



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**Obtención de productos carbonáceos mediante pirolisis de desechos
poliméricos asistida con microondas y con aplicación en dispositivos de
almacenamiento de energía**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestra en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Brenda Patricia Jiménez Ramírez 221470361

Dirigida por:

***Dr. José Luis Sosa Sánchez
Director***

***Dr. Javier Martínez Juárez
Co-Director***

***Dr. Enrique Quiroga González
Co-Director Externo***

©BUAP, Enero 2024.

Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT 1081255

Agradecimientos

Agradezco de forma muy especial y sincera a mis asesores de tesis el Dr. José Luis Sosa Sánchez y al Dr. Enrique Quiroga González, por las enseñanzas, por compartir sus conocimientos, por ayudarme a descubrir, desarrollar mis habilidades y capacidades, por todo el tiempo invertido, pero sobre todo por sus consejos, apoyo y paciencia.

Al CONACYT por el apoyo con la beca que se me asignó (N° de apoyo 1081255), al proyecto 100520713-VIEP2023 y al Cuerpo Académico de Semiconductores Nanoestructurados y Orgánicos, por el apoyo para concluir este trabajo de tesis.

Agradezco al Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores por las instalaciones prestadas, a mis profesores por el conocimiento compartido y a mis compañeros de generación (Rafa, Carlos y Yuri) por el apoyo brindado.

A los integrantes del laboratorio LASSO (Maritza, Ana, Dr José Luis y Josue), gracias por las charlas, por su apoyo, consejos, por hacer muy agradable el tiempo que compartimos, pero sobre todo por su amistad, estoy muy agradecida por haber tenido la oportunidad de conocerlos y coincidir con ustedes.

A mis padres gracias por seguir apoyándome y motivándome, gracias por confiar en mí, por impulsarme a ser mejor persona día a día. Y especialmente a mi hija por ser la mayor motivación y razón para seguir adelante.

Resumen

El avance tecnológico de nuestra sociedad y en particular en el área de dispositivos electrónicos contemporáneos conlleva a un aumento en la necesidad de energía y esto, a su vez, demanda el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía altamente eficientes para su uso cotidiano. Por esta razón se vuelve necesario mejorar los materiales empleados como electrodos en estos dispositivos y en el presente trabajo se muestra un estudio para conocer el efecto que tienen algunos factores (potencia y tiempo) en la obtención de carbones activados por pirolisis asistida por microondas para su aplicación en supercapacitores.

Para este propósito se seleccionaron dos tipos distintos de biomasa (vainas de moringa y tallos de cáñamo) y los carbones obtenidos a partir de estas materias primas fueron caracterizados mediante diversas técnicas, entre las que se encuentran difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman y microscopia electrónica de barrido (SEM).

Ya caracterizados los carbones se obtuvieron electrodos para su aplicación en supercapacitores y se analizaron electroquímicamente por medio de una celda electroquímica de 3 electrodos. Las técnicas empleadas fueron la voltamperometría cíclica y la espectroscopia de impedancia electroquímica. El electrolito utilizado para estos análisis fue KOH 6M.

Mediante los resultados se determinó que los carbones obtenidos a partir de tallos de cáñamo presentan mejores características eléctricas para su uso en supercapacitores.

Abstract

The technological advancement of our society, particularly in the field of new electronic devices, leads to an increase in the demand for energy. This, in turn, requires the development of highly efficient energy storage devices for everyday use. For this reason, it becomes essential to improve the materials used as electrodes in these devices. The present study explores the impact of certain factors on the production of activated carbons through microwave-assisted pyrolysis for application in supercapacitors.

For this purpose, two different types of biomasses were selected (moringa pods and hemp stems), and the resulting carbons from these raw materials were characterized using various techniques, including X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM).

Once the carbons were characterized, electrodes were prepared for their application in supercapacitors, and their electrochemical analysis was conducted using a three-electrode electrochemical cell. The employed techniques included cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The electrolyte used for these analyses was a 6M KOH solution.

The results determined that carbons derived from hemp stems exhibit superior electrical characteristics for their use in supercapacitors.

Contenido

Capítulo 1	8
1.1 Introducción	8
1.2 Justificación	11
1.3 Objetivos	12
1.3.1 Objetivo General	12
1.3.2 Objetivos particulares	12
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO.....	13
2.1 Almacenamiento de energía	13
2.1.1 Baterías.....	13
2.1.2 Capacitores.....	14
2.1.3 Supercapacitores.....	16
2.2 Componentes de los supercapacitores	17
2.2.1 Electrodo.....	17
2.2.2 Electrolito	18
2.2.3 Colector de corriente	19
2.2.4 Aglutinante	19
2.2.5 Separador	20
2.3 Carbón activado	20
2.3.1 Activación	20
2.3.2 Activación Química.....	20
2.3.3 Activación con hidróxido de potasio (KOH)	21
2.3.4 Fuentes para la producción de carbón.....	21
2.3.5 Métodos para la producción de carbón	22
2.3.2Pirólisis asistida por microondas para la obtención del carbón activado.....	23
2.4 Técnicas de caracterización estructural y electroquímica del carbón obtenido.....	24
2.4.1 Difracción de rayos X.....	24
2.4.2 Espectroscopia Raman	25
2.4.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	26
2.4.4 Espectroscopia de Impedancia.....	27
2.4.5 Voltamperometría cíclica	29
CAPÍTULO 3: PROCESOS EXPERIMENTALES	32
3.1 Implementación del reactor.....	32

3.2 Obtención de carbones	33
3.2.1 Selección de la biomasa	34
3.2.2 Activación con KOH	34
3.2.3 Proceso de pirólisis.....	35
3.2.4 Remoción de cenizas	36
3.3 Elaboración de electrodos.....	37
3.3.1 Limpieza de mallas	37
3.3.2 Elaboración de la pasta de carbón	38
3.3.3 Depósito de carbón para fabricación de electrodos	38
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
4.1 Caracterización de carbones	41
4.1.1 Espectroscopia Raman	41
4.1.2 Difracción de rayos X.....	44
4.1.3 Isotermas de adsorción de nitrógeno	48
4.1.4 Caracterización SEM.....	50
4.2 Caracterización de electrodos en supercapacitores.	53
4.2.1 Voltamperometría cíclica.	53
4.2.2 Espectroscopia de impedancia.....	56
4.2.3 Capacitancia específica.	58
CAPITULO 5 CONCLUSIONES	60
TRABAJO FUTURO.....	61
Bibliografía	62
Índice de tablas y figuras.....	66
Apéndice A	68
Apéndice B	71

CONTENIDO DE LA TESIS

- En el capítulo 1 se presenta una breve introducción al tema, los objetivos del trabajo generales y los objetivos específicos.
- En el capítulo 2 se aborda el marco teórico acerca de los dispositivos de almacenamiento, componentes del supercapacitor, obtención de carbón y las técnicas empleadas para la caracterización de carbones.
- En el capítulo 3 se muestra el proceso experimental para la obtención de los carbones y la técnica de elaboración de los electrodos.
- En el capítulo 4 se presentan los resultados y el análisis de las caracterizaciones realizadas a los carbones obtenidos, también los resultados y análisis obtenidos de las caracterizaciones eléctricas realizadas a los electrodos para su posible aplicación en supercapacitores.
- En el capítulo 5 se muestra las conclusiones del presente trabajo de investigación.

Capítulo 1

1.1 Introducción

En las últimas décadas se han logrado grandes avances en la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía de alta eficiencia y es relevante mencionar que la eficiencia en el almacenamiento de energía eléctrica es un tema clave para el suministro de energía eléctrica a partir de fuentes sostenibles, tales como los molinos de viento o dispositivos fotovoltaicos; además de los dispositivos tradicionales de almacenamiento de energía eléctrica. Por este motivo las baterías de ion litio y los supercapacitores [1] son de gran importancia en la vida cotidiana debido a la creciente demanda de energía por el desarrollo y modernización de dispositivos electrónicos portátiles (lap tops, teléfonos celulares, etc).

Actualmente la mayoría de las fuentes de energía de los dispositivos están basadas en recursos energéticos no renovables, como los combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo) y esto es una gran preocupación a nivel mundial. Por lo anterior la humanidad también ha comenzado a desarrollar varios sistemas de generación de energía, que dependen de los recursos de energías renovables, incluida la energía de la biomasa, eólica, geotérmica, mareomotriz e hidroeléctrica [2–5]. Para tener una generación sostenible, la fuente de energía debe estar basada en combustibles no fósiles los cuales idealmente, deben ser no contaminantes, accesibles e inagotables [6].

Por eso es importante explorar fuentes de energía naturales y renovables que sustituyan las fuentes fósiles, alentándonos a buscar tecnologías energéticas más ecológicas y eficientes para satisfacer la demanda creciente de energía. Estas tecnologías aprovechan la energía radiante o cinética de fenómenos naturales para transformarla en energía calorífica, eléctrica o mecánica buscando satisfacer las necesidades en zonas urbanas o rurales.

La energía solar fotovoltaica y los sistemas de concentración solar para generación de energía calorífica y eléctrica son parte de una transición energética, que está implicando grandes cambios en el sistema energético actual. Sin embargo, es de gran importancia desarrollar tecnologías de almacenamiento de energía, ya que la mayoría de las fuentes renovables de energía son intermitentes.

Para resolver el problema de intermitencia de las energías renovables deben usarse dispositivos de almacenamiento de energía y algunos productos carbonáceos se han empleado en ánodos de baterías de litio y en supercapacitores [7].

Otro aspecto importante en este contexto es considerar que los sistemas de almacenamiento de energía deben poder entregar la energía en un tiempo corto para no comprometer las necesidades de los usuarios, es decir, deben ser de alta potencia. Entre los dispositivos de alta potencia podemos mencionar a los supercapacitores, los cuales comercialmente utilizan materiales de carbón en sus electrodos como ya se mencionó [8][9].

Un punto importante es obtener el carbón de fuentes sustentables que sean económicamente viables. Debido a esto, para la obtención de carbón se emplea materia considerada como desechos y la conversión de estos desechos en carbón debe ser mediante métodos que disminuyan el impacto ambiental respecto a los métodos que se emplean actualmente [10].

La biomasa es una gran alternativa en este aspecto ya que se refiere a materia orgánica de origen vegetal o animal, que es considerada como deshecho. Se han investigado varias estrategias para la utilización de esta biomasa incluyendo procesos de conversiones termoquímicas los cuales nos dan como resultado la formación de carbón. La conversión termoquímica se centra en la conversión de combustibles a diferentes productos como calor, electricidad u otros vectores energéticos de particular interés en nuestra sociedad como biocarburantes o bioquímicos [11].

El carbón es un sólido rico en carbono producido de la conversión termoquímica de la biomasa en un entorno limitado de oxígeno. Se produce a través de la pirólisis de biomasa residual proveniente de actividades agroforestales y residuos orgánicos urbanos principalmente [12]. Investigaciones recientes sobre materiales de carbón han ampliado sus aplicaciones en el campo del almacenamiento y la generación de energía electroquímica en forma de supercapacitores [13]. Los supercapacitores son dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica que tienen un gran rendimiento con una alta densidad de potencia y tienen una gran capacidad de carga y descarga rápida.

Por lo tanto, la producción de tales dispositivos a partir de fuentes de carbono renovables y sostenibles es muy económica y deseable.

Los desarrollos recientes en la aplicación de supercapacitores de materiales de carbono derivados de biomasa han demostrado la facilidad de aumentar la densidad de energía de los electrodos preparados mediante el uso de diferentes sistemas electrolíticos [14]. Además, se pueden producir formas versátiles de carbones a partir de biomasa que muestran diferentes capacidades de almacenamiento de carga [15].

Debido a lo anterior en el presente trabajo se busca obtener productos de carbón a partir de bayas de moringa o fibras de cáñamo obtenidos por medio de pirolisis asistida por microondas, con la finalidad de obtener productos de forma más efectiva, rápida y simple en comparación con sistemas de obtención convencionales, al mismo tiempo se busca obtener productos que tengan características conductivas para ser empleados como electrodos de supercapacitores.

1.2 Justificación

En los últimos años distintos materiales de carbón han sido estudiados para su aplicación en supercapacitores. Hasta el momento distintas nanoestructuras de carbón (xerogel de carbono, óxidos de grafeno, nanotubos de grafeno) [16] han sido aplicadas en la elaboración de electrodos para estos. Los supercapacitores de carbón están basados en la adsorción física de iones en la interfaz de la superficie del electrodo y el electrolito. Se aprovecha del carbón su versatilidad, estabilidad y conductividad [17].

Por otro lado, se sabe que una tecnología que es eficaz en la disociación orgánica-inorgánica casi completa para producir productos carbonáceos es la pirolisis por plasma. Sin embargo, una condición experimental necesaria para generar este plasma es crear un arco eléctrico mediante una gran corriente continua, que consume mucha energía. Existe un método de producción de plasma por microondas, que es mucho más eficiente energéticamente [18-19].

La obtención de productos carbonáceos a partir de materiales poliméricos de biomasa o de plásticos permite el aprovechamiento de un desecho orgánico como material activo para diferentes aplicaciones que incluyen los ánodos de baterías de ion litio y los supercapacitores [20].

La obtención del carbón a partir de desechos de biomasa o de plásticos realizada en un horno de microondas con periodos de tiempo muy cortos (minutos) es potencialmente ventajosa comparada con el proceso de pirolisis convencional en un horno o mufla de alta temperatura debido al ahorro de tiempo, energía y costo de eductos ya que únicamente se requiere de los desechos de plásticos o de biomasa para la obtención del carbón, lo que hace este método sumamente práctico [21].

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Obtener materiales carbonáceos en un horno de microondas usando desechos de biomasa o de plástico como precursores, para probar y explicar su desempeño como material activo de dispositivos de almacenamiento de energía, particularmente supercapacitores.

1.3.2 Objetivos particulares

- Implementar un reactor de microondas para procesos de pirólisis en atmósfera inerte a partir de un horno doméstico y realizar la descomposición pirolítica de diferentes fuentes de desechos de biomasa.
- Optimizar el proceso variando los parámetros de obtención con base en los resultados analíticos de los productos obtenidos en el objetivo particular anterior.
- Caracterizar los carbones producidos para determinar su estructura, composición y morfología.
- Iniciar el desarrollo y prueba de electrodos de dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía (supercapacitores).

CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

2.1 Almacenamiento de energía

El almacenamiento de energía se refiere a métodos para conservar una cierta cantidad de energía y utilizarla cuando se requiera. Existen distintas formas para almacenar los diferentes tipos de energía como son la energía química, potencial gravitacional o cinética.

La energía eléctrica no se puede almacenar por lo que es necesario transformarla en otros tipos, como la energía mecánica o la química, para las que es viable el almacenamiento.

La energía es principalmente almacenada de dos formas:

- Indirectamente: como energía química potencialmente disponible, requiriendo la oxidación y reducción faradaica de los componentes electroactivos para liberar las cargas que desarrollan el trabajo eléctrico cuando fluyen entre los electrodos con diferentes potenciales, como ocurre en las baterías [22].
- Directamente, de manera electrostática como cargas eléctricas positivas y negativas sobre las placas del capacitor por un proceso llamado almacenamiento de energía no-faradaica (doble capa) [22].

El almacenamiento de energía nos permite tener un suministro de energía confiable y estable, mejora la flexibilidad de la red y contribuye a un sistema energético más sostenible y eficiente. La elección de la tecnología de almacenamiento depende de factores como la escala de almacenamiento necesaria, la duración del almacenamiento, los requisitos de energía y las consideraciones de costo.

2.1.1 Baterías

Las baterías son dispositivos que almacenan y liberan energía eléctrica a través de reacciones químicas. Todas las baterías funcionan en base a una reacción de reducción-oxidación, la cual es un intercambio entre dos electrodos inmersos en un electrolito, este electrolito es una sustancia, que conduce electricidad gracias a su disociación en un elevado número de iones. Cuando dos electrodos apropiados se sumergen en un electrolito, un exceso de electrones aparece en un electrodo (negativo) y una deficiencia en el otro (positivo). La diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos origina el flujo de una corriente eléctrica en un circuito externo que vincula a los mismos electrodos [23].

Electrolito: Las baterías constan de dos electrodos, uno positivo (cátodo) y otro negativo (ánodo), sumergidos en una solución electrolítica. El electrolito permite el flujo de partículas cargadas, o iones, entre los electrodos al tiempo que evita la mezcla directa de los materiales del electrodo.

Reacciones redox: Cuando una batería está conectada a un circuito externo, se produce una reacción química en cada electrodo. En el electrodo negativo (ánodo), tiene lugar la oxidación, donde el material del electrodo libera electrones y forma iones que se disuelven en el electrolito. En el electrodo positivo (cátodo), se produce la reducción, donde los iones del electrolito se combinan con los electrones del circuito externo para formar nuevos compuestos.

Flujo de electrones: A medida que tienen lugar las reacciones químicas, los electrones fluyen desde el ánodo al cátodo a través del circuito externo, creando una corriente eléctrica. Esta corriente se puede utilizar para alimentar dispositivos eléctricos conectados a la batería.

Migración de iones: Al mismo tiempo, los iones migran a través del electrolito desde el cátodo al ánodo para mantener el equilibrio de carga. Este movimiento de iones dentro de la batería completa el circuito y permite la continuación de las reacciones redox.

Carga y descarga: Durante la carga, una fuente de alimentación externa se conecta a la batería, lo que obliga a los electrones a fluir en la dirección inversa. Este proceso impulsa las reacciones químicas en la dirección opuesta, restaurando los materiales originales de los electrodos. Al descargar, la energía química almacenada se convierte de nuevo en energía eléctrica a medida que las reacciones avanzan.

El diseño específico y la química de una batería determinarán su rendimiento, densidad de energía, ciclo de vida y otros factores.

2.1.2 Capacitores

Un capacitor es un componente pasivo que almacena energía en un campo electrostático en lugar de almacenar en forma química. Consiste en dos electrodos paralelos (placas) separados por un dieléctrico. El capacitor se carga aplicando una diferencia de potencial (voltaje) entre los electrodos, lo que hace que las cargas positivas y negativas migren hacia la superficie de los electrodos de polaridad opuesta. Cuando está cargado, un capacitor conectado en un circuito actuará como fuente de voltaje por un tiempo corto. Su

capacitancia (C), que se mide en faradios (F), es la relación entre la carga eléctrica de cada electrodo (Q) y la diferencia de potencial entre ellos (V), de forma que:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Para un capacitor típico de placas paralelas, C es proporcional al área de cada electrodo y la permitividad (ϵ) del dieléctrico e inversamente proporcional a la distancia (D) entre los electrodos de forma que:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{D} \quad (2)$$

Donde ϵ_0 es la permitividad del espacio libre y ϵ_r es la constante dieléctrica (o permitividad relativa) del material entre las placas. Por lo tanto, los tres factores principales que determinan la capacitancia de un capacitor son:

- Área de la placa
- Distancia de separación entre los electrodos
- Propiedades del dieléctrico utilizado

Las dos principales características de un capacitor son su energía y densidad de potencia, las cuales se pueden expresar como una cantidad por unidad de peso (energía o potencia específica) o por unidad de volumen. La energía E (J) almacenada en un capacitor está relacionada con la carga Q (C), en cada interfaz y con la diferencia de voltaje V (V), por lo tanto, es directamente proporcional a su capacitancia.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (3)$$

La energía máxima se alcanza cuando V está al máximo, lo que usualmente está limitado por la ruptura de la resistencia del dieléctrico.

En general, la potencia (P) es la tasa de entrega de energía por unidad de tiempo. La resistencia de los componentes internos del capacitor debe tenerse en cuenta para determinar P para un capacitor determinado. La resistencia de estos componentes generalmente se mide en conjunto y se denomina resistencia en serie equivalente (ESR por sus siglas en inglés) Ω . La ESR, al introducir una caída de voltaje, determina el voltaje máximo del capacitor durante la descarga y por lo tanto limita la energía y potencia máxima

de un capacitor. La medición de la potencia de los capacitores a menudo se mide con una impedancia adaptada (es decir, se supone que la resistencia de la carga es la misma que la ESR del capacitor) que corresponde a la potencia máxima P_{max} , dada por:

$$P_{max} = \frac{V^2}{4ESR} \quad (4)$$

Sin embargo, aunque la resistencia de un buen capacitor suele ser mucho más baja que la de la carga conectada, la potencia máxima entregada real, aunque sigue siendo muy alta, suele ser inferior a P_{max} [24].

2.1.3 Supercapacitores

Los supercapacitores, también conocidos como ultra capacitores o capacitores electroquímicos, son dispositivos de almacenamiento de energía que almacenan y liberan energía a través de la separación de carga electrostática. Se consideran una tecnología intermedia entre los capacitores tradicionales y las baterías, ofreciendo mayores densidades de potencia que las baterías y mayores densidades de energía que los capacitores.

Principio de funcionamiento: Los supercapacitores almacenan energía electrostáticamente separando cargas positivas y negativas en las superficies de dos electrodos, que típicamente están hechos de carbón activado u otros materiales conductores. La separación de cargas crea un campo eléctrico, y cuando se aplica un voltaje, los iones en el electrolito son atraídos por los electrodos opuestos, lo que resulta en el almacenamiento de energía.

Mecanismo de almacenamiento de energía: Los supercapacitores almacenan energía de dos maneras principales: capacitancia eléctrica de doble capa (EDLC por sus siglas en inglés) y pseudo capacitancia. EDLC ocurre cuando las cargas se acumulan en la interfaz electrodo-electrolito, mientras que la pseudo capacitancia implica reacciones redox en las superficies del electrodo, lo que permite la transferencia de carga faradaica.

Ciclo de vida: Los supercapacitores exhiben una excelente vida útil, lo que significa que pueden soportar una gran cantidad de ciclos de carga y descarga sin una degradación significativa. Pueden soportar de cientos de miles a millones de ciclos, dependiendo de la química y el diseño específicos.

Los supercapacitores ofrecen ventajas únicas en términos de alta densidad de potencia, carga rápida y larga vida útil. Si bien su densidad de energía sigue siendo más baja que la

de las baterías, los esfuerzos continuos de investigación y desarrollo continúan empujando los límites de sus capacidades, lo que los convierte en una tecnología prometedora de almacenamiento de energía para diversas aplicaciones [24].

2.2 Componentes de los supercapacitores

Los componentes y el diseño de los supercapacitores son similares al de las baterías. Los componentes de un supercapacitor se muestran en la Figura 2.1 y son:

- Material del electrodo
- Material electrolítico
- Colector de corriente
- Aglutinante y
- Separadores

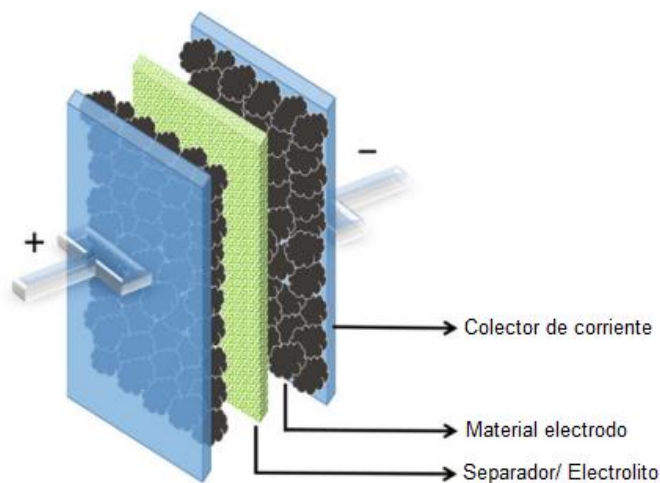


Figura 2.1. Componentes del supercapacitor.

2.2.1 Electrodo

Los materiales de los electrodos tienen una contribución importante al rendimiento de almacenamiento de un supercapacitor. Basado en los materiales del electrodo, los supercapacitores pueden ser clasificados en tres categorías; capacitores electroquímicos de doble capa (EDLC), pseudocapacitores y capacitores híbridos.

Los materiales de carbono (carbón activado, aerogeles de carbono, nanotubos de carbono (CNTs), grafeno, etc.) son del tipo EDLC. Estos materiales de electrodos son

electroquímicamente inertes y el almacenamiento de carga tiene lugar solo debido a la acumulación física de las cargas/iones en la superficie del electrodo.

Por otro lado, los óxidos de metales de transición activos con una actividad redox elevada están en la categoría de pseudocapacitores, donde el almacenamiento de carga tiene lugar debido a la adsorción (reacción redox) en la superficie del electrodo [25].

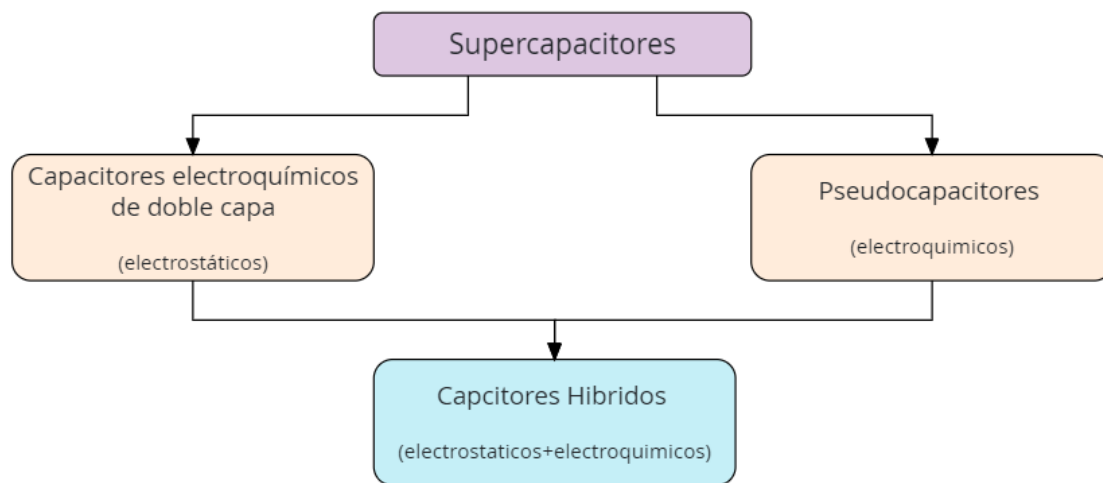


Figura 2.2. Tipos de supercapacitores

2.2.2 Electrolito

El principal desafío en el desarrollo del supercapacitor es mejorar la densidad de energía, que se puede obtener aumentando la capacitancia del electrodo o ampliando el potencial de trabajo del dispositivo.

Idealmente, la ampliación de la ventana potencial será ventajosa para aumentar la densidad de energía del dispositivo y también en la reducción de los números de apilamiento para alcanzar mayores diferencias de potencial.

El incremento en el voltaje de la celda es de esta manera más eficaz en comparación con el aumento de la capacitancia de los materiales del electrodo para un aumento de la densidad de energía. Como el potencial de la celda electroquímica depende en gran medida

de la estabilidad electroquímica del electrolito utilizado, con el propósito de evitar reacciones exhaustivas/parasitarias, se han realizado esfuerzos para seleccionar un material electrolítico adecuado para el desarrollo del supercapacitor y como resultado, se han desarrollado una variedad de electrolitos que han sido utilizados en supercapacitores con ventanas de potencial variable [25].

2.2.3 Colector de corriente

Los electrodos y electrolitos son los componentes activos de los supercapacitores mientras que el colector de corriente es un componente pasivo. El electrodo y los materiales electrolíticos, son de gran importancia para la durabilidad y la mejora del potencial de celda de un dispositivo supercapacitor, por lo que la selección de un colector de corriente depende únicamente del tipo de electrolito usado y del electrodo con el que se ha fabricado el dispositivo supercapacitor. Además, tanto el colector de corriente como el electrodo tienen diferentes propiedades con diferentes tipos de electrolitos. La interacción entre el material del electrodo y el electrolito juega un papel determinante para la estabilidad y confiabilidad de un supercapacitor. También se debe tener cuidado de considerar la interfaz entre el material del electrodo y el colector de corriente en presencia de electrolitos, lo que será útil para optimizar y estabilizar todo el sistema [25].

2.2.4 Aglutinante

Los aglutinantes se han utilizado durante mucho tiempo mezclándolos con el material del electrodo activo en polvo ya que no solo sirve para mantener la integridad estructural de la película del material del electrodo, sino que también ayuda a lograr una mejor adhesión entre el material activo y el colector de corriente.

Se ha observado que el rendimiento de los supercapacitores se ve fuertemente afectado por el contenido y el tipo de aglutinante utilizado.

En algunos de los casos, se han utilizado mezclas de aglutinantes en una proporción optimizada para obtener más humectabilidad y acceso a electrolitos. Debido a los efectos adversos como menor conductividad, superficie activa reducida y humectabilidad del material del electrodo, la mayoría de las tecnologías actuales de supercapacitores tienen como objetivo desarrollar electrodos sin aglutinante para tener una mejor utilización de la actividad electroquímica del material del electrodo [25].

2.2.5 Separador

Similar a los colectores y aglutinantes de corriente, el separador es un componente pasivo de los supercapacitores electroquímicos. Aunque no tiene ninguna contribución al rendimiento capacitivo, es de suma importancia ya que evita cualquier contacto físico entre los electrodos y facilita la transferencia de electrones entre ellos [25].

2.3 Carbón activado

El término de carbón activado se refiere a una serie de carbones porosos preparados artificialmente, a través de un proceso de carbonización a altas temperaturas, en un ambiente limitado de oxígeno, para que tengan un alto grado de porosidad y una alta superficie de contacto. Los carbones activados son preparados a partir de materiales precursores con un alto contenido en carbono y en ocasiones con la adición de productos químicos como ácido fosfórico, cloruro de zinc, hidróxido de potasio, etc. durante o después de la carbonización para aumentar la porosidad [26].

2.3.1 Activación

En la Figura 2.3 se muestra como el proceso de activación reordena los tomos de carbono en anillos para lograr una estructura cristalina, en otras palabras, la activación consiste en multiplicar la cantidad de poros de un carbón dando como resultado una estructura extremadamente porosa [26].

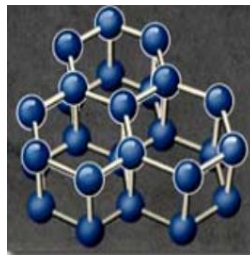


Figura 2.3. Estructura del carbón activado.

2.3.2 Activación Química

La porosidad que se obtiene por activación química es generada por reacciones de deshidratación química, que tienen lugar a temperaturas mucho más bajas. En este proceso el material a base de carbón se impregna con un agente químico, principalmente ácido fosfórico, hidróxido de potasio, cloruro de zinc, etc. y el material impregnado se calienta en un horno a 500-700 °C. Los agentes químicos utilizados reducen la formación de materia

volátil y alquitranes. El carbón resultante se lava para eliminar los restos del agente químico usado [26].

2.3.3 Activación con hidróxido de potasio (KOH)

El proceso de activación por KOH fue descrito por Marsh et al. [27]. Proponiendo dos mecanismos principales que contribuyen a la activación química. El primero consiste en el consumo de carbono por el oxígeno, produciéndose monóxido de carbono y dióxido de carbono; este proceso es catalizado por metales alcalinos. El segundo consiste en la reducción del hidróxido para liberar potasio metálico, la penetración de metal libre en la red del carbono, la expansión de la red por el potasio intercalado, y la rápida eliminación del intercalado de la matriz de carbono.

2.3.4 Fuentes para la producción de carbón

Para la producción de carbón de forma económicamente viable, el origen y la naturaleza de las materias primas son de gran importancia. Se pueden clasificar diferentes fuentes para la producción de carbón en función de su disponibilidad y generación. Los materiales con los que se puede producir carbón son diversos materiales lignocelulosos, residuos de cultivos, pastos, residuos domésticos, lodos de depuradora y desechos inorgánicos [28].

Las materias orgánicas lignocelulósicas son materiales derivados principalmente de plantas y contienen componentes como lignina, celulosa y hemicelulosa. Estos materiales son de interés particular en la producción de carbones activados debido a sus propiedades y composición química Figura 2.4.

Lignina: Es un polímero complejo y tridimensional compuesto principalmente por fenoles.

Celulosa: Un polímero lineal de glucosa.

Hemicelulosa: Polímero ramificado que conecta la celulosa y la lignina. Contiene varios azúcares.

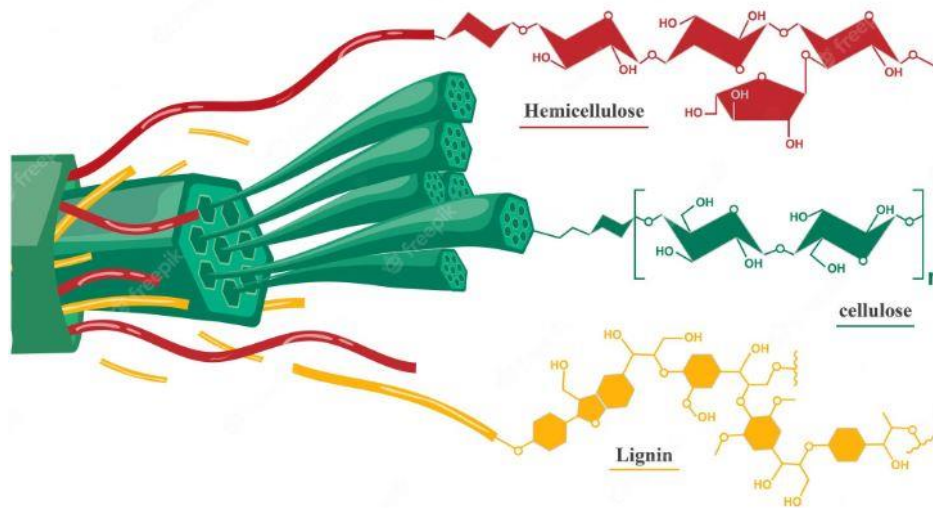


Figura 2.4.- Componentes de la materia lignocelulósica

2.3.5 Métodos para la producción de carbón

Los métodos termoquímicos son las técnicas más utilizadas para la producción de carbón. Estos incluyen pirólisis, gasificación, carbonización hidrotérmica y torrefacción. También se ha reportado la pirólisis asistida por microondas para la producción de carbón [15]. Los métodos más utilizados para la obtención de carbón son:

- Pirólisis (se subdivide en pirólisis lenta, rápida y ultra rápida según la temperatura y la velocidad de calentamiento).
- Carbonización hidrotérmica
- Torrefacción
- Carbonización instantánea
- Gasificación.
- Pirólisis asistida por microondas

Existen otras aplicaciones para los materiales de carbón como: la eliminación de metales pesados, mejorador de suelos, tratamiento de aguas residuales, metalurgia, almacenamiento de energía, entre otras. Como ya se mencionó, es de especial interés el área de almacenamiento de energía, debido al creciente aumento en la demanda mundial de energía y la necesidad de poder contar con energía disponible en todo momento.

2.3.2 Pirólisis asistida por microondas para la obtención del carbón activado

Es una alternativa a los métodos de calentamiento convencionales. La materia orgánica con un alto contenido de humedad se puede utilizar para producir carbón, bioaceite y gas de síntesis mediante pirólisis asistida por microondas [15].

El calentamiento por microondas ha surgido como un método alternativo para preparar carbones. Durante el calentamiento con microondas, la energía electromagnética se convierte directamente en calor mediante la rotación del dipolo en moléculas polares y la conducción iónica de moléculas activas. Las microondas calientan volumétricamente, lo que significa que suministran energía en forma de calor instantáneamente por toda la muestra; el grado de calentamiento dentro de un componente varía según su composición, y esto da lugar a la capacidad de las microondas para calentar selectivamente diferentes componentes del sistema. Los mecanismos de calentamiento volumétrico y selectivo brindan ventajas como un aumento rápido de la temperatura en la mayor parte de la muestra, una distribución uniforme de la temperatura y un calentamiento específico, lo que da como resultado tiempos de tratamiento reducidos y, por lo tanto, ahorros de energía del proceso y mejor calidad del producto en comparación con los métodos térmicos convencionales [29].

2.3.2.1 Mecanismos de calentamiento por microondas

La gran mayoría de las reacciones químicas inducidas por microondas dependen directamente de los efectos de calentamiento que las microondas inducen en los materiales. La interacción con las microondas en una reacción asistida por esta radiación se debe principalmente a dos fenómenos [29]:

El primer mecanismo de interacción, la polarización dipolar, está fundamentada en que los momentos dipolares, tratan de alinearse con el campo eléctrico que presentan las microondas. Debido a que este campo eléctrico constantemente está cambiando, las moléculas al tratar de alinearse con él aumentan rápidamente sus movimientos rotacionales y en consecuencia genera energía térmica.

El segundo mecanismo es la conducción iónica, en la cual las partículas disueltas (generalmente iones) oscilan de un lado a otro bajo la radiación de microondas. Esta oscilación provoca colisiones de las partículas cargadas con moléculas o átomos vecinos, que en última instancia son responsables de crear energía térmica.

2.4 Técnicas de caracterización estructural y electroquímica del carbón obtenido

2.4.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con un material sólido cristalino. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Debido a que la longitud de onda de los rayos X es del orden de 10^{-10} m (Å) en esta técnica se producen interacciones en espacios del orden de las distancias interatómicas de los materiales sólidos. Por esta característica los rayos X se difractan en los sólidos cristalinos lo que permite estudiar la estructura atómica en muchos materiales [30]. El fenómeno de la difracción cumple la ley de Bragg [31]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de incidencia o de Bragg, n es un número entero y λ es la longitud de onda de los rayos X.

En general la ley de Bragg establece que para que haya difracción debe haber interferencia constructiva y la interferencia constructiva se da cuando la diferencia de la longitud de la trayectoria de rayos X incidiendo sobre planos paralelos es igual a un múltiplo de su longitud de onda. En la Figura 2.5 se muestra de forma esquemática la difracción de rayos X en un cristal.

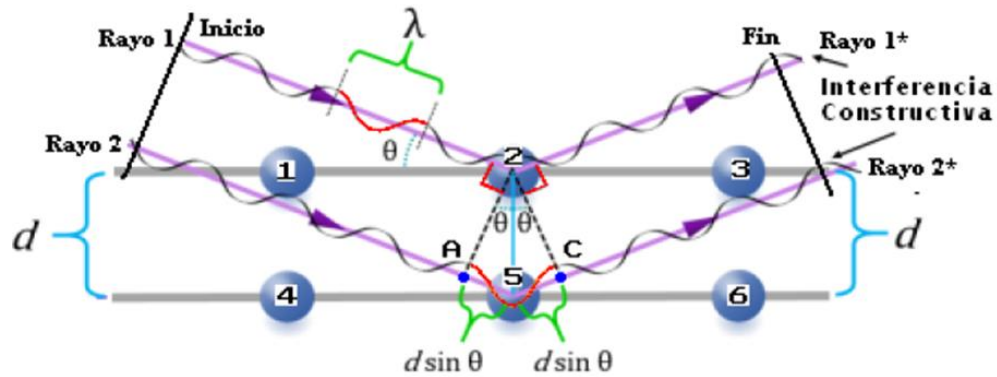


Figura 2.5.- Difracción de rayos X en un cristal

Para un material con estructura cristalina hexagonal, la distancia interplanar tiene la siguiente relación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (6)$$

Siendo a y c los parámetros de red y h, k y l los índices de Miller de la reflexión observada.

A partir de los difractogramas (gráficas de la intensidad contra los ángulos de difracción) se obtiene información de la distancia entre los planos cristalinos del material bajo estudio. La distribución de las intensidades de los picos de difracción junto con los valores de la distancia interplanar son utilizados para determinar la estructura del material investigado.

2.4.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica la cual se basa en la detección de la dispersión inelástica de la radiación electromagnética por átomos o moléculas (líquidos, gases o sólidos), que se relaciona con las posiciones atómicas, las fuerzas intermoleculares y la distribución electrónica.

En la espectroscopia Raman la muestra es irradiada por un haz intenso de frecuencia ν_0 en la región UV-visible y es dispersado en la dirección perpendicular. La luz dispersada consiste en dos tipos, dispersión Rayleigh la cual es intensa y tiene la misma frecuencia que el haz incidente y dispersión Raman tiene una frecuencia $\nu_0 \pm \nu_m$ donde ν_m es la frecuencia vibracional de una molécula.

Cada material tendrá un conjunto de valores v_m característicos de su estructura poliatómica y la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. Es importante resaltar que no importa el valor de v_0 del haz incidente, siempre se obtendrá el mismo espectro Raman de una muestra [32].

2.4.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es una técnica analítica muy versátil que permite examinar y analizar las características microestructurales de las superficies de objetos sólidos proporcionando informaciones morfológicas y topográficas de la superficie. Es una técnica no destructiva que permite el estudio de superficie de alta resolución, consiguiendo una imagen detallada de la capa de la muestra. Con un microscopio SEM, el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo. Una muestra en vacío se bombardea con un haz de electrones, los cuales impactan en la superficie de la muestra distribuyéndose de manera elástica o inelástica; uno de los pares desvía el haz en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo hace en la dirección y , así mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada completamente con el haz de electrones. La señal de la muestra puede ser codificada y almacenada; esto permite controlar la intensidad del tubo de rayos catódicos en un punto determinado. De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra, con lo que se obtiene una información precisa sobre la morfología y estructura de la superficie [33].

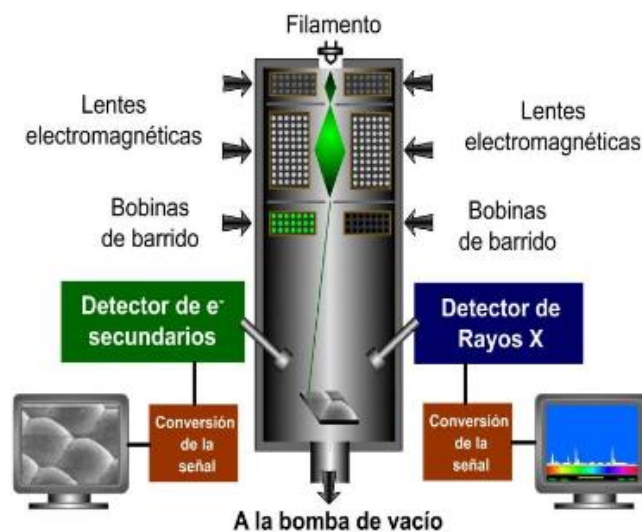


Figura 2.6.- Diagrama de un microscopio electrónico de barrido

2.4.4 Espectroscopia de Impedancia

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), que se basa en el concepto de impedancia, estudia la dependencia entre los elementos del circuito eléctrico y la frecuencia para proporcionar información química y explicar los fenómenos de transferencia de carga en celdas y electrodos electroquímicos.

La impedancia está relacionada con la medición de la capacidad de un circuito eléctrico para reducir el flujo de corriente eléctrica a través de él [34], que, a diferencia del concepto de resistencia, considera el comportamiento no lineal de la corriente con el voltaje y su dependencia con la frecuencia.

Las mediciones de impedancia surgen inicialmente del estudio de la respuesta de dos señales sinusoidales perpendiculares entre sí de igual frecuencia, cuya amplitud y fase pueden coincidir o no, y generan una figura de Lissajous, a partir de la cual es posible encontrar el desfase entre ambas señales [34]. En un sistema lineal, la respuesta de la señal a una señal sinusoidal $V_0 \sin(\omega t)$ es otra señal sinusoidal a la misma frecuencia, pero con diferente amplitud y fase $I = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$. Sustituyendo ambas expresiones de V e I por resistencia en la Ley de Ohm, se puede calcular la impedancia de este sistema:

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} \quad 7)$$

Utilizando la relación de Euler, para expresar V e I, la impedancia se expresa como un número complejo $Z(\omega)$:

$$Z(\omega) = \frac{V}{I} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0(\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad 8)$$

La gráfica de la impedancia real (Z_{Re}) versus la impedancia imaginaria ($-Z_{Im}$) se llama gráfica de Nyquist (Figura 2.7) y cada punto corresponde a un valor de impedancia en una determinada frecuencia [34].

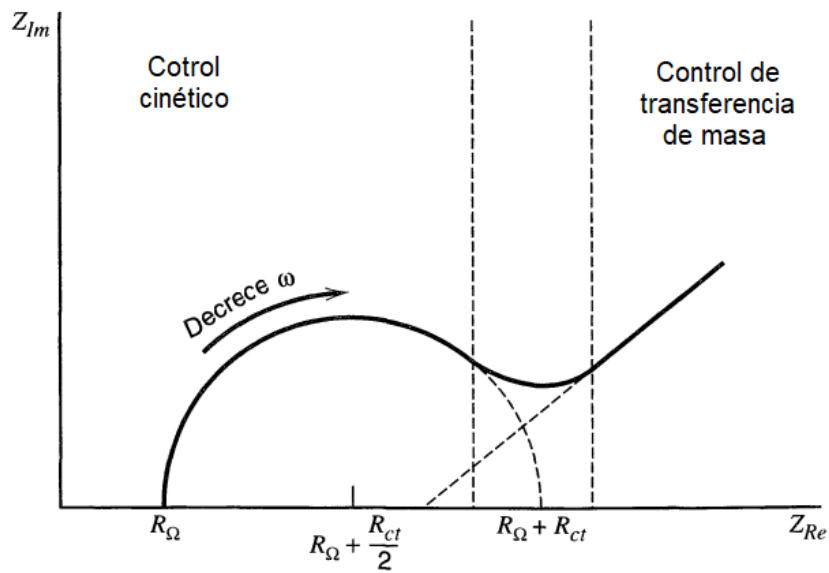


Figura 2.7.- Diagrama Nyquist para un sistema electroquímico.

En una celda electroquímica, un diagrama de Nyquist puede representarse mediante un circuito eléctrico constituido por resistencias y capacitores a través de los cuales fluye la corriente eléctrica [35]. El circuito equivalente más común y simple se conoce como circuito de Randles, como se muestra en la Figura 2.8.

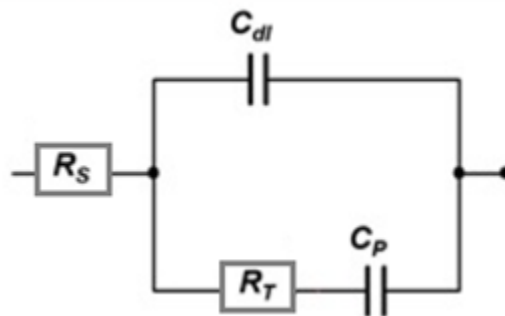


Figura 2.8.- Circuito equivalente de Randles para una celda electroquímica.

A frecuencias muy bajas (alrededor de 10-1-100 Hz) [36], el comportamiento lineal entre Z_{Re} y $-Z_{Im}$ representa un tipo de resistencia a la transferencia de carga asociada con procesos de difusión controlada en el electrodo. A medida que aumenta la frecuencia, los

elementos del circuito paralelo como R_T y C_{dl} o C_p ganan importancia y generan una forma similar de semicírculo que comúnmente varía de frecuencias bajas a altas (aproximadamente de 10^0 - 10 Hz a 10^1 - 10^3 Hz, respectivamente) [36].

Los elementos del circuito paralelo indican la corriente total a través de la interfaz electrodo-electrolito originada por procesos faradaicos y la doble capa [34]. La capacitancia de una doble capa es aproximadamente una capacitancia pura, por lo tanto se representa como un C_p o C_{dl} en un circuito equivalente (ver Figura 2.8). Con respecto a los procesos faradaicos, no pueden representarse mediante elementos lineales simples R y C , ya que son independientes de la frecuencia. Generalmente, si un sistema químico es cinéticamente lento, R_p será grande y puede mostrar una región de frecuencia estrecha relacionada con la transferencia de masa. Pero, si R_p es menor en comparación con la resistencia óhmica y la impedancia, la transferencia de masa es predominante [34].

2.4.5 Voltamperometría cíclica

Esta técnica se desarrolla aplicando un barrido de potencial al electrodo de trabajo en sentido anódico y/o catódico. El barrido se da de manera triangular iniciando desde un potencial E_0 , posteriormente avanza hasta un potencial de inversión anódico (E_a), a partir del cual cambia su sentido hasta un potencial final, que comúnmente es el potencial E_0 , cerrando así un ciclo. Esta técnica permite repetir el ciclo las veces que sea necesario iniciando el barrido en el sentido más conveniente y se ha usado para los siguientes aspectos [37]:

- Estudios cualitativos y pseudocuantitativos en dispositivos de almacenamiento de energía
- Análisis cinético escaneando un rango amplio de velocidades de escaneo
- Determinación de la ventana de tensión.

El principio de esta técnica es aplicar una rampa de voltaje lineal a un electrodo (o dispositivo) entre dos límites de voltaje y medir la corriente resultante. El voltaje aplicado es el siguiente:

$$V(t) = V_0 + vt \quad \text{para } V \leq V_1$$

$$V(t) = V_0 - vt \quad \text{para } V \geq V_2$$

(9)

donde v es la velocidad de barrido ($V s^{-1}$) y V_1 , y V_2 son los dos límites de voltaje. La ecuación (10) se usa comúnmente para describir la curva característica.

$$i = vC_{dl} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{R_s C_{dl}}\right) \right] \quad (10)$$

Donde C_{dl} y R_s son la capacitancia de la doble capa y la resistencia en serie equivalente respectivamente.

A partir de la curva obtenida es posible medir la ventana de voltaje de un electrodo (o del supercapacitor), es decir, una señal que no incluya reacciones farádicas irreversibles; la degradación del electrolito o la oxidación del electrodo generalmente restringe la ventana de voltaje

Para graficar Q vs V utilizamos:

$$Q_i = \left| \int idt \right|_{V_i} \quad (11)$$

donde Q_i es la capacidad local (C) obtenida para $V = V_i$. Para obtener la capacitancia, se suele calcular a partir de la voltamperometría cíclica, es decir, mientras el supercapacitor (o el electrodo) está descargado. El cálculo se realiza para cada V_i entre V_1 y V_2 lo que da la siguiente Figura (2.9).

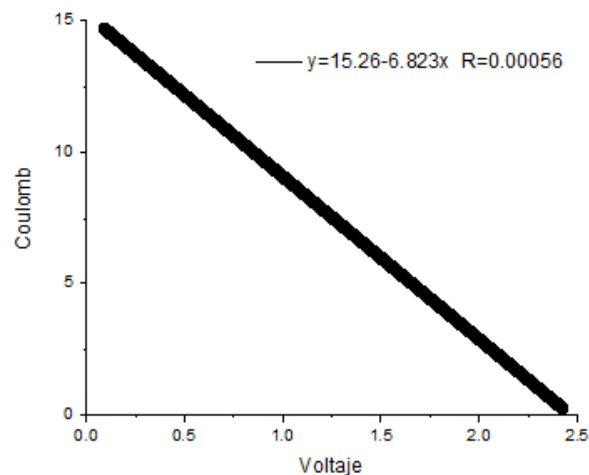


Figura 2.9.- Variación de la capacitancia vs voltaje en la descarga

A partir de:

$$Q = CV(C) \quad (12)$$

la pendiente de esta curva da la capacitancia $C(F)$. La capacitancia se puede calcular de otra forma cuando $Q-V$ no es tan lineal como suele ser el caso cuando el material es pseudo capacitivo.

La voltamperometría cíclica es útil para evaluar la ciclabilidad de un supercapacitor (o un electrodo), y la variación en la capacitancia en el ciclo daría una buena idea de cómo trabajara el dispositivo durante muchos ciclos.

CAPÍTULO 3: PROCESOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se muestran las condiciones experimentales que fueron utilizadas en la obtención de los productos carbonáceos mediante la técnica de pirólisis asistida por microondas, para las cuales fueron variadas las condiciones de obtención (potencia de microondas y tiempo). El objetivo de los experimentos es obtener productos carbonáceos con propiedades adecuadas para aplicaciones de almacenamiento de energía. También se muestra el proceso de fabricación de los electrodos para la obtención de los supercapacitores.

3.1 Implementación del reactor

El Horno que se utilizó es un horno de microondas marca Panasonic de tecnología Inverter el cuál fue modificado para llevar a cabo procesos de pirólisis en condiciones de atmósfera inerte. El prototipo cuenta con dos entradas en la parte superior que sirven para la entrada de nitrógeno y salida de vapores como se muestra en la Figura 3.1. Para la implementación del contenedor del reactor se realizaron varias pruebas con diferentes materiales debido a que debe ser transparente a las microondas (no absorber las microondas del magnetrón) y soportar altas temperaturas. Es importante mencionar que en este prototipo no es posible medir la temperatura del proceso durante el calentamiento con el horno de microondas.



Figura 3.1.- Horno utilizado para la obtención de carbones.

Inicialmente se trabajó con un reactor de borosilicato el cual al realizar un par de pruebas se fracturo. Posteriormente se trabajó con un reactor de material cerámico el cual debido a las altas temperaturas se fundió. Finalmente, el reactor que resistió el proceso fue de material arcilloso (barro) y con este reactor se implementó el procedimiento experimental para obtener los carbones. En la Figura 3.3. se muestran algunos de los reactores utilizados.



Figura 3.3.- Contenedores probados para la obtención de carbones.

3.2 Obtención de carbones

Los carbones fueron obtenidos por el método de pirólisis asistida por microondas en atmósfera de nitrógeno. A continuación, se describe el proceso experimental para la obtención de los carbones (ver Figura 3.4).

Se selecciona la biomasa, se tritura y luego se impregna con una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH), el cual es utilizado como agente activante para posteriormente realizar la pirolisis y obtener el carbón activado. Una vez obtenido el carbón se remueven las cenizas mediante un tratamiento con ácido clorhídrico (HCl) y enjuagues con agua desionizada.

Después de remover las cenizas y secar el producto en un horno con vacío se elaboran los electrodos con los carbones obtenidos y se caracterizan electroquímicamente para conocer su desempeño como material para almacenamiento de energía

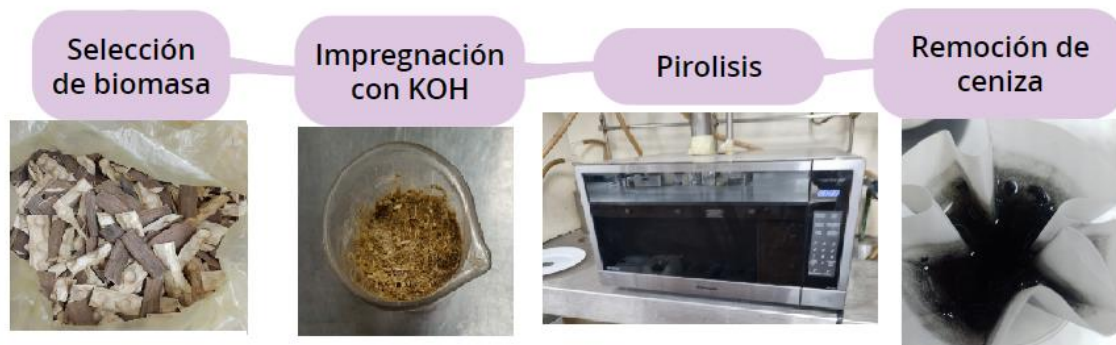


Figura 3.4.- Diagrama para el proceso de obtención de carbones.

3.2.1 Selección de la biomasa.

Se utilizaron biomásas lignocelulósicas (vainas de moringa y tallos de cañamo) como precursores para la obtención de los carbones. Esta biomasa previamente secada fue pulverizada en un molino durante 2 minutos a 1680 revoluciones por minuto.

3.2.2 Activación con KOH

Se realizó un proceso de activación química el cual consiste en impregnar la materia orgánica con un agente químico (KOH) con la finalidad de obtener carbones con mayor superficie específica. Para la activación se disolvió el KOH en agua obteniendo una solución con concentración de 12.5 molar. Se mezcló la materia orgánica con la solución preparada teniendo una proporción de 1:1 (peso: volumen) para realizar posteriormente la pirolisis.

3.2.3 Proceso de pirólisis

El horno de microondas con tecnología Inverter permite controlar la potencia para realizar la reacción. En el horno de microondas se realizaron varios procesos de pirólisis para la obtención de carbones. Para esto las muestras de materia orgánica impregnadas se pusieron en un contenedor resistente a altas temperaturas y transparente a las microondas dentro de un reactor con las mismas características. El horno está acondicionado con una entrada que permite el flujo constante de nitrógeno gaseoso para mantener en el interior una atmósfera inerte durante todo el proceso. Para corroborar el flujo de gas hacia el sistema se utiliza un burbujeador que está colocado en una de las salidas del sistema. Además, el horno cuenta con una salida de vapores que permiten la salida de los productos de la reacción. En la Figura 3.5 se muestra el diagrama del sistema.

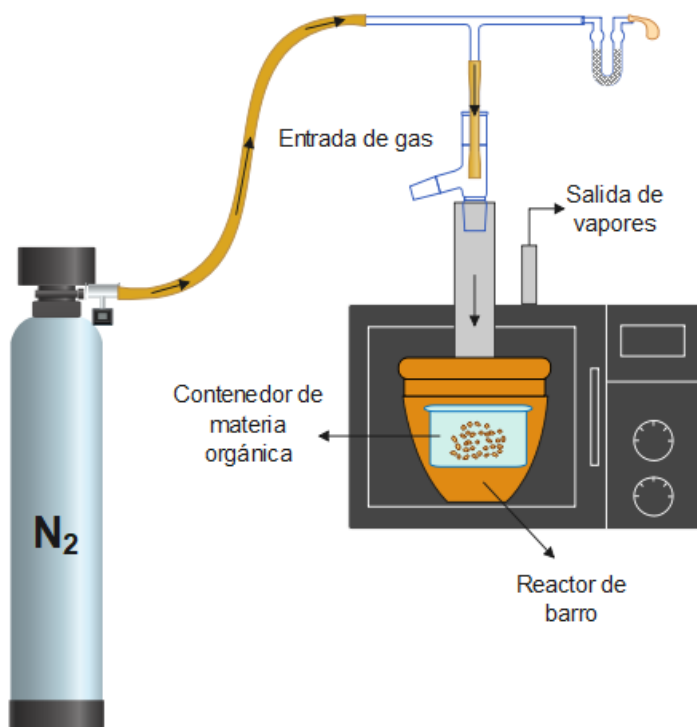


Figura 3.5.- Diagrama del sistema para el proceso de pirólisis.

Tabla 3.1.- Condiciones para la obtención de carbones.

Materia orgánica	Potencia %	Tiempo (min)
Vaina de moringa	20	30
Vaina de moringa	50	10
Vaina de moringa	100	5
Tallo de cáñamo	50	12
Tallo de cáñamo	60	10
Tallo de cáñamo	100	6

3.2.4 Remoción de cenizas

Para remover las cenizas de los carbones obtenidos se realizó un tratamiento con ácido clorhídrico. Este tratamiento consistió en introducir el carbón en una solución acuosa de HCl al 10% la cual se preparó con 90 ml. de agua y 10 ml. de HCl al 37% y en poner la mezcla en agitación ultrasónica durante 5 minutos; posteriormente el sólido se filtra y se neutraliza con agua realizando varios enjuagues hasta que el agua tiene pH neutro.

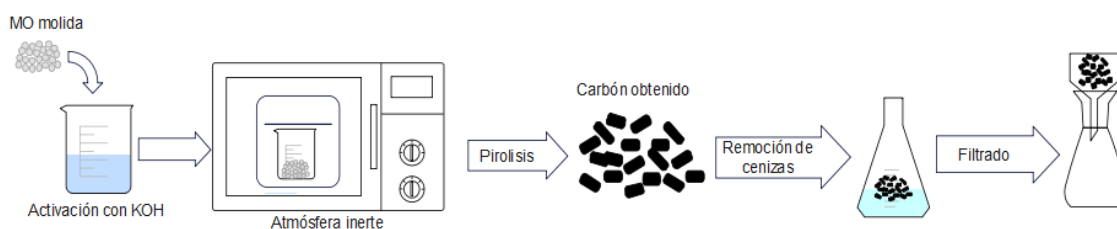


Figura 3.6.- Esquema del proceso para la obtención de carbones

Para identificar que el producto obtenido era el esperado se llevó a cabo su caracterización por difracción de rayos X que es una técnica analítica para examinar sólidos de estructura cristalina. El rango de barrido de 2θ fue de 10° a 80° con un paso de $0.01^\circ/\text{min}$.

En la tabla 3.2 se muestra el rendimiento del carbón obtenido en cada proceso. El rendimiento se obtuvo utilizando la siguiente ecuación (3.1).

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{masa de carbón obtenido}}{\text{masa de biomasa}} \times 100$$

Tabla 3.2.- Rendimiento en porcentaje del carbón

Muestra	Rendimiento (%)
C1	18.38
C2	18.13
C3	21.05
M1	11.22
M2	16.78
M3	15.13

3.3 Elaboración de electrodos

Se hicieron electrodos con los diferentes carbones obtenidos con la finalidad de caracterizarlos electroquímicamente. Para su elaboración se realizaron los pasos que se muestran en la Figura 3.7.

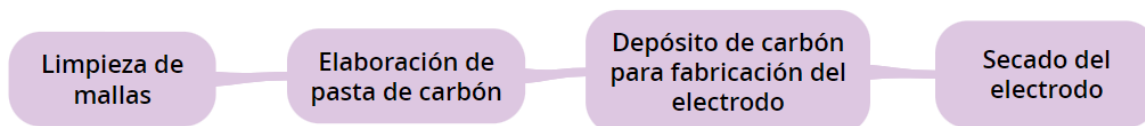


Figura 3.7.- Diagrama de la elaboración de electrodos.

3.3.1 Limpieza de mallas

Para la elaboración de los electrodos se utiliza una malla de acero inoxidable formada por 100 hilos/ pulgada. Se cortan rectángulos de 1 pulgada por 0.75 pulgadas y posteriormente se hace una limpieza con acetona en una tina ultrasónica durante 5 minutos. Después de que estas mallas se secaron se procede a pesar cada malla a utilizar, esto con la finalidad de saber la cantidad de materia que se deposita.

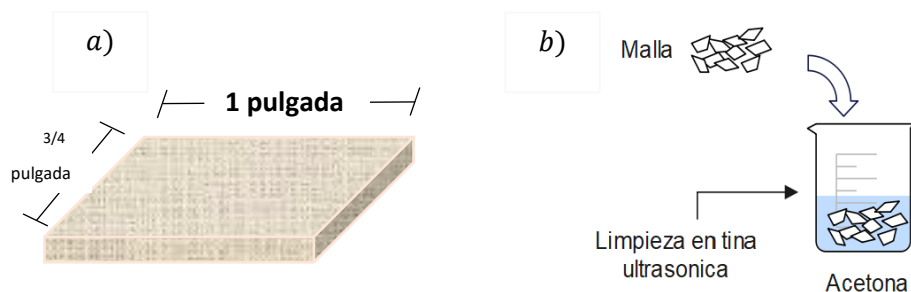


Figura 3.8.- a) Diagrama representativo de la malla utilizada b) limpieza de las mallas.

3.3.2 Elaboración de la pasta de carbón

Los electrodos son los elementos con los cuales se realizan las caracterizaciones electroquímicas. La masa del electrodo está formada por tres componentes importantes; el aglutinante, negro de carbono (“carbón black” en inglés) y el material activo. Para elaborar la pasta se debe realizar una mezcla de 60% del material activo, que en este caso es el carbón obtenido, 30% de negro de carbono (carbón conductor) y 10% de aglutinante. A estos componentes ya mezclados, se le agregan aproximadamente $5\mu\text{l}$ de 1-metil-2-pirrolidona y se coloca 15 minutos en agitación ultrasónica hasta obtener una mezcla de consistencia pastosa.

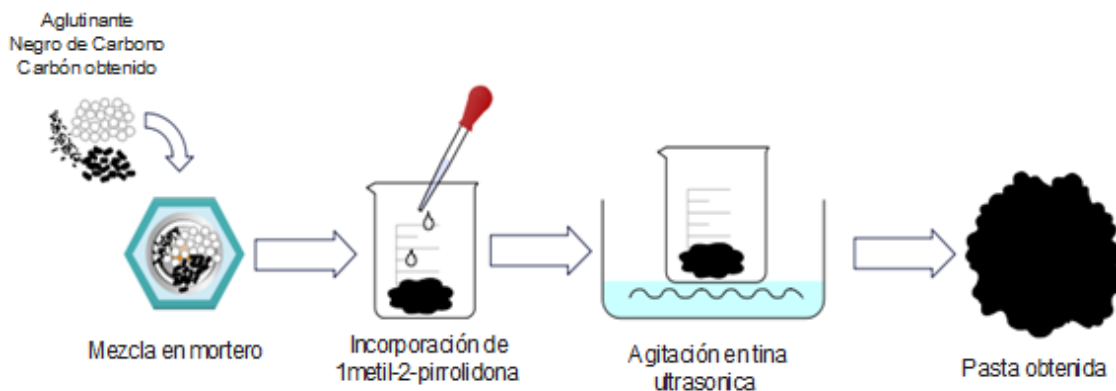


Figura 3.9.- Diagrama del proceso para la obtención de la pasta para electrodos

3.3.3 Depósito de carbón para fabricación de electrodos

Para el depósito de los electrodos se coloca una cantidad de la pasta sobre la superficie de la mascarilla y posteriormente se extiende esta pasta sobre la malla con ayuda de un

portaobjetos de vidrio para crear una película lo más homogénea y delgada posible. Para este depósito se utilizó una mascarilla de plástico con un círculo con diámetro de 10 mm. Esta película se deja secar por 1 día a temperatura ambiente.

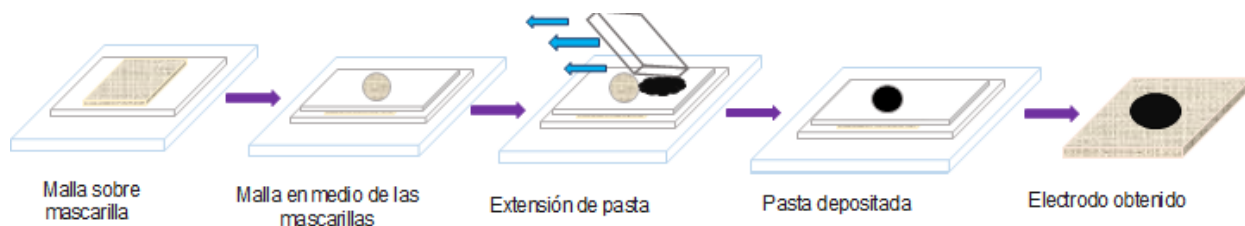


Figura 3.10.- Depósito de electrodos.



Figura 3.11.- Electrodo elaborado

Una vez elaborados los electrodos se utilizó un potenciostato-galvanostato para llevar a cabo la caracterización electroquímica mediante la técnica de voltamperometría cíclica. Se utilizó una celda de 2 electrodos: un contra electrodo de platino y un electrodo de plata/cloruro de plata como electrodo de referencia. El electrolito utilizado fue una solución de KOH con concentración 6M.

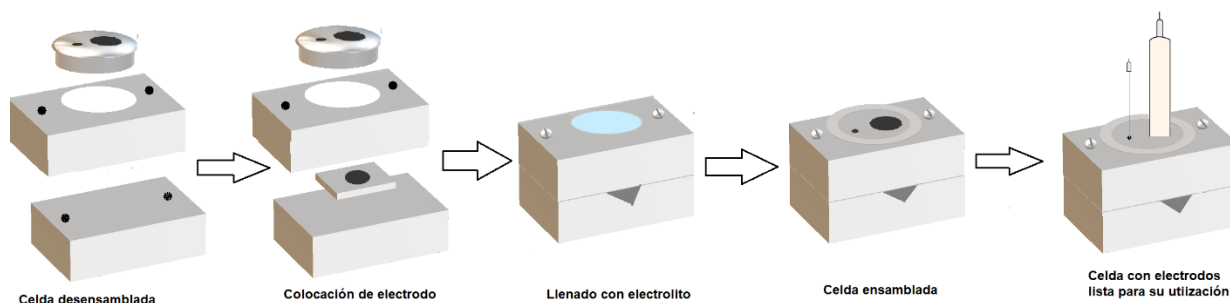


Figura 3.12.- Ensamble de celda para caracterizaciones electroquímicas

Para obtener la ventana de potencial y así poder identificar donde los electrodos presentan el proceso de almacenamiento de carga se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica a

200 mV/s de lado de la reducción para determinar el límite de potencial máximo de reducción a partir del potencial de reposo. Después se abre la ventana de potencial hacia la oxidación. Así se obtiene la ventana de potencial completa. Ya determinada la ventana de potencial se varían las velocidades de barrido a 20, 50, 100 y 200 mV/s con la finalidad de evaluar las condiciones óptimas para su posible aplicación como supercapacitores. Estos resultados se presentan en el siguiente capítulo.

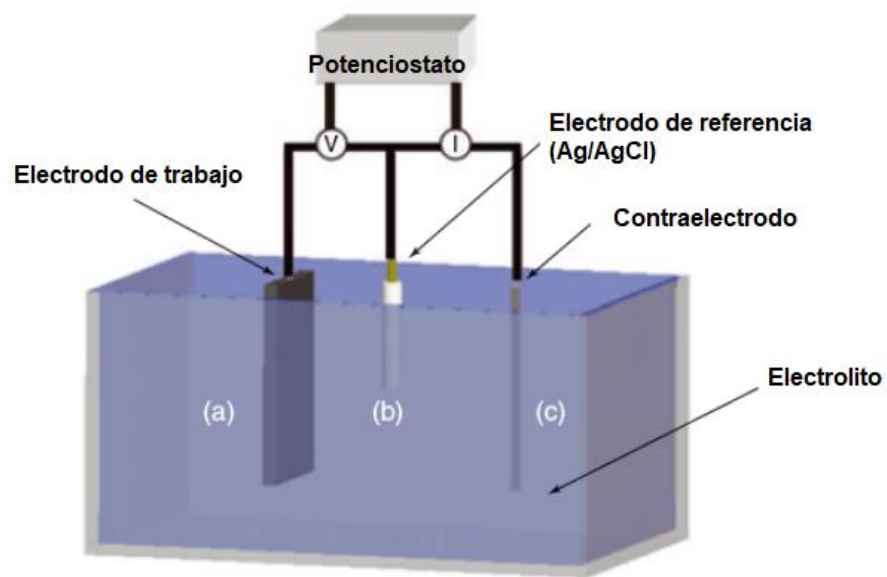


Figura 3.13.- Representación esquemática de la celda utilizada para la caracterización electroquímica [38].

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones a los carbones, además de una descripción de las caracterizaciones eléctricas realizadas, así como la discusión de dichos resultados.

4.1 Caracterización de carbones

4.1.1 Espectroscopia Raman

Se llevó a cabo un análisis de espectroscopía Raman para investigar la estructura del carbono obtenido de tallos de cáñamo y de vainas de moringa, dichas mediciones se realizaron en el laboratorio de micro Raman del IFUAP en un equipo Horiba- LabRAM con un láser de longitud de onda de 632nm, rejilla de 600 g/mm, se realizaron 5 repeticiones y tiempo de integración de 5 segundos. La Figura 4.1 muestra los espectros Raman de todos los 6 carbones obtenidos, en estos espectros se observan las bandas características de estructuras carbonosas. La banda alrededor de 1360 cm^{-1} conocida como banda “D” y la banda alrededor de 1580 cm^{-1} conocida como banda “G” son ambas características de materiales carbonáceos. Estas bandas proporcionan información sobre las propiedades estructurales y de defectos del material de carbono.

La banda G, también conocida como banda gráfica, aparece típicamente alrededor de 1580 cm^{-1} en el espectro Raman. Esta banda está asociada con el modo vibratorio E_{2g} de átomos de carbono con hibridación sp^2 en una red hexagonal, que es característico de las estructuras de carbono gráficas. La banda G es una medida de las regiones ordenadas, cristalinas y gráficas dentro del material de carbono. Su intensidad y forma pueden proporcionar información sobre el grado de grafitización o la cristalinidad del material de carbono. Una intensidad más alta y picos más estrechos sugieren una estructura más ordenada y gráfica [39]. La banda G fue normalizada para todos los espectros, ya que es posible que se hayan registrado diferentes espectros del mismo material en diferentes momentos y bajo diferentes condiciones del instrumento, como alineación y niveles de potencia del láser. Por tanto, los espectros podrían tener diferentes niveles de intensidad.

La normalización es el proceso que se ocupa de la disparidad en los niveles de intensidad asegurándose de que la intensidad de una banda Raman determinada del mismo material sea lo más similar posible en los espectros registrados bajo los mismos parámetros experimentales, pero en condiciones ligeramente diferentes [40].

La banda D, o banda de desorden, normalmente se encuentra alrededor de 1350 cm^{-1} en el espectro Raman. Esta banda se asocia con la presencia de defectos, desorden e imperfecciones estructurales en el material de carbono. La banda D se activa por la presencia de átomos de carbono con hibridación sp^3 , que normalmente se encuentran en estructuras de carbono amorfas o desordenadas. Su intensidad y posición pueden proporcionar información sobre el grado de desorden o la presencia de defectos en el material de carbono. Una banda D de mayor intensidad indica más desorden o defectos [39].

Se puede observar en la Figura 4.1 que para todas las muestras la banda D presenta ligeros cambios en la intensidad, las muestras C1 y C2 son más intensas con respecto a las muestras M1, M2 y C3 lo cual nos indica que el desorden estructural es mayor, mientras que la M3 con respecto a las otras muestra una diferencia en la altura del valle entre la banda G y la banda D, este cambio de la altura del valle muestra que las bandas observadas están cambiando su amplitud en la altura media, por lo tanto por lo tanto nos da indicios de que se está presentando una mejor distribución de las fracciones de carbón grafitico y de carbón amorfo.

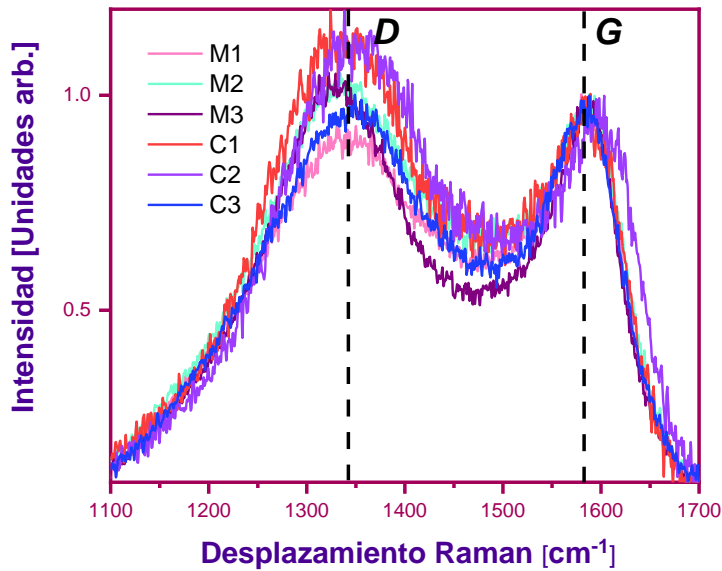


Figura 4.1.- Espectro Raman normalizado para todas las muestras de carbón.

Una de las aproximaciones más comunes para caracterizar estructuras carbonosas de materiales parcialmente grafiticos a partir de espectros Raman es la relación de intensidad integral de la banda D y la banda G (D/G). Cuanto menor sea la relación, mayor será el contenido de carbón grafitico [41].

La relación D/G se calcula dividiendo la intensidad del pico D entre la intensidad del pico G. La fórmula 4.1 nos permite calcular esta relación:

$$D/G = \frac{\text{Intensidad del pico D}}{\text{Intensidad del pico G}} \quad 4.1$$

Baja relación D/G (menor a 1) sugiere una mayor porción de carbón en forma de grafito, lo que indica una mayor ordenación estructural [41].

Alta relación D/G (mayor a 1) indica la presencia de más defectos y desorden en la estructura del carbón, lo cual se asocia con formas menos grafitizadas o más amorfas [41].

En la tabla 4.1 se muestran la relación D/G de todos los carbones, podemos observar que las muestras C1, C2, M2 y M3 tienen una relación alta lo cual nos indica que son carbones con más defectos y desordenados por lo que podemos decir que son estructuras más amorfas. Las muestras C3 y M1 muestran una relación baja lo que nos indica que son carbones con mayor orden estructural.

Tabla 4.1.- Análisis de las bandas G y D del espectro Raman de todas las muestras de carbón.

Muestra	Intensidad de pico		D/G
	Banda D	Banda G	
C1	1.152	1	1.152
C2	1.118	1	1.118
C3	0.978	1	0.978
M1	0.906	1	0.9064
M2	1.036	1	1.036
M3	1.020	1	1.020

4.1.2 Difracción de rayos X

Se obtuvieron los difractogramas de rayos X con la finalidad de complementar el análisis estructural de las muestras de carbón, dichas mediciones se realizaron en un difractómetro PANALYTICAL – EMPYREAN del laboratorio de Rayos x del IFUAP con radiación de cobre ($k\alpha = 1.54059\text{\AA}$), geometría Bragg-Brentano y detector X-celerator, las mediciones se realizaron en un rango de barrido de 10° a 80° en 2θ con un paso de 0.01° . La Figura 4.2 muestra los difractogramas correspondientes a las muestras de carbón de cáñamo, mientras que los difractogramas de las muestras de carbón de moringa se muestran en la Figura 4.3. En todos estos difractogramas se observan 2 picos correspondientes a los planos cristalográficos (002) y (100), de acuerdo con la ficha 00-001-0646 de la base de datos ICDD. Todos estos difractogramas presenta un alto nivel de fondo, lo que confirma la estructura desordenada de la muestra de carbón.

El pico más intenso indica que el orden cristalino más alto ocurre en el plano cristalográfico (002) y el ensanchamiento de los picos sugiere una dispersión del número de apilamientos en los diferentes granos de carbón, debido a la orientación aleatoria de ellos, que es característica de los carbones de biomasa [42].

El ángulo de difracción del pico 002 del grafito cristalino se encuentra en 26.56° , los picos 002 en esta figura se ubican cerca de 22° . Esto indica que sus microcristalitos difieren de los del grafito los cual nos indica grafitación parcial, lo cual nos confirma lo obtenido en los espectros Raman, que el material está menos grafitizado, por lo tanto, es más amorfo.

En la Figura 4.2 se observan cambios en el pico 002, la parte izquierda del pico 002 se ve un poco afectada, lo que indica un aumento en el grado de asimetría. Esto también significa que los microcristalitos de la muestra diferían cada vez más de los del grafito. Sin embargo, en la Figura 4.3 no se aprecian cambios en el pico 002, lo cual nos indica que no es tan asimétrico.

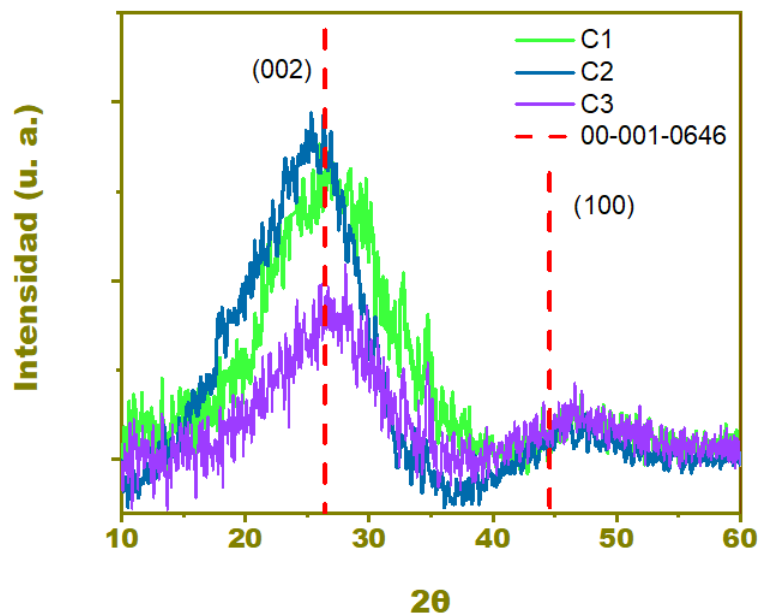


Figura 4.2.- Diffractogramas de carbonos de tallos de cañamo

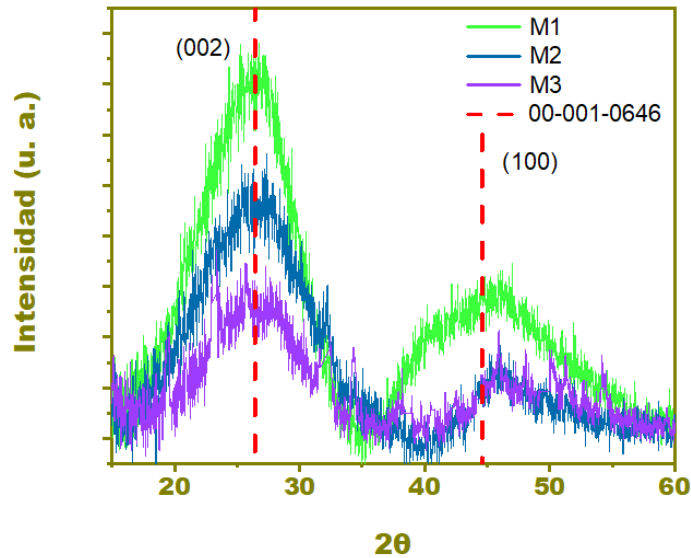


Figura 4.3.- Difractogramas de carbones de vainas de moringa.

Además de la identificación de materiales, la técnica de DRX permite determinar parámetros microestructurales como el tamaño del grano en una muestra en polvo [43]. En las Figuras 4.2 y 4.3 podemos observar que los carbones también contienen algunas estructuras similares al grafito (carbono cristalino) indicadas por la presencia de una banda clara (002) en aproximadamente 25.5° y una banda débil (100) aproximadamente en 42.3°, de acuerdo con la ficha 00-001-0646 de la base de datos ICDD. Estas observaciones sugieren que los granos en todas las muestras de carbón tienen estructuras intermedias entre el grafito y el estado amorfo denominadas estructura reticular de capas aleatorias. Se encuentra que la posición de este pico cambia a un valor 2θ más alto con un aumento en el contenido de carbono elemental [44].

El tamaño lateral (L_a) y la altura de apilamiento (L_c) del grano se determinan usando las ecuaciones de Scherrer:

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta_a \cos\theta_{100}} \quad 4.2$$

$$L_c = \frac{0.9\lambda}{\beta_c \cos \theta_{002}}$$

4.3

donde:

λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados

θ es la posición angular del pico de difracción de máxima intensidad.

β_a y β_c son el ancho del pico a la altura media de (100) y (002)

En la tabla 4.2 se presentan el ángulo de difracción (2θ), el espacio entre planos (d), tamaño lateral (La) y la altura de apilamiento (Lc) del grano, estos parámetros estructurales se calcularon para todas las muestras.

Tabla 4.2. Variables de difracción de rayos X para muestras de carbón activado de desechos de tallos de cáñamo y de vaina de moringa.

Muestra	2θ (002) [grados]	2θ (100) [grados]	d (002) [Å]	d (100) [Å]	Lc [Å]	La [Å]
C1	23.24	42.93	3.824	2.105	9.224	20.758
C2	21.67	43.06	4.098	2.099	8.407	20.77
C3	22.39	42.78	3.967	2.112	11.536	19.056
M1	22.02	43.06	4.033	2.099	9.843	27.897
M2	21.96	42.93	4.044	2.105	11.098	38.1
M3	22.52	-	3.945	-	9.97	-

Los tamaños laterales promedio (La) y las alturas de apilamiento promedio (Lc) de las estructuras de capas en las muestras de carbón, calculados utilizando la ecuación de Scherrer, variaron de 19.056 Å a 38.1 Å y de 8.407 Å a 11.098 Å respectivamente (ecuaciones 4.2 y 4.3). Estos valores de La indican un espaciado mayor entre los planos de

carbono en el material. Esto podría sugerir una estructura más "abierta" o una menor densidad de apilamiento en el material. Lo que está asociado con una menor ordenación estructural entre los planos de carbono. Una estructura menos ordenada podría deberse a la presencia de defectos, impurezas o desorden en la disposición de los átomos de carbono. [45].

4.1.3 Isotermas de adsorción de nitrógeno

Los carbones C1 y C3, fueron caracterizados texturalmente midiendo sus isotermas de adsorción en el Analizador automatizado para fisisorción y quimisorción, Autosorb-1C-MS, mediante la técnica de adsorción de gas nitrógeno a la temperatura de ebullición de nitrógeno líquido (76 °K). Se midieron 114 adsorciones en el rango de 0 a 1 de presión relativa para obtener las isotermas de adsorción y desorción; los volúmenes de N₂ adsorbido como función de la presión fueron reducidos a condiciones estándar de temperatura y presión (STP, 273 K y 1 atm); para la purga de las celdas de medición y de referencia, así como para la limpieza de las líneas de distribución de gases, antes y después de cada medición, se empleó He grado 5.

Para estos materiales las isotermas de adsorción parece más de Tipo II más que de Tipo I, como usualmente se espera para un carbón activado [46]. La no reversibilidad de las isotermas se asocia a cierta no homogeneidad del sistema poroso, que es reflejo de la presencia de poblaciones menores de poros de tamaño medio que acompañan a la población mayoritaria de carácter microporoso, según se desprende de la forma de la isoterma de adsorción que puede ser clasificada como de Tipo Ib [47]. Los carbones C1 y C3 exhiben un ciclo de histéresis bien definido tipo H3 deformado, lo que sugiere no uniformidad de la estructura porosa.

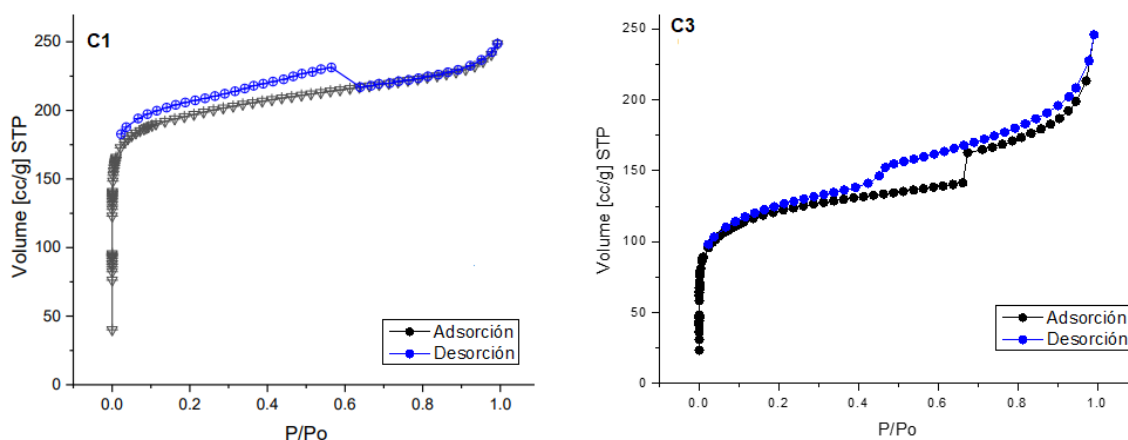


Figura 4.4.- Isothermas de adsorción-desorción de N_2

En los siguientes gráficos se presenta la distribución de tamaño de poro de C1 y C3 calculada por método DFT. Para C1 se aprecian hasta tres máximos de tamaño de poro por debajo de 20 \AA , que evidencian la presencia ultramicroporos (diámetros $< 10 \text{ \AA}$) y supermicroporos (diámetros entre 10 y 20 \AA); la primera población es mayor. Para C3 se aprecian hasta cuatro máximos de tamaño de poro por debajo de 20 \AA , que evidencian la presencia de ultramicroporos (diámetros $< 7 \text{ \AA}$) y supermicroporos (diámetros entre 7 y 20 \AA); la primera población es mayor.

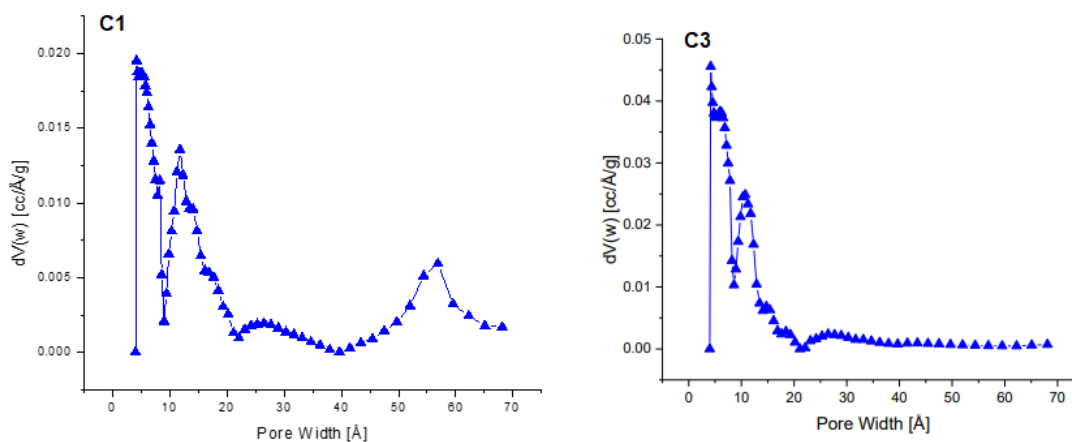


Figura 4.5.- Distribución de tamaño de poro DFT.

En la siguiente tabla se resumen los valores calculados para las propiedades texturales de los carbones activos denominados C1 y C3.

Tabla 4.3. Valores de las propiedades texturales de dos muestras de carbón

Material	S _{BET} (m ² /g)	C _{BET}	R ²	S _L (m ² /g)	K _L	R ²	S _{MIC} (m ² /g)	S _{EXT} (m ² /g)	R ²	V _{TP} (cc/g)	D _{PP} (Å)	D _{BJH} (Å)	D _{DFT} (Å)
C1	447	2.4E+04	0.9999	323	1.87E+04	0.9998	124	323	0.9982	0.0308	27.6	36.4	5, 12, 56
C3	729	5.67E+02	0.9999	638	2.22E+04	0.9999				0.372	20.4	59.3	4.2

donde:

S_{BET} es superficie específica (m² /g de adsorbente) calculada por método BET.

C_{BET} es la constante BET.

S_L es superficie específica (m² /g de adsorbente) calculada por método Langmuir.

K_L es la constante Langmuir (del proceso adsorción-desorción).

V_{TP} es volumen promedio de poro.

D_{PP} es diámetro promedio de poro.

D_{BJH} es diámetro de poro calculado por método BJH.

D_{DFT} es diámetro mínimo de poro calculado por método DFT; los tamaños reales corresponden a los máximos de los picos en el gráfico de la distribución de tamaño de poro DFT.

4.1.4 Caracterización SEM

Para examinar y analizar las características morfológicas microestructurales de los carbones obtenidos se realizó la caracterización SEM con un microscopio de emisión de campo JSM-7800F (Jeol) del Laboratorio de análisis de superficies del IFUAP.

Los tamaños de poro del carbón activado se pueden clasificar como microporos (ancho < 0.002 μm); mesoporos (ancho= 0.002-0.05 μm) o macroporos (ancho > 0.05 μm) las diferencias se hacen en el tamaño del ancho de sus aberturas [48].

Se muestra en la Figura 4.6, los carbones activados de tallos de cáñamo, estos mostraron estructuras porosas irregulares, rugosas y no uniformes altamente desarrolladas. En a) que corresponde a la muestra C1 se observa que predominan los poros de tamaño mesoporoso, sin embargo, en algunas áreas podemos encontrar familias de microporos. En b) podemos observar la micrografía de la muestra C2, en la cual predominan los microporos en gran parte del área, mientras que los mesoporos y macroporos son escasos. La muestra C3 se presenta en c), en esta se observa mayor variación en el tamaño de poros ya que se aprecian varios macroporos, también se observan áreas pequeñas con microporos.

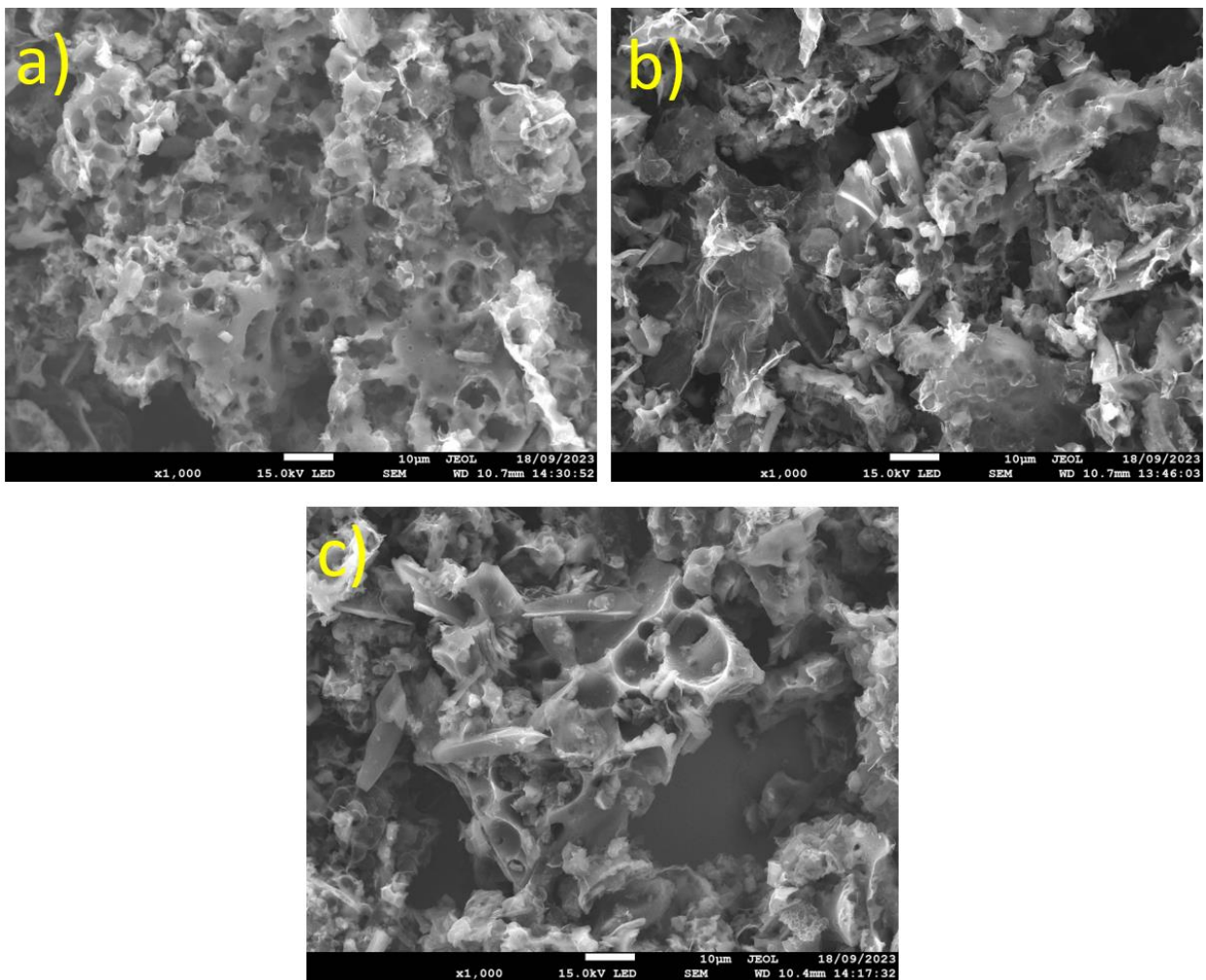


Figura 4.6.- Micrografías SEM ampliación de 1000x de carbones de tallos de cáñamo. a) Muestra de Carbón 1 (C1), b) Muestra de Carbón 2 (C2) y c) Muestra de carbón 3 (C3).

En la Figura 4.7 se muestran las micrografías SEM de los carbones activados de vainas de moringa, al igual que los carbones de tallos de cáñamo estos mostraron estructuras porosas

irregulares y no uniformes altamente desarrolladas. En a) que corresponde a la muestra M1 se observa gran variación en el tamaño de poros ya que se aprecian varios macroporos, mesoporos y también se observan áreas pequeñas con microporos. En b) podemos observar la micrografía de la muestra M2, en la cual predominan los mesoporos en gran parte del área, estos poros muestran tamaños y distribución más uniforme que en las otras muestras. La muestra M3 se presenta en c), en esta se observan microporos en su mayoría y mesoporos en pocas áreas de esta micrografía,

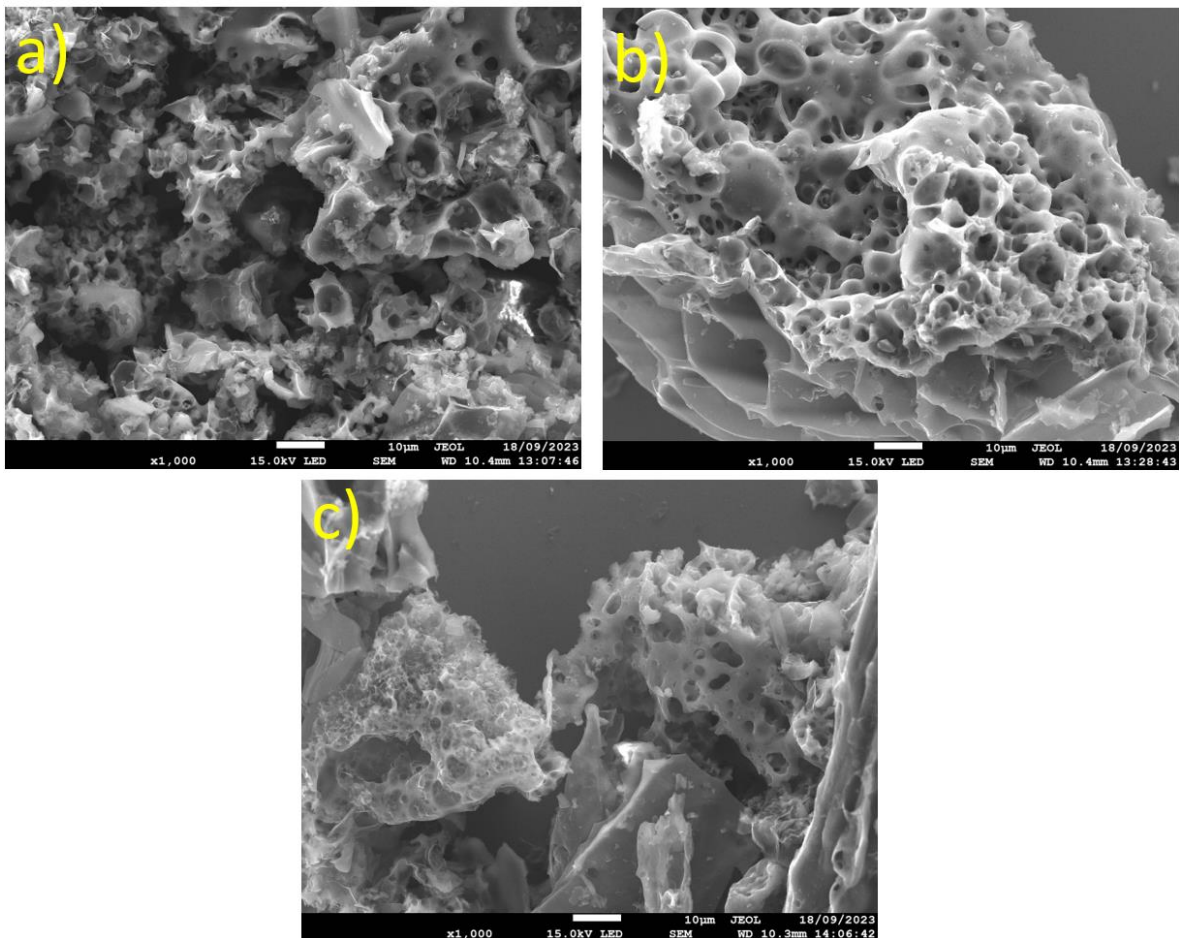


Figura 4.7.- Micrografías SEM ampliación de 1000x de carbones de vainas de moringa. a) Muestra de Carbón 1 (M1), b) Muestra de Carbón 2 (M2) y c) Muestra de carbón 3(M3)

Estas estructuras porosas irregulares y desordenadas en todas las muestras (carbones de tallos de cáñamo y de vainas de moringa) se atribuyen principalmente a la erosión interior y superficial del carbono debido a la activación con KOH en materiales de biomasa y por la liberación de pequeñas moléculas como H_2 , CO_2 y H_2O [49].

4.2 Caracterización de electrodos en supercapacitores.

4.2.1 Voltamperometría cíclica.

En la Figura 4.8, se muestra los voltamperogramas cíclicos en unidades de densidad de corriente correspondientes a las muestras a) C1, b) C2, c) C3, d) M1, e) M2 y f) M3. Todos los voltamperogramas fueron realizados en una ventana de potencial de +0.5 a -1.5 V, estas caracterizaciones se realizaron en el laboratorio central del IFUAP en una estación de trabajo electroquímica modular Zanner-Zenniu que incluye un potenciostato / galvanostato y una unidad de análisis de respuesta de frecuencia (FRA).

La forma que exhiben las curvas es de aspecto rectangular, donde el área delimitada sirve como un indicador distintivo de un comportamiento capacitivo. Este fenómeno se origina debido a la presencia de la capacitancia de doble capa y la pseudocapacitancia de los carbones. Esta característica de supercapacitores es atribuida a materiales porosos [50]. Se observa que la amplitud del área encerrada aumenta a medida que la ventana de barrido disminuye. En la interfaz electrodo-electrolito, la capa de difusión disminuye conforme la velocidad de barrido aumenta y esto provoca que el flujo iónico del electrolito alcance de manera más rápida el electrodo de trabajo. Sin embargo, dado que los sitios activos del electrodo no disponen del tiempo adecuado para reaccionar completamente con los iones, se permite realizar exploraciones a velocidades de barrido más altas en un período de tiempo más corto [51].

En la Figura 4.8 (b) se observa una máxima densidad de corriente de 4 A/g contra un valor mínimo de 2 A/g en la Figura (d), esto puede atribuirse al uso de diferentes materias orgánicas ya que a), b) y c) correspondientes a los carbones obtenidos a partir de tallos de cáñamo presentan valores de densidad de corriente ligeramente más elevados a los valores de los carbones obtenidos de vainas de moringa d), e) y f).

La forma de tipo hoja de los voltamperogramas, puede atribuirse a que los iones del electrolito se encuentran en la superficie del electrodo por lo que existe movimiento cuando se incrementa el potencial y da como resultado los valores de densidad de corriente. La

saturación de iones del electrolito en la superficie del electrodo provoca que el movimiento de los iones sea más lento lo que nos da densidades de corriente bajas a medida que se incrementa el potencial eléctrico, esto puede deberse a la cantidad de carbón utilizado, sin embargo este carbón será el responsable de tener un valor alto en capacitancia gracias a su morfología, es decir, depende del área específica lo que permite mayor contacto con los iones del electrolito lo que permite una amplitud mayor vista en los voltamperogramas [52].

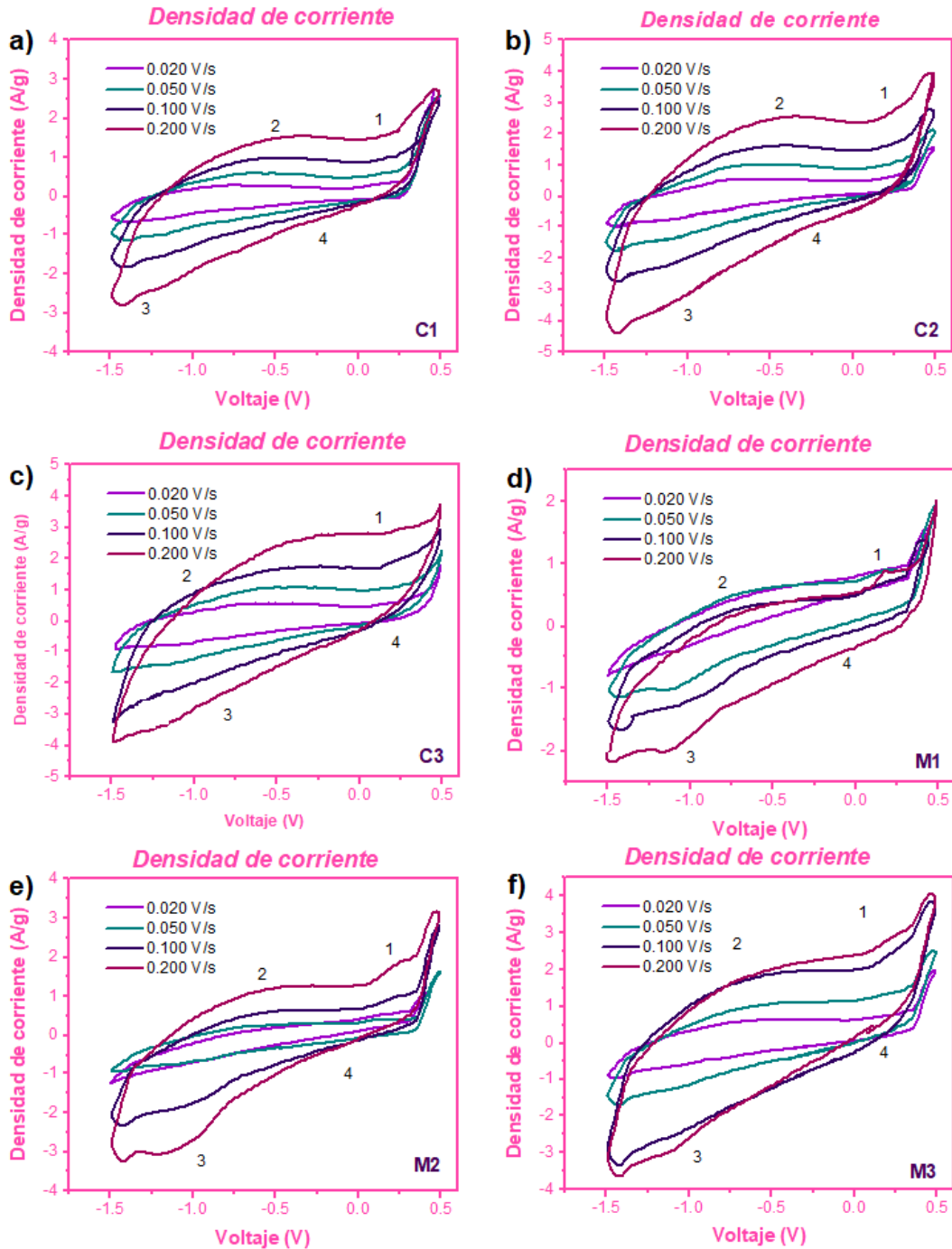


Figura 4.8.- Curvas de densidad de corriente – potencial, a) carbón C1, b) carbón C2, c) carbón C3, d) carbón M1, e) carbón M2 y f) carbón M3. Las muestras se realizaron en una ventana de potencial de +0.5 a -1.5 en una ventana de barrido de (0.020,0.050,0.100 y 0.200) V/s, Todas las pruebas fueron realizadas utilizando un electrolito de KOH de concentración 6M.

4.2.2 Espectroscopia de impedancia.

La Figura 4.9, muestra los gráficos respectivos de Nyquist los cuales fueron obtenidos en la estación de trabajo electroquímica modular Zanner-Zenniu del laboratorio central del IFUAP. En todos los casos, se aprecia un semicírculo en la región de altas frecuencias, que puede atribuirse a la suma de las resistencias internas del sistema, tales como la resistencia del electrolito, la resistencia de los electrodos y la resistencia del colector de corriente. En esta región, pueden observarse las contribuciones de la pseudocapacitancia, relacionada con las reacciones redox presentes en la superficie de los poros de los electrodos [53].

El semicírculo en la Figura a) muestra una amplitud de 2 a 3.52 en el eje Z real, en la Figura b) la amplitud del semicírculo es de 1.25 a 3.51, en la Figura c) la amplitud del semicírculo está en el rango de 1.8 a 3.58, en la Figura d) la amplitud del semicírculo es de 1.9 a 4.9, en la Figura e) la amplitud del semicírculo va de 1.6 a 2 y en la Figura f) la amplitud del semicírculo es de 0.7 a 3.74 en el mismo eje. Las muestras d) y f) presentan un semicírculo más pronunciado, lo cual podría estar relacionado con una resistencia interna mayor.

En la zona de bajas frecuencias se observa una línea vertical que correspondiente al comportamiento capacitivo en la interfase electrodo-electrolito, donde los iones del electrolito se encuentran muy cerca de los poros de este dando así a la formación de la doble capa electroquímica. Se observa que una inclinación de la línea vertical que puede atribuirse a un comportamiento capacitivo considerado debido a la estructura porosa del material del electrodo [54].

Tabla 4.4.-Resistencia interna del sistema para los diferentes carbones.

	C1	C2	C3	M1	M2	M3
Resistencia interna	1.52 Ω	2.26 Ω	1.78 Ω	3.0 Ω	0.4 Ω	3.01 Ω

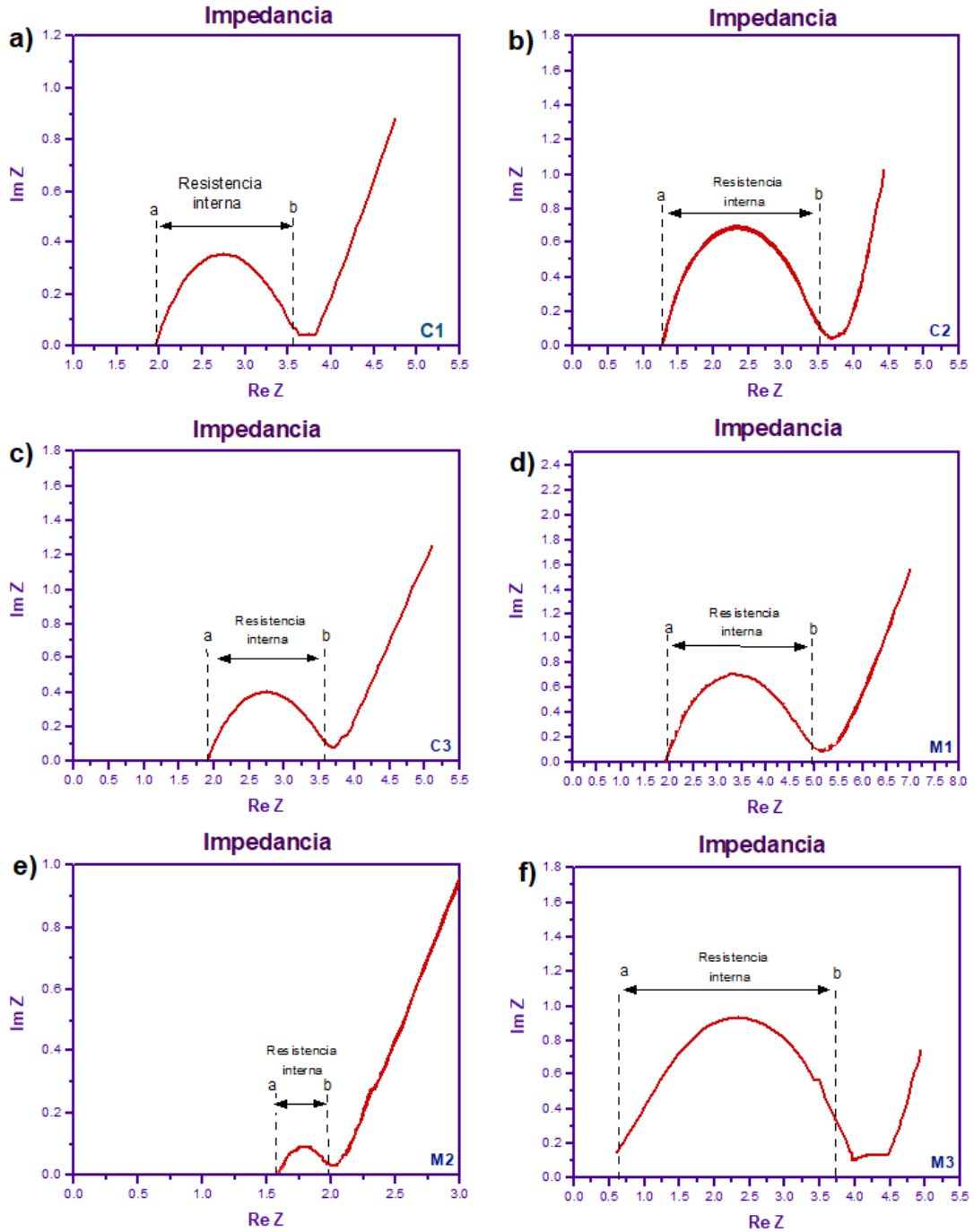


Figura 4.9.- Diagramas de Nyquist a) carbón C1, b) carbón C2, c) carbón C3, d) carbón M1, e) carbón M2 y f) carbón M3. Las frecuencias fueron para todos los casos desde 5Hz hasta 50 KHz respectivamente.

4.2.3 Capacitancia específica.

De la Figura 4.8 en las curvas correspondientes a la densidad de corriente se tomaron 4 puntos de cada curva para calcular la capacitancia específica. La capacitancia muestra una tendencia de poder almacenar cargas eléctricas en el barrido positivo dentro del material, esto con respecto al aumento en la densidad de corriente. Sin embargo, en la parte del barrido negativo podemos observar que el electrodo se polariza y por tal motivo solo se analiza la parte del barrido positivo.

En el punto marcado como 2 para todos los casos podemos observar que se presenta una reacción debido a la curvatura de las gráficas, mientras que en el punto 1 correspondiente a una zona plana no está sucediendo ningún tipo de reacción. Los valores de capacitancia obtenidos para las muestras del carbón de cáñamo a) C1, b) C2 y c) C3 son de 7.885205 F/g, 13.838265 F/g y 14.72548 F/g respectivamente. Para las muestras de moringa d) M1, e) M2 y f) M3 los valores de capacitancia obtenidos fueron de -1.30612 F/g, 5.0145 F/g y 11.8866 F/g respectivamente. Se observa que los valores de capacitancia son mayores cuando se utilizan electrodos elaborados con carbón obtenido a partir de tallos de cáñamo.

Estos valores fueron obtenidos mediante la ecuación:

$$i = C \frac{dv}{dt} \quad 3.1$$

donde:

i es la densidad de corriente [A/g]

C es la capacitancia.

dv/dt es la variación de la velocidad con respecto al tiempo.

Tabla 4.5.-Capacitancia obtenida para las distintas muestras de carbón

	C1	C2	C3	M1	M2	M3
Capacitancia en el punto 1 [F/g]	7.66327	14.38571	15.1632	-	5.522	14.1591
Capacitancia en el punto 2 [F/g]	8.10714	13.29082	14.28776	-	4.5071	9.6142
Capacitancia promedio [F/g]	7.885205	13.838265	14.72548	-	5.0145	11.8866

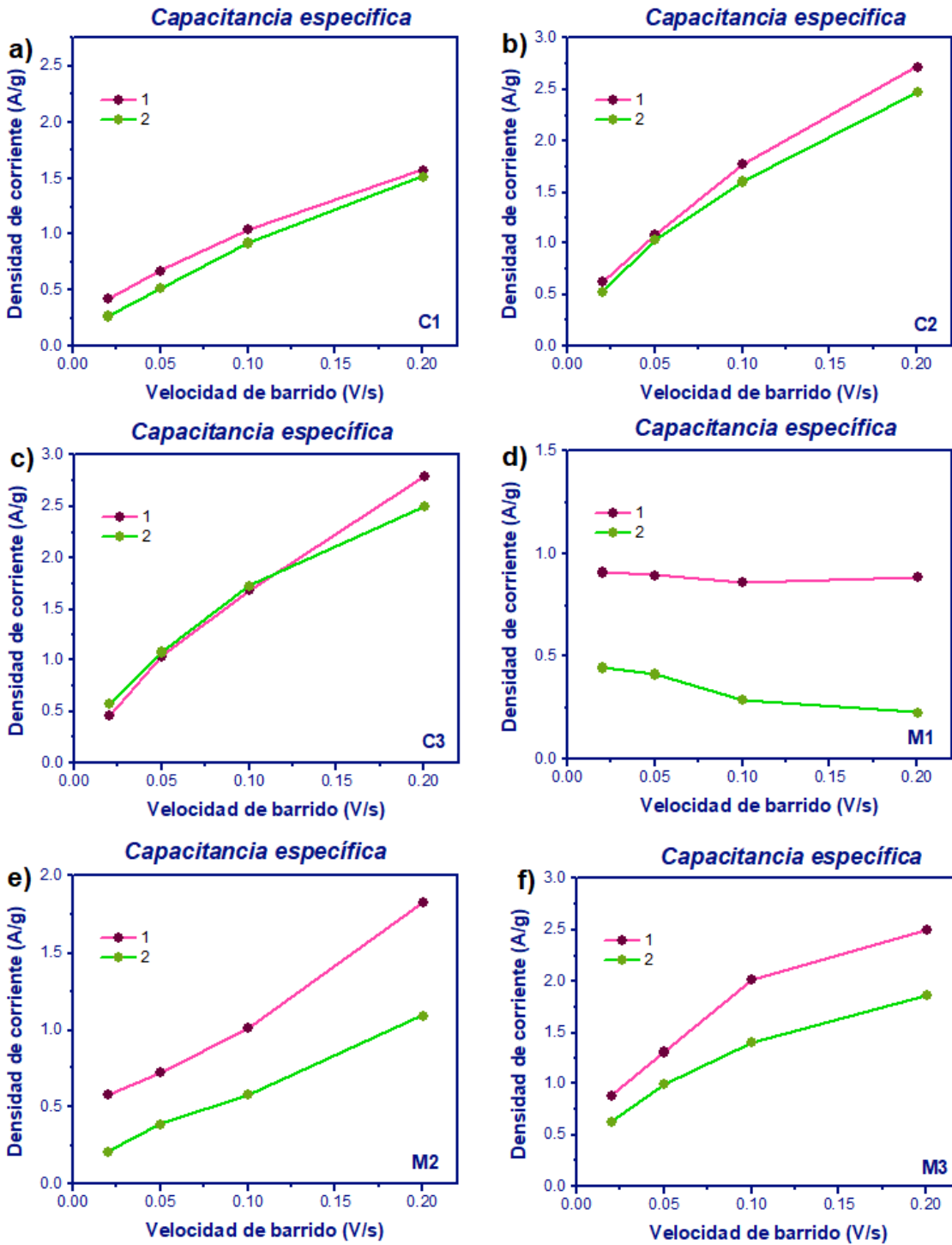


Figura 4.10 Capacitancia específica en función de la velocidad de barrido de los materiales.

CAPITULO 5 CONCLUSIONES

- Se logró implementar un reactor de microondas con tecnología Inverter que permite controlar la potencia para el proceso de pirolisis asistida por microondas en condiciones de atmósfera inerte.
- Por medio de la caracterización Raman la presencia de las bandas D y G indican la formación de carbón. Los materiales obtenidos tienen orden en un rango corto, lo que coincide con el alto nivel de fondo en los difractogramas de rayos X.
- En las caracterizaciones SEM pudimos observar que para las muestras de carbón de cáñamo los poros se encuentran de forma más superficial que en los carbones obtenidos a partir de las vainas de moringa. Para ambos casos los tamaños de poro son muy variados desde $0.01 \mu m$ hasta $60 \mu m$, lo que coincide con los análisis BET con distribuciones de poro en el rango de micro y mesoporoso.
- Los diagramas Nyquist nos indicaron que la resistencia interna de nuestros materiales es muy baja ya que las resistencias van de 0.4Ω a 3.01Ω , lo que es un buen indicativo de que nuestros materiales pueden ser adecuados para dispositivos de almacenamiento de energía.
- De acuerdo con los resultados de capacitancia, podemos decir que los tallos de cáñamo como materia orgánica utilizada para la obtención de los carbones tiene mejores propiedades para almacenamiento de energía ya que los valores de capacitancia fueron mayores a los que presentaron los carbones obtenidos de las vainas de moringa.

TRABAJO FUTURO

En este trabajo se obtuvieron carbones variando solamente dos factores para su obtención y se resolvieron las cuestiones planteadas en los objetivos, sin embargo, al estar realizando el trabajo de investigación surgieron nuevas ideas que pueden ser abordadas en un futuro. Entre estas se puede incluir el uso de otros agentes activantes, el estudio de su reacción. Además de estudiar el efecto de otros tipos de materia orgánica para la obtención de carbones activados. También se pretende profundizar en el estudio y entendimiento de la región de polarización del electrodo y las propiedades eléctricas de los electrodos con diferentes electrolitos.

Bibliografía

- [1] Xia, J., Eigenberger, G., Strathmann, H., (2018) "Flow battery based on reverse electro dialysis with bipolar membranes", *Journal of Membrane Science*, pp.118-168 Volume 565
- [2] Khojasteh, D., Khojasteh, D., Kamali, R., Beyene, A., & Iglesias, G. (2018). Assessment of renewable energy resources in Iran with a focus on wave and tidal energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 2992-3005.
- [3] Amponsah, N. Y., Troldborg, M., Kington, B., Aalders, I., & Hough, R. L. (2014). Greenhouse gas emissions from renewable energy sources: A review of lifecycle considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 461-475.
- [4] Gooch, D. J. (2000). Materials issues in renewable energy power generation. *International Materials Reviews*, 45(1), 1-14.
- [5] Leonzio, G. (2017). Solar systems integrated with absorption heat pumps and thermal energy storages: State of the art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 492-505.
- [6] Centi G, Perathoner S, Passalacqua R, et al. Carbon neutral fuels and energy carriers. Boca Raton, FL: CRC Press; 2011. Chapter 4, Solar production of fuels from water and CO₂; p. 291
- [7] Zan Gao, Yunya Zhang, Ningning Song & Xiaodong Li (2017) Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage, *Materials Research Letters*, 5:2, 69-88
- [8] Boris Dyatkin, Volker Presser, Min Heon, Maria R. Lukatskaya, Majid Beidaghi and Yury Gogotsi (2013) Development of a green supercapacitor composed entirely of environmentally friendly materials, *Chem. Sus. Chem* 2013, 6, 2269-2280
- [9] F. Naseri, S. Karimi, E. Farjah, E. Schaltz, Supercapacitor management system: A comprehensive review of modeling, estimation, balancing, and protection techniques, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 155, 2022, 11-19
- [10] Shivam Rawat, Rakesh K. Mishra, Thallada Bhaskar, Biomass derived functional carbon materials for supercapacitor applications, *Chemosphere*, Volume 286, Part 3, 2022
- [11] Conway BE. Electrochemical science and technology. Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage. *J. Electrochem. Soc.* (1991) 138: 1539–1548.
- [12] Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review, *Chemosphere* 99, 19–33.
- [13] Liu, W.J., Jiang, H., Yu, H.Q., 2019. Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion. *Energy Environ. Sci.* 12, 1751–1779.
- [14] Karamanova, B., Shipochka, M., Georgiev, M., Stankulov, T., Stoyanova, A., Stoyanova, R., 2021. Biomass-derived carbonaceous materials to achieve high energy density supercapacitors. *Front. Mater* 8, 108.
- [15] Rawat, S., Mishra, R.K. and Bhaskar, T. (2022) "Biomass derived functional carbon materials for supercapacitor applications," *Chemosphere*, 286.

- [16] Nuevo material carbonoso para su uso como electrodo de S. (s. f.). <https://innoua.ua.es/es/nuevo-material-carbonoso-para-su-uso-como-electrodo-de-supercondensadores-1943>
- [17] Brian Kihun, Serubbable Sy. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and conversion. Handbook of Clean Energy Systems, pages 1-25, (2015).
- [18] Josef Máca and Marie Sedla. Supercapacitors: Properties and applications. 17(March): 22-227, 2018
- [19] Ander Gonzalez, Eider Goikolea. Review on supercapacitors: Technologies and materials. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58: 1189-1206, (2016).
- [20] Lupa, C.J. et al "Experimental analysis of biomass pyrolysis using microwave-induced plasma," Fuel Processing Technology, 97, pp. 79–84, (2012).
- [21] Naoki Nitta and Gleb Yushin, High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles, March 2014, Pages 317-336 Volume 31.
- [22] Shukla, A. S. (2000). Electrochemical Supercapacitors: Energy storage beyond batteries. Current Science, 79 (12).
- [23] Research & Education Association. (2004). Basic electricity. New Jersey: Research & Education Association.
- [24] Beguin, F., & Frackowiak, E. (Eds.). (2013). Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications. Wiley-VCH Verlag.
- [25] Aneeya, K. Samantara Satyajit Ratha. Materials Development for Active/Passive Components of a Supercapacitor Background, Present Status and Future Perspective. Singapore : Springer, [2018]
- [26] Escudero A. 2010. Obtención de carbón activado a partir de llantas de desechos. Facultad de Química. Tesis de licenciatura UNAM.
- [27] *Marsh H and Rodríguez-Reinoso F 2006 Activated Carbon (Amsterdam: Elsevier)*
- [28] *A. Puente-Urbina, «Caracterización de biomásas lignocelulósicas y su procesamiento térmico: Estado y oportunidades en el Instituto Tecnológico de Costa Rica», TM, vol. 35, n.º 7, pp. Pág. 119–128, ago. 2022.*
- [29] Durán-Jiménez, G. et al. (2018) "Microwave pyrolysis of pecan nut shell and thermogravimetric, textural and spectroscopic characterization of carbonaceous products," Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 135, pp. 160–168.
- [30] Jenkins R., Snyder R. (1996), "Introduction to X-Ray Powder Diffractometry", Wiley Interscience.
- [31] Cullity B. D., Stock S. R., (1958) "Elements of X-ray Diffraction", Prentice Hall, Nueva Jersey.
- [32] Ithup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Third Edition, Editorial Academic Press, 1990.
- [33] O.C. Wells, Scanning Electron Microscopy. New York: McGraw-Hill, 1974

- [34] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Fundamentals and Applications*, vol. 8, no. c. 2015, Págs. 370-380
- [35] P. Electrochemistry, C. Elements, C. Equivalent, and C. Models, 'Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy', *Appl. Note AC*, vol 286, no.1, pp. R491-7, 2010
- [36] N. Ogihara, Y. Itou, T. Sasaki, and Y. Takeuchi, 'Impedance Spectroscopy Characterization of Porous Electrodes under Different Electrode Thickness Using a Symmetric Cell for High-Performance Lithium-Ion Batteries', *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no.9, págs. 4612-4620, 2015.
- [37] http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qa2/guias/2010-TP-07 Voltamperometria_ciclica.pdf
- [38] Medrano C. 2019. Diseño de electrodos negativos para supercapacitores mediante materiales nanocompuestos a partir de carbón. Tesis de maestría UNAM.
- [39] Pueyo, R. P. (2005). Procesado y optimización de espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos. PhD Thesis. Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions. Universidad Politècnica de Catalunya. Barcelona, España.
- [40] Gautam, R., Vanga, S., & Ariese, F. (2015). Review of multidimensional data processing approaches for Raman and infrared spectroscopy. *EPJ Techniques and Instrumentation*, 2(1), 8. Article 8. <https://doi.org/10.1140/epjti/s40485-015-0018-6>
- [41] STM E3220-20, Standard Guide for Characterization of Graphene Flakes, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020, www.astm.org
- [42] Arce, Jenny. Preparation and characterization of carbon derived from banana peels for its possible use as anode material for Li batteries. Tesis de maestría. Posgrado en Dispositivos Semiconductores. BUAP. 2019
- [43] Woolfson M., "Introduction X-Ray Crystallography", 4a. ed. McGraw-Hill. 1997. Págs. 171 – 177
- [44] Balachandran, Manoj. "Study of stacking structure of amorphous carbon by X-ray diffraction technique", *International journal of electrochemical science*. 2012. pp. 3127-3134.
- [45] Manoj, B.; Kunjomana, A.G. Estudio de la estructura de apilamiento del carbono amorfo mediante la técnica de difracción de rayos X. *Int. J. Electroquímica. Sci.* 2012, 7, 3127–3134.
- [46] Qi L, Tang X, Wang Z, Peng X. Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach. *International Journal of Mining Science and Technology* 2017; 27 (2): 371-377.
- [47] Kumar KV, Gadipelli S. Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Journal of Materials Chemistry A* 2019; 7 (17): 10104-10137
- [48] Margaret O. Ilomuanya, Billa Nashiru, Ndu D. Ifudu, Cecilia I. Igwilo, Effect of pore size and morphology of activated charcoal prepared from midribs of *Elaeis guineensis* on adsorption of poisons using metronidazole and *Escherichia coli* O157:H7 as a case study, *journal of Microscopy and Ultrastructure*, Volume 5, Issue 1, 2017, Pages 32-38,
- [49] H.A. Bedane, T.X. Guo, B. Shirani, et al., Textural characteristics of activated carbons prepared from agricultural residues-review, *Can. J. Chem. Eng.* 101 (2023) 1–22

- [50] T. L. Kulova and A. M. Skundin, "Full Articles Cyclic voltammetry of supercapacitors with the simplest equivalent circuit," 2020.
- [51] N. Mahato, D. Mohapatra, M. H. Cho, and K. S. Ahn, "Semi-Polycrystalline– Polyaniline Empowered Electrochemical Capacitor," *Energies (Basel)*, vol. 15, no. 6, Mar. 2022.
- [52] H. Wang and L. Pilon, "Author's personal copy Electrochimica Acta Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances," *Electrochim Acta*, vol. 64, pp. 130–139, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2011.12.118.
- [53] R. Vicentini, L. M. da Silva, E. P. Cecilio, T. A. Alves, W. G. Nunes, and H. Zanin, "How to Measure and Calculate Equivalent Series Resistance of Electric Double Layer Capacitors," *Molecules* 2019, Vol. 24, Page 1452, vol. 24, no. 8, p. 1452, Apr. 2019, doi: 10.3390/MOLECULES 24081452
- [54] M. Lenz, J. Zabel, and M. Franzreb, "New Approach for Investigating Diffusion Kinetics Within Capacitive Deionization Electrodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Front Mater*, vol. 7, p. 229, (2020), doi: 10.3389/FMATS.2020.00229/BIBTEX.

Índice de tablas y figuras

Figura 2.1. Componentes del supercapacitor.	17
Figura 2.2. Tipos de supercapacitores.....	18
Figura 2.3. Estructura del carbón activado.	20
Figura 2.4.- Componentes de la materia lignocelulósica	22
Figura 2.5.- Difracción de rayos X en un cristal	25
Figura 2.6.- Diagrama de un microscopio electrónico de barrido	26
Figura 2.7.- Diagrama Nyquist para un sistema electroquímico.....	28
Figura 2.8.- Circuito equivalente de Randles para una celda electroquímica.....	28
Figura 2.9.- Variación de la capacitancia vs voltaje en la descarga.....	30
Figura 3.1.- Horno utilizado para la obtención de carbones.....	32
Figura 3.3.- Contenedores probados para la obtención de carbones.....	33
Figura 3.4.- Diagrama para el proceso de obtención de carbones.	34
.....	35
Figura 3.5.- Diagrama del sistema para el proceso de pirólisis.....	35
Tabla 3.1.- Condiciones para la obtención de carbones.	36
Figura 3.6.- Esquema del proceso para la obtención de carbones	36
.....	37
Figura 3.7.- Diagrama de la elaboración de electrodos.	37
Figura 3.8.- a) Diagrama representativo de la malla utilizada b) limpieza de las mallas.	38
Figura 3.9.- Diagrama del proceso para la obtención de la pasta para electrodos	38
Figura 3.10.- Depósito de electrodos.	39
Figura 3.11.- Electrodo elaborado.....	39
Figura 3.12.- Ensamble de celda para caracterizaciones electroquímicas.....	39
Figura 3.13.- Representación esquemática de la celda utilizada para la caracterización electroquímica.....	40
Figura 4.1.- Espectro Raman normalizado para todas las muestras de carbón.....	43
Figura 4.2.- Difractogramas de carbones de tallos de cáñamo.....	45
Figura 4.3.- Difractogramas de carbones de vainas de moringa.....	46
Tabla 4.2. Variables de difracción de rayos X para muestras de carbón activado de desechos de tallos de cáñamo y de vaina de moringa.....	47
Figura 4.4.- Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	49

Figura 4.5.- Distribución de tamaño de poro DFT.....	49
Figura 4.6.- Micrografías SEM ampliación de 1000x de carbones de tallos de cáñamo. a) Muestra de Carbón 1 (C1), b) Muestra de Carbón 2 (C2) y c) Muestra de carbón 3 (C3).	51
Figura 4.7.- Micrografías SEM ampliación de 1000x de carbones de vainas de moringa. a) Muestra de Carbón 1 (M1), b) Muestra de Carbón 2 (M2) y c) Muestra de carbón 3(M3)	52
Tabla 4.4.-Resistencia interna del sistema para los diferentes carbones.	56
Figura 4.9.- Diagramas de Nyquist a) carbón C1, b) carbón C2, c) carbón C3, d) carbón M1, e) carbón M2 y f) carbón M3. Las frecuencias fueron para todos los casos desde 5Hz hasta 50 KHz respectivamente	57
Tabla 4.5.-Capacitancia obtenida para las distintas muestras de carbón.....	58
Figura 4.10 Capacitancia especifica en función de la velocidad de barrido de los materiales.	59

Apéndice A

Determinación de condiciones experimentales para la obtención de carbones.

Para establecer los parámetros a utilizar en la obtención de carbones se realizaron múltiples experimentos en los cuales se fueron variando la potencia y el tiempo como se muestra en la tabla. Inicialmente se planteó utilizar potencia mínima (20%), potencia intermedia (50%) y máxima potencia (100%).

	Potencia del microondas	Tiempo (min)	Carbonización	Notas
Tallos de cáñamo	20%	10	No	-
Tallos de cáñamo	20%	20	No	-
Tallos de cáñamo	20%	30	Parcial	-
Tallos de cáñamo	20%	40	Parcial	Utilizar la potencia al 20 % no es viable ya que en 40 minutos la carbonización es parcial
Tallos de cáñamo	30%	10	No	
Tallos de cáñamo	30%	20	No	
Tallos de cáñamo	30%	30	Parcial	Utilizar la potencia al 30 % no es viable ya que en 30 minutos la carbonización es parcial
Tallos de cáñamo	50%	10	Parcial	
Tallos de cáñamo	50%	11	Casi total	
Tallos de cáñamo	50%	12	Total	Se eligieron estos parámetros ya que la materia orgánica se carbonizaba totalmente y la apariencia física del carbón era de buen color y consistencia.
Tallos de cáñamo	50%	13	Exceso de cenizas	
Tallos de cáñamo	60%	9	Casi total	
Tallos de cáñamo	60%	10	Total	Se eligieron estos parámetros ya que la materia orgánica se carbonizaba totalmente y la apariencia física del

				carbón era de buen color y consistencia.
Tallos de cáñamo	60%	11	Exceso de cenizas	
Tallos de cáñamo	100%	2	Parcial	
Tallos de cáñamo	100%	4	Casi total	
Tallos de cáñamo	100%	6	Total	Se eligieron estos parámetros ya que la materia orgánica se carbonizaba totalmente y la apariencia física del carbón era de buen color y consistencia.
Tallos de cáñamo	100%	8	Exceso de cenizas	

Para ambas materias orgánicas se descartaron los experimentos en los que la carbonización era parcial ya que quedaba demasiada materia orgánica sin carbonizar, se descartaron las carbonizaciones casi totales porque aún había una cantidad pequeña de materia orgánica sin carbonizar y se descartó la carbonización con exceso de cenizas debido a que al hacer el proceso de remoción de cenizas el rendimiento del carbón era muy bajo.

	Potencia del microondas	Tiempo (min)	Carbonización	Notas
Tallos de cáñamo	20%	10	Parcial	
Tallos de cáñamo	20%	20	Casi total	
Tallos de cáñamo	20%	30	Total	Se eligieron estos parámetros ya que la materia orgánica se carbonizaba totalmente y la apariencia física del carbón era de buen color y consistencia.
Tallos de cáñamo	20%	40	Exceso de cenizas	
Tallos de cáñamo	50%	6	Parcial	
Tallos de cáñamo	50%	8	Casi total	
Tallos de cáñamo	50%	10	Total	Se eligieron estos parámetros ya que la materia orgánica se carbonizaba totalmente y la apariencia física del

				carbón era de buen color y consistencia.
Tallos de cáñamo	50%	12	Exceso de cenizas	
Tallos de cáñamo	100%	2	Parcial	
Tallos de cáñamo	100%	4	Casi total	
Tallos de cáñamo	100%	6	Total	Se eligieron estos parámetros ya que la materia orgánica se carbonizaba totalmente y la apariencia física del carbón era de buen color y consistencia.
Tallos de cáñamo	100%	8	Exceso de cenizas	

Apéndice B

Ficha cristalográfica del carbón

Name and formula

Reference code:	00-001-0646
Mineral name:	Graphite
Compound name:	Carbon
PDF index name:	Carbon
Empirical formula:	C
Chemical formula:	C

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/mmc
Space group number:	194
a (Å):	2.4700
b (Å):	2.4700
c (Å):	6.8000
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Measured density (g/cm ³):	2.16
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	35.93
Z:	4.00
RIR:	-

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic Mineral
Quality:	Blank (B)

Comments

Color:	Black
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970

Deleted Or Rejected By:

Delete: see SW comments August 31, 1956, 25-284 calc. Color:
Black. Melting Point: 3527. Optical Data: B=2.07, Sign=-.

References

Primary reference:

Hull., *Phys. Rev.*, **10**, 661, (1917)

Unit cell:

Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	3.37000	26.426	100.0
2	1	0	0	2.11000	42.824	30.0
3	1	0	1	2.03000	44.600	60.0
4	1	0	2	1.81000	50.375	1.0
5	0	0	4	1.69000	54.233	3.0
6	1	0	3	1.56000	59.179	2.0
7	1	1	0	1.23000	77.549	35.0
8	1	1	2	1.16000	83.219	50.0
9	2	0	1	1.05000	94.381	3.0
10	1	1	4	0.99000	102.170	15.0
11	1	1	6	0.83000	136.273	2.0
12	2	1	1	0.80000	148.678	5.0
13	3	0	1	0.71000		7.0
14	1	1	8	0.70000		15.0
15	2	0	8	0.67000		1.0
16	2	1	6	0.66000		9.0
17	2	1	7	0.62000		1.0
18	2	2	2	0.61000		3.0

Stick Pattern

