de un láser, se puede usar una unidad de etiquetado directo al disco para convertir patrones diseñados por computadora, como los patrones de electrodos 42, en la película 26 de material compuesto a base de carbono para producir el primer electrodo 38 y el segundo electrodo 40. El control de precisión de la fuente de luz 48 proporcionado por la computadora 44 permite que el primer electrodo 38 y el segundo electrodo 40 estén interdigitados. El primer electrodo 38 y el segundo electrodo 40 se transfieren a un sustrato de paquete 50 como se muestra en la Figura 5B.

Como se ve mejor desde una vista superior en la figura 5B', el óxido basado en carbono 10 sirve como un buen aislante entre el primer electrodo 38 con dígitos de electrodo 38D y el segundo electrodo 40 con dígitos de electrodo 40D. Una longitud ejemplar L para los dígitos de electrodo 38D y 40D es de alrededor de 4800 micrómetros. Un ancho ejemplar W para los dígitos de electrodo 38D y 40D es de alrededor de 1770 micrómetros. Sin embargo, debe entenderse que las dimensiones del primer electrodo 38 y el segundo electrodo 40 son escalables y solo están limitadas a nanoescala por la longitud de onda de la luz utilizada para exfoliar el óxido a base de carbono 10.

En particular, la Figura 5B muestra una vista en despiece del microsupercondensador 36 que comprende el primer electrodo 38 y un segundo electrodo 40 que están fabricados a partir del material compuesto poroso ICCN 22 (Figura 3) que comprende una pluralidad de capas de carbono 18 expandidas e interconectadas (Figura 3) que son eléctricamente conductoras. El material compuesto poroso ICCN 22 tiene una conductividad eléctrica que oscila entre 900 siemens/metro y aproximadamente 1738 siemens/metro. Además, al menos uno del primer electrodo 38 y el segundo electrodo 40 proporciona una capacitancia específica que oscila entre 1100 Farads/gramo y 1400 Farads/gramo. Debe entenderse que, opcionalmente, el primer electrodo 38 o el segundo electrodo 40 pueden estar hechos de un metal, mientras que el resto del primer electrodo 38 o del segundo electrodo 40 está hecho de material compuesto poroso ICCN 22. Sin embargo, el primer electrodo 38 y el segundo electrodo 40 se trazan típicamente con láser a partir de la película 26 que se transfiere al sustrato 50, como tereftalato de polietileno (PET) o silicio (Si), que tiene una capa aislante 52, como dióxido de silicio (SiO_2) capa.

Una primera tira conductora 54 y una segunda tira conductora 56 están interconectadas con el primer electrodo 38 y

el segundo electrodo 40 para proporcionar terminales eléctricamente conductores para acoplar a un circuito externo (no mostrado). Los ejemplos de circuitos externos para ser alimentados por el microsupercondensador 36 pueden ser, pero no se limitan a, circuitos integrados y otros dispositivos a microescala alimentados eléctricamente. Un revestimiento 58 que no es eléctricamente conductor cubre las partes del primer electrodo 38 y el segundo electrodo 40 que están en interfaz con la primera tira conductora 54 y la segunda tira conductora 56. El revestimiento 58 incluye una ventana central a través de la cual un electrolito 60 se coloca en contacto con el primer electrodo 38 y el segundo electrodo 40. Se puede usar una cinta de poliimida como revestimiento 58. El electrolito puede ser un electrolito de gel como un nanopulvo de sílice pirogénica (FS) mezclado con un líquido iónico. Un líquido iónico ejemplar es 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida. Otro electrolito de gel adecuado es un hidrogel como poli (vinil alcohol) (PVA)-H₂SO₄. También son adecuados otros electrolitos, pero los electrolitos descritos proporcionan una ventana de voltaje entre un voltaje cargado máximo y un voltaje descargado mínimo de aproximadamente 2,5 V.

La Figura 5C representa el microsupercondensador 36 completamente ensamblado. En esta representación ejemplar, la primera tira conductora 54 se convierte en un terminal positivo y la segunda tira conductora 56 se convierte en un terminal negativo. Debe entenderse que la primera tira conductora 54 y la segunda tira conductora 56 pueden estar hechas de un conductor eléctrico como cobre (Cu), aluminio (Al) y/o estructuras adicionales compuestas del material compuesto poroso ICCN 22.

Por lo tanto, el primer electrodo 38 y el segundo electrodo 40 se pueden usar directamente como componentes para microsupercondensadores planos después de recibir una capa de electrolito, como se muestra en las Figuras 5B y 5C. A diferencia de los procedimientos de microfabricación convencionales, una técnica de trazado directo con láser que se muestra en la Figura 5A no requiere máscaras, materiales costosos, procesamiento posterior ni operaciones de sala limpia. Además, la técnica de trazado láser directo es rentable y fácilmente escalable.

Entre una macroescala y una nanoescala hay una escala submicrónica que incluye una gama de microsupercondensadores que se pueden utilizar para alimentar circuitos integrados. Como tal, estos microsupercondensadores pueden integrarse con circuitos integrados de manera que los circuitos integrados y los microsupercondensadores pueden fabricarse en un solo paquete de circuitos integrados.

El material compuesto poroso ICCN 22 de la presente descripción también se puede utilizar para fabricar un primer y segundo electrodo relativamente grandes separados por un electrolito que proporciona suficiente capacidad de almacenamiento de carga para impulsar vehículos eléctricos del tamaño de un automóvil de pasajeros. Además, los supercondensadores fabricados según la presente descripción también se pueden usar para suministrar energía eléctrica a las redes eléctricas industriales durante los picos de demanda de energía. Por ejemplo, el primer electrodo 38 y el segundo electrodo 40 de un supercondensador según la presente descripción pueden dimensionarse para suministrar energía máxima a una red de energía eléctrica con capacidad de megavatios.

La Figura 6 es un diagrama de flujo que representa un procedimiento de electrodeposición ejemplar para agregar nanopartículas metálicas al ICCN 16 poroso (Figura 2) para hacer el material compuesto ICCN 22 poroso de la Figura 3. El procedimiento de electrodeposición comienza con la formación del ICCN 16 poroso (paso 300). El ICCN poroso 16 puede formarse exponiendo el óxido basado en carbono 10 (Figura 1) a la luz de la fuente de luz 48 (Figura 5A). Si bien al menos una realización usa un láser para la fuente de luz 48, debe entenderse que una lámpara de destellos, así como otras fuentes de luz de intensidad igualmente alta, se pueden usar para reducir el óxido basado en carbono al ICCN 16 poroso. El procedimiento de electrodeposición continúa sumergiendo el ICCN poroso 16 en una solución acuosa que contiene un precursor metálico 28 (etapa 302). El ICCN 16 poroso se usa como electrodo de trabajo y la electrodeposición de nanopartículas metálicas 24 con la pluralidad de poros 20 (Figuras 2 y 3) se logra aplicando corriente eléctrica a través del ICCN 16 poroso (etapa 304). La electrodeposición continúa hasta que se alcanza un tiempo predeterminado (etapa 306) cuando finaliza la electrodeposición (etapa 308).

En al menos una realización, las partículas metálicas electrodepositadas en la etapa de electrodeposición 304 son partículas de dióxido de manganeso (MnO₂). En este caso, el precursor metálico es nitrato de manganeso 0,02 molar (Mn(NO₃)₂) en una solución de nitrato de sodio 0,1 molar (NaNO₃).

En una realización ejemplar, se puede usar una configuración estándar de electrodeposición de tres electrodos para la electrodeposición de las nanopartículas metálicas. Por ejemplo, el ICCN 16 poroso se usa como electrodo de trabajo, la plata (Ag) o el cloruro de plata (AgCl) se usa como electrodo de referencia y una lámina de platino se usa como contraelectrodo. Una corriente eléctrica ejemplar aplicada a través del ICCN 16 poroso tiene una densidad de corriente de aproximadamente 250 microamperios por centímetro cuadrado. Un tiempo predeterminado para aplicar la corriente eléctrica en la etapa de electrodeposición (304) es proporcional a la cantidad de deposición de nanopartículas metálicas deseada. El tiempo predeterminado oscila entre aproximadamente 3 minutos y aproximadamente 960 minutos. En una realización, el tiempo predeterminado oscila entre 30 minutos y 240 minutos. En otra realización, el tiempo predeterminado oscila entre 240 minutos y 480 minutos. En otra realización más, el tiempo predeterminado oscila entre 480 minutos y 960 minutos. Dentro de estos intervalos de tiempo predeterminados para la etapa de electrodeposición 304, un porcentaje de cobertura del área superficial de las nanopartículas metálicas electrodepositadas sobre la pluralidad de capas de carbono expandidas e interconectadas 18 (Figura 3) dentro de los poros 20 oscila entre aproximadamente el 10 % y aproximadamente el 95 %, quedando el intervalo del 10% al 15% fuera del alcance de las presentes reivindicaciones.

Síntesis y caracterización de electrodos 3D de ICCN/MnO₂ macroporoso

Para realizar experimentalmente electrodos de supercondensador de alta densidad de energía y alta potencia, se integró con MnO₂ un marco de grafeno trazado con láser (LSG) 3D altamente conductivo y de área de superficie alta que es una forma de red corrugada basada en carbono (ICCN) interconectada tal como se ilustra esquemáticamente en la Figura 3. El ICCN se produjo a partir del trazado láser de películas GO siguiendo nuestro procedimiento informado anteriormente, en el que el color cambia de marrón dorado a negro. Posteriormente se revistió el ICCN *in situ* con MnO₂ usando una técnica de deposición electroquímica como se describe en la sección Procedimientos a continuación. Tenga en cuenta que un electrodo ICCN se vuelve de color más oscuro después de la electrodeposición, una indicación visual de la carga de MnO₂. Está bien aceptado que la conductividad y la carga de masa de los materiales activos tienen un impacto significativo en el comportamiento electroquímico de los electrodos de supercondensadores. Aquí, la carga masiva de MnO₂ se controla ajustando la corriente de deposición y el tiempo de deposición. La carga de MnO₂ cambia casi linealmente con el tiempo de deposición a una corriente aplicada de 0,25 mA/cm² y una tasa de deposición promedio estimada en ~6 µg/min.

Además de sus interesantes propiedades eléctricas, los electrodos ICCN/MnO₂ son monolíticos y demuestran una excelente integridad mecánica bajo una gran deformación mecánica. Un electrodo ICCN/MnO₂ se puede doblar significativamente sin dañarse. La capacidad de plegamiento de electrodos ICCN/MnO₂ se evaluó midiendo su resistencia eléctrica bajo ciclos de flexión sucesivos. La resistencia varía solo ligeramente hasta un radio de flexión de 5,0 mm y puede recuperarse por completo después del enderezado sin importar si la flexión es positiva (convexa) o negativa (cóncava). En particular, después de 1000 ciclos de doblado y enderezamiento con un radio de doblado cóncavo de 5,0 mm, la resistencia aumentó solo un 2,8 %.

La evolución de la morfología correspondiente a diferentes tiempos de depósito se examinó mediante microscopía electrónica de barrido, Figuras 7A-D. La Figura 7A es una imagen SEM de una parte de un electrodo que comprende un material compuesto ICCN poroso. La Figura 7B es una ampliación mayor de la imagen SEM de la Figura 7A. La Figura 7C es una imagen SEM de una nanoflor de MnO₂ electrodepositado. La Figura 7D es una imagen SEM de sección transversal de un material compuesto ICCN poroso.

Las micrografías SEM muestran la morfología general y la microestructura detallada de una muestra típica preparada mediante 120 minutos de deposición. MnO₂ se ha revestido uniformemente sobre la superficie del grafeno en toda la película. Además, las partículas de MnO₂ electrodepositadas muestran una arquitectura jerárquica en forma de nanoflor con una interfaz clara entre MnO₂ y el sustrato de grafeno, lo cual es consistente con estudios previos. Una inspección más detallada de las nanoflores de MnO₂ muestra que están formadas por cientos de nanoescamas ultrafinas de 10-20 nm de grosor. Estas nanoescamas están interconectadas para formar MnO₂ mesoporoso con una gran área de superficie accesible, ofreciendo así numerosos sitios electroactivos disponibles para el electrolito que promueve reacciones Faradaicas superficiales rápidas.

La estructura 3D de los electrodos ICCN/MnO₂ se analizó más mediante SEM transversal, Figura 7D. La estructura porosa 3D de ICCN se conserva después de la deposición de MnO₂ sin aglomeraciones. La superficie ICCN ha sido recubierta uniformemente con MnO₂ sobre toda la sección transversal. Además, la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) proporciona mapas elementales de C, O y Mn, lo que confirma que se ha creado una capa homogénea de MnO₂ en todo el marco macroporoso 3D.

XPS se utilizó con éxito para una mejor comprensión de la composición química y el estado de oxidación de Mn en electrodos ICCN/MnO₂. Los picos de Mn 2p_{3/2} y manganeso 2p_{1/2} están ubicados en 642,1 y 653,9 eV, respectivamente, con una separación de energía de espín de 11,6 eV, lo que concuerda con los datos para los estados de Mn 2p informados anteriormente. Toupín *et al.* mostró que la separación de picos del doblete de Mn 3s está relacionada con el estado de oxidación de Mn en óxidos de manganeso, donde las muestras de referencia de MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃ y MnO₂ mostraron una separación de 5.79, 5.50, 5.41 y 4.78 eV, respectivamente. El ICCN/MnO₂ preparado mostró una energía de separación de 4,8 eV para el doblete de Mn 3s, lo que sugiere que el óxido es MnO₂ que se confirmó además a partir del espectro de O 1s.

Montaje y rendimiento electroquímico de supercondensadores simétricos de ICCN/MnO₂

Para probar el rendimiento electroquímico de marcos ICCN/MnO₂ macroporosos, se ensambló una celda tipo bolsa de supercondensador a partir de dos electrodos simétricos separados por un separador poroso de iones Celgard M824 e impregnado con electrolito Na₂SO₄ 1,0 M. Las celdas se probaron mediante voltamperometría cíclica (CV) en una amplia gama de velocidades de exploración de 1 mV/s-1000 mV/s. Como ejemplo, cabe considerar el ICCN/MnO₂ de muestra con un tiempo de deposición de 3 minutos, el supercondensador muestra perfiles de CV casi rectangulares hasta una velocidad de exploración de hasta 1000 mV/s, lo que indica excelentes características de almacenamiento de carga y un tiempo de respuesta ultrarrápido para los electrodos. Las capacidades de los dispositivos fabricados con diferentes tiempos de deposición se calcularon a partir de perfiles de CV. Tenga en cuenta que la capacitancia se calculó utilizando el volumen total de la pila de celdas, en lugar de un solo electrodo. Esto incluye el volumen del colector de corriente, el material activo, el separador y el electrolito.

La capacitancia depende en gran medida de la cantidad de carga del MnO₂ pseudocapacitivo y aumenta

significativamente con el tiempo de deposición de 0-960 min. Por ejemplo, una capacitancia de pila de hasta $\sim 203 \text{ F/cm}^3$ se puede lograr con la muestra a un tiempo de deposición de 960 min. Esto se traduce en una capacitancia volumétrica de 1136.5 F/cm^3 cuando se calcula en base al volumen del material activo por electrodo únicamente. Este valor es mucho mayor que la capacitancia de los carbones activados ($60\text{-}80 \text{ F/cm}^3$), carbones derivados del carburo (180 F/cm^3), ICCN desnudo (12 F/cm^3), MEGO activado (60 F/cm^3) y películas de grafeno convertido químicamente (CCG) mediadas por líquido ($263,3 \text{ F/cm}^3$), lo que indica que la capacitancia volumétrica de los electrodos a base de carbono se puede mejorar significativamente mediante la incorporación de materiales pseudocapacitivos. Además, este valor es más alto que algunos de los mejores valores informados previamente para supercondensadores basados en MnO_2 : $16,1 \text{ F/cm}^3$ para CNT/PPy/ MnO_2 esponja, 130 F/cm^3 para grafeno/ MnO_2 /CNT, 246 F/cm^3 para CNT/ MnO_2 , 108 F/cm^3 para carbón mesoporoso/ MnO_2 y 90 F/cm^3 para carbono ultraporoso/ MnO_2 . Además, dependiendo del tiempo de deposición, se pueden lograr capacitancias de área ultra altas de hasta $\sim 0.8 \text{ F/cm}^2$ por huella del dispositivo. Esto se compara favorablemente con los supercondensadores de carbono comerciales que normalmente proporcionan $\sim 0,3 \text{ F/cm}^2$.

Este desempeño sin precedentes se puede entender separando la contribución de las nanoflores MnO_2 de la capacitancia promedio de los electrodos ICCN/ MnO_2 . La capacitancia específica aportada por MnO_2 solo se calculó restando la carga del ICCN desnudo según la ecuación $C_{s,\text{MnO}_2} = (Q_{\text{ICCN}/\text{MnO}_2} - Q_{\text{ICCN}})/(\Delta V \times m_{\text{MnO}_2})$. Aquí Q es la carga voltamétrica, ΔV es la ventana de potencial operativo y m es la masa. La capacitancia específica de MnO_2 depende de la masa del material activo alcanzando un valor máximo de 1145 F/g que es aproximadamente el 83 % de la capacitancia teórica a una carga de masa del 13 % de MnO_2 . Este notable rendimiento se puede atribuir a la microestructura del electrodo que facilita el transporte de iones y electrones y proporciona abundantes superficies para las reacciones de transferencia de carga, asegurando una mayor utilización de los materiales activos.

Para demostrar las propiedades superiores de los electrodos ICCN/ MnO_2 macroporosos, MnO_2 también se depositó electrolíticamente en sustratos de oro y grafeno convertido químicamente (CCG) en las mismas condiciones. El CCG/ MnO_2 no solo exhibe una capacitancia más baja, sino su rendimiento cae muy rápidamente a tasas de carga/descarga más altas. Esto se puede atribuir al reapilamiento de láminas de grafeno durante la fabricación de los electrodos CCG, lo que da como resultado una reducción significativa en el área de la superficie y finalmente cierra gran parte de la porosidad. Además, el supercondensador Au/ MnO_2 muestra una capacitancia extremadamente baja debido a la superficie limitada y las propiedades estructurales. ICCN/ MnO_2 , por otro lado, muestra una capacitancia de pila de $\sim 50 \text{ F/cm}^3$ que es más de cuatro veces mayor que CCG/ MnO_2 y alrededor de tres órdenes de magnitud mayor que Au/ MnO_2 . La capacidad mejorada de capacitancia y velocidad del ICCN/ MnO_2 confirma aún más su estructura optimizada que sinergiza los efectos de la migración iónica efectiva y la alta área de superficie electroactiva, lo que permite un comportamiento capacitivo alto y reversible incluso a altas tasas de carga/descarga. La difusión iónica optimizada de la red ICCN también se confirmó mediante espectroscopia de impedancia electroquímica con un tiempo de respuesta de 23 ms para ICCN en comparación con 5952 ms para los electrodos CCG. De hecho, el supercondensador ICCN/ MnO_2 muestra una capacitancia volumétrica y una capacidad de velocidad superiores en comparación con los supercondensadores de carbón activado, los pseudocondensadores y los condensadores híbridos de iones de litio disponibles en el mercado.

Construcción de supercondensadores asimétricos

Construcción de supercondensadores asimétricos. Los supercondensadores asimétricos (ASC) utilizan materiales de electrodos positivos y negativos de diferentes tipos que pueden cargarse/descargarse en ventanas de potencial bien separadas en el mismo electrolito. Han llamado la atención porque ofrecen una alta capacidad a través de una reacción de Faradaic en el electrodo positivo y mantienen una carga/descarga rápida debido al mecanismo EDL en el electrodo negativo. Además, la configuración asimétrica puede extender la ventana de voltaje operativo de los electrolitos acuosos más allá del límite termodinámico del agua (alrededor de 1,2 V), lo que genera una energía específica significativamente mayor que la de los supercondensadores simétricos que utilizan electrolitos acuosos. De hecho, los supercondensadores asimétricos basados en electrodos de carbono y NiOOH con un electrolito acuoso ya están disponibles comercialmente en ESMA-ELTON. Sin embargo, aunque esta configuración garantiza una alta capacitancia, tiene un voltaje de celda bajo ($<1,5 \text{ V}$) que es perjudicial para su rendimiento energético y de potencia. Teniendo en cuenta la alta pseudocapacitancia del ICCN/ MnO_2 electrodo y la carga/descarga rápida de la capacitancia de doble capa del electrodo ICCN, se ensambló un supercapacitor asimétrico utilizando ICCN/ MnO_2 como electrodo positivo e ICCN como electrodo negativo. Aquí, se logró un equilibrio de carga entre los dos electrodos mediante el control del tiempo de depósito de MnO_2 en el electrodo positivo y el espesor de la película de grafeno en el electrodo negativo. El rendimiento electroquímico de una celda asimétrica que utiliza ICCN/ MnO_2 con el 13 % de la carga de masa MnO_2 (tiempo de deposición de 3 min) para la celda de electrodo positivo exhibe un comportamiento capacitivo ideal con perfiles CV casi rectangulares y curvas CC altamente triangulares. Los perfiles CV conservan su forma rectangular sin distorsiones aparentes con velocidades de escaneo crecientes hasta una velocidad ultra alta de $10\,000 \text{ mV/s}$, lo que indica la capacidad de alta velocidad de este supercondensador asimétrico. Curiosamente, la celda asimétrica presenta una ventana de potencial operativo amplia y estable de hasta 2,0 V en electrolito acuoso que debería proporcionar una alta densidad de energía. Además, como el tiempo de deposición de MnO_2 se incrementa de 3 min a 960 min, la capacitancia de la pila aumenta significativamente de alrededor de 3 a 76 F/cm^3 , lo que significa que la energía y la potencia almacenadas se pueden mejorar en gran medida en la estructura asimétrica. Estas celdas también pueden conservar su alta capacidad cuando se necesitan velocidades de carga y descarga más rápidas. El supercondensador

fabricado es muy flexible y se puede plegar y torcer sin afectar la integridad estructural del dispositivo. Además, el supercondensador ofrece casi la misma capacidad incluso cuando se coloca en condiciones de alta flexión, lo que promete ser un sistema práctico de almacenamiento de energía para dispositivos electrónicos flexibles.

El ciclo de vida largo es otra característica importante para los supercondensadores comercialmente viables. De hecho, el supercondensador asimétrico es muy estable, ya que mantiene más del 96 % de su capacidad original después de 10 000 ciclos de carga/descarga probados a una alta velocidad de exploración de 1000 mV/s. La resistencia en serie equivalente (ESR) del supercondensador se controló durante el ciclo utilizando un diagrama de Nyquist. El dispositivo demuestra un ligero aumento de ESR en los primeros 1000 ciclos con solo cambios sutiles en los ciclos restantes.

Microsupercondensadores interdigitados tridimensionales

Microsupercondensadores tridimensionales interdigitados. El desarrollo de sistemas electrónicos miniaturizados como sensores inteligentes, dispositivos médicos implantables y sistemas microelectromecánicos (MEMS) ha llevado a una creciente demanda de supercondensadores a microescala con alta densidad de energía en un espacio limitado. Esta característica es crucial en la miniaturización de dispositivos de almacenamiento de energía para aplicaciones electrónicas modernas. La investigación anterior se ha centrado en aumentar la densidad de energía del microsupercondensador mediante el uso de diferentes materiales activos, como carbón activado, grafeno, nanotubos de carbono, polímeros y óxidos metálicos. El desarrollo de microsupercondensadores con alta capacidad por área de huella es crucial para la miniaturización de dispositivos de almacenamiento de energía para aplicaciones electrónicas modernas. Desafortunadamente, los sistemas de última generación actuales todavía tienen una baja capacidad de área: $<11,6 \text{ mF/cm}^2$ para carbonos, y $<78 \text{ mF/cm}^2$ para polímeros conductores y $<56,3$ para óxidos metálicos. Se fabricaron nuevos microsupercondensadores híbridos, en los que los electrodos positivo y negativo se separan en una estructura interdigitada en 3D. Esta estructura se logró combinando las técnicas de litografía LightScribe "de arriba hacia abajo" con la electrodeposición selectiva "de abajo hacia arriba". En primer lugar, se produjeron microelectrodos ICCN interdigitados en 3D mediante la escritura directa de patrones de grafeno en películas GO utilizando una grabadora de DVD LightScribe de grado de consumo. Un dispositivo fabricado consta de 16 microelectrodos en el plano (8 positivos y 8 negativos) separados por GO casi aislante y la distancia entre los microelectrodos es lo suficientemente cercana como para mantener corta la ruta de transporte de iones. Posteriormente, se electrodepositaron selectivamente nanoflores de MnO_2 selectivamente en un conjunto de microelectrodos ICCN utilizando una configuración estándar de 3 celdas. El ancho de los microelectrodos se ajusta para que coincida con la carga entre los polos positivo y negativo del microdispositivo. Los microelectrodos más claros corresponden al grafeno desnudo (electrodos negativos), mientras que el otro lado se vuelve más oscuro después de la electrodeposición de MnO_2 (electrodos positivos). La imagen del microscopio óptico muestra un patrón bien definido y límites nítidos entre los microelectrodos.

La caracterización electroquímica muestra que el microsupercondensador asimétrico proporciona una capacitancia volumétrica y una capacidad de velocidad mejoradas en comparación con un supercondensador asimétrico tipo sándwich convencional. Los microsupercondensadores híbridos simétricos muestran un comportamiento similar con una capacitancia de área cercana a los 400 mF/cm^2 . Esto probablemente se deba a la estructura plana de los microdispositivos que da como resultado una mejor eficiencia de empaquetamiento volumétrico al eliminar la necesidad del separador de polímero que se usa típicamente en la estructura tipo sándwich para evitar cortocircuitos entre electrodos. Además, la arquitectura a microescala de los dispositivos da como resultado una reducción significativa de la vía de difusión iónica media entre los dos microelectrodos. Esto es consistente con resultados previos con microsupercondensadores de grafeno. Se cree que esta es la capacitancia de área más alta lograda hasta ahora en un microsupercondensador interdigitado. La capacitancia de la pila mejora significativamente a $\sim 250 \text{ F/cm}^3$ (La capacitancia volumétrica por electrodo es de 1197 F/cm^3) que es mucho más alto que los valores informados previamente para EDLC, pseudo- y microsupercondensadores híbridos: $1,3 \text{ F/cm}^3$ para cebollas de carbón, $2,35\text{-}3,05 \text{ F/cm}^3$ para grafeno, $1,08 \text{ F/cm}^3$ para CNT, $3,1 \text{ F/cm}^3$ para grafeno/CNT, 180 F/cm^3 (electrodo) para carbono derivado de carburo, 588 F/cm^3 para nanofibras de polianilina, 317 F/cm^3 (electrodo) para nanoláminas de disulfuro de vanadio y 178 F/cm^3 para nanoláminas de disulfuro de molibdeno.

Discusión

La densidad de energía y potencia de los supercondensadores basados en ICCN/ MnO_2 son superiores a la tecnología actual. Para poner estos resultados en perspectiva con la tecnología actual, se caracterizaron una serie de supercondensadores, pseudocondensadores, supercondensadores híbridos y condensadores híbridos de iones de litio comercialmente disponibles basados en carbono. Estos dispositivos se probaron en las mismas condiciones dinámicas que ICCN/ MnO_2 . Para todos los dispositivos, los cálculos se realizaron en base al volumen de la celda completa que incluye el colector de corriente, el material activo, el separador y el electrolito. La densidad de energía del híbrido ICCN/ MnO_2 varía entre 22 y 42 Wh/l según la configuración (simétrica, asimétrica y sándwich, interdigitada) y la carga de masa de MnO_2 . En comparación, los supercondensadores ICCN/ MnO_2 híbridos almacenan aproximadamente 6 veces la capacidad de los supercondensadores de carbono EDLC de última generación disponibles en el mercado. También son superiores a los pseudocondensadores, supercondensadores híbridos e híbridos de supercondensador/batería de iones de litio (condensadores de iones de litio). Además, los supercondensadores ICCN/ MnO_2 pueden proporcionar densidades de potencia de hasta $\sim 10 \text{ kW/l}$, que es 100 veces más rápido que las baterías de ácido de plomo de alta potencia y 1000 veces más rápido que una batería de película delgada de litio.

Para cumplir con los requisitos de alto voltaje, los supercapacitores a menudo se colocan en un banco de celdas conectadas en serie. Esto da como resultado módulos de supercapacitores voluminosos que son adecuados en algunos casos, pero que a menudo causan problemas en aplicaciones donde el tamaño total de la fuente de energía es crítico. Aquí se propone un diseño diferente en el que se fabrica directamente una matriz de celdas electroquímicas separadas en el mismo plano y en una sola etapa. Esta configuración muestra un muy buen control sobre la salida de voltaje y corriente. Además, esta matriz se puede integrar con células solares para una recolección y almacenamiento de energía solar eficientes.

En resumen, esta descripción proporciona un enfoque sencillo y escalable para la fabricación de supercondensadores ICCN/MnO₂ híbridos tridimensionales y microsupercondensadores que son compactos, confiables y densos en energía, se cargan rápidamente y tienen una vida útil prolongada. Dado que MnO₂ es ampliamente utilizado en baterías alcalinas (vendiendo aproximadamente 10 mil millones de unidades por año (34)) y la escalabilidad de materiales a base de carbono. En particular, los electrodos híbridos ICCN/MnO₂ ofrecen una promesa para las aplicaciones del mundo real.

Materiales y métodos

Síntesis de ICCN/MnO₂, Au/MnO₂ y CCG/MnO₂ electrodos

El ICCN se preparó enfocando un rayo láser de una grabadora de DVD LightScribe en un disco DVD recubierto con óxido de grafito. En primer lugar, el disco DVD se cubre con una película de poliimida recubierta de oro (Astral Technology Unlimited, Inc.) o una lámina de tereftalato de polietileno. Este se revistió con una dispersión de GO al 2 % en agua utilizando la técnica de rasqueta y se dejó secar durante 5 horas en condiciones ambientales. Una imagen diseñada por computadora se imprime en óxido de grafito para hacer el patrón ICCN adecuado. Esto fue seguido por la electrodeposición de MnO₂ de una solución acuosa de Mn(NO₃)₂ 0,02 M en NaNO₃ 0,1 M utilizando una configuración estándar de tres electrodos, donde una pieza de ICCN (1 cm²) como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia (BASi, Indiana, EE. UU.) y una lámina de platino (2 cm², Sigma-Aldrich) como contraelectrodo. La deposición se logró aplicando una corriente constante de 250 μ A/cm² para diferentes periodos de tiempo entre 3 y 960 min. Después de la electrodeposición, el electrodo de trabajo se lavó a fondo con agua desionizada para eliminar el exceso de electrolito y se secó en un horno a 60 °C durante 1 h. La cantidad de MnO₂ depositada en el ICCN se determinó a partir de la diferencia de peso del electrodo antes y después de la electrodeposición utilizando una microbalanza de alta precisión con una legibilidad de 1 μ g (Mettler Toledo, MX5).

A modo de comparación, MnO₂ fue electrodepositado sobre otros sustratos como poliimida recubierta de oro y papel de grafito (CCG). La poliimida recubierta de oro se obtuvo de Astral Technology Unlimited, Inc. (Minnesota, EE. UU.) y se usó sin tratamiento adicional. El papel de grafito se produjo siguiendo nuestro procedimiento informado anteriormente. El papel de poliimida y grafito recubierto de oro se cortó en tiras rectangulares de 1 cm² para una posterior electrodeposición de MnO₂ en las mismas condiciones descritas anteriormente.

Montaje de supercondensadores híbridos tipo sándwich

Se ensamblaron supercapacitores híbridos con la estructura sándwich convencional utilizando electrodos preparados en la sección anterior. Se construyeron supercondensadores tanto simétricos como asimétricos. Se ensamblaron supercondensadores simétricos intercalando un separador Celgard M824 (Celgard, Carolina del Norte, EE. UU.) entre dos electrodos idénticos usando una solución acuosa de Na₂SO₄ 1,0 M como electrolito. En la estructura asimétrica, ICCN/MnO₂ se utilizó como electrodo positivo y ICCN como electrodo negativo. Para los supercondensadores basados en ICCN y CCG, se adjuntó cinta de acero inoxidable (o cobre) a los electrodos, utilizando pintura plateada, como colector de corriente. Antes del montaje, los electrodos se sumergieron en el electrolito durante 1 h para garantizar una humectación adecuada.

Fabricación de microsupercondensadores híbridos interdigitados

El proceso de fabricación de un microsupercondensador se ilustra en la Figura 5B y se describe a continuación. En primer lugar, los microelectrodos interdigitados ICCN se imprimieron directamente en una película GO soportada sobre un sustrato de poliimida recubierta de oro (o tereftalato de polietileno) utilizando una grabadora de DVD de grado de consumo. Segundo, las nanoflores de MnO₂ se cultivaron en un conjunto de electrodos interdigitados utilizando la configuración de electrodeposición descrita anteriormente. La corriente aplicada se normalizó al área de deposición de ICCN activa a una densidad de corriente de 250 μ A/cm² y la carga de masa se controló ajustando el tiempo de deposición. Asimismo, microsupercondensadores simétricos basados en ICCN/MnO₂ ya que también se prepararon los electrodos positivo y negativo. Aquí, el proceso de fabricación es el mismo excepto que los dos lados (en lugar de un lado) de los electrodos ICCN desnudos e interdigitados se conectaron entre sí usando cinta de cobre y se usaron como electrodo de trabajo durante la electrodeposición.

Los electrodos híbridos incorporados en la presente descripción pueden proporcionar energía y potencia superiores a las de cualquiera de los procedimientos patentados o publicados indicados en las listas de referencia posteriores. También son superiores a los supercondensadores a base de carbono, los pseudocondensadores, los supercondensadores híbridos y los condensadores de iones de litio disponibles comercialmente probados en las mismas condiciones.

La presente descripción describe una técnica sencilla para la miniaturización de estos supercondensadores híbridos a microescala. Estos microsupercondensadores permiten una capacitancia de área ultraalta de más de 400 mF/cm², que es superior a cualquier rendimiento logrado hasta ahora en las publicaciones y solicitudes de patente anteriores. Los supercondensadores híbridos también pueden proporcionar una densidad de energía de 22 Wh/l, más del doble que la de una batería de película delgada de litio. Claramente, los supercondensadores híbridos son ventajosos en comparación con la técnica relacionada.

Otro desafío es el voltaje de trabajo de los supercondensadores existentes, que suele ser inferior a 3 V, mientras que los condensadores utilizados para aplicaciones electrónicas generales suelen oscilar entre unos pocos voltios y 1 kV. Para resolver este problema, la presente descripción describe, pero no se limita a, una realización que es un diseño diferente en el que se fabrica directamente una matriz de celdas electroquímicas en el mismo plano y en una sola etapa. Esta configuración proporciona una ventana de voltaje operativo de 6 V. Además, la presente descripción describe un camino para aumentar aún más el voltaje. Estos conjuntos se pueden integrar con células solares para producir sistemas eficientes de recolección y almacenamiento de energía solar.

Los usos de los supercondensadores híbridos descritos en la presente descripción incluyen, entre otros, las siguientes áreas:

1. Electrónica portátil: celulares, computadoras, cámaras, por ejemplo.
2. Dispositivos médicos: dispositivos médicos para mantener y mejorar la vida, incluidos marcapasos, desfibriladores, audífonos, dispositivos para el control del dolor y bombas para medicamentos.
3. Vehículos eléctricos: se necesitan baterías de alta potencia con una larga vida útil para mejorar la industria de los vehículos eléctricos.
4. Espacio: las baterías de alta potencia con una larga vida útil se pueden usar en el espacio para alimentar sistemas espaciales, incluidos rovers, módulos de aterrizaje, trajes espaciales y equipos electrónicos.
5. Baterías militares: el ejército usa baterías especiales para alimentar una gran cantidad de dispositivos electrónicos y equipos. Por supuesto, se prefiere mucho la masa/volumen reducido.
6. Aeronave eléctrica: una aeronave que funciona con motores eléctricos en lugar de motores de combustión interna, con electricidad proveniente de celdas solares o baterías.
7. Almacenamiento de energía a escala de red: las baterías se utilizan ampliamente para almacenar energía eléctrica en momentos en que la producción (de las centrales eléctricas) supera el consumo y la energía almacenada se utiliza en momentos en que el consumo supera la producción.
8. Energía renovable: dado que el sol no brilla por la noche y el viento no sopla en todo momento, las baterías han encontrado su camino hacia los sistemas de energía fuera de la red para almacenar el exceso de electricidad de fuentes de energía renovable para usar durante las horas posteriores a la puesta del sol y cuando el viento no sopla. Por supuesto, las baterías de alta potencia pueden recolectar energía de las células solares con mayor eficiencia que las baterías actuales de última generación.
9. Herramientas eléctricas: Las baterías de alta potencia con una larga vida útil permitirían la carga rápida de herramientas eléctricas inalámbricas, como taladros, destornilladores, sierras, llaves inglesas y amoladoras. El problema con las baterías actuales es el largo tiempo de recarga.
10. Electrónica miniaturizada: los supercondensadores híbridos a microescala se pueden utilizar para proporcionar energía a dispositivos microelectrónicos como sistemas microelectromecánicos (MEMS), sensores inteligentes, dispositivos médicos implantables y etiquetas de identificación por radiofrecuencia (RFID) para los que es crucial una alta capacidad por huella.

Los supercondensadores ahora juegan un papel importante en el progreso de los vehículos híbridos y eléctricos, la electrónica de consumo, las aplicaciones militares y espaciales. Existe una demanda creciente en el desarrollo de sistemas de supercondensadores híbridos para superar las limitaciones de densidad de energía de la generación actual de supercondensadores basados en carbono. Aquí, demostramos supercondensadores híbridos de alto rendimiento en 3D y microsupercondensadores basados en grafeno y MnO₂ mediante el diseño racional de la microestructura del electrodo y la combinación de materiales activos con electrolitos que operan a altos voltajes. Esto da como resultado electrodos híbridos con una capacitancia volumétrica ultra alta de más de 1100 F/cm³. Esto corresponde a una capacitancia específica del constituyente MnO₂ de 1145 F/g, que está cerca del valor teórico de 1380 F/g. La densidad de energía del dispositivo completo varía entre 22 y 42 Wh/l según la configuración del dispositivo, que es superior a la de los supercondensadores de doble capa, pseudocondensadores, condensadores de iones de litio y supercondensadores híbridos disponibles comercialmente probados en las mismas condiciones y es comparable a la de las baterías de plomo-ácido. Estos supercondensadores híbridos utilizan electrolitos acuosos y se ensamblan en el aire sin necesidad de las costosas "habitaciones secas" necesarias para construir los supercondensadores actuales. Además, demostramos una técnica sencilla para la fabricación de conjuntos de

supercondensadores para aplicaciones de alto voltaje. Estos conjuntos se pueden integrar con células solares para sistemas eficientes de recolección y almacenamiento de energía.

Como resultado del rápido crecimiento de las necesidades energéticas de la vida moderna, el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía de alto rendimiento ha ganado una atención significativa. Los supercondensadores son dispositivos de almacenamiento de energía prometedores con propiedades intermedias entre las de las baterías y los condensadores tradicionales, pero se están mejorando más rápidamente que cualquiera de ellos. Durante las últimas dos décadas, los supercondensadores se han convertido en componentes clave de los productos cotidianos al reemplazar las baterías y los condensadores en un número cada vez mayor de aplicaciones. Su alta densidad de potencia y su excelente rendimiento a bajas temperaturas los han convertido en la tecnología elegida para energía de respaldo, arranque en frío, cámaras con flash, frenado regenerativo y vehículos eléctricos híbridos. El crecimiento futuro de esta tecnología depende de nuevas mejoras en la densidad de energía, la densidad de potencia, el calendario y el ciclo de vida y los costes de producción.

Según su mecanismo de almacenamiento de carga, los supercondensadores se clasifican como condensadores eléctricos de doble capa (EDLC) o pseudocondensadores. En los EDLC, la carga se almacena a través de una rápida adsorción/desorción de iones de electrolitos en materiales de carbono de alta superficie, mientras que los pseudocondensadores almacenan la carga a través de reacciones faradaicas rápidas y reversibles cerca de la superficie de óxidos metálicos o polímeros conductores. La mayoría de los supercondensadores actualmente disponibles en el mercado son EDLC simétricos con electrodos de carbón activado y electrolitos orgánicos que proporcionan voltajes de celda de hasta 2,7 V (2). Aunque los EDLC comerciales exhiben una alta densidad de potencia y un ciclo de vida excelente, sufren una baja densidad de energía debido a la capacitancia limitada de los electrodos a base de carbono. La pseudocapacitancia específica de los electrodos de Faradaic (típicamente 300-1000 F/g) supera la de los EDLC basados en carbono; sin embargo, su rendimiento tiende a degradarse rápidamente con el ciclo (2-4).

Los estudios realizados durante los últimos años han demostrado una alternativa atractiva a los EDLC y pseudocondensadores convencionales mediante el empleo de sistemas híbridos. Utilizando procesos faradaicos y no faradaicos para almacenar carga, los capacitores híbridos pueden lograr densidades de energía y potencia mayores que los EDLC sin sacrificar la estabilidad del ciclo y la asequibilidad que hasta ahora han limitado el éxito de los pseudo capacitores. Varias combinaciones de materiales, como RuO_2 (6), Co_3O_4 (7), NiO (8), V_2O_5 (9), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (10), y MnO_2 (11) han sido estudiados para la preparación de supercondensadores híbridos. Entre estos, los sistemas basados en MnO_2 son particularmente atractivos ya que MnO_2 es un material abundante en tierra y respetuoso con el medio ambiente con una alta capacitancia específica teórica de 1380 F/g (12). Sin embargo, la escasa conductividad iónica (10^{-13} S/cm) y electrónica (10^{-5} - 10^{-6} S/cm) de MnO_2 pristino a menudo limita su rendimiento electroquímico. Informes recientes muestran que algunos resultados de alto rendimiento solo se pueden lograr con películas de MnO_2 ultrafinas que tienen unas pocas decenas de nanómetros de espesor. Sin embargo, el espesor y la capacitancia normalizada por área de estos electrodos no son adecuados para la mayoría de las aplicaciones. Un enfoque prometedor para realizar aplicaciones prácticas de MnO_2 es incorporar MnO_2 nanoestructurado sobre materiales de soporte altamente conductivos con áreas superficiales elevadas como espuma de níquel, nanoconos de níquel, nanotubos de Mn, carbón activado, espuma de carbono, tejido de carbono, polímeros conductores, nanotubos de carbono y grafeno. Aunque se han logrado capacitancias específicas prometedoras de 148-410 F/g, dichos valores se obtuvieron solo con tasas de carga/descarga lentas y se encontró que disminuían rápidamente a medida que aumentaba la tasa de descarga. Además, muchos de estos materiales tienen una baja densidad de empaquetamiento con un gran volumen de poros, lo que significa que se necesita una gran cantidad de electrolito para construir el dispositivo, lo que se suma a la masa del dispositivo sin agregar ninguna capacitancia. En consecuencia, la densidad de energía y la densidad de potencia de estos sistemas están muy limitadas a nivel de dispositivo. Para resolver estos problemas críticos, hemos desarrollado electrodos híbridos prometedores basados en grafeno tridimensional dopado con nanoflores de MnO_2 . Al diseñar racionalmente la estructura del sustrato de grafeno para lograr una alta conductividad, una porosidad adecuada y un área de superficie específica alta, se puede esperar no solo lograr una alta capacitancia gravimétrica, sino también mejorar la capacitancia volumétrica. Además, la alta área superficial del MnO_2 nanoestructurado proporciona sitios más activos para las reacciones de Faradaic y acorta las vías de difusión de iones que son cruciales para realizar su pseudocapacitancia completa. Mostramos que los supercondensadores híbridos basados en estos materiales pueden alcanzar densidades de energía de hasta 41 Wh/l en comparación con los 7 Wh/l de los supercondensadores basados en carbono de última generación disponibles comercialmente. Curiosamente, estos supercondensadores híbridos grafeno/ MnO_2 utilizan electrolitos acuosos y se ensamblan en el aire sin necesidad de las costosas "habitaciones secas" necesarias para construir los supercondensadores actuales.

Si bien se han realizado grandes esfuerzos para la fabricación de supercondensadores híbridos a escala macro, solo hay unos pocos estudios sobre el diseño y la integración de materiales híbridos en microsupercondensadores. Esto probablemente se deba a las complicadas técnicas de microfabricación que a menudo implican la construcción de microelectrodos 3D con separaciones de micrometros. Aquí presentamos una técnica sencilla pero versátil para la fabricación de microsupercondensadores híbridos 3D basados en grafeno y MnO_2 . Estos microdispositivos permiten una capacitancia ultraalta por huella que se acerca a los 400 mF/cm², que se encuentra entre los valores más altos alcanzados por cualquier microsupercondensador. También pueden proporcionar una densidad de energía de hasta 22 Wh/l, más del doble que las baterías de película delgada de litio. Estos desarrollos son prometedores para dispositivos microelectrónicos como sensores biomédicos y etiquetas de identificación por radiofrecuencia (RFID)

donde la alta capacidad por huella es crucial.

Diseño racional de supercondensadores híbridos de alto rendimiento. Al diseñar electrodos de supercondensador, se realizan esfuerzos especiales para garantizar que sean capaces de proporcionar una alta densidad de energía y una alta densidad de potencia. Esto requiere la optimización de las condiciones de preparación para facilitar el transporte iónico y electrónico dentro de los electrodos. Sin embargo, esto es muy desafiante, especialmente con los pseudocondensadores de óxido metálico debido a la baja conductividad eléctrica y las largas vías de difusión iónica de las películas de óxido metálico convencionales. Por lo tanto, en los electrodos convencionales compactos de MnO_2 de película gruesa, solo la capa superior está expuesta al electrolito, lo que significa que una cantidad limitada del material activo está involucrada en el almacenamiento de carga. Para resolver estos problemas, se han explorado varios enfoques en la bibliografía. Por ejemplo, la utilización electroquímica de electrodos se mejoró mediante el uso de MnO_2 nanoestructurado como nanopartículas, nanovarillas, nanocables y nanoflores. La estructura porosa de estos electrodos maximiza el área de material activo que está expuesto al electrolito y, por lo tanto, disponible para descargar en comparación con la superficie de un electrodo sólido. Aunque este sistema exhibe una mayor densidad de energía, todavía sufre de la conductividad eléctrica inherentemente baja de MnO_2 lo que lleva a una baja potencia de salida. Para mejorar la conductividad eléctrica de la película de MnO_2 , se han introducido materiales conductores como polvo de carbono, nanotubos de carbono y grafeno en los electrodos de MnO_2 nanoestructurado. Sin embargo, los portadores de carga electrónica deben moverse a través de pequeñas áreas de contacto entre partículas que exhiben una resistencia adicional que da como resultado un transporte deficiente de electrones desde el material del electrodo hasta el colector de corriente. Un electrodo ideal se obtendría cultivando nanoestructuras de MnO_2 en ICCN con alta conductividad eléctrica y alta área superficial. En esta estructura, el ICCN conductor actúa como un colector de corriente 3D para proporcionar "autopistas" de electrones para el almacenamiento y la entrega de carga, mientras que el MnO_2 nanoestructurado permite reacciones faradaicas rápidas y reversibles con vías de difusión iónica cortas. Otra característica interesante de esta estructura es que cada nanopartícula de MnO_2 se conecta eléctricamente al colector de corriente de modo que todas las nanopartículas contribuyan a la capacidad casi sin masa "muerta".

Síntesis y caracterización de electrodos 3D de ICCN/ MnO macroporoso. Para realizar experimentalmente electrodos de supercondensador de alta potencia y densidad energética, se integró un ICCN altamente conductivo y de gran área superficial con MnO_2 tal como se ilustra esquemáticamente en la Figura 3. El ICCN se produjo a partir del trazado láser de películas a base de carbono, como el óxido de grafito (GO), sobre las cuales el color cambia de marrón dorado a negro. Posteriormente se revistió el ICCN *in situ* con MnO_2 usando una técnica de deposición electroquímica tal como se describe en la sección Procedimientos. Esta técnica de crecimiento *in situ* permite que MnO_2 esté fuertemente anclado en el ICCN, lo que permite reducir la resistencia de contacto y una mejor utilización electroquímica de MnO_2 . El electrodo ICCN se vuelve más oscuro después de la electrodeposición, una indicación visual de la carga de MnO_2 . Está bien aceptado que la conductividad y la carga de masa de los materiales activos tienen un impacto significativo en el comportamiento electroquímico de los electrodos de supercapacitores. Aquí, la carga masiva de MnO_2 se controla ajustando la corriente de deposición y el tiempo de deposición. La carga de MnO_2 cambia casi linealmente con el tiempo de deposición a una corriente aplicada de $0,25 \text{ mA/cm}^2$ y una tasa de deposición promedio estimada en $\sim 6 \text{ } \mu\text{g/min}$.

Además de interesantes propiedades eléctricas, los electrodos de ICCN/ MnO_2 son monolíticos y demuestran una excelente integridad mecánica bajo una gran deformación mecánica. Un electrodo de ICCN/ MnO_2 se puede doblar significativamente sin dañarse. La capacidad de plegamiento de electrodos de ICCN/ MnO_2 se evaluó midiendo su resistencia eléctrica bajo ciclos de flexión sucesivos. La resistencia varía solo ligeramente hasta un radio de flexión de $5,0 \text{ mm}$ y puede recuperarse por completo después del enderezamiento sin importar si la flexión es positiva (convexa) o negativa (cóncava). En particular, tras 1.000 ciclos de doblado y enderezado con un radio de curvatura cóncavo de $5,0 \text{ mm}$, la resistencia sólo ha aumentado un $2,8\%$. Estas medidas demuestran las excelentes propiedades electromecánicas de los electrodos de ICCN/ MnO_2 , lo cual es muy deseable para aplicaciones en electrónica flexible y portátil.

La evolución de la morfología correspondiente a diferentes tiempos de depósito se examinó mediante microscopía electrónica de barrido. Las micrografías SEM muestran la morfología general y la microestructura detallada de una muestra típica preparada mediante 60 minutos de deposición. MnO_2 se ha revestido uniformemente sobre la superficie del grafeno en toda la película. Además, las partículas de MnO_2 electrodepositado muestran una arquitectura jerárquica en forma de nanoflor con una interfaz clara entre MnO_2 y el sustrato de grafeno, lo cual es consistente con estudios previos. La inspección más cercana de las nanoflores de MnO_2 muestra que están formadas por cientos de nanoescamas ultrafinas que tienen un grosor de $10\text{-}20 \text{ nm}$. Estas nanoescamas están interconectadas para formar MnO_2 mesoporoso con una gran área de superficie accesible, ofreciendo así numerosos sitios electroactivos disponibles para el electrolito que promueve reacciones Faradaicas superficiales rápidas.

La estructura 3D de los electrodos de ICCN/ MnO_2 se analizó más a fondo utilizando SEM transversal. La estructura porosa 3D de ICCN se conserva después de la deposición de MnO_2 sin aglomeraciones. La superficie de grafeno ha sido recubierta uniformemente con MnO_2 sobre toda la sección transversal. Además, la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) proporciona mapas elementales de C, O y Mn, lo que confirma que se ha creado una capa homogénea de MnO_2 en todo el ICCN. Como control de comparación, la electrodeposición de MnO_2 se llevó a cabo tanto en grafeno convertido químicamente (CCG) como en sustratos de oro. A diferencia del ICCN, la electrodeposición de MnO_2 se produce solo en la superficie superior del CCG, mientras que una película gruesa y compacta de MnO_2 se deposita en oro. Además, tanto los electrodos de CCG/ MnO_2 como los de Au/MnO_2 mostraron malas propiedades mecánicas en comparación con los de ICCN/ MnO_2 .

XPS se utilizó con éxito para una mejor comprensión de la composición química y el estado de oxidación de Mn en electrodos de ICCN/MnO₂. Los espectros Mn 2p y Mn 3s. Los picos de Mn 2p_{3/2} y manganeso 2p_{1/2} están ubicados en 642,1 y 653,9 eV, respectivamente, con una separación de energía de espín de 11,6 eV, lo que concuerda con los datos para los estados de Mn 2p informados anteriormente. Toupín *et al.* mostraron que la separación de picos del doblete de Mn 3s está relacionada con el estado de oxidación de Mn en óxidos de manganeso, donde las muestras de referencia de MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃ y MnO₂ mostraron una separación de 5,79, 5,50, 5,41 y 4,78 eV, respectivamente. El ICCN/MnO₂ preparado mostró una energía de separación de 4,8 eV para el doblete de Mn 3s, lo que sugiere que el óxido es MnO₂ que se confirmó además a partir del espectro de O 1s.

Montaje y rendimiento electroquímico de supercondensadores simétricos de ICCN/MnO₂. Para probar el rendimiento electroquímico de marcos de ICCN/MnO₂ macroporosos, se ensambló una celda tipo bolsa de supercondensador a partir de dos electrodos simétricos separados por un separador poroso de iones Celgard M824 e impregnado con el electrolito Na₂SO₄ 1,0. Las celdas se probaron mediante voltamperometría cíclica (CV) en una amplia gama de velocidades de exploración de 1 mV/s-1000 mV/s. Como ejemplo, cabe considerar la muestra de ICCN/MnO₂ con un tiempo de deposición de 3 minutos, el supercapacitor muestra perfiles de CV casi rectangulares hasta una velocidad de exploración de hasta 1000 mV/s, lo que indica excelentes características de almacenamiento de carga y un tiempo de respuesta ultrarrápido para los electrodos. Las capacidades de los dispositivos fabricados con diferentes tiempos de deposición se calcularon a partir de perfiles de CV. Tenga en cuenta que la capacitancia se calculó utilizando el volumen total de la pila de celdas, en lugar de un solo electrodo. Esto incluye el volumen del colector de corriente, el material activo, el separador y el electrolito.

La capacitancia depende en gran medida de la cantidad de carga del MnO₂ pseudocapacitivo y aumenta significativamente con el tiempo de deposición de 0-960 min. Por ejemplo, una capacitancia de pila de hasta ~203 F/cm³ se puede lograr con la muestra a un tiempo de deposición de 960 min. Esto se traduce en una capacitancia volumétrica de 1136.5 F/cm³ cuando se calcula en base al volumen del material activo por electrodo únicamente. Este valor es mucho mayor que la capacitancia de los carbones activados (60-80 F/cm³), carbones derivados del carburo (180 F/cm³), ICCN desnudo (12 F/cm³), MEGO activado (60 F/cm³) y películas CCG mediadas por líquido (263,3 F/cm³), lo que indica que la capacitancia volumétrica de los electrodos a base de carbono se puede mejorar significativamente mediante la incorporación de materiales pseudocapacitivos. Además, este valor es más alto que algunos de los mejores valores informados previamente para MnO₂ supercondensadores basados: 16,1 F/cm³ para CNT/PPy/MnO₂ esponja, 130 F/cm³ para grafeno/MnO₂/CNT, 246 F/cm³ para CNT/MnO₂, 108 F/cm³ para carbón mesoporoso/MnO₂ y 90 F/cm³ para carbono ultraporoso/MnO₂. Además, dependiendo del tiempo de deposición, se pueden lograr capacitancias de área ultra altas de hasta ~0.8 F/cm² por huella del dispositivo. Esto se compara favorablemente con los supercondensadores de carbono comerciales que normalmente proporcionan ~0,3 F/cm².

Los supercapacitores se usan ampliamente en una variedad de aplicaciones donde se necesita una gran cantidad de energía durante un período corto de tiempo, donde se requiere una gran cantidad de ciclos de carga/descarga o una vida útil más larga. Sin embargo, el voltaje de trabajo de los supercondensadores existentes es muy bajo (<3 voltios), mientras que los condensadores tradicionales utilizados para aplicaciones electrónicas generales suelen oscilar entre unos pocos voltios y 1 kV. Para cumplir con los requisitos de alto voltaje, los supercapacitores a menudo se colocan en un banco de celdas conectadas en serie. Esto da como resultado módulos de supercapacitores voluminosos que son adecuados en algunos casos, pero que a menudo causan problemas en aplicaciones donde el tamaño total de la fuente de energía es crítico. Aquí, proponemos un diseño diferente en el que una serie de celdas electroquímicas separadas se fabrican directamente en el mismo plano y en una sola etapa. Esta configuración ofrece la flexibilidad de controlar el voltaje de salida y la corriente de la matriz. En comparación con un solo dispositivo con una tensión de funcionamiento de 2 V, una matriz de 3 celdas en serie amplía la tensión de salida a 6 V, mientras que la capacidad de salida (tiempo de ejecución) se puede aumentar en un factor de 3 utilizando una matriz de 3 celdas conectadas en paralelo. Al usar una matriz de 3 cadenas en paralelo y 3 cadenas en serie, la tensión y la corriente de salida pueden triplicarse. Aunque la matriz de supercapacitores de alto voltaje se demostró usando una cadena de 3 celdas, es posible aumentar la cantidad de celdas para alcanzar un voltaje operativo de 100 V, lo que sería prometedor para una variedad de aplicaciones.

Con el creciente interés en los sistemas "verdes", la energía solar está ganando popularidad para su implementación en edificios más eficientes energéticamente y ciudades inteligentes. Cuando se combinan con un sistema de almacenamiento de energía para almacenar energía durante el día, se pueden usar para crear sistemas autoalimentados que son prometedores para aplicaciones de alumbrado público, monitoreo inalámbrico industrial, transporte y electrónica de consumo. Las baterías químicas se utilizan a menudo en estos sistemas debido a su alta densidad de energía. Recientemente, los supercapacitores están surgiendo como alternativas porque pueden capturar energía de manera más eficiente debido a su corto tiempo de respuesta. Sin embargo, estos módulos tienen dificultades debido a la baja densidad de energía de los supercondensadores existentes. Dado que los supercondensadores híbridos de ICCN/MnO₂ pueden proporcionar una mayor densidad de energía y, debido a que pueden fabricarse en matrices con valores nominales de corriente y voltaje altos, pueden integrarse con células solares para una recolección y almacenamiento de energía altamente eficientes.

En resumen, hemos desarrollado un enfoque sencillo y escalable para la fabricación de electrodos híbridos de ICCN/MnO₂ tridimensionales. ICCN con su alta conductividad eléctrica y estructura porosa ha demostrado ser un andamio excelente para nanopartículas de MnO₂. La estructura única de estos electrodos híbridos permite un uso

eficiente de las propiedades pseudocapacitivas del MnO_2 , al tiempo que proporciona un transporte facilitado tanto de iones de electrolitos como de electrones. Como resultado, estos supercondensadores exhiben una alta capacitancia específica, una tasa de carga/descarga ultrarrápida, excelente estabilidad de ciclo y alta densidad de potencia. Pueden almacenar hasta 6 veces más carga que los supercondensadores de carbono comerciales. Estas celdas se fabrican en el aire sin necesidad de costosos electrolitos orgánicos o costosos cuartos secos necesarios para construir los supercondensadores actuales. Dado que MnO_2 es ampliamente utilizado en baterías alcalinas (vendiendo aproximadamente 10 mil millones de unidades por año) y la escalabilidad de los materiales basados en grafeno, creemos que los electrodos híbridos de grafeno/ MnO_2 ofrecen una promesa para las aplicaciones del mundo real.

Síntesis de electrodos de ICCN/ MnO_2 , Au/ MnO_2 y CCG/ MnO_2 . El ICCN se preparó mediante nuestro procedimiento informado anteriormente. Se usó como sustrato una película de poliimida recubierta de oro (Astral Technology Unlimited, Inc.) o tereftalato de polietileno. Esto fue seguido por la electrodeposición de MnO_2 de solución acuosa de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0,02 M en NaNO_3 0,1 M utilizando una configuración estándar de tres electrodos, donde una pieza de ICCN (1 cm^2) como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia (BASi, Indiana, EE. UU.) y una lámina de platino (2 cm^2 , Sigma-Aldrich) como contraelectrodo. La deposición se logró aplicando una corriente constante de $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para diferentes periodos de tiempo entre 3 y 960 min. Después de la electrodeposición, el electrodo de trabajo se lavó a fondo con agua desionizada para eliminar el exceso de electrolito y se secó en un horno a 60°C durante 1 hora. La cantidad de MnO_2 depositada en el ICCN se determinó a partir de la diferencia de peso del electrodo antes y después de la electrodeposición utilizando una microbalanza de alta precisión con una legibilidad de $1 \mu\text{g}$ (Mettler Toledo, MX5).

A modo de comparación, MnO_2 fue electrodepositado sobre otros sustratos como poliimida recubierta de oro y papel de grafeno (CCG). La poliimida recubierta de oro se obtuvo de Astral Technology Unlimited, Inc. (Minnesota, EE. UU.) y se usó sin tratamiento adicional. El papel de grafeno se produjo siguiendo nuestro procedimiento informado anteriormente. El papel de poliimida y grafeno recubierto de oro se cortó en tiras rectangulares de 1 cm^2 para una posterior electrodeposición de MnO_2 en las mismas condiciones descritas anteriormente.

Montaje de supercondensadores híbridos tipo sándwich. Se ensamblaron supercapacitores híbridos con la estructura sándwich convencional utilizando electrodos preparados en la sección anterior. Se construyeron supercondensadores tanto simétricos como asimétricos. Se ensamblaron supercondensadores simétricos intercalando un separador Celgard M824 (Celgard, Carolina del Norte, EE. UU.) entre dos electrodos idénticos usando una solución acuosa de Na_2SO_4 1,0 M como electrolito. En la estructura asimétrica, ICCN/ MnO_2 se utilizó como electrodo positivo y ICCN como electrodo negativo. Para los supercondensadores basados en ICCN y CCG, se adjuntó cinta de acero inoxidable (o cobre) a los electrodos, utilizando pintura plateada, como colector de corriente. Antes del montaje, los electrodos se sumergieron en el electrolito durante 1 h para garantizar una humectación adecuada.

Caracterización y mediciones

La morfología y microestructura de los diferentes electrodos se investigó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (JEOL 6700) equipada con espectroscopía de dispersión de energía (EDS) y microscopía óptica (Zeiss Axiovert 100). El análisis XPS se realizó utilizando un espectrómetro Kratos Axis Ultra DLD. Los espesores de los diferentes componentes del dispositivo se midieron mediante microscopía electrónica de barrido transversal y un perfilómetro Dektak 6. El rendimiento electroquímico de los supercondensadores ICCN-MSD se investigó mediante voltamperometría cíclica (CV), pruebas galvanostáticas de carga/descarga y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Las pruebas de CV se realizaron en una estación de trabajo electroquímica VersaSTAT3 (Princeton Applied Research, EE. UU.). Las mediciones de carga/descarga y EIS se registraron en una estación de trabajo VMP3 (Bio-Logic Inc., Knoxville, TN) equipada con un amplificador de corriente de 10 A. Los experimentos EIS se llevaron a cabo en un rango de frecuencia de 1 MHz a 10 mHz con una amplitud de 10 mV a potencial de circuito abierto.

Estructura de poro del material compuesto poroso ICCN

La estructura de poros del ICCN poroso se analizó a partir de dos formas de materiales bidimensionales a base de carbono, que son películas de grafeno convertido químicamente (CCG) y películas de grafeno grabado con láser (ICCN). Las láminas CCG están bien conectadas entre sí en una estructura en capas para formar los electrodos de CCG. La porosidad reducida y la accesibilidad limitada a los iones de electrolito provocan una respuesta de frecuencia lenta de ~5 segundos para los electrodos de CCG. Los electrodos de ICCN, por otro lado, tienen una estructura porosa bien definida, de modo que las hojas de grafeno individuales en la red ICCN son accesibles al electrolito y, por lo tanto, exhiben una respuesta de frecuencia rápida de 23 ms. Esto provoca la capacidad mejorada de capacitancia y velocidad observada con el ICCN/ MnO_2 . La estructura optimizada de los electrodos de ICCN sinergiza los efectos de la migración de iones efectiva y la alta área de superficie electroactiva, lo que permite un comportamiento capacitivo alto y reversible para ICCN/ MnO_2 incluso a altas tasas de carga/descarga.

Una mayor comprensión del comportamiento capacitivo de los electrodos híbridos de CCG/ MnO_2 y ICCN/ MnO_2 se obtuvo realizando mediciones de impedancia de CA en el intervalo de frecuencia de 1 MHz a 10 mHz. Para cada una de estas células, MnO_2 se electrodepositó durante 120 min. Los diagramas de Nyquist consisten en un pico en la zona de baja frecuencia y un semicírculo en la zona de alta frecuencia. Comparado con CCG/ MnO_2 , el supercondensador de ICCN/ MnO_2 muestra un diámetro mucho más pequeño para el semicírculo, lo que sugiere una transferencia de carga más eficiente en la superficie del electrodo. Además, en la zona de baja frecuencia, se observa una línea recta

más vertical para electrodos de ICCN/MnO₂ poroso, lo que indica una difusión de iones más rápida y un comportamiento capacitivo casi ideal para estos electrodos. La intersección de la curva de Nyquist en el eje real es de aproximadamente 1,5 Ω, lo que indica una alta conductividad del electrolito y una baja resistencia interna de los electrodos. Estos resultados muestran el fuerte impacto de la microestructura de los electrodos de grafeno en el desempeño electroquímico de sus material compuestos con óxidos metálicos.

Fabricación directa de matriz híbrida de microsupercondensadores para aplicaciones de alto voltaje. Es muy deseable desarrollar conjuntos de supercondensadores con grandes voltajes operativos para cumplir con los requisitos de energía y potencia del sistema en el que se integrará. Esto es muy importante dado que el voltaje de trabajo de los supercondensadores existentes es relativamente bajo (<3 voltios), mientras que los condensadores que se usan para aplicaciones electrónicas generales suelen oscilar entre unos pocos voltios y 1 kV. Para cumplir con los requisitos de alto voltaje, los supercapacitores a menudo se colocan en un banco de celdas conectadas en serie. Aquí, proponemos un diseño diferente en el que una serie de celdas electroquímicas separadas se fabrican directamente en el mismo plano.

En primer lugar, los circuitos se diseñan utilizando el software de computadora adecuado y se modelan directamente en una película de óxido de grafito recubierta en un disco DVD. También es posible diseñar patrones para hacer un banco de supercapacitores de combinaciones serie/paralelo para cumplir con los requisitos de voltaje (serie) y corriente (paralelo) del sistema en el que se integrarán.

El segundo paso es la deposición de nanoflores de MnO₂. Aquí, el proceso de deposición varía dependiendo de si se trata de una matriz simétrica o asimétrica. Idealmente, se usa un electrolito en gel para evitar fugas a otras celdas de la matriz.

Cálculos. Las capacidades de los supercondensadores se calcularon en función de los perfiles de voltamperometría cíclica (CV) y las curvas de carga/descarga (CC) galvanostáticas. Para la técnica CV, la capacitancia se calculó integrando la corriente de descarga (*i*) frente a gráficos de potencial (E) usando la siguiente ecuación:

$$C_{\text{dispositivo}} = \frac{\int i dV}{v \times \Delta E} \quad (1)$$

donde *v* es la velocidad de exploración (V/s) y Δ*E* es la ventana de potencial operativo.

La capacitancia también se calculó a partir de las curvas de carga/descarga (CC) a diferentes densidades de corriente utilizando la fórmula:

$$C_{\text{dispositivo}} = \frac{i_{\text{aplicación}}}{dE/dt} \quad (2)$$

donde *i*_{aplicación} es la corriente aplicada (en amperios, A), y *dV/dt* es la pendiente de la curva de descarga (en voltios por segundo, V/s). Las capacitancias específicas se calcularon con base en el área y el volumen de la pila de dispositivos según las siguientes ecuaciones:

$$\text{Capacitancia de área } (C_A) = \frac{C_{\text{dispositivo}}}{A} \quad (3)$$

$$\text{Capacitancia volumétrica de la pila } (C_v) = \frac{C_{\text{dispositivo}}}{V} \quad (4)$$

donde A y V se refieren al área (cm²) y el volumen (cm³) del dispositivo, respectivamente. Las capacidades de la pila (F/cm³) se calcularon teniendo en cuenta el volumen de la pila de dispositivos. Esto incluye el material activo, el colector de corriente y el separador con electrolito.

La densidad de energía de cada dispositivo se obtuvo a partir de la fórmula dada en la Ecuación (5):

$$E = \frac{1000}{2 \times 3600} C_v \Delta E^2 \quad (5)$$

donde E es la densidad de energía en Wh/l, *C_v* es la capacitancia de la pila volumétrica obtenida a partir de las curvas de carga/descarga galvanostática utilizando la Ecuación (3) en F/cm³ y Δ*E* es la ventana de tensión de funcionamiento en voltios.

La densidad de potencia de cada dispositivo se calculó mediante la ecuación:

$$P = \frac{E}{t} \quad (6)$$

donde P es la densidad de potencia en W/l y t es el tiempo de descarga en horas.

Dado que la mayoría de las capacitancias volumétricas reportadas en la literatura se basan únicamente en el volumen del material activo, aplicamos los mismos cálculos con el fin de comparar usando las siguientes ecuaciones: Capacitancia volumétrica del dispositivo,

$$C_{v(dispositivo)} = \frac{C_{dispositivo}}{V} \quad (7)$$

donde V es el volumen del material activo en ambos electrodos Capacitancia volumétrica por electrodo,

$$C_{v(electrodo)} = 4 \times C_{v(dispositivo)} \quad (8)$$

Celdas asimétricas. Para lograr un rendimiento óptimo con supercondensadores asimétricos, debe haber un equilibrio de carga entre los electrodos positivo y negativo. La carga almacenada por cada electrodo depende de su capacitancia volumétrica ($C_{v(electrodo)}$), volumen del electrodo (V), y la ventana de potencial en la que opera el material (ΔE).

$$q = C_{v(electrodo)} \times V \times \Delta E \quad (9)$$

Para alcanzar el saldo de carga, se debe cumplir la siguiente condición

$$q_+ = q_- \quad (10)$$

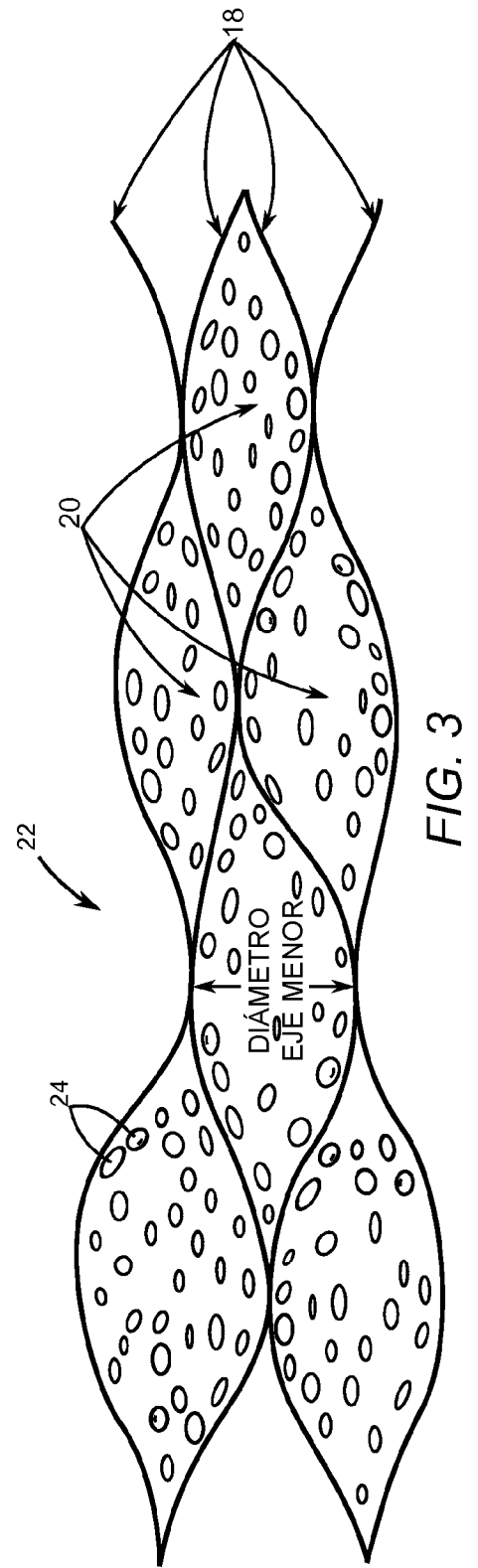
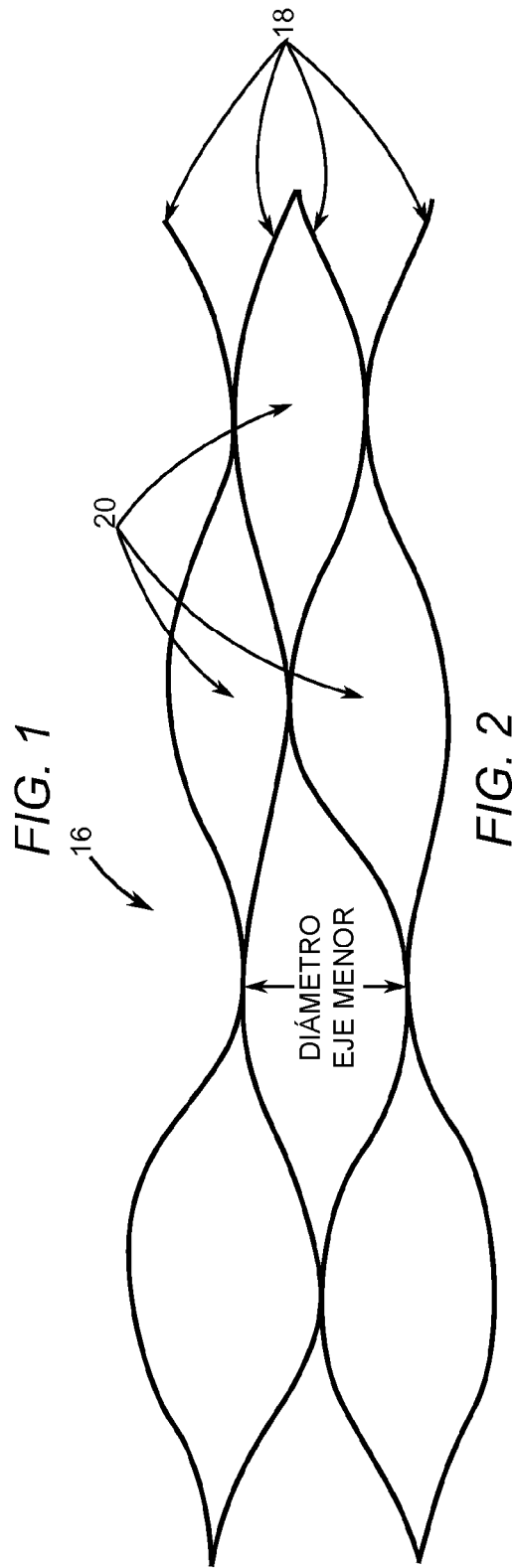
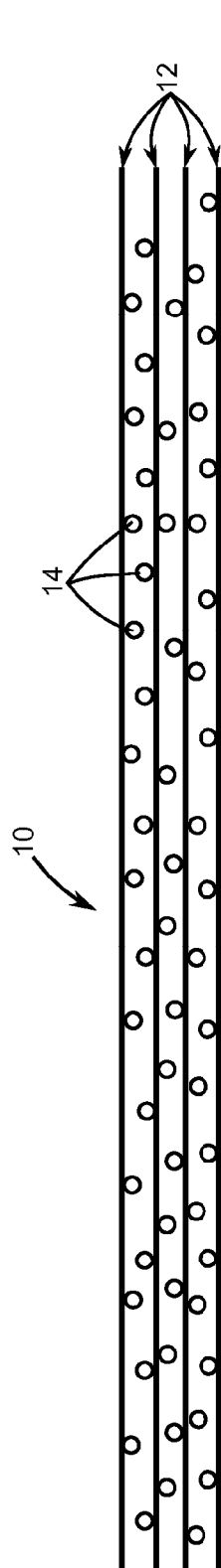
$$\frac{V_+}{V_-} = \frac{C_{v(electrodo)-} \times \Delta E_-}{C_{v(electrodo)+} \times \Delta E_+} \quad (11)$$

El equilibrio de carga se logró ajustando el grosor de los electrodos positivo y negativo.

Comparación con sistemas comerciales de almacenamiento de energía. Para poner los supercondensadores híbridos de ICCN/MnO₂ y microsupercondensadores en perspectiva, probamos el rendimiento de una amplia gama de sistemas de almacenamiento de energía disponibles comercialmente para comparar. Esto incluye supercondensadores de carbón activado, un pseudocondensador (2,6 V, 35 mF), un supercondensador híbrido de batería (condensador de iones de litio) (2,3 V, 220 F), un condensador electrolítico de aluminio (3 V, 300 μF) y un condensador de litio batería de película fina (4 V/ 500 μAh). Se probaron supercondensadores de carbón activado de varios tamaños: tamaño pequeño (2,7 V, 0,05 F), tamaño mediano (2,7 V, 10 F) y tamaño grande (2,7 V, 350 F). La celda grande de carbón activado (2,7 V, 350 F) se probó a una densidad de corriente más baja de 160 mA/cm³ debido a una limitación del equipo de medida que proporciona 10 A de corriente máxima. Todos los dispositivos se caracterizaron bajo las mismas condiciones dinámicas que los supercondensadores híbridos ICCN/MnO₂ y microsupercondensadores.

REIVINDICACIONES

1. Una red porosa interconectada a base de carbono corrugado, ICCN (16), compuesta que comprende: una pluralidad de láminas de carbono (18) que están interconectadas en una estructura en capas, en la que las láminas de carbono en capas en la pluralidad de láminas de carbono están directamente acopladas y expandidas aparte de entre sí para formar una pluralidad de poros (20); y las nanopartículas metálicas (24) están dispuestas dentro de la pluralidad de poros, donde el porcentaje de cobertura del área superficial de las nanopartículas metálicas dentro de la pluralidad de láminas de carbón es de al menos el 15 %.
2. El material compuesto ICCN poroso de la reivindicación 1, en el que el diámetro medio del eje menor de la pluralidad de poros oscila entre 2 nanómetros y 500 nanómetros.
3. El material compuesto ICCN poroso de la reivindicación 1, en el que las nanopartículas metálicas son partículas metálicas o partículas de óxido metálico.
4. El material compuesto ICCN poroso de la reivindicación 3, en el que las nanopartículas metálicas son partículas de dióxido de manganeso, dióxido de rutenio, óxido de cobalto, óxido de níquel, óxido de hierro, óxido de cobre, trióxido de molibdeno, pentóxido de vanadio, hidróxido de níquel o cualquier combinación de los mismos.
5. El material compuesto ICCN poroso de la reivindicación 1, en el que el material compuesto ICCN poroso tiene una conductividad eléctrica que oscila entre 900 siemens/metro y 1750 siemens/metro.
6. El material compuesto ICCN poroso de la reivindicación 1 que tiene un área de superficie total por unidad de masa de la pluralidad de láminas de carbón que es al menos 1500 metros cuadrados por gramo.
7. El material compuesto ICCN poroso de la reivindicación 1, en el que el porcentaje de cobertura del área superficial de las nanopartículas metálicas dentro de la pluralidad de láminas de carbono oscila entre el 15 % y el 95 %.
8. El material compuesto ICCN poroso de la reivindicación 1, en el que el porcentaje de cobertura del área superficial de las nanopartículas metálicas dentro de la pluralidad de láminas de carbono que están acopladas directamente y separadas entre sí es de al menos el 50 %.
9. El material compuesto ICCN poroso de la reivindicación 1 que tiene una densidad de energía de al menos 2 vatios-hora/litro.
10. El material compuesto ICCN poroso de la reivindicación 9 que tiene una densidad de energía que oscila entre 2 vatios-hora/litro y 41 vatios-hora/litro.
11. El material compuesto ICCN poroso de la reivindicación 1 que tiene una conductividad eléctrica superior a 900 siemens/metro.
12. El material compuesto ICCN poroso de la reivindicación 1 que comprende además al menos una de nanobarras metálicas, nanoalambres metálicos o nanoflores metálicas dispuestas dentro de la pluralidad de poros.
13. El material compuesto ICCN poroso de la reivindicación 1, en el que el diámetro medio del eje menor de la pluralidad de poros es de al menos 2 nanómetros.
14. El material compuesto ICCN poroso de la reivindicación 1, en el que el porcentaje de cobertura del área superficial de las nanopartículas metálicas dentro de la pluralidad de láminas de carbono que están acopladas directamente y separadas entre sí es de al menos el 70 %.
15. El material compuesto ICCN poroso de la reivindicación 1, en el que las láminas de carbón individuales en el material compuesto ICCN poroso son accesibles a un electrolito.



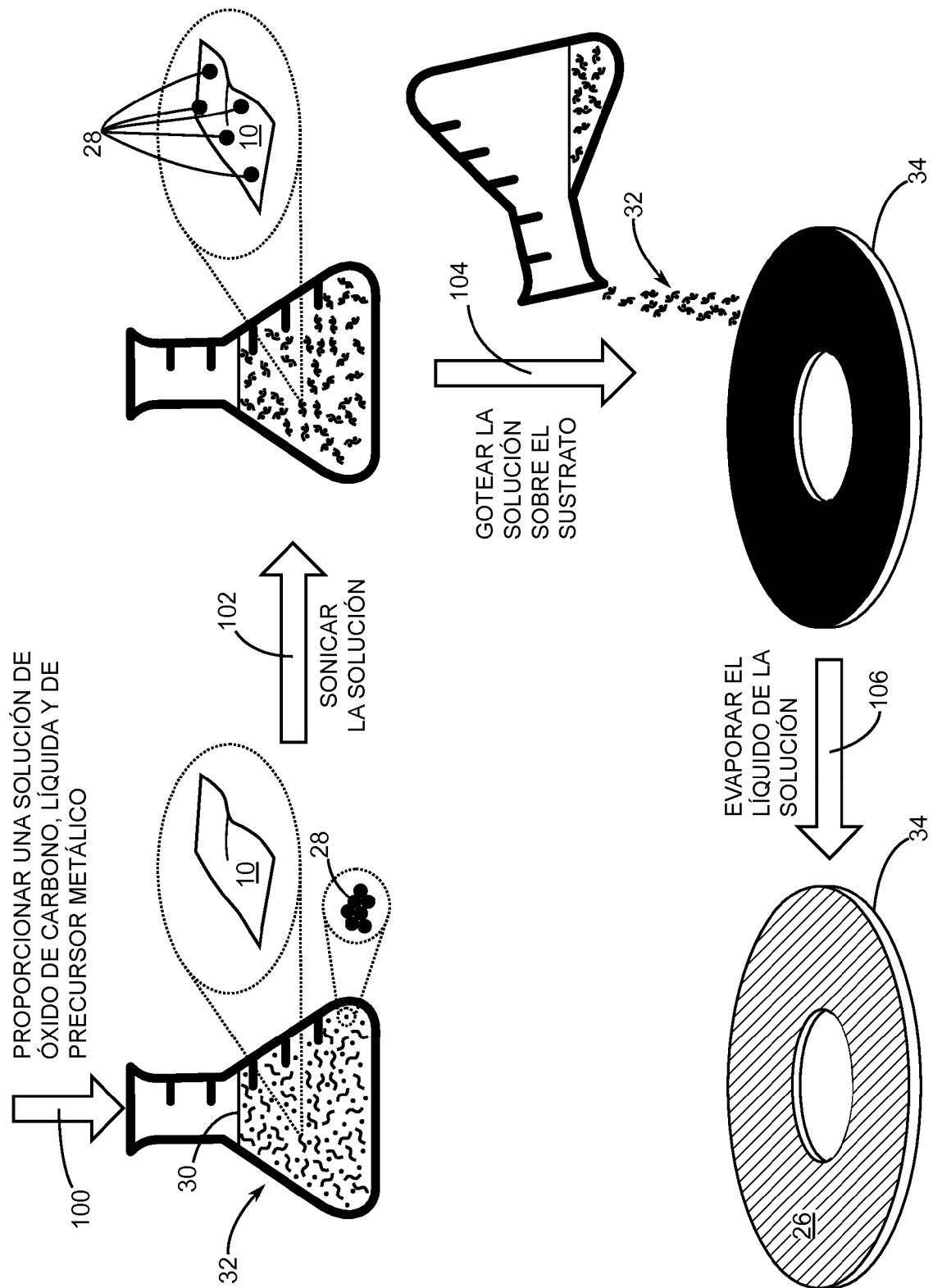
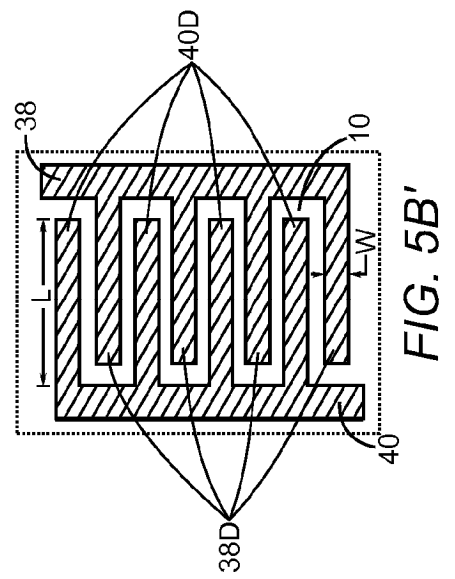
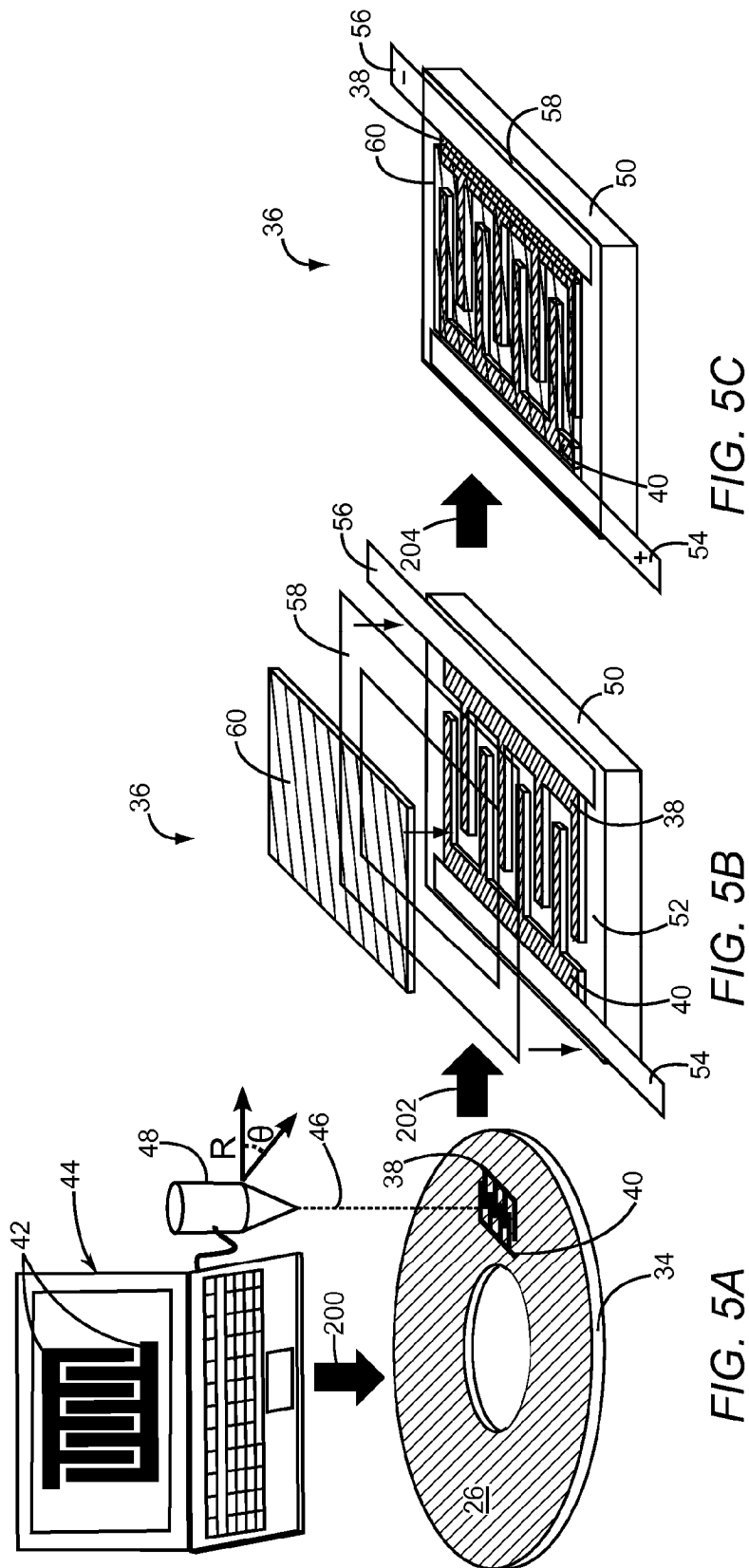


FIG. 4



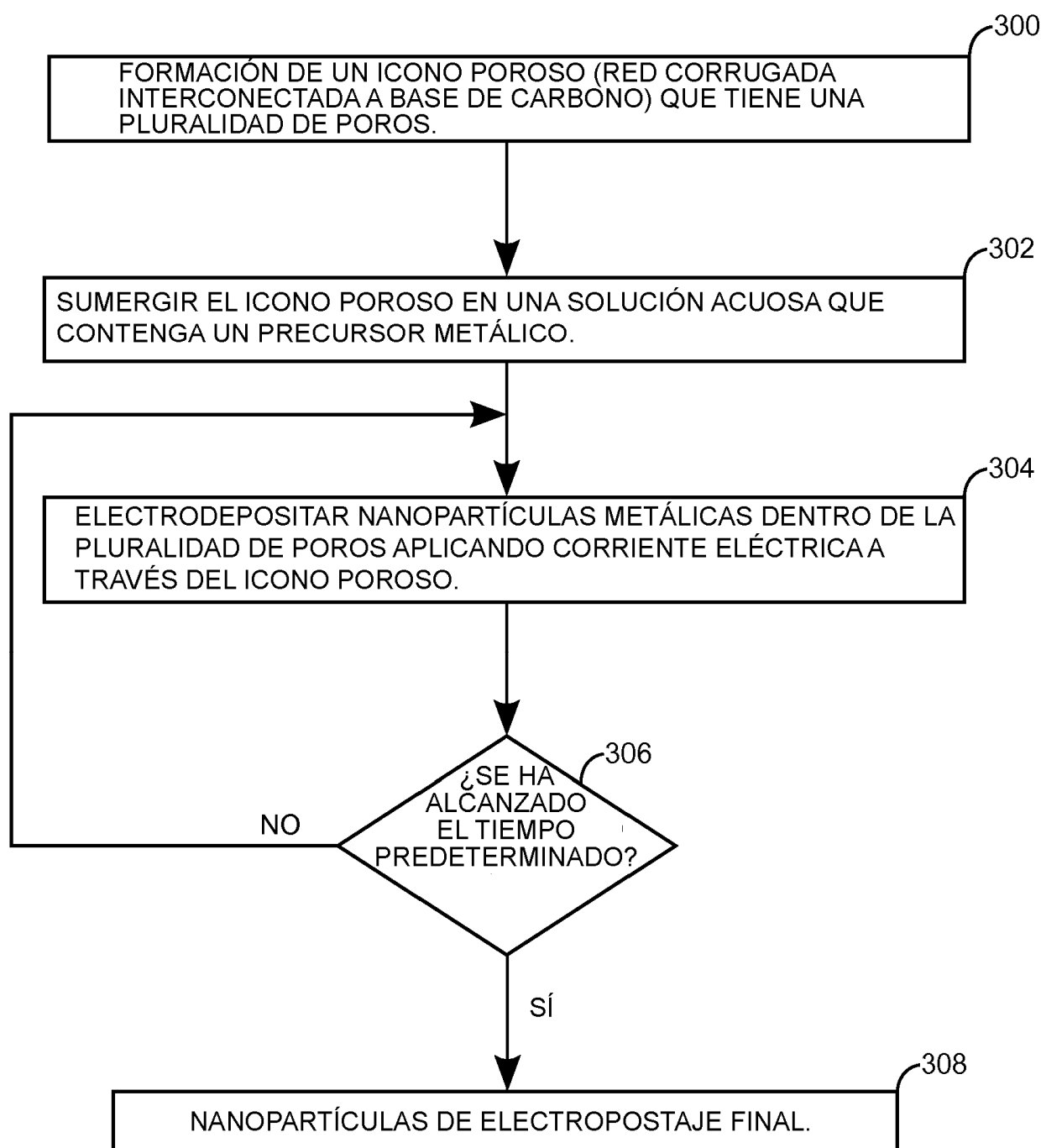


FIG. 6



FIG. 7D

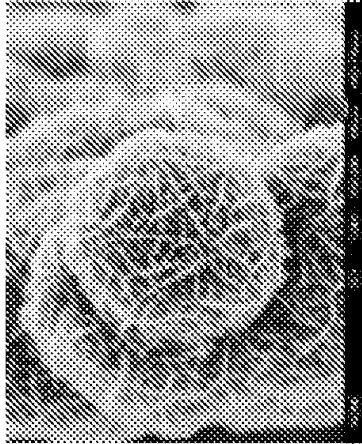


FIG. 7C

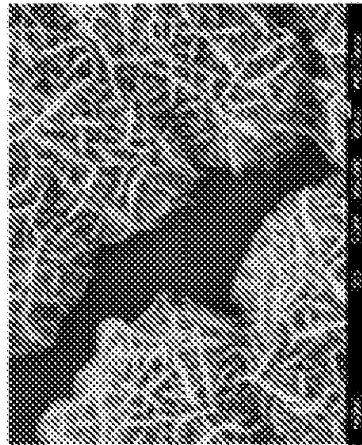


FIG. 7B



FIG. 7A