

Ingeniería de materiales nanoestructurados $\text{rGO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ para maximizar el almacenamiento de energía en supercapacitores tipo coin cell

Kurt Abner Kunz Coronado

2025

Requisito parcial para obtener el título de:
Ingeniero Civil Electricista

Profesor Guía:
Dr. Leonardo Vivas (UTFSM)

Comisión:
Jorge Ardila (UTFSM)

Santiago, 23-02-2026.



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☒ Memoria o trabajo de título ☐ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Ingeniería de materiales nanoestructurados rGO/Ag₂MoO₄ para maximizar el almacenamiento de energía en supercapacitores tipo coin cell

Nombre del candidato(a): Kurt Abner Kunz Coronado

Carrera / Grado: Ingeniería Civil Eléctrica

Campus: San Joaquín

Departamento: Departamento de Ingeniería Eléctrica

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Leonardo Vivas, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (**marcar una opción**):

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 23/03/2026 Firma: 

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 23/03/2026 Firma: 



Ingeniería de materiales nanoestructurados $\text{rGO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ para maximizar el almacenamiento de energía en supercapacitores tipo coin cell

Kurt Abner Kunz Coronado

2025

*”Mi descanso está en el Señor, porque soy consciente
de que Él tiene un plan más grande y mejor
que el plan que tengo para mí mismo”.*

— **P.D.Tripp**

Agradecimientos

Agradecer no es suficiente, A Él, que me dio la vida y la esperanza que va más allá de ella: quiero dar gracias a Dios por permitirme estudiar en esta gran universidad y guiar mis pasos hasta este momento.

Expresar mi más profundo agradecimiento a mi mamá, María, que siempre creyó y oró por mí; a mi papá, Hans, que siempre me alentó a superarme y me apoyó en todas las áreas que implica la universidad; a mi hermana Romina, por ser mi hogar y acompañarme en cada proceso difícil que viví; y muy especialmente a mi hermano Hans, por ser mi ejemplo a seguir y brindarme esa ayuda particular que siempre necesité. Sin ti y sin tu apoyo incondicional, no podría haber terminado mis estudios.

También quiero agradecer a todos mis amigos que me acompañaron en mi proceso universitario, en especial a Gonzalo, Mario, Bastián, Ignacio, Lautaro, Pablo, Julián, Diego y Franco, quienes hicieron que cada día en la universidad fuera extremadamente divertido y emocionante. No podría dejar de agradecer a mis amigos más íntimos, quienes me acompañaron más allá de lo puramente académico. Son muchos, pero quería mencionar a Ciro, a Felipe, y muy especialmente a Karla, por su apoyo y cariño constante en esta última etapa.

A todos mis profesores, en especial al Dr. Diego Aristizábal, quien me enseñó a comprender esos primeros cursos que sentaron las bases de mi formación en el mundo de la electricidad. Asimismo, extendiendo mi profunda gratitud a mi profesor guía, el Dr. Leonardo Vivas, y a Belén Orellana, quienes me brindaron una invaluable orientación técnica y calidad humana durante todo el trabajo de laboratorio.

A todos ustedes, gracias.

Índice de Contenidos

Índice de Contenidos	I
Índice de Figuras	III
Índice de Tablas	V
Nomenclatura	VI
Resumen	1
1. Introducción	2
1.1. Objetivos	5
1.1.1. Objetivo General	5
1.1.2. Objetivos específicos	5
2. Estado del Arte	6
2.1. Fundamentos de los Supercapacitores	6
2.1.1. Capacitancia	6
2.1.2. Capacitores de Doble Capa Eléctrica (EDLC)	7
2.1.3. Pseudocapacitores	8
2.1.4. Materiales de los Electrodo	9
2.1.5. Electrolito	11
2.2. Métodos de Caracterización Electroquímica	12
2.3. Voltametría Cíclica (CV)	13
2.3.1. Efecto de la Velocidad de Barrido	14
2.3.2. Cálculo de Capacitancia	15
2.4. Carga y Descarga Galvánica (GCD)	15
2.5. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	17
2.6. Densidades de Energía y Potencia	18
2.7. Diagrama de Ragone	19
2.8. Caracterización Morfológica mediante Microscopía Electrónica de Barri- do (SEM)	20
3. Trabajo Experimental	22
3.1. Determinación de materiales	22
3.2. Fabricación de la pasta de electrodos	24
3.3. Fabricación de la pasta de electrodos	24

4. Resultados y Discusion	26
4.1. Análisis Morfológico y Microestructural (SEM)	26
4.2. Análisis de Voltametría Cíclica Comparativa	27
4.3. Cálculo de Capacitancia Específica	29
4.4. Evaluación de la Estabilidad Cíclica	31
4.5. Análisis de las Curvas de Carga-Descarga Galvanostática (GCD)	32
4.6. Análisis de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	34
4.7. Análisis del Diagrama de Ragone: Energía y Potencia	37
4.8. Impacto de la Estrategia de Síntesis: <i>In-situ</i> vs <i>Ex-situ</i>	39
5. Conclusiones	41
6. Anexos	43
6.1. A.1 Datos AgMo (10/12/2025)	43
6.2. A.2 Datos Muestra AgMoE (26/08/2025)	43
6.3. A.3 Datos AgMoG (18/11/2025)	43
6.4. A.4 Datos Muestra AgMoEG (02/09/2025)	44
6.5. B.1 Datos de Capacitancia Muestra AgMo (10/12/2025)	44
6.6. B.2 Datos de Capacitancia Muestra AgMoE (26/08/2025)	44
6.7. B.3 Datos de Capacitancia Muestra AgMoEG (02/09/2025)	45
6.8. B.4 Datos de Capacitancia Muestra AgMoG (18/11/2025)	45
6.9. Retención de Carga (ex-situ) Aravena 2024	46
Bibliografía	47

Índice de Figuras

1.1.	Representación gráfica de las densidades de potencia y energía de distintos dispositivos de almacenamiento eléctrico mediante un gráfico de Ragone. Fuente [1].	3
1.2.	Representación esquemática de (a) un condensador eléctrico convencional, (b) Supercondensador de doble capa y (c) Supercondensador de doble capa con moléculas activas a reducción-oxidación. (Fuente [2]).	4
2.1.	Esquema de un EDLC cargado mostrando la migración de iones a la interfaz. Fuente [1].	8
2.2.	Ilustración de la hoja de grafeno 2D como bloque de construcción para otros materiales de carbono. Fuente [3].	10
2.3.	Clasificación de los electrolitos para supercondensadores. Fuente: [4].	12
2.4.	Visión general de las métricas de rendimiento y métodos de prueba en la evaluación de supercondensadores. Fuente [1].	13
2.5.	Curvas de voltametría cíclica características de (a) un capacitor ideal, (b) un EDLC real y (c) un material pseudocapacitivo. Fuente: [1].	14
2.6.	Curvas de carga-descarga características mostrando la caída de voltaje (IR drop) utilizada para el cálculo de la ESR. Fuente: [5].	16
2.7.	Ejemplo de curvas de retención de capacidad en función del número de ciclos para electrodos nanoestructurados.	17
2.8.	Diagrama de Nyquist típico y circuito equivalente para un supercondensador, ilustrando las regiones de alta, media y baja frecuencia.	18
2.9.	Diagrama de Ragone comparando las densidades de energía y potencia de distintos dispositivos de almacenamiento (Capacitores, Supercondensadores, Baterías y Celdas de Combustible). Fuente: [6].	20
3.1.	Esquema general de la metodología de obtención de materiales. El procedimiento estandarizado garantiza la reproducibilidad de las condiciones de temperatura y presión para las cuatro variantes sintetizadas.	23
3.2.	Secuencia de ensamblaje de la celda tipo coin cell CR2032.	25
4.1.	Imagen de Barrido SEM para los cuatro materiales sintetizados: (A) AgMo, (B) AgMoE, (C) AgMoG, y (D) AgMoEG.	27
4.2.	Perfiles de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido para los cuatro materiales sintetizados: (A) AgMo, (B) AgMoE, (C) AgMoG, y (D) AgMoEG.	29
4.3.	Variación de la capacitancia específica en función de la velocidad de barrido para las cuatro muestras sintetizadas: (A) AgMo, (B) AgMoE, (C) AgMoG, y (D) AgMoEG.	30

4.4.	Variación de la retención de carga en función del número de ciclos para las cuatro muestras sintetizadas: (A) AgMo, (B) AgMoE, (C) AgMoG, y (D) AgMoEG.	32
4.5.	Curvas de carga-descarga en función del tiempo para el ciclo 5 y 8000 de las muestras sintetizadas: (A) AgMo, (B) AgMoE, (C) AgMoG, y (D) AgMoEG.	34
4.6.	Diagrama de Nyquist a diferentes velocidades de barrido para los cuatro materiales sintetizados: (A) AgMo, (B) AgMoE, (C) AgMoG, y (D) AgMoEG.	35
4.7.	Representación del circuito equivalente utilizado para el ajuste de los datos de impedancia: (A) AgMo, (B) AgMoE, (C) AgMoG, y (D) AgMoEG.	36
4.8.	Diagrama de Ragone experimental unificado, mostrando la ubicación comparativa del desempeño para los dispositivos A) AgMo, B) AgMoE, C) AgMoG y D) AgMoEG.	38
4.9.	Diagrama de Ragone experimental unificado, mostrando la ubicación comparativa del desempeño para los dispositivos A) AgMo, B) AgMoE, C) AgMoG D) AgMoEG y E) AgMoG (ex-situ) Fuente: [7]	40
6.1.	Retención de carga originales reportados para el material de síntesis de mezcla (<i>ex-situ</i>) para AgMoG. Fuente: Aravena (2024) [7].	46

Índice de Tablas

2.1.	Comparación de propiedades electroquímicas de diversos materiales compuestos reportados en la literatura. Los datos fueron recopilados y adaptados del trabajo de Shejini <i>et al.</i> [8].	11
3.1.	Codificación y descripción de los materiales nanoestructurados sintetizados.	22
3.2.	Datos de la mezcla para los electrodos.	24
3.3.	Datos de cálculo de la masa activa depositada en los electrodos.	24
4.1.	Resumen de parámetros extraídos de las curvas de Carga y Descarga (GCD) para el Ciclo 5 y Ciclo 8000.	33
4.2.	Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante ajuste electroquímico.	36
4.3.	Resultados de densidades de Energía y Potencia extraídos a 5 mV/s. . . .	37
4.4.	Comparación de desempeño energético con dispositivos similares reportados en la literatura.	38
4.5.	Comparación de parámetros electroquímicos para el compuesto rGO/Ag_2MoO_4 según su estrategia de síntesis.	39
6.1.	Datos experimentales de masa para la muestra AgMo (10/12/2025) por electrodo.	43
6.2.	Datos experimentales de masa para la muestra (26/08/2025) por electrodo.	43
6.3.	Datos experimentales de masa para la muestra AgMo (18/11/2025) por electrodo.	43
6.4.	Datos experimentales de masa para la muestra (02/09/2025) por electrodo.	44
6.5.	Datos experimentales de capacitancia específica para la muestra AgMo a distintas velocidades de barrido.	44
6.6.	Datos experimentales de capacitancia específica para la muestra AgMoE a distintas velocidades de barrido.	44
6.7.	Datos experimentales de capacitancia específica para la muestra AgMoEG a distintas velocidades de barrido.	45
6.8.	Datos experimentales de capacitancia específica para la muestra AgMoG a distintas velocidades de barrido.	45

Nomenclatura

EDLC	: Capacitor de Doble Capa Eléctrica (<i>Electrical Double-Layer Capacitor</i>).
SEM	: Microscopía Electrónica de Barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>).
rGO	: Óxido de Grafeno Reducido (<i>Reduced Graphene Oxide</i>).
ESR	: Resistencia Serie Equivalente (<i>Equivalent Series Resistance</i>).
GCD	: Carga y Descarga Galvanostática (<i>Galvanostatic Charge-Discharge</i>).
EIS	: Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.
CV	: Voltametría Cíclica (<i>Cyclic Voltammetry</i>).
R_{ct}	: Resistencia a la Transferencia de Carga.
AgMo	: Material nanoestructurado de molibdato de plata puro sintetizado en agua (vía hidrotermal).
AgMoE	: Material nanoestructurado de molibdato de plata puro sintetizado en etilenglicol (vía solvotermal).
AgMoG	: Compósito híbrido de molibdato de plata y óxido de grafeno reducido sintetizado en agua.
AgMoEG	: Compósito híbrido de molibdato de plata y óxido de grafeno reducido sintetizado en etilenglicol.

Resumen

El presente trabajo de investigación aborda la síntesis y caracterización de compósitos nanoestructurados híbridos basados en óxido de grafeno reducido y molibdato de plata (rGO/Ag_2MoO_4), desarrollados mediante una estrategia de crecimiento *in-situ* para su aplicación como electrodos en supercondensadores tipo *coin cell*. Se evaluaron cuatro configuraciones experimentales modificando el medio de síntesis y la incorporación de la matriz carbonosa, con el objetivo de estudiar el efecto sinérgico de estos componentes sobre el almacenamiento de energía. La metodología comprendió la caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido, la cual mostró que la síntesis acuosa favorece la exfoliación efectiva del grafeno, mientras que el etilenglicol promueve una morfología aglomerada. El desempeño electroquímico se analizó mediante voltametría cíclica, carga-descarga galvanostática y espectroscopía de impedancia en un electrolito de KOH 6M. Los resultados posicionan al compósito sintetizado usando óxido de grafeno reducido en agua como el material de rendimiento energético superior, alcanzando una capacitancia específica de 32,9 F/g y una densidad de energía de 4.56 Wh/kg, logrando desplazar el desempeño del dispositivo hacia la región de alta energía en el diagrama de Ragone, mostrando un comportamiento similar al mostrado por baterías en cuanto a la retención de energía. Por otro lado, el dispositivo supercondensador fabricado del material sintetizado a partir de etilenglicol demostró un comportamiento cinético excepcional, registrando mayor densidad de potencia del estudio 1979 W/kg con tiempos de respuesta inferiores a 2 segundos. Adicionalmente, se confirmó que la interacción entre etilenglicol, el molibdato de plata y rGO otorga una estabilidad sobresaliente, reteniendo más del 92 % de su capacidad tras 10,000 ciclos de operación. Se concluye que la modificación controlada de la síntesis al cambiar el solvente y la estrategia de síntesis *in-situ* permiten sintonizar las propiedades del electrodo, ofreciendo una alternativa competitiva, más económica y amigable con el medio ambiente frente a catalizadores de metales nobles para sistemas de almacenamiento de energía de nueva generación. La alta estabilidad y eficiencia demostradas en los resultados evidencian que el desarrollo de estos materiales representa una solución viable para los desafíos energéticos, resaltando la relevancia de estos resultados y la necesidad de seguir investigando en esta prometedora línea tecnológica.

Capítulo 1

Introducción

A lo largo de la historia, los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica han experimentado constantes innovaciones tecnológicas para adaptarse a las necesidades energéticas emergentes. Un hito fundamental fue la invención de la botella de Leyden en 1745, atribuida al físico alemán Ewald Jürgen Von Kleist. Este dispositivo consistía en un recipiente de vidrio con láminas metálicas el cual permitió por primera vez acumular carga eléctrica y liberarla posteriormente mediante una descarga controlada, sentando las bases experimentales del almacenamiento capacitivo. La botella de Leyden evolucionó en lo que hoy conocemos como condensador. En la actualidad, la búsqueda de sistemas de almacenamiento de energía ha derivado en nuevas tecnologías destacando las baterías de última generación y los supercondensadores como pilares para el desarrollo del sector eléctrico [2, 9]. En Chile, la creciente transición hacia fuentes de energía renovable no convencionales como la solar y la eólica, plantea grandes desafíos para gestionar su naturaleza intermitente. Además, las iniciativas gubernamentales, como la Política Energética 2050, el plan de descarbonización y la incorporación masiva de vehículos eléctricos en el mercado, reflejan el compromiso del país con la transición hacia tecnologías más sostenibles [10, 11]. Las baterías de ion-litio representan actualmente la solución predominante para el almacenamiento energético debido a su alta densidad de energía y a su competitividad económica. Sin embargo, presentan importantes limitaciones a considerar, entre ellas una degradación acelerada bajo repetidos ciclos de carga y una respuesta relativamente lenta frente a variaciones rápidas de la demanda. Además, poseen una vida útil relativamente baja, lo que conlleva importantes desafíos ambientales asociados a la compleja gestión de residuos contaminantes una vez finalizada su vida útil [12, 13]. Estas restricciones impulsan la búsqueda de tecnologías complementarias que sean más eficientes y duraderas [13]. En este contexto, los supercondensadores han surgido como una alternativa prometedora para aplicaciones que requieren una gestión dinámica de potencia. Aunque poseen una densidad de energía inferior a la de las baterías de litio, los supercondensadores destacan por su notable capacidad para suministrar y absorber energía en el orden de los milisegundos, manteniendo una eficiencia energética superior al 90 % y una vida útil que supera ampliamente en ciclos a las tecnologías convencionales [14].

Incorporar supercondensadores en el sector eléctrico no implica sustituir las baterías, sino aprovechar las fortalezas de ambas tecnologías de manera complementaria como por ejemplo en los sistemas híbridos de almacenamiento de energía (HESS) los cuales permiten

gestionar de forma eficiente picos de potencia, eventos transitorios rápidos y flujos de energía regenerativa. Este enfoque optimiza el rendimiento global del sistema y reduce el desgaste de las baterías, extendiendo de manera significativa su vida útil en comparación con configuraciones basadas exclusivamente en baterías, abriendo nuevas posibilidades para aplicaciones exigentes en redes eléctricas modernas y en movilidad eléctrica, donde la demanda de respuestas rápidas y ciclos intensivos es cada vez más relevante [13, 15].

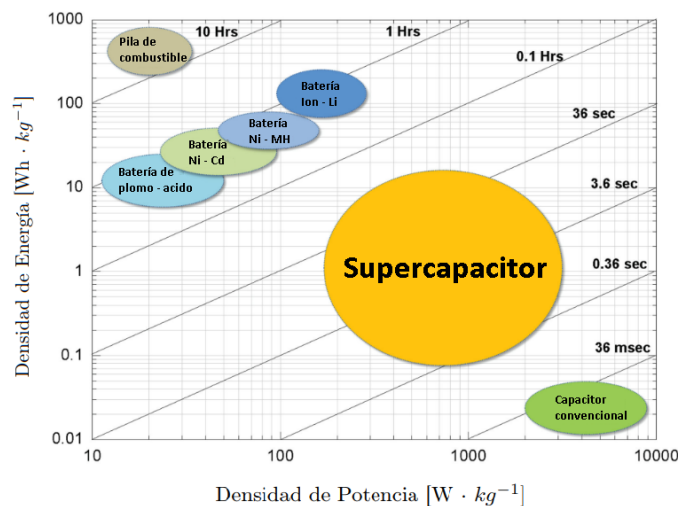


Figura 1.1. Representación gráfica de las densidades de potencia y energía de distintos dispositivos de almacenamiento eléctrico mediante un gráfico de Ragone. Fuente [1].

Los supercondensadores son dispositivos almacenadores de energía con una arquitectura compuesta por dos electrodos hechos de material activo y entre estos un electrolito líquido. La diferencia principal con los capacitores convencionales radica en que estos últimos poseen una capa sólida dieléctrica, esta distinción entre un electrolito líquido y un dieléctrico sólido provoca que los supercondensadores alcancen valores de capacitancia muy superiores, debido a la separación nanométrica de cargas en la interfase electrodo-electrolito y a la alta área superficial efectiva de los materiales empleados. En los dispositivos supercapacitores, la energía se almacena en la interfase entre el electrodo y el electrolito, mediante la formación de una doble capa eléctrica. Además, muchos supercondensadores modernos incorporan mecanismos pseudocapacitivos [2], los cuales se basan en reacciones redox rápidas y reversibles en la superficie de los electrodos, incrementando así la capacitancia específica de manera significativa [9, 14], en la figura 1.2 se muestra un esquema de estos tres dispositivos.

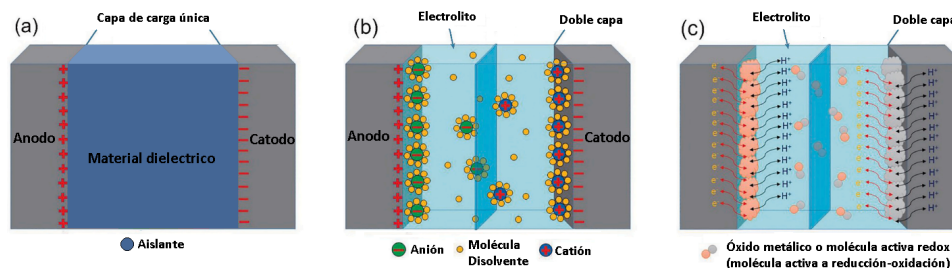


Figura 1.2. Representación esquemática de (a) un condensador eléctrico convencional, (b) Supercondensador de doble capa y (c) Supercondensador de doble capa con moléculas activas a reducción-oxidación. (Fuente [4]).

Para mejorar el rendimiento global de los supercondensadores, la investigación reciente se ha centrado en el diseño y selección de materiales para los electrodos. En particular, se ha demostrado que la combinación estratégica de materiales que cuenten con un gran área superficial, como el óxido de grafeno reducido (*rGO*), junto a nanopartículas de óxidos metálicos o metales nobles permite potenciar la respuesta y la capacidad de almacenamiento de estos dispositivos [4, 14, 16, 17]. Por ello, se propone la síntesis *in-situ* de compuestos nanoestructurados de *rGO/Ag₂MoO₄* mediante dos rutas distintas: una en medio acuoso y otra empleando etilenglicol como agente regulador del crecimiento cristalino. Esta ruta de síntesis busca asegurar un contacto íntimo entre el material pseudocapacitivo y la red de grafeno, minimizando la resistencia de contacto inherente a las mezclas físicas tradicionales, para su uso como electrodos en supercapacitores tipo *coin cell*. El objetivo principal es comparar ambas estrategias para evaluar su influencia en la morfología, la aglomeración de partículas y el comportamiento electroquímico del material. Para ello, se abordarán etapas que incluyen la síntesis controlada de los materiales activos, la caracterización estructural y morfológica, la fabricación y ensamble de dispositivos supercapacitores y el análisis electroquímico integral de su desempeño. En definitiva, se buscará determinar cómo la variación del medio de síntesis entre agua y etilenglicol, en conjunto con la incorporación de óxido de grafeno reducido, maximizan la eficiencia y la estabilidad operacional de los dispositivos desarrollados.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

Evaluar el efecto del medio de síntesis, empleando agua o etilenglicol, y la incorporación de óxido de grafeno reducido (*rGO*) sobre el comportamiento electroquímico y la capacidad de almacenamiento de energía de materiales compuestos *rGO/Ag₂MoO₄* sintetizados *in-situ*, para su aplicación como electrodos en supercondensadores tipo *coin cell*.

1.1.2. Objetivos específicos

- Sintetizar materiales activos basados en *rGO/Ag₂MoO₄* y *Ag₂MoO₄* mediante una ruta de síntesis *in-situ*, evaluando el uso de agua y etilenglicol como medios de reacción.
- Ensamblar supercondensadores tipo *coin cell* empleando los materiales sintetizados como electrodos activos.
- Analizar las propiedades estructurales y morfológicas de los compuestos sintetizados utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Analizar la respuesta electroquímica de los dispositivos mediante voltametría cíclica (CV), carga-descarga galvanostática (GCD) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), evaluando la capacitancia específica, densidad de energía y densidad de potencia.
- Determinar el efecto del solvente de síntesis y de la incorporación de la matriz de *rGO* sobre el rendimiento del dispositivo, identificando las condiciones que maximizan la capacidad de almacenamiento de energía y la estabilidad operacional del supercondensador.

Capítulo 2

Estado del Arte

La viabilidad de cualquier tecnología de almacenamiento eléctrico se evalúa principalmente a través de dos métricas claves que suelen comportarse de manera opuesta: la densidad de energía y la densidad de potencia. La densidad de energía, medida en Wh/kg , cuantifica la capacidad total de almacenamiento, es decir, cuánta energía puede guardar el dispositivo por unidad de masa o volumen. Por otro lado, la densidad de potencia, medida en W/kg , determina la rapidez con la que dicha energía puede ser entregada o absorbida por el dispositivo. Las baterías almacenan energía mediante reacciones electroquímicas que ocurren en la estructura interna de sus componentes. Esto les otorga una alta densidad de energía, pero su cinética de reacción es lenta, lo que limita su densidad de potencia. Por el contrario, los capacitores convencionales almacenan energía electrostática mediante la acumulación de cargas en la superficie de sus electrodos, esto les confiere una alta densidad de potencia ya que pueden liberarla casi instantáneamente, pero su capacidad de almacenamiento total es muy baja en comparación a las baterías. Esta brecha de rendimiento impulsa la necesidad de dispositivos intermedios, capaces de ofrecer un compromiso óptimo entre almacenamiento y rapidez de respuesta. De esta necesidad surge el estudio de los supercondensadores y la investigación de nuevos materiales y técnicas de síntesis orientadas a aumentar su densidad de energía, tal como se propone en este trabajo.

2.1. Fundamentos de los Supercapacitores

2.1.1. Capacitancia

El principio básico de funcionamiento de un capacitor reside en el almacenamiento de energía potencial electrostática. Estructuralmente, este dispositivo consta de dos electrodos conductores separados entre sí por un material aislante sólido denominado dieléctrico. Al someter los terminales a una diferencia de potencial, se induce una polarización que acumula cargas de signo opuesto en las superficies de los electrodos, creando un campo eléctrico interno donde reside la energía almacenada. La magnitud fundamental que describe este comportamiento es la capacitancia (C), definida como la capacidad del dispositivo para almacenar una carga eléctrica (Q) bajo un voltaje determinado (V), tal como se expresa en la Ecuación 2.1:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.2)$$

Desde una perspectiva física y geométrica, para un capacitor de placas paralelas ideales, la capacitancia es directamente proporcional al área superficial de los electrodos (A) e inversamente proporcional a la distancia de separación entre ellos (d). Esta relación se modela mediante la Ecuación 2.2, donde ε_0 corresponde a la permitividad del vacío y ε_r a la constante dieléctrica relativa del material aislante utilizado. Esta expresión es crucial, pues revela que la capacidad de almacenamiento está intrínsecamente ligada a la geometría del dispositivo y a las propiedades del material separador. Es precisamente el análisis de estas variables lo que abre la puerta a nuevas estrategias tecnológicas para maximizar la densidad de energía. El desafío ingenieril consiste en optimizar estas propiedades geométricas más allá de los límites de los capacitores convencionales: maximizando el área superficial efectiva (A) mediante el uso de materiales porosos nanoestructurados y reduciendo drásticamente la distancia de separación de cargas (d) a escalas moleculares. Esta búsqueda de la optimización geométrica es la que da origen al aprovechamiento de la interfaz electrodo-electrolito y, fundamentalmente, al fenómeno de la doble capa eléctrica.

A diferencia de los condensadores convencionales, el principio operativo de un supercondensador no depende de un dieléctrico sólido, sino de la interacción electrostática y química entre los iones de un electrolito y la superficie de electrodos de alta área específica. Dependiendo del mecanismo predominante de almacenamiento de carga, estos dispositivos se clasifican en tres categorías principales: Capacitores de Doble Capa Eléctrica (EDLC), Pseudocapacitores y Supercondensadores Híbridos.

2.1.2. Capacitores de Doble Capa Eléctrica (EDLC)

Los Capacitores de Doble Capa Eléctrica (EDLC) comparten un mecanismo de funcionamiento similar al de los capacitores convencionales; sin embargo, en lugar de almacenar carga en una capa dieléctrica sólida, utilizan la interfaz formada entre el electrodo y el electrolito para el almacenamiento de energía [1].

Tal como se ilustra en la Figura 2.1, al aplicar una diferencia de potencial a través del dispositivo, se induce una polaridad en los electrodos que provoca la migración de los iones del electrolito hacia los microporos de la superficie del electrodo.

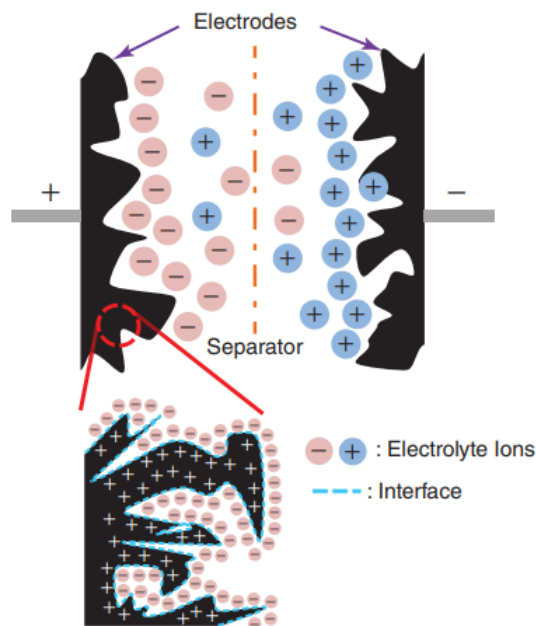


Figura 2.1. Esquema de un EDLC cargado mostrando la migración de iones a la interfaz. Fuente [4].

Una diferencia fundamental con respecto a los capacitores tradicionales radica en la determinación de la capacitancia a partir de la geometría (Ecuación 2.2). Mientras que en un capacitor convencional el valor de d está determinado por el espesor del separador, en un EDLC la capacitancia está determinada por el espesor de la doble capa física en la interfaz. Dado que este espesor interfacial es significativamente menor que el de cualquier separador mecánico, y sumado a un área superficial (A) inmensamente mayor proporcionada por electrodos porosos, los EDLC logran capacitancias muy superiores según lo predicho por la ecuación teórica [4].

Además de los factores geométricos, el rendimiento del EDLC se ve potenciado significativamente por las propiedades del electrolito. Por un lado, una excelente conductividad eléctrica es indispensable para reducir la resistencia interna del sistema. Simultáneamente, una buena mojabilidad facilita la movilidad y penetración de los iones hacia el interior de los microporos profundos de los electrodos, maximizando así el área efectiva de almacenamiento [4]. Comercialmente, el carbón activado (AC) es el material más utilizado para aprovechar este mecanismo, alcanzando capacitancias específicas de 100–120 F/g. No obstante, para superar estos valores, la ingeniería de materiales ha desarrollado estructuras avanzadas como nanotubos de carbono (CNTs) y grafeno, los cuales, aunque más costosos, ofrecen capacidades superiores gracias a su estructura optimizada [4].

2.1.3. Pseudocapacitores

Con el objetivo de incrementar la capacitancia más allá de los límites de los EDLC, se han desarrollado materiales electroquímicamente activos que pueden componerse con materiales de carbono. En estos dispositivos, denominados pseudocapacitores, el almacenamiento de electrones en la interfaz no es simplemente un proceso físico, sino que involucra

reacciones rápidas y reversibles de oxidación/reducción (redox). Este mecanismo permite alcanzar una capacitancia entre 10 y 100 veces superior a la de los EDLC basados puramente en carbono [6].

Uno de los materiales más explorados para este fin es el óxido de rutenio RuO_2 . Este metal posee múltiples fases redox y permite una gran transferencia de electrones, logrando capacitancias excepcionales cercanas a 1300 F/g. Sin embargo, su toxicidad, alto costo y escasez limitan su aplicación práctica. Por esta razón, la investigación se ha desplazado hacia alternativas más económicas y menos tóxicas, como los óxidos de cobalto y níquel o polímeros conductores como el polipirrol. Aunque estos materiales son prometedores, suelen presentar una baja conductividad y una estabilidad de ciclo limitada en comparación con los materiales carbonosos. Para mitigar estos inconvenientes, la estrategia actual consiste en integrar aditivos carbonosos en el electrodo para mejorar su rendimiento general [6]. Una estrategia efectiva para mejorar el rendimiento de los dispositivos de almacenamiento es la configuración asimétrica o híbrida, la cual integra materiales con distintas propiedades electroquímicas en un mismo sistema. El objetivo principal de este diseño es ampliar la ventana de voltaje de operación más allá de los límites de los capacitores simétricos convencionales. Dado que la energía almacenada crece cuadráticamente con el voltaje, esta ampliación permite incrementar la densidad de energía sin sacrificar necesariamente la potencia característica de los procesos físicos [4, 17].

2.1.4. Materiales de los Electroodos

En la arquitectura de un supercondensador, el electrodo actúa como la matriz sólida conductora donde ocurre la acumulación de carga. Para maximizar el rendimiento del dispositivo, el material seleccionado debe cumplir con requisitos fundamentales: una alta conductividad eléctrica para minimizar las pérdidas óhmicas, gran estabilidad química frente al electrolito y una extensa área superficial específica [14]. Históricamente, los materiales a base de carbono como el carbón activado, los nanotubos y el grafeno han sido la opción predominante para supercondensadores de doble capa debido a su abundancia, bajo costo y procesabilidad.

Dentro de estos materiales carbonosos, el grafeno destaca como una estructura bidimensional formada por una sola capa de átomos en una red hexagonal con hibridación sp^2 . Esta configuración única le confiere propiedades excepcionales como alta conductividad térmica y eléctrica, gran resistencia mecánica y un área superficial teórica que puede alcanzar los $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [18]. Idealmente, si toda esta superficie fuera utilizada, se podrían lograr capacitancias específicas de hasta 550 F/g . Sin embargo, una mayor área teórica no siempre se traduce linealmente en mayor capacitancia, ya que los poros deben ser accesibles para los iones solvatados del electrolito. En la práctica, las láminas de grafeno tienden a aglomerarse y re-apilarse debido a las fuerzas de Van der Waals, bloqueando el acceso iónico y limitando la capacitancia real a valores entre 100 F/g y 200 F/g [16, 18].

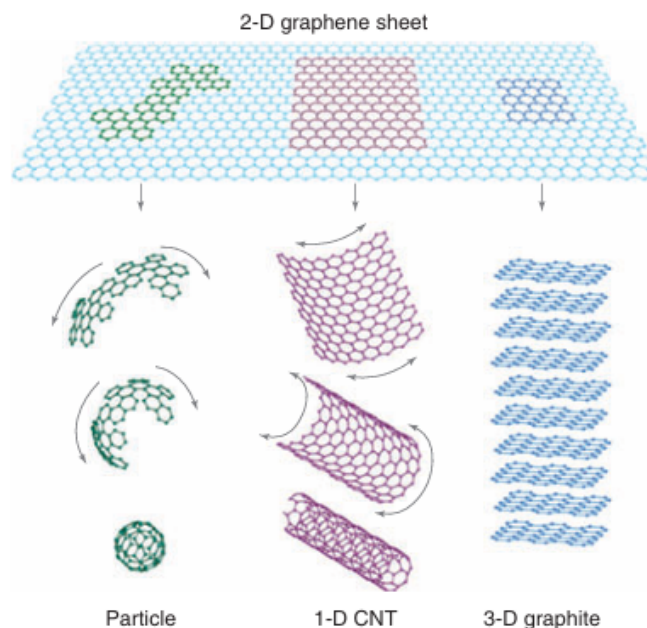


Figura 2.2. Ilustración de la hoja de grafeno 2D como bloque de construcción para otros materiales de carbono. Fuente [9].

Para obtener este material a escalas prácticas, se recurre a la oxidación y posterior reducción del grafito, obteniendo Óxido de Grafeno Reducido (rGO). Para mitigar el efecto de aglomeración del rGO y superar sus limitaciones capacitivas, la investigación actual exige el desarrollo de compósitos híbridos. Es en este punto donde la incorporación de nanopartículas metálicas se vuelve fundamental. Basado en este principio, esta tesis propone un material nanocompuesto que aprovecha la sinergia estructural entre el rGO y nanopartículas de molibdato de plata (Ag_2MoO_4). El diseño de este compósito requiere un análisis crítico respecto a la forma de integración de sus componentes. En una síntesis tradicional por mezcla (*ex-situ*), las nanopartículas simplemente se depositan sobre la superficie de carbono, generando resistencia de contacto interfacial y una estabilidad mecánica que deriva en el desprendimiento del material activo durante los ciclos de carga y descarga. Por el contrario, la estrategia *in-situ* propuesta permite que las nanopartículas nucleen y crezcan directamente sobre los grupos funcionales y defectos del rGO, garantizando un anclaje estructural robusto y una transferencia de carga eficiente [19], mientras que las nanopartículas de Ag_2MoO_4 actúan como pilares intercalados que previenen el apilamiento de las láminas [20]. Esta separación forzada mantiene los microporos abiertos, mientras que la naturaleza bimetalica del molibdato aporta reacciones redox rápidas y la plata asegura caminos de baja resistencia eléctrica. Para dimensionar el impacto de esta optimización estructural, la Tabla 2.1 presenta un contraste entre el desempeño del rGO aislado, distintos molibdatos metálicos de transición y configuraciones de compósitos evaluados en la literatura.

Tabla 2.1

COMPARACIÓN DE PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE DIVERSOS MATERIALES COMPUESTOS REPORTADOS EN LA LITERATURA. LOS DATOS FUERON RECOPIADOS Y ADAPTADOS DEL TRABAJO DE SHEJINI ET AL. [8].

Material	Electrolito	C_{sp} [F/g]	Densidad de Corriente	Retención Cíclica [%]
AgNW/ MoO_2	1.0 M $LiClO_4$	500.7	0,2 A/g	90 % (a 5000 ciclos)
rGO/Ag/ MoO_3	1 M H_2SO_4	422.16	1 A/g	88.21 % (a 5000 ciclos)
$\beta - Ag_2MoO_4$	2 M KOH	26	10 C/g	97 % (a 5000 ciclos)
Ag_2MoO_4	2 M KOH	536	1 A/g	97.3 % (a 2000 ciclos)
g-Ni/rGO	3 M KOH	897	1 A/g	77 % (a 4000 ciclos)
Ag@ MoO_3	1 M Na_2SO_4	225	0,5 A/g	71.1 % (a 4000 ciclos)
NRGO	6 M KOH	311.3	0,5 A/g	97 % (a 1000 ciclos)
AMO-NRGO	3 M KOH	648	1 A/g	91 % (a 5000 ciclos)
rGO / Au (<i>in-situ</i>) [21]	6 M KOH	56.09 (Coin cell)	5 mV/s	80 % (a 10000 ciclos)
rGO/ Ag_2MoO_4 (<i>ex-situ</i>) [7]	5 M KOH	0.9 (Coin cell)	5 mV/s	60 % (a 5000 ciclos)
rGO/ Ag_2MoO_4 (<i>in-situ</i>)	6 M KOH	32.9 (Coin cell)	5 mV/s	92 % (a 10000 ciclos) (Este trabajo)

Como se evidencia en la comparación, los óxidos y molibdatos puros ofrecen altas capacidades iniciales pero sufren de una severa degradación cíclica y áreas superficiales reducidas, por su parte, el rGO aislado exhibe excelente estabilidad y área, pero una capacitancia moderada. En este contexto, la síntesis *in-situ* se perfila como una ruta viable para unir la alta superficie y retención del carbono con la densidad de energía de los metales, justificando metodológicamente el diseño experimental abordado en esta investigación.

2.1.5. Electrolito

Para que el fenómeno de la doble capa eléctrica pueda ocurrir, es indispensable la presencia de un medio iónico dinámico. El electrolito cumple esta función, actuando como el puente conductor interno entre los electrodos positivo y negativo. Su selección es crítica en el diseño del dispositivo, ya que sus propiedades fisicoquímicas determinan directamente dos de los parámetros más importantes del rendimiento energético: la tensión máxima de operación y la resistencia interna del sistema [14, 22].

En primer lugar, la naturaleza del electrolito define la ventana de estabilidad electroquímica. Este parámetro establece el voltaje máximo que puede soportar el dispositivo antes de que el electrolito sufra descomposición. Dado que la energía almacenada en un supercondensador es proporcional al cuadrado del voltaje, un electrolito con una ventana de estabilidad amplia es deseable para maximizar la densidad de energía. Sin embargo, esto debe balancearse con la conductividad iónica, la cual influye inversamente en la Resistencia Serie Equivalente (ESR); una mayor conductividad facilita el transporte rápido de iones, mejorando la densidad de potencia [22].

Existen diferentes familias de electrolitos, cada una con compromisos técnicos distintos. Los electrolitos acuosos, como soluciones ácidas, básicas o neutras, destacan por su alta conductividad iónica, bajo costo y seguridad ambiental, lo que favorece una alta capacitancia y potencia específica. No obstante, su principal limitación es su estrecha ventana de potencial, restringida termodinámicamente por la descomposición del agua ($\approx 1,23$ V). En contraste, los electrolitos orgánicos y los líquidos iónicos permiten alcanzar voltajes de operación significativamente mayores, lo que incrementa sustancialmente la densidad de energía. Sin embargo, estos suelen presentar una menor conductividad iónica, mayor viscosidad y costos más elevados, además de requerir condiciones de fabricación más estrictas para evitar la degradación por humedad [23]. La elección final del electrolito debe

basarse en la compatibilidad química con el material activo del electrodo y en el equilibrio deseado entre energía, potencia y seguridad operativa.

Considerando los compromisos técnicos mencionados y la naturaleza pseudocapacitiva del material activo desarrollado en esta investigación, se seleccionó hidróxido de potasio (KOH) en concentración 6 M como electrolito. La elección de esta solución acuosa alcalina se fundamenta ya que el KOH alcanza su conductividad iónica máxima a temperatura ambiente, lo que minimiza la resistencia interna del dispositivo y garantiza una respuesta cinética rápida para la entrega de potencia. Además, el medio alcalino proporciona una alta disponibilidad de iones OH^- , los cuales son indispensables para sostener las reacciones redox reversibles en la superficie de los óxidos metálicos de transición como el Ag_2MoO_4 [22]. Adicionalmente, el uso de KOH 6 M ha demostrado excelentes resultados de estabilidad y retención de carga en supercondensadores híbridos basados en rGO recientemente reportados [21], lo que permite una estandarización y comparación directa de los resultados obtenidos.

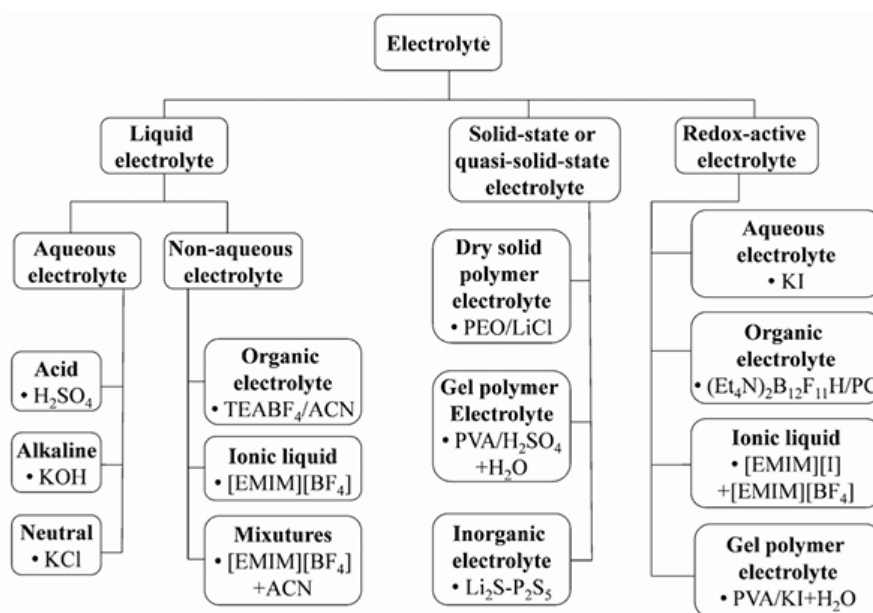


Figura 2.3. Clasificación de los electrolitos para supercondensadores. Fuente: [4].

2.2. Métodos de Caracterización Electroquímica

La optimización de la tecnología de almacenamiento de energía depende intrínsecamente de una evaluación rigurosa de sus componentes y del dispositivo final. Tal como lo establece la literatura especializada, el rendimiento de un supercondensador no se define por una única variable, sino que se evalúa cuantitativamente a través de un conjunto de parámetros electroquímicos clave: la capacitancia, la densidad de energía, la densidad de potencia, la resistencia serie equivalente (ESR) y la estabilidad cíclica [1].

Para determinar estas métricas con alta precisión y reproducibilidad, tanto en el ámbito académico como industrial, se emplean métodos de caracterización electroquímica estandarizados. La Figura 2.4 ilustra la complejidad de este análisis, mostrando las interrelaciones entre los parámetros de rendimiento (como voltaje de operación y capacitancia)

y las técnicas experimentales necesarias para obtenerlos.

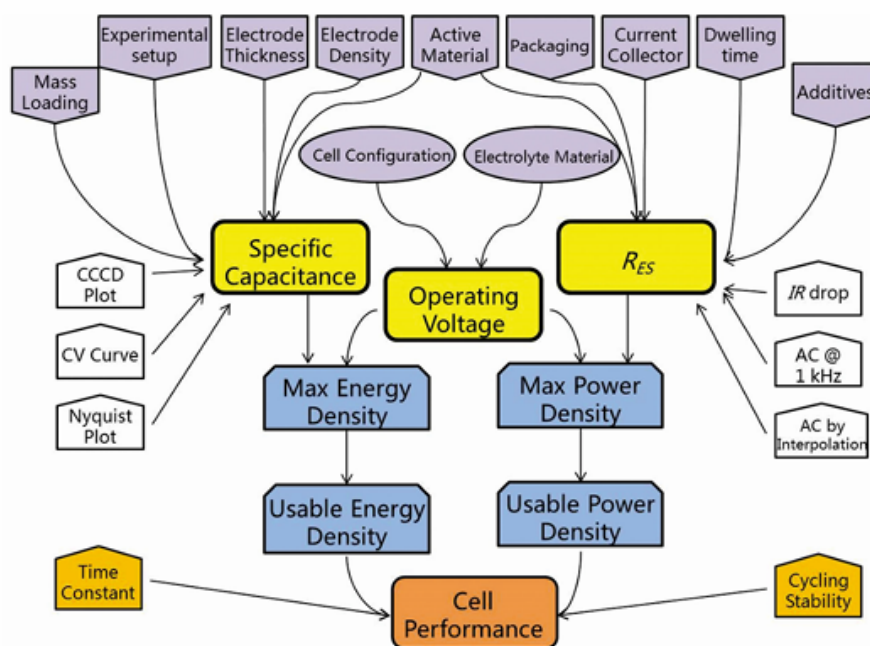


Figura 2.4. Visión general de las métricas de rendimiento y métodos de prueba en la evaluación de supercondensadores. Fuente [1].

En el contexto de este trabajo, se han seleccionado tres técnicas aceptadas para la caracterización de dispositivos de almacenamiento: la Voltametría Cíclica (CV), la Carga y Descarga Galvánica (GCD) y la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) [24]. Un aspecto crítico al reportar estos resultados es la distinción entre el comportamiento del dispositivo completo y las propiedades intrínsecas del material. Un parámetro fundamental para esta comparación es la Capacitancia C (Ver Ecuación 2.1), medida en Faradios. Sin embargo, para evaluar la eficiencia real de los materiales sintetizados (rGO/Ag_2MoO_4) y compararlos con otros estudios, es necesario normalizar este valor por la masa del material activo. Esto da lugar a la Capacitancia Específica C_s , la cual permite cuantificar el rendimiento independientemente del tamaño de la muestra utilizada. Por consiguiente, la metodología de este trabajo abordará la caracterización desde dos enfoques complementarios: primero, el análisis de los materiales de electrodo para determinar su C_s y propiedades cinéticas; y segundo, la evaluación del dispositivo ensamblado tipo coin cell, considerando la interacción entre ánodo, cátodo y separador para determinar las densidades de energía y potencia del sistema integral.

2.3. Voltametría Cíclica (CV)

La Voltametría Cíclica (CV) es la técnica diagnóstica preliminar más utilizada para caracterizar la respuesta electroquímica de los materiales activos, permitiendo obtener datos cualitativos y cuantitativos sobre los fenómenos interfaciales [25]. Su principio de operación consiste en aplicar una perturbación de potencial al electrodo de trabajo que varía linealmente en el tiempo, barriendo de ida y vuelta entre dos límites preestablecidos

(V_1 y V_2). El rango de estos límites está determinado estrictamente por la ventana de estabilidad del electrolito, ya que superar estos valores podría provocar la degradación irreversible del componente químico [26].

La velocidad a la que se realiza este cambio se denomina tasa de barrido o *scan rate* (ν), medida habitualmente en milivoltios por segundo (mV/s). La función de excitación tiene una forma triangular, definida matemáticamente como:

$$V(t) = \begin{cases} V_0 + \nu t & \text{si } V \leq V_2 \\ V_0 - \nu t & \text{si } V \geq V_1 \end{cases} \quad (2.3)$$

La respuesta del sistema se registra graficando la corriente resultante (I) frente al potencial aplicado (E), generando el voltagrama cíclico. La morfología de esta curva es crucial para el diagnóstico del mecanismo de almacenamiento. Teóricamente, un capacitor ideal exhibe una forma perfectamente rectangular, lo que indicaría una carga instantánea y constante al invertir la polaridad. Sin embargo, en la práctica, los materiales de doble capa real como el rGO presentan una forma rectangular distorsionada o con esquinas redondeadas debido a la resistencia interna y a la accesibilidad finita de los poros [14, 26]. Por otro lado, si se observan picos pronunciados en la corriente, esto revela la presencia de reacciones Faradaicas en rangos de voltaje específicos, denotando un comportamiento pseudocapacitivo (como se detalla en la Sección 2.1.3) [27].

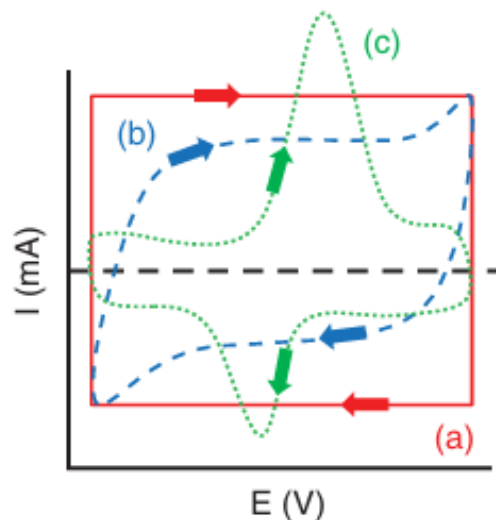


Figura 2.5. Curvas de voltametría cíclica características de (a) un capacitor ideal, (b) un EDLC real y (c) un material pseudocapacitivo. Fuente: [1].

2.3.1. Efecto de la Velocidad de Barrido

Un aspecto fundamental en la caracterización es la dependencia de la respuesta capacitiva con la velocidad de barrido (ν). A velocidades bajas, los iones disponen de tiempo suficiente para difundirse hacia el interior de los microporos, maximizando la capacitancia. No obstante, al aumentar la velocidad, las limitaciones cinéticas y de transporte iónico comienzan a predominar, distorsionando progresivamente la forma del voltagrama [28].

Para evaluar la capacidad de tasa (*rate capability*) y validar si las nanopartículas de Ag_2MoO_4 actúan efectivamente como espaciadores que facilitan el transporte iónico, en este trabajo se ha definido un protocolo experimental que abarca un amplio espectro de velocidades: 5, 10, 15, 25, 50, 100, 150, 200 y 250 mV/s . Este barrido progresivo permite determinar el punto crítico en el cual la estructura del material deja de responder eficientemente. La mantención de una forma rectangular a altas tasas (ej. 200 – 250 mV/s) confirmaría que la arquitectura híbrida supera las limitaciones difusionales típicas del grafeno apilado [2.2].

2.3.2. Cálculo de Capacitancia

A partir de la integración del área bajo la curva del voltagrama ($\int IdV$), es posible calcular la capacitancia específica (C_s). Para una celda de dos electrodos la expresión utilizada es:

$$C_s = \frac{\int I(V) dV}{2m_x\nu\Delta V} \quad (2.4)$$

Donde m_x es la masa combinada de ambos electrodos [g], ν es la tasa de barrido [V/s] y ΔV es la ventana de potencial. Es importante notar que el factor 1/2 se utiliza porque la integral cubre tanto el ciclo de carga como el de descarga.

2.4. Carga y Descarga Galvánica (GCD)

Como complemento a la voltimetría cíclica, la técnica de Carga y Descarga Galvánica (GCD) se establece como el método estándar para evaluar el rendimiento cuantitativo y la durabilidad del dispositivo bajo condiciones de operación controlada [29]. El procedimiento experimental consiste en someter la celda a ciclos repetitivos de carga y descarga aplicando una densidad de corriente constante (A/g), monitoreando la variación del potencial en función del tiempo. Un fenómeno crítico observable en estas curvas, tal como se ilustra en la Figura 2.6, es la caída abrupta de voltaje que ocurre justo al conmutar de la etapa de carga a la de descarga. Este descenso instantáneo se denomina caída óhmica o *IR drop*. Su magnitud es directamente proporcional a la resistencia interna del dispositivo y permite calcular la Resistencia Serie Equivalente (ESR) mediante la relación:

$$ESR = \frac{\Delta V_{IR}}{2 \cdot I_{aplicada}} \quad (2.5)$$

Donde ΔV_{IR} es el cambio de potencial observado al inicio de la descarga y $I_{aplicada}$ es la corriente constante. Es importante dividir por $2I$ en sistemas de ciclo completo para considerar la inversión de la polaridad de la corriente, siguiendo los estándares internacionales de caracterización [29].

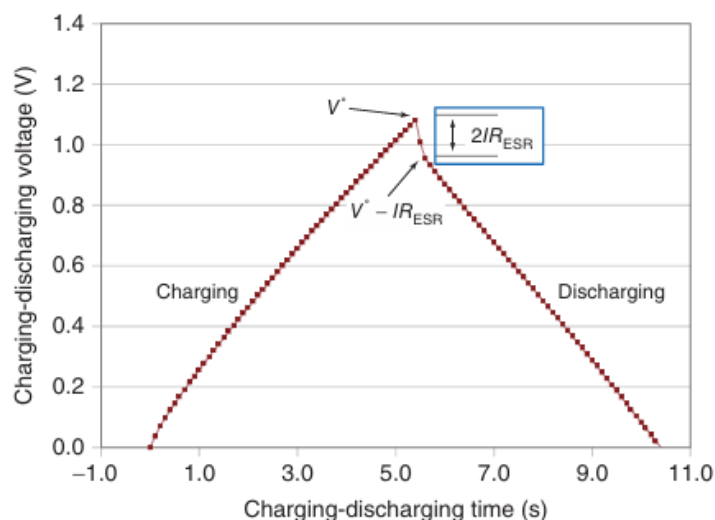


Figura 2.6. Curvas de carga-descarga características mostrando la caída de voltaje (IR drop) utilizada para el cálculo de la ESR. Fuente: [5].

Además de la caracterización resistiva, la técnica GCD es fundamental para determinar la estabilidad cíclica. Al repetir este proceso miles de veces, es posible construir una curva de retención de capacidad que revela el deterioro electroquímico del material a lo largo del tiempo. La Figura 2.7 muestra un ejemplo representativo de este comportamiento. En ella se observa cómo la capacidad específica se mantiene estable o decae levemente tras miles de ciclos. Mientras que los supercondensadores comerciales de carbono suelen retener sobre el 90 % de su capacidad inicial, los materiales híbridos o pseudocapacitivos pueden mostrar una degradación más acentuada debido a la fatiga estructural provocada por los continuos cambios de volumen durante las reacciones redox [30]. El objetivo principal de este trabajo es demostrar que el compuesto de rGO/Ag_2MoO_4 logra una estabilidad competitiva, validando la robustez de la arquitectura nanoestructurada propuesta para mitigar esta degradación.

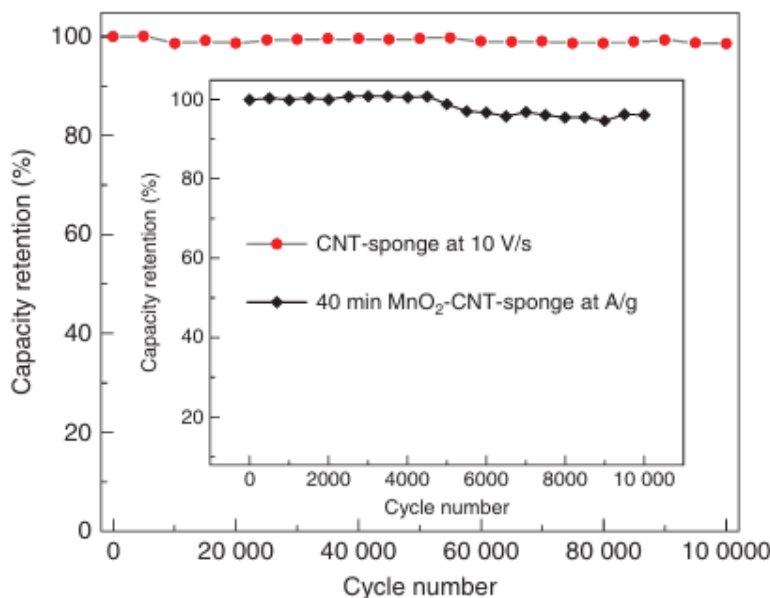


Figura 2.7. Ejemplo de curvas de retención de capacidad en función del número de ciclos para electrodos nanoestructurados.

2.5. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Si bien la carga-descarga permite estimar la resistencia global mediante la caída de voltaje inicial, la mayoría de los supercondensadores no exhiben un comportamiento ideal debido a la complejidad de sus resistencias internas. Para descomponer y comprender estos fenómenos resistivos que limitan la potencia del dispositivo, se emplea la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) [31]. Esta herramienta analítica permite discriminar entre los procesos resistivos, capacitivos y de difusión según su escala de tiempo o frecuencia. La metodología experimental consiste en aplicar una señal de corriente alterna de pequeña amplitud sobre un potencial estacionario, realizando un barrido en un amplio rango de frecuencias, usualmente desde 100 kHz hasta 10 mHz. La respuesta del sistema se analiza mediante la impedancia compleja y se representa gráficamente en el diagrama de Nyquist, graficando la componente imaginaria ($-Z''$) frente a la componente real (Z').

El análisis de este diagrama permite identificar componentes críticos de la resistencia interna [32]. En la región de alta frecuencia, la intersección de la curva con el eje real (Z') corresponde a la Resistencia Serie Equivalente (ESR). Este parámetro es fundamental pues engloba la resistencia iónica del electrolito, la resistencia intrínseca del material activo y, de manera crítica, la resistencia de contacto entre el material y el colector de corriente. Una ESR elevada restringe directamente la tasa a la cual el supercondensador puede ser cargado o descargado, disipando energía en forma de calor y reduciendo la eficiencia del dispositivo.

A medida que la frecuencia disminuye, la señal penetra en la estructura del material. En esta zona intermedia, la respuesta suele desviarse del comportamiento ideal, fenómeno atribuido a la Resistencia Distribuida Equivalente (EDR) o resistencia de difusión iónica en los poros [26]. La EDR da cuenta de la resistencia que experimentan los iones al intentar migrar hacia el interior de la estructura porosa del electrodo. En materiales de alta

superficie como el grafeno, un aumento en la tortuosidad o el bloqueo de poros incrementa esta resistencia distribuida.

Finalmente, a bajas frecuencias, el comportamiento está dominado por la acumulación capacitiva y la difusión, representada teóricamente por una línea vertical. Sin embargo, en dispositivos reales, esta línea aparece inclinada [32]. El objetivo de incorporar nanopartículas de Ag_2MoO_4 como espaciadores en este trabajo es precisamente mitigar la EDR, facilitando el acceso iónico a los poros y acercando la respuesta del dispositivo a la de un capacitor ideal, lo cual se evidenciaría en una menor resistencia total y una verticalización de la curva en el espectro de baja frecuencia.

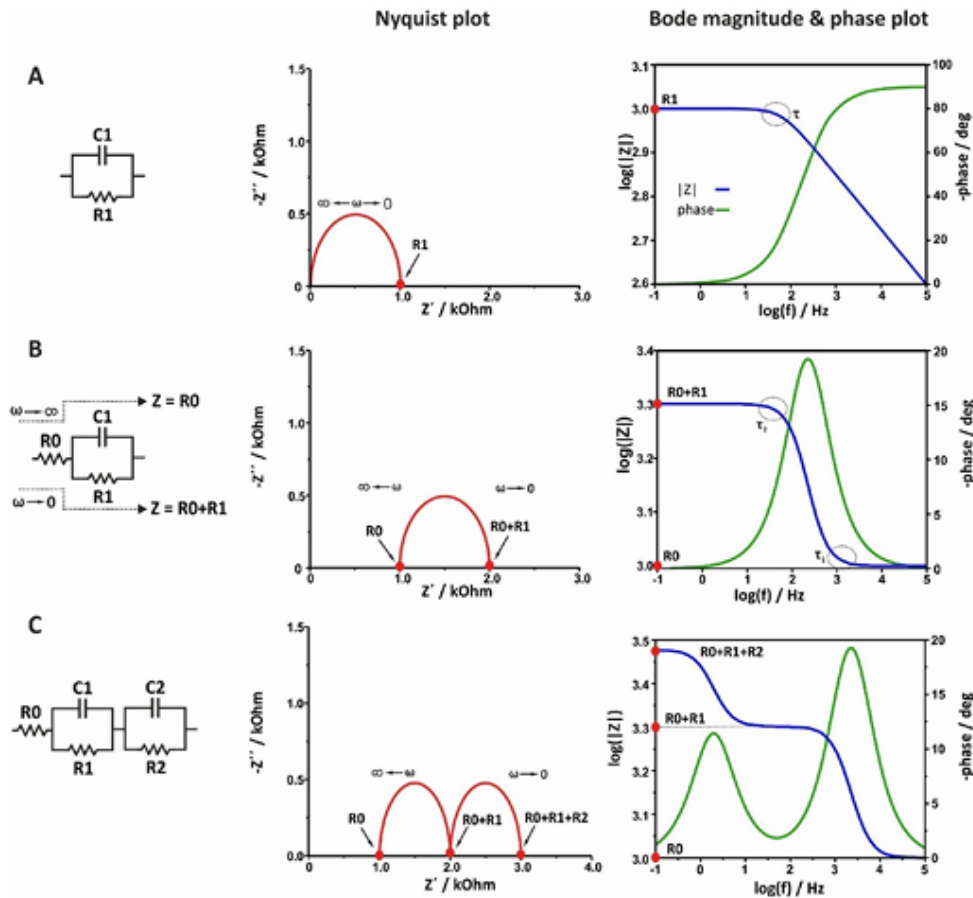


Figura 2.8. Diagrama de Nyquist típico y circuito equivalente para un supercondensador, ilustrando las regiones de alta, media y baja frecuencia.

2.6. Densidades de Energía y Potencia

Para determinar la viabilidad de un dispositivo de almacenamiento en aplicaciones reales, no basta con conocer su capacitancia; es imperativo evaluar cuánta energía puede almacenar y con qué rapidez puede entregarla. Estos atributos se cuantifican mediante las densidades de energía y potencia, respectivamente [14].

A partir de los datos de GCD, se obtienen las métricas de desempeño energético. La

densidad de energía (E) y la densidad de potencia (P) se calculan utilizando las siguientes ecuaciones estándar [29]:

$$E = \frac{1}{2} C_s (\Delta V)^2 \times \frac{1000}{3600} \quad [Wh/kg] \quad (2.6)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \times 3600 \quad [W/kg] \quad (2.7)$$

La densidad de energía (E), expresada comúnmente en vatios-hora por kilogramo (Wh/kg), representa la cantidad total de trabajo que el dispositivo puede suministrar. Matemáticamente, este parámetro es función directa de la capacitancia específica y, de manera crítica, del cuadrado de la ventana de potencial operativo (ΔV).

El término cuadrático del voltaje subraya la importancia del electrolito en el diseño de la celda, ya que una ventana de estabilidad más amplia impacta exponencialmente en la energía almacenada. Sin embargo, la literatura advierte que el uso de electrolitos orgánicos para ampliar este voltaje suele conllevar una menor conductividad iónica, lo que incrementa la resistencia interna y penaliza la potencia [22, 23].

Por su parte, la densidad de potencia (P), medida en vatios por kilogramo (W/kg), define la velocidad de transferencia de energía hacia una carga externa. Aunque teóricamente la potencia máxima está limitada por la resistencia serie equivalente (ESR), en la práctica experimental se calcula la densidad de potencia promedio relacionando la energía obtenida con el tiempo de descarga (Δt), según lo descrito en la Ecuación 2.7 [26]. Tradicionalmente, la relación entre ambos parámetros se visualiza y compara con otras tecnologías de almacenamiento (como baterías de litio o capacitores dieléctricos) a través del clásico gráfico de Ragone.

2.7. Diagrama de Ragone

Para contextualizar el rendimiento del dispositivo desarrollado frente a otras tecnologías de almacenamiento y conversión de energía, se utiliza el Diagrama de Ragone. Esta herramienta gráfica representa en escala logarítmica la Densidad de Potencia ($W \cdot kg^{-1}$) en el eje vertical frente a la Densidad de Energía ($Wh \cdot kg^{-1}$) en el eje horizontal, métricas calculadas previamente a partir de las ecuaciones de carga-descarga.

Tal como se ilustra en la Figura 4.8, existe una tendencia generalizada en los sistemas electroquímicos: el aumento de la densidad de energía suele conllevar una disminución en la densidad de potencia. Las baterías, por ejemplo, dominan la región de alta energía pero baja potencia (respuesta lenta), mientras que los capacitores convencionales ocupan el extremo opuesto (entrega instantánea pero baja capacidad). Los supercondensadores se sitúan en una posición intermedia única, actuando como un puente entre ambas tecnologías.

Sin embargo, el desafío técnico actual reside en desplazar esta curva hacia la derecha y arriba simultáneamente. Existe una relación inversa intrínseca dictada en gran medida por el electrolito [28]. El uso de electrolitos orgánicos permite ampliar la ventana de voltaje, lo que incrementa cuadráticamente la energía máxima. No obstante, su menor conductividad iónica aumenta la resistencia interna, limitando la potencia máxima. Por el contrario, los

electrolitos acuosos ofrecen excelente potencia debido a su alta conductividad, pero su estrecha ventana de estabilidad limita la energía total.

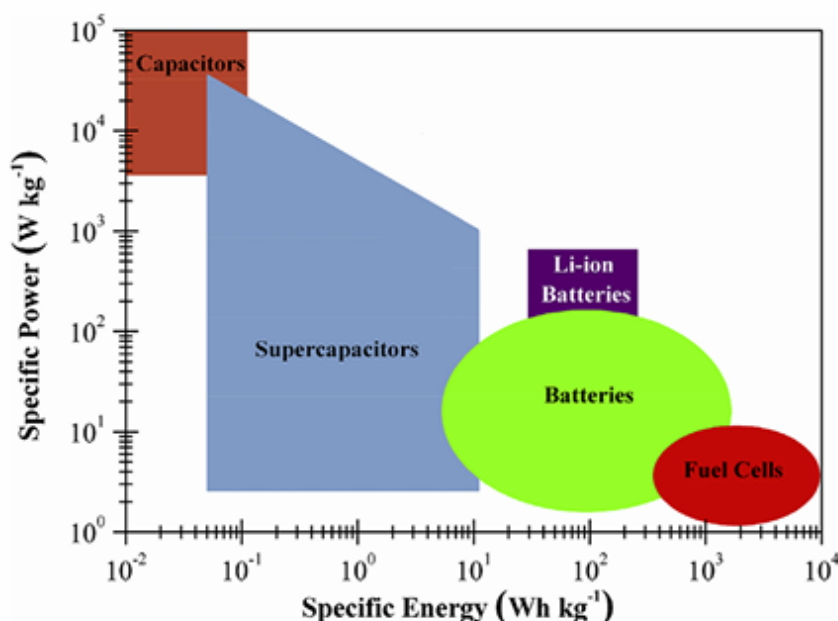


Figura 2.9. Diagrama de Ragone comparando las densidades de energía y potencia de distintos dispositivos de almacenamiento (Capacitores, Supercondensadores, Baterías y Celdas de Combustible). Fuente: [6].

Generalmente existe una tendencia inversa, el aumento en la densidad de energía suele conllevar una disminución en la densidad de potencia debido a limitaciones cinéticas y resistivas. El objetivo central de este trabajo es ubicar al supercondensador híbrido de rGO/Ag_2MoO_4 en una posición intermedia-superior del diagrama, buscando desafiar esta tendencia para acercarse a las densidades de energía de las baterías sin sacrificar la alta potencia característica de los supercondensadores.

2.8. Caracterización Morfológica mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para analizar la topografía superficial y la distribución de los componentes en los materiales sintetizados, se empleó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). A diferencia de la microscopía óptica tradicional que utiliza fotones, el SEM irradia la muestra con un haz de electrones de alta energía focalizado, el cual barre la superficie siguiendo un patrón de rasterizado rectangular para generar imágenes de alta resolución [33]. El principio de operación se fundamenta en la interacción inelástica entre el haz de electrones incidente y los átomos de la muestra, lo que produce diversas señales que son capturadas por detectores específicos. Por un lado, la detección de electrones secundarios, provenientes de las capas más superficiales del material, resulta esencial para reconstruir la topografía y evaluar la morfología, porosidad y tamaño de las partículas con una profundidad de campo muy superior a la óptica. Por otro lado, el análisis de los electrones retrodispers-

sados permite obtener información sobre la composición química mediante el contraste por número atómico (Z); en esta modalidad, los elementos pesados reflejan más electrones y aparecen más brillantes en la imagen. Esta capacidad de diferenciación es crítica para la presente investigación, ya que permite no solo verificar visualmente la exfoliación efectiva de las láminas de grafeno, sino también distinguir claramente las nanopartículas de Ag_2MoO_4 ricas en plata y molibdeno, de alto Z dispersas sobre la matriz de carbono (bajo Z), confirmando así la homogeneidad del compósito sintetizado.

Capítulo 3

Trabajo Experimental

En este capítulo se describe detalladamente la metodología empleada para la síntesis de los materiales, la fabricación de los cuatro electrodos y el ensamblaje final de los dispositivos tipo *coin cell*. Asimismo, se especifican las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron las mediciones electroquímicas para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

3.1. Determinación de materiales

Antes de proceder con la fabricación de los electrodos, es fundamental definir los materiales activos sometidos a evaluación. A través de un procedimiento de síntesis *in-situ*, que favorece la interacción íntima de los componentes durante su formación, se generaron cuatro configuraciones distintas. Estas muestras fueron codificadas mediante un sistema numérico que indica explícitamente la presencia de los agentes modificadores Etilenglicol (E) y Grafeno (G), además de la fecha de síntesis, tal como se detalla en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1

CODIFICACIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS SINTETIZADOS.

Código	Descripción del Material
AgMo	Material nanoestructurado de molibdato de plata puro sintetizado en agua.
AgMoE	Material nanoestructurado de molibdato de plata puro sintetizado en etilenglicol.
AgMoG	Compósito nanoestructurado de molibdato de plata y óxido de grafeno reducido (rGO) sintetizado en agua.
AgMoEG	Compósito nanoestructurado de molibdato de plata y óxido de grafeno reducido (rGO) sintetizado en etilenglicol.

La obtención de los distintos compósitos se llevó a cabo mediante una ruta de síntesis química en fase líquida asistida por presión y temperatura, replicando el procedimiento para las cuatro configuraciones experimentales mediante la variación del solvente base y la incorporación de grafeno. El protocolo experimental comenzó con la dispersión de los precursores de molibdato de plata (Ag_2MoO_4) y, en los casos correspondientes, óxido de

grafeno reducido (*rGO*), dentro de un recipiente conteniendo el medio líquido seleccionado: agua desionizada para las muestras estándar o etilenglicol para las variantes modificadas. Posteriormente, la mezcla resultante se sometió a una agitación magnética vigorosa y constante durante una hora a temperatura ambiente, etapa crítica para asegurar una homogeneización adecuada y favorecer la interacción interfacial entre los reactivos antes del tratamiento térmico. Una vez completada la dispersión, la solución fue transferida a un reactor autoclave de acero inoxidable con recubrimiento interno de Teflón, el cual fue sellado herméticamente e introducido en una mufla precalentada. El sistema se mantuvo a una temperatura de 150 °C por un periodo continuo de 36 horas, condiciones termodinámicas necesarias para promover la nucleación y el crecimiento cristalino de las nanoestructuras bajo alta presión. Finalizado el tiempo de reacción, se dejó enfriar el reactor hasta alcanzar la temperatura ambiente de forma natural. El producto sólido precipitado se recuperó mecánicamente mediante raspado, seguido de un proceso de filtrado y lavado para eliminar impurezas residuales. Finalmente, el material obtenido fue secado y almacenado en recipientes, quedando listo para su caracterización y posterior uso en la confección de los electrodos.

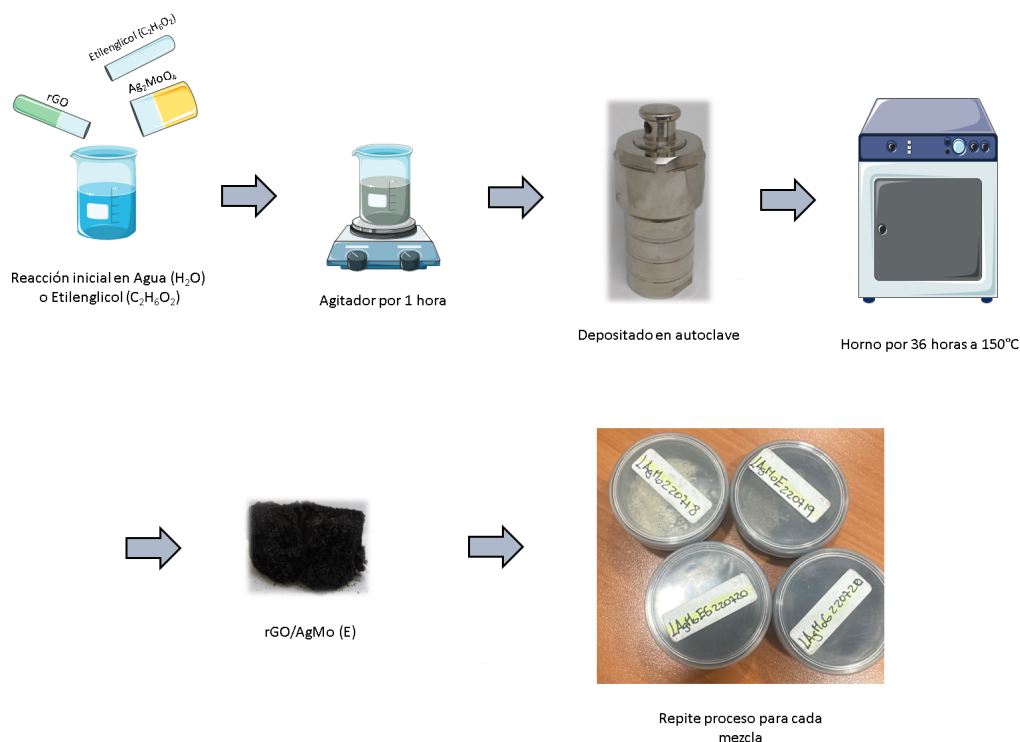


Figura 3.1. Esquema general de la metodología de obtención de materiales. El procedimiento estandarizado garantiza la reproducibilidad de las condiciones de temperatura y presión para las cuatro variantes sintetizadas.

Una vez completada la caracterización de los materiales base, el siguiente paso consiste en establecer la estequiometría adecuada de la pasta activa para la fabricación de los electrodos. Una formulación estándar para supercondensadores requiere un equilibrio preciso entre sus componentes funcionales, siendo el principal el material activo, responsable del almacenamiento de carga y cuya proporción se busca maximizar; para este estudio,

se utilizarán alternadamente las cuatro síntesis obtenidas (*AgMo*, *AgMoE*, *AgMoG* y *AgMoEG*) con el fin de contrastar su desempeño electroquímico. Para garantizar la conectividad eléctrica entre las partículas de dicho material y reducir la resistencia interna del electrodo, se incorpora carbón activado como agente conductor. Finalmente, la mezcla se consolida mediante la adición de PVDF como aglomerante (binder), un polímero fluorado esencial para proporcionar cohesión mecánica a la pasta y asegurar su firme adherencia sobre el colector de corriente.

Basado en la optimización reportada en la literatura y pruebas preliminares, se definió la formulación presentada en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2

DATOS DE LA MEZCLA PARA LOS ELECTRODOS.

Componente	Función	Peso [mg]
Compósito <i>rGO/Ag₂MoO₄</i>	Material Activo	70
Carbón Activado (Super P)	Conductividad	20
Aglutinante (PVDF)	Cohesión	10
Total	Pasta Electrodo	100 %

Una vez definida la mezcla, es fundamental determinar la carga de masa (*mass loading*) en cada electrodo para normalizar posteriormente los cálculos de capacitancia. La Tabla 3.3 detalla el pesaje diferencial realizado a los colectores de corriente antes y después de la deposición del material.

Tabla 3.3

DATOS DE CÁLCULO DE LA MASA ACTIVA DEPOSITADA EN LOS ELECTRODOS.

Descripción	Masa promedio [mg]
Masa del electrodo (sustrato + material seco)	m_{final}
Masa total de la mezcla depositada	$m_{mezcla} = m_{final} - m_{sustrato}$
Masa efectiva de material activo	$m_{mezcla} \times 0,70$

Cada una de las masas efectivas están detalladas en la Tabla 6.1.

3.2. Fabricación de la pasta de electrodos

3.3. Fabricación de la pasta de electrodos

El proceso de fabricación de los electrodos se llevó a cabo siguiendo un protocolo riguroso de dispersión y secado para garantizar la homogeneidad de la superficie. Inicialmente, los materiales sólidos fueron pesados en una balanza analítica y mezclados en seco. Posteriormente, se añadió el aglutinante previamente disuelto en un solvente adecuado hasta formar una suspensión viscosa. Para asegurar una dispersión uniforme y romper posibles aglomerados, la mezcla fue sometida a agitación magnética por un periodo de 60 minutos. La pasta resultante fue depositada sobre el sustrato controlando el espesor para obtener una capa uniforme. Finalmente, los electrodos fueron secados en un horno de vacío a 50°C durante 48 horas para evaporar completamente el solvente y eliminar cualquier rastro de humedad residual que pudiera afectar la ventana de voltaje del electrolito. Una vez secos,

se usaron discos de 2 mm de diámetro tipo botón de acero inoxidable. Se construyeron celdas simétricas de dos electrodos en formato tipo *coin cell*, modelo CR2032. Durante el ensamblaje, se empleó una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) 6 M como electrolito, el cual fue impregnado cuidadosamente en un separador de papel filtro ubicado entre ambos electrodos. El sellado definitivo se realizó utilizando una prensa hidráulica, siguiendo la configuración de sándwich ilustrada en la Figura 3.2. El orden de apilamiento de los componentes dentro de la carcasa de acero inoxidable se presenta en la siguiente imagen.



Figura 3.2. *Secuencia de ensamblaje de la celda tipo coin cell CR2032.*

Finalmente, la celda fue sellada herméticamente aplicando una presión de 125 psi/bar mediante la crimpadora, asegurando el aislamiento eléctrico entre polos mediante el o-ring de polipropileno interno.

Capítulo 4

Resultados y Discusion

4.1. Análisis Morfológico y Microestructural (SEM)

El estudio de la topografía superficial mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) proporciona evidencia visual para correlacionar la arquitectura de los materiales con su desempeño electroquímico [14]. Al analizar las muestras sintetizadas sin grafeno, las micrografías muestran diferencias morfológicas en función del medio de síntesis. En el caso de la muestra sintetizada puramente en agua AgMo (A), se observan microhilos bien definidos, con morfología alargada y superficies relativamente lisas, evidenciando un crecimiento anisotrópico controlado y una estructura más abierta, semejante a lo reportado previamente para el $\beta - Ag_2MoO_4$ [34]. En contraste, la muestra obtenida empleando etilenglicol AgMoE (B) mantiene la presencia de microhilos pero muestra una notable aglomeración de partículas secundarias adheridas a su superficie, generando una mayor rugosidad y una arquitectura más compacta [35]. Esta diferencia sugiere que el etilenglicol actúa como regulador del proceso de nucleación y crecimiento, favoreciendo la formación de núcleos secundarios y una mayor interacción interparticular. Estas diferencias morfológicas sugieren que el medio de síntesis influye directamente en el transporte iónico y en la resistencia de transferencia de carga del electrodo, impactando directamente en el desempeño electroquímico. La incorporación de óxido de grafeno reducido modifica sustancialmente la arquitectura del compuesto. En la muestra AgMoG sintetizada en agua, se aprecia claramente la típica morfología de papel arrugado característica de las láminas de grafeno exfoliado [36]. Esta estructura abierta y altamente porosa ofrece una gran superficie específica ideal para la formación de la doble capa eléctrica [16]. Asimismo, se observa que las partículas de molibdato de plata se encuentran distribuidas sobre estos pliegues, aprovechando la red conductora del carbono. En el compuesto AgMoEG (D) sintetizado en etilenglicol, la interacción entre el solvente y las láminas de carbono genera una morfología particular. A diferencia de la estructura abierta del AgMoG (C), aquí las láminas de grafeno aparecen más cerradas, tendiendo a colapsar y arrugarse sobre las nanopartículas de molibdato. Si bien este encapsulamiento podría interpretarse inicialmente como una reducción del área activa disponible al ocultar parte de la superficie del óxido, desde el punto de vista operacional, este recubrimiento cerrado explica la densa estructura del material, evitando la pulverización y el desprendimiento de las partículas metálicas durante los miles de ciclos de carga y descarga, lo que sugiere mayor capacidad de retención de carga.

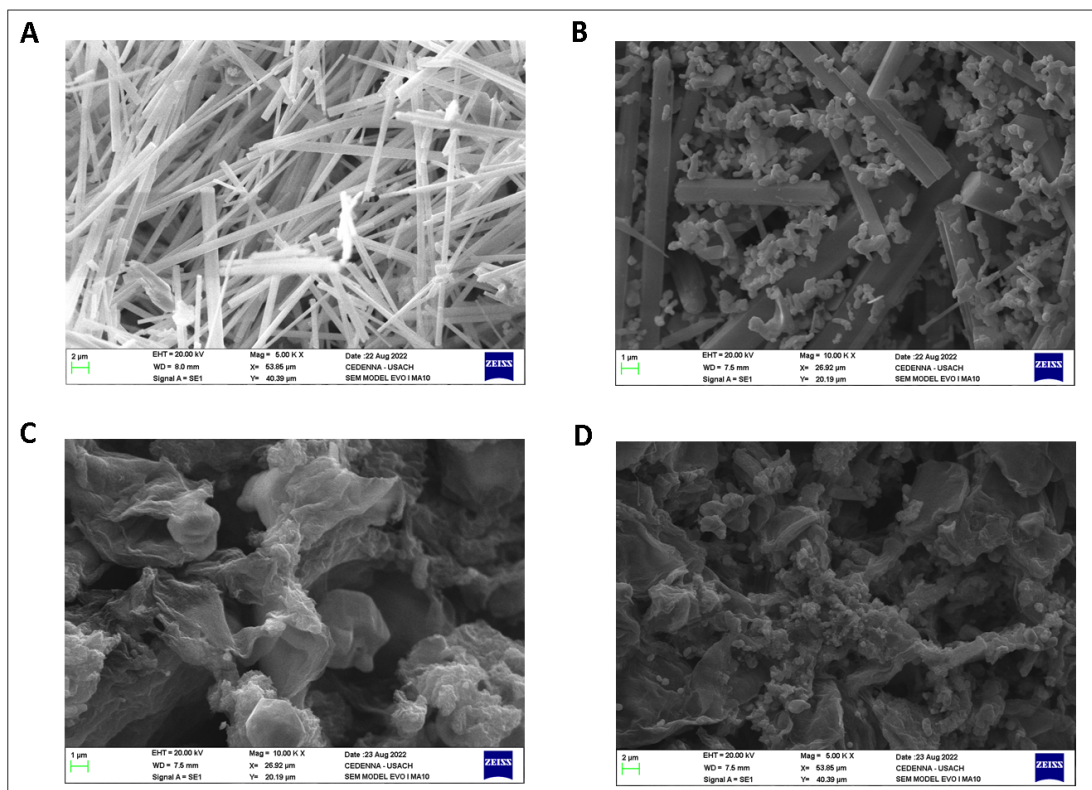


Figura 4.1. Imagen de Barrido SEM para los cuatro materiales sintetizados: (A) $AgMo$, (B) $AgMoE$, (C) $AgMoG$, y (D) $AgMoEG$.

4.2. Análisis de Voltametría Cíclica Comparativa

La Figura 4.2 presenta las curvas de voltametría cíclica obtenidas para las cuatro configuraciones de material evaluadas en una celda de dos electrodos simétricos con electrolito de KOH 6 M. El rango de potencial se estableció de -1.0 a 0.0 [V], aplicando velocidades de barrido desde 5 [mV/s] hasta 250 [mV/s] para examinar la respuesta cinética de cada compuesto. Al comparar las escalas de los ejes verticales, se evidencia una diferencia drástica en la capacidad de almacenamiento de carga entre las muestras. La muestra $AgMoG$ (Figura 4.2 C) destaca por presentar una respuesta de corriente hasta un orden de magnitud superior al resto, alcanzando rangos de $-0,05$ A a $0,05$ A. Este incremento en la densidad de corriente se atribuye a la naturaleza del agua como medio de síntesis; los precursores salinos del molibdato logran una dispersión óptima sobre las láminas de óxido de grafeno hidrofílico [36]. Esto facilita la formación de una heteroestructura con una elevada superficie activa y una red de transporte de carga eficiente, favoreciendo la contribución pseudocapacitiva. Las curvas presentan un comportamiento cuasi-rectangular con contribuciones redox poco pronunciadas, lo que sugiere un mecanismo mixto dominado por almacenamiento electrostático con contribuciones pseudocapacitivas superficiales.

Por el contrario, las muestras $AgMo$ (Figura 4.2 A), $AgMoE$ (Figura 4.2 B) y $AgMoEG$ (Figura 4.2 D) exhiben valores de capacitancia significativamente más bajos y similares entre sí, con corrientes restringidas en un rango entre $-0,005$ A y $0,005$ A. Este comportamiento sugiere que, a pesar de la presencia de grafeno en la muestra $AgMoEG$, el

uso de etilenglicol como solvente no favoreció una mejora sinérgica en la capacidad total. La interacción de aglomeración del etilenglicol con las láminas de grafeno propicia una dispersión deficiente del material activo, o incluso el bloqueo de los poros del rGO por moléculas de solvente adsorbidas, limitando el acceso del electrolito a los sitios activos [16]. En consecuencia, el mejor rendimiento neto en términos de almacenamiento de energía ocurre cuando se utiliza grafeno en medio acuoso, ya que permite una arquitectura más accesible electroquímicamente y mejor distribuida.

Independientemente de la magnitud de la corriente, el análisis de la forma de las curvas a distintas velocidades de barrido ofrece información valiosa sobre los mecanismos de transporte. A bajas velocidades (5-25 mV/s), las muestras sin etilenglicol, AgMo (Figura 4.2 A) y AgMoG (Figura 4.2 C), presentan esquinas redondeadas y perfiles más distorsionados, indicativos de procesos limitados por la difusión lenta de los iones hacia el interior del material. En contraste, las muestras sintetizadas con etilenglicol, AgMoE (Figura 4.2 B) y AgMoEG (Figura 4.2 D), exhiben puntas más definidas en los extremos de la ventana de voltaje, sugiriendo una mejor formación de la doble capa eléctrica superficial en las áreas expuestas. Particularmente, la muestra AgMoEG (Figura 4.2 D) logra retener una forma estable incluso a altas velocidades de barrido (250 mV/s). En el análisis morfológico (SEM), se observó una densa capa de aglomeración en las laminas de grafeno, si bien, este fenómeno reduce el área activa total, le confiere al electrodo una alta integridad estructural y estabilidad cinética, superando el rápido deterioro observado en la muestra de control AgMo (Figura 4.2 A) a altas tasas de carga [17]. Los valores de capacitancia obtenidos desde cada voltametría se encuentran en los Anexos 6.5, 6.6, 6.8, 6.7. Para dimensionar estos resultados en el contexto del estado del arte, es fundamental establecer una comparación cuantitativa. Si bien algunos molibdatos metálicos reportan capacitancias superiores a los 1000 F/g (como el $NiMoO_4$), dichos valores corresponden a configuraciones optimizadas o sistemas híbridos con mayor proporción de material pseudocapacitivo evaluados principalmente en celdas de tres electrodos [37]. En este trabajo, la moderada capacitancia obtenida (32,9 F/g) podría atribuirse a la naturaleza estructural del nanocompuesto y a la arquitectura restrictiva, pero más realista a nivel comercial, del electrodo tipo *coin cell*. De igual forma, los valores de capacitancia del rGO/Ag_2MoO_4 son menores que al compararlos con los valores de rGO puro reportados por Stoller *et al.* (~ 135 F/g) [18]. Observamos que varían significativamente, posiblemente por el colapso de las estructuras de grafeno durante la síntesis *in-situ* en presencia de etilenglicol.

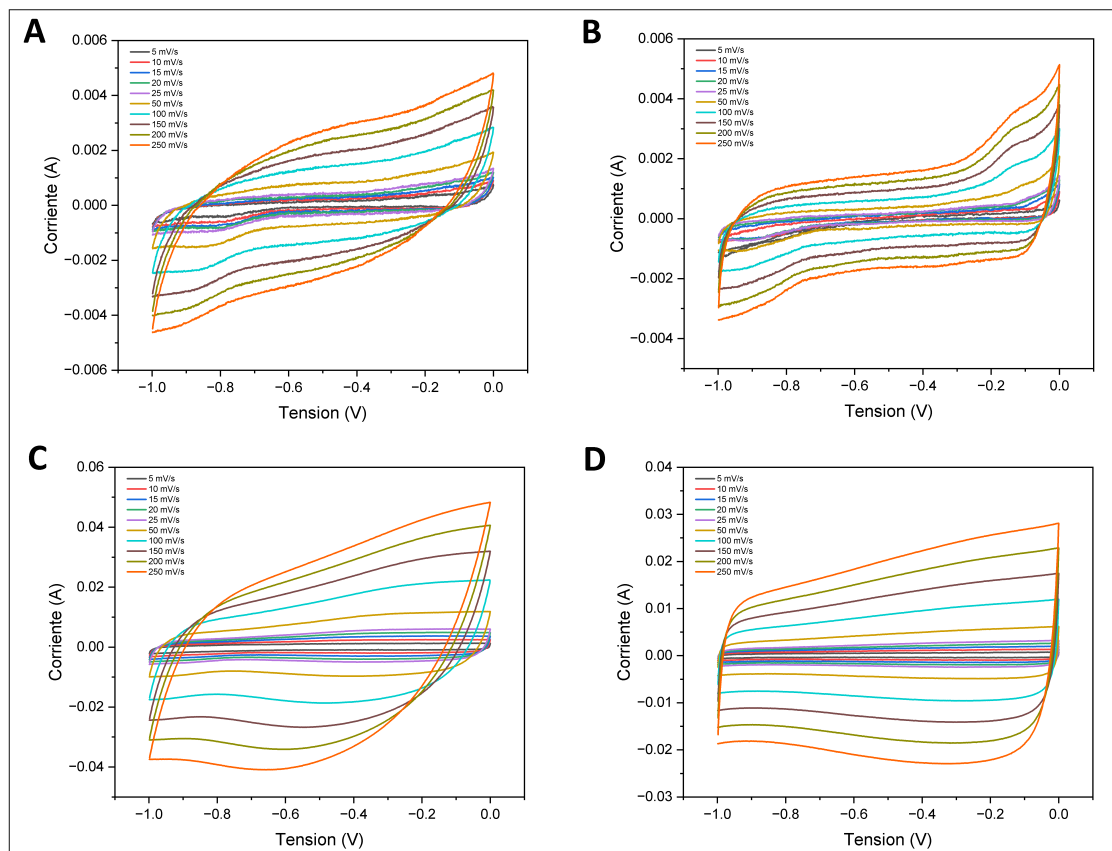


Figura 4.2. Perfiles de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido para los cuatro materiales sintetizados: (A) AgMo, (B) AgMoE, (C) AgMoG, y (D) AgMoEG.

4.3. Cálculo de Capacitancia Específica

A partir de los perfiles voltamperométricos y utilizando la Ecuación 2.4, se cuantificó la capacitancia específica (C_s) para cada una de las configuraciones sintetizadas, graficando su evolución en función de la velocidad de barrido desde 5 hasta 250 mV/s (Figura 4.3). Los valores tabulados para cada muestra se encuentran detallados en el Anexo 6.1. En términos generales, se observa una tendencia decreciente en todas las curvas, un comportamiento intrínseco de los electrodos porosos donde la difusión iónica se vuelve el factor limitante a altas velocidades [21]. A 5 mV/s, los iones disponen de tiempo suficiente para acceder a la totalidad de la superficie activa (interna y externa), maximizando la capacitancia; mientras que a 250 mV/s, la interacción queda restringida predominantemente a la superficie externa, reduciendo el valor efectivo de carga almacenada. Un análisis comparativo detallado revela que la muestra AgMoG (Figura 4.3 C) exhibe el rendimiento superior del estudio, alcanzando un máximo de 32.9 F/g a 5 mV/s. Este valor es casi siete veces mayor que la capacitancia registrada por el material de control AgMo (4.88 F/g a la misma velocidad, Figura 4.3 A), confirmando que la dispersión acuosa permitió una exfoliación efectiva del grafeno y una integración óptima con las nanopartículas, incrementando drásticamente el área superficial disponible para la formación de la doble capa eléctrica. Por el contrario, el dispositivo AgMoEG (Figura 4.3 D) registró valores iniciales más moderados, alcanzando 6.91 F/g a 5 mV/s. Este descenso en la capacitancia específica corrobora la

hipótesis planteada en el análisis voltamperométrico y morfológico: la interacción del etilenglicol con el rGO podría derivar en el colapso de las láminas o el bloqueo parcial de su porosidad, impidiendo el acceso profundo del electrolito a los sitios activos y reduciendo la capacidad total de almacenamiento. No obstante, es destacable que, aunque su magnitud absoluta es menor, el compuesto AgMoEG demuestra una estabilidad cinética notable. Mientras que las muestras sin optimizar sufren caídas pronunciadas en su rendimiento al aumentar la tasa de barrido, el AgMoEG logra retener una proporción significativa de su capacidad inicial a 250 mV/s. Esto valida que, si bien almacena menos energía neta, la estructura compacta posee una baja resistencia interna y una alta integridad estructural.

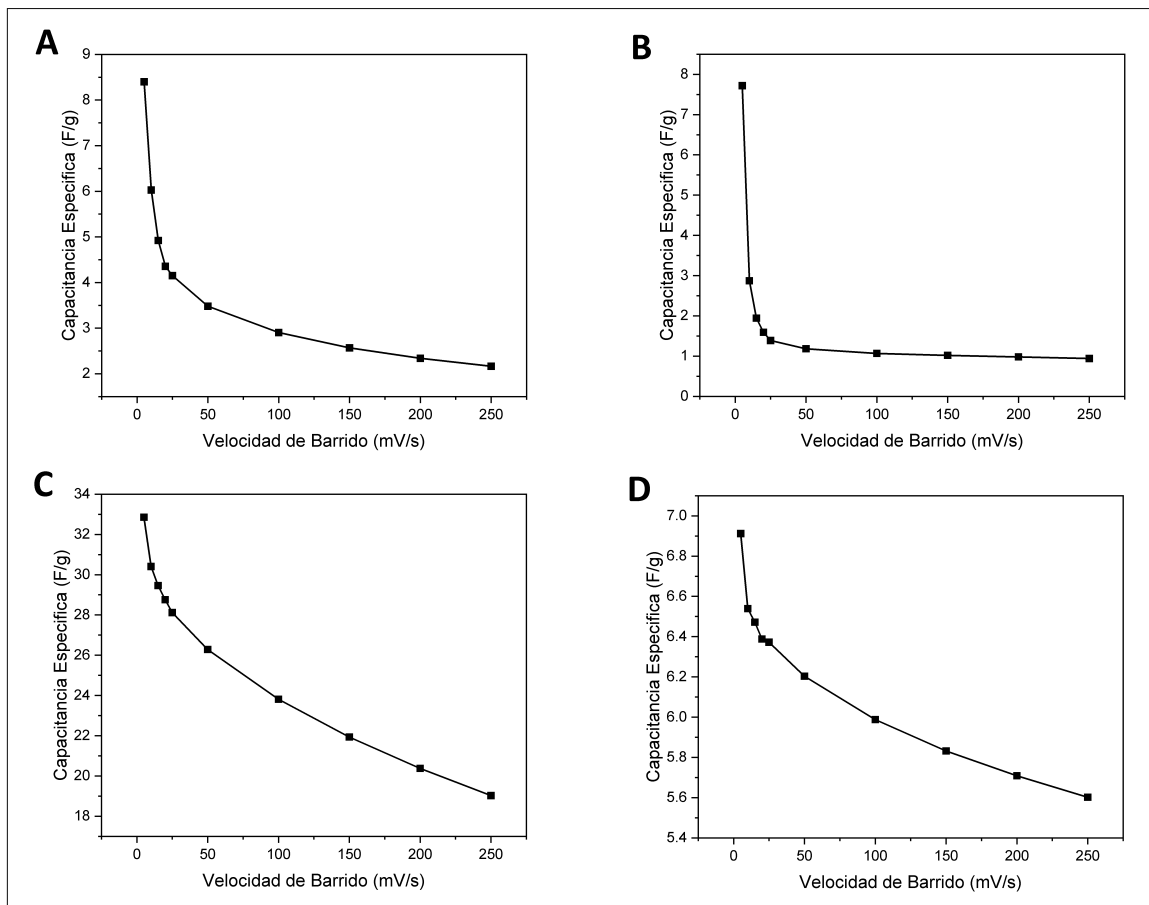


Figura 4.3. Variación de la capacitancia específica en función de la velocidad de barrido para las cuatro muestras sintetizadas: (A) AgMo, (B) AgMoE, (C) AgMoG, y (D) AgMoEG.

4.4. Evaluación de la Estabilidad Cíclica

La estabilidad operativa de los dispositivos se evaluó mediante pruebas de carga y descarga galvanostática continuas durante 10,000 ciclos. La Figura 4.4 presenta el porcentaje de carga retenida en función del número de ciclos para cada dispositivo. Al analizar el desempeño de los materiales AgMo (Figura 4.4 A) y AgMoE (Figura 4.4 B), se observa un comportamiento caracterizado por una pendiente muy pronunciada durante los primeros 2,000 ciclos. Esta degradación rápida inicial se atribuye a la pérdida irreversible de sitios activos y a modificaciones estructurales inducidas por la expansión volumétrica repetida de las nanopartículas de Ag_2MoO_4 . Tal como se discute en la literatura, la distribución y tamaño de los poros juegan un rol crucial en este fenómeno [21], limitando la absorción de iones y provocando una retención final que apenas alcanza el 50 % tras 5,000 ciclos. Al analizar el perfil de ciclabilidad de la muestra AgMoG (Figura 4.4 C), se detecta una inestabilidad severa caracterizada por fluctuaciones de carga notables entre los ciclos 2,000 y 6,000, así como un episodio de ruido similar cerca del ciclo 9,000. Este comportamiento sugiere que, en ausencia de etilenglicol, la red de grafeno y nanopartículas formó una estructura mecánicamente frágil. Las fluctuaciones propician a que el material sufrió reacomodos estructurales o micro-desconexiones durante el ciclado, traducidos en pérdidas de contacto eléctrico momentáneas; síntoma de una mala distribución de poros que no logró estabilizar los iones de manera consistente, fenómeno análogo a la degradación estructural reportada en otro estudio [7]. Respecto al comportamiento de la muestra AgMoEG (Figura 4.4 D) la curva de retención se mantiene horizontal y estable a lo largo de todo el ensayo de 10,000 ciclos, sin exhibir la caída abrupta inicial típica de los óxidos metálicos. El dispositivo logra retener más del 92 % de su capacitancia inicial al finalizar la prueba. Este es un resultado altamente competitivo de acuerdo con la literatura; por ejemplo, en un trabajo para sistemas de oro-grafeno [21] se obtuvo un 80.3 % de retención. Esto valida la hipótesis de que la incorporación simultánea de grafeno y etilenglicol genera una arquitectura que permite una mayor estabilidad cíclica. La excepcional retención del AgMoEG se explica por el crecimiento *in-situ* de las nanopartículas sobre las láminas de grafeno, proceso mediado por el etilenglicol, lo cual previene el apilamiento de las capas de carbono y actúa como un amortiguador mecánico, evitando la degradación.

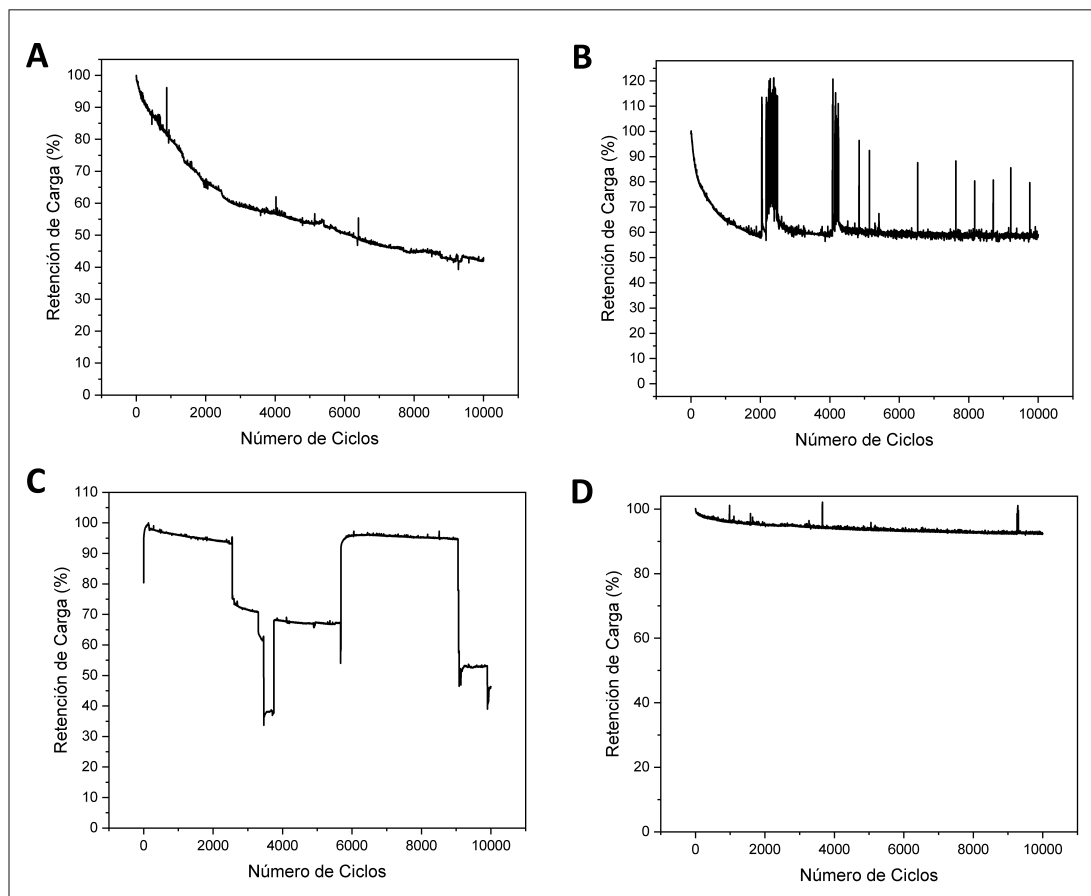


Figura 4.4. Variación de la retención de carga en función del número de ciclos para las cuatro muestras sintetizadas: (A) AgMo, (B) AgMoE, (C) AgMoG, y (D) AgMoEG.

4.5. Análisis de las Curvas de Carga-Descarga Galvanostática (GCD)

Para complementar el análisis voltamperométrico, se realizaron mediciones de carga y descarga galvanostática a una densidad de corriente constante de 0.5 A/g. La Figura 4.5 detalla los perfiles de potencial frente al tiempo para el ciclo 5 y el ciclo 8000, permitiendo evaluar la eficiencia coulombica y la resistencia interna del dispositivo. Para sustentar el análisis cualitativo, los parámetros críticos extraídos de estas curvas se han cuantificado y resumido en la Tabla 4.1. Al examinar la morfología de las curvas GCD, se observa que todas las muestras exhiben una forma predominantemente triangular, característica de la capacitancia de doble capa eléctrica. Sin embargo, al analizar la región de transición entre la carga y la descarga se revelan diferencias en la conductividad de los electrodos, manifestadas a través de la caída de tensión óhmica *IR Drop*. En el dispositivo de control AgMo (Figura 4.5 A), se aprecia una caída de voltaje vertical instantánea al inicio de la descarga. La magnitud de este escalón alcanza los 0.246 V en el ciclo 5, evidenciando una alta resistividad interna provocada por la aglomeración de las partículas. Como establece la literatura, una caída óhmica de esta magnitud disminuye la eficiencia energética del dispositivo [29]. Por su parte, la sola inclusión de etilenglicol en la muestra AgMoE (Figura

4.5 B) logra reducir esta resistencia inicial a la mitad 0.118 V, sugiriendo una leve mejora en la interconexión de las partículas, aunque su tiempo de descarga es de 2 segundos. Al incorporar rGO, la muestra AgMoG (Figura 4.5 C) exhibe un tiempo de descarga extraordinario de 54.40 segundos, lo cual es matemáticamente coherente con la elevada capacitancia observada en la voltametría cíclica. Además, su *IR Drop* inicial es de 0.068 V, demostrando la alta conductividad inherente de la red de grafeno. El dispositivo en base a AgMoEG (Figura 4.5 D) presenta un perfil triangular notablemente simétrico, indicando una excelente eficiencia coulombica donde el tiempo de carga es prácticamente igual al de descarga. Además, la caída de tensión en esta muestra se reduce drásticamente a apenas 0.011 V, un valor más de 20 veces menor que el control sin grafeno.

Tabla 4.1

RESUMEN DE PARÁMETROS EXTRAÍDOS DE LAS CURVAS DE CARGA Y DESCARGA (GCD) PARA EL CICLO 5 Y CICLO 8000.

Muestra	Ciclo 5 (Fresco)		Ciclo 8000 (Envejecido)	
	IR Drop [V]	T. Descarga [s]	IR Drop [V]	T. Descarga [s]
AgMo	0.246	2.47	0.356	1.44
AgMoE	0.118	2.00	0.092	1.16
AgMoG	0.068	54.40	0.045	54.50
AgMoEG	0.011	12.60	0.015	11.70

Adicionalmente, la evolución del perfil de tensión entre el estado fresco (ciclo 5) y el envejecido (ciclo 8000) ofrece información crucial sobre la degradación de los materiales. En la muestra de control AgMo, se observa una severa contracción del tiempo de descarga, pasando de 2.47 a 1.44 segundos, y un incremento notable en el *IR Drop*, el cual se eleva a 0.356 V en el ciclo 8000. Este ensanchamiento del escalón indica un aumento progresivo del 44 % en la resistencia interna. Un deterioro análogo se evidencia en el AgMoE, cuyo tiempo de descarga se reduce casi a la mitad siendo de 1.16 segundos. Para el AgMoEG, las curvas de ambos ciclos resultan prácticamente superponibles. El *IR Drop* se mantiene en un nivel marginal (0.015 V) y el tiempo de descarga apenas sufre variaciones tras 8000 iteraciones (11.70 segundos).

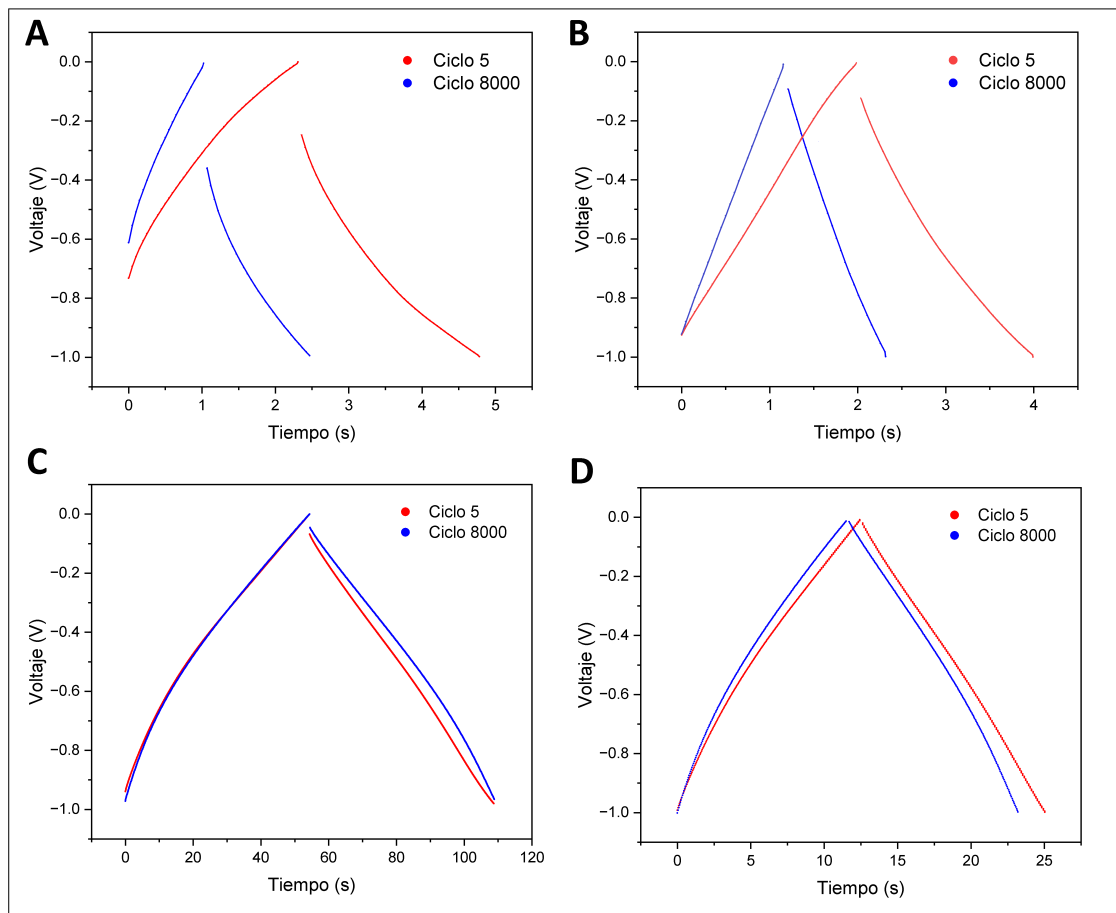


Figura 4.5. Curvas de carga-descarga en función del tiempo para el ciclo 5 y 8000 de las muestras sintetizadas: (A) AgMo, (B) AgMoE, (C) AgMoG, y (D) AgMoEG.

4.6. Análisis de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Para comprender los fenómenos resistivos y la cinética de transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito, se realizó un análisis de impedancia electroquímica en un rango de frecuencias de 100 kHz a 0.01 Hz. La Figura 4.6 presenta los diagramas de Nyquist (Z'' vs Z') para las distintas configuraciones estudiadas.

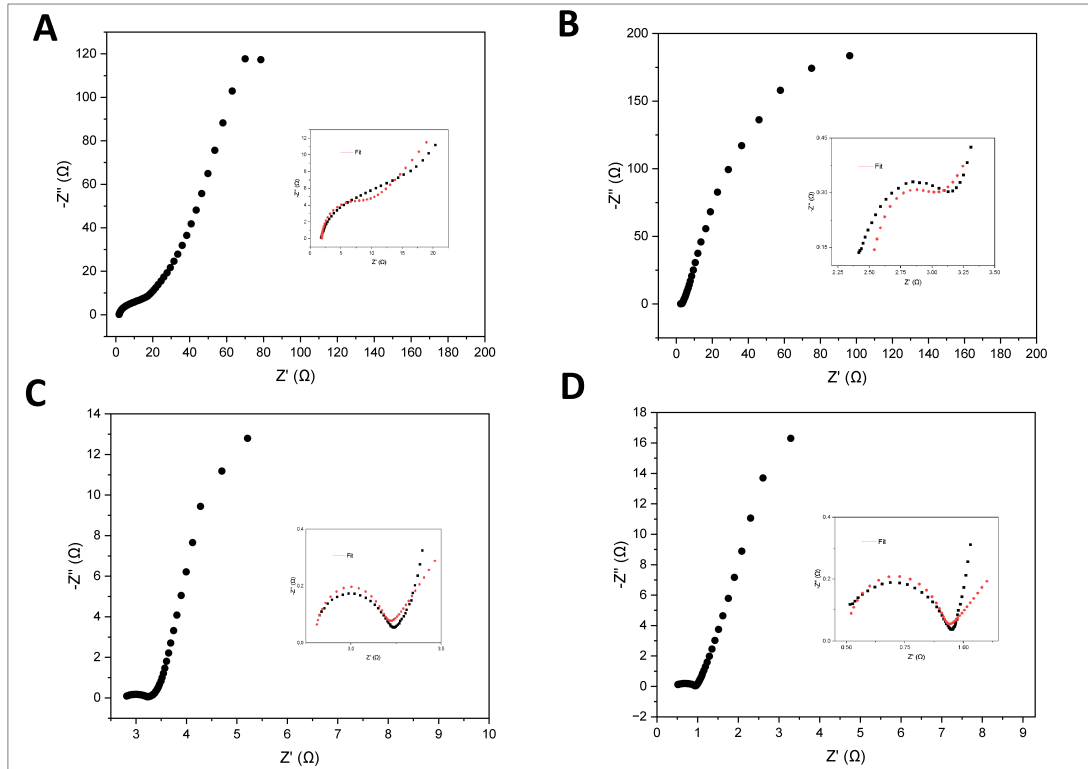


Figura 4.6. Diagrama de Nyquist a diferentes velocidades de barrido para los cuatro materiales sintetizados: (A) AgMo, (B) AgMoE, (C) AgMoG, y (D) AgMoEG.

El perfil de impedancia observado en la Figura 4.6 exhibe la forma típica de un supercondensador real, en la zona de alta frecuencia se determina la Resistencia Serie Equivalente (ESR o R_s). Este parámetro representa la suma de la resistencia iónica del electrolito, la resistencia intrínseca del material activo y la resistencia de contacto en la interfaz colector-material. Al comparar las muestras, se evidencia que la incorporación de grafeno y etilenglicol en la muestra AgMoEG reduce significativamente este valor en comparación con el AgMo puro. Esto confirma que la red de carbono mejora la conductividad eléctrica global del electrodo, facilitando el transporte de electrones desde las nanopartículas hacia el circuito externo. A frecuencias medias, la presencia del semicírculo es indicativa de la Resistencia a la Transferencia de Carga (R_{ct}), mientras que las muestras sin grafeno presentan semicírculos de diámetro pronunciado la muestra AgMoEG exhibe un arco drásticamente reducido. Esta disminución en la R_{ct} valida el efecto sinérgico del etilenglicol, al prevenir la aglomeración y aumentar el área superficial, se facilita el contacto íntimo entre el electrolito y el material activo, acelerando las tasas de reacción redox. Finalmente, en la región de baja frecuencia, la línea recta indica la impedancia de Warburg (Z_w), que describe la difusión de iones dentro de los poros del electrodo. La pendiente en la muestra AgMoEG se aproxima más a la verticalidad ideal de un capacitancia pura en comparación con las muestras base, las cuales presentan pendientes cercanas a 45° .

El comportamiento electroquímico se ajustó a un Circuito de Randles modificado (Figura 4.7), compuesto por una resistencia en serie (R_s), una capacitancia de doble capa (C_{dl}) en paralelo con una resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) y un elemento de

impedancia de Warburg (W) asociado a la difusión iónica. Los valores resultantes de este ajuste paramétrico se detallan en la Tabla 4.2.

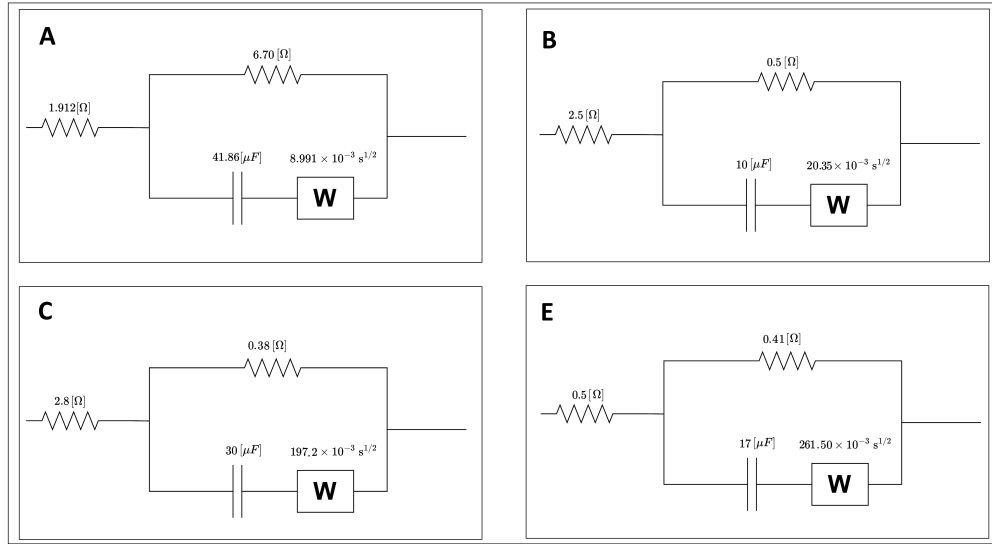


Figura 4.7. Representación del circuito equivalente utilizado para el ajuste de los datos de impedancia: (A) AgMo, (B) AgMoE, (C) AgMoG, y (D) AgMoEG.

Tabla 4.2

PARÁMETROS DEL CIRCUITO EQUIVALENTE OBTENIDOS MEDIANTE AJUSTE ELECTROQUÍMICO.

Muestra	R_s (Serie) [Ω]	C_{dl} (Paralelo) [F]	R_{ct} (Paralelo) [Ω]	Warburg (W) [$\Omega \cdot s^{-1/2}$]
AgMo (Control)	1.91	$41,86 \times 10^{-6}$	6.70	$8,99 \times 10^{-3}$
AgMoE (Etilenglicol)	2.50	$10,00 \times 10^{-6}$	0.50	$20,35 \times 10^{-3}$
AgMoG (Agua + rGO)	2.80	$30,00 \times 10^{-6}$	0.38	$197,20 \times 10^{-3}$
AgMoEG (Etil + rGO)	0.50	$17,00 \times 10^{-6}$	0.41	$261,50 \times 10^{-3}$

El análisis de estos componentes revela diferencias estructurales entre los materiales sintetizados. En la zona de alta frecuencia, la intersección con el eje real determina la Resistencia Serie Equivalente (R_s), que engloba la resistencia del electrolito y los contactos. Mientras que las configuraciones de control y de síntesis acuosa presentan valores entre 1.91 y 2.80 Ω , el dispositivo AgMoEG registra un valor inferior de 0.50 Ω . Este descenso indica que la red de carbono mediada por etilenglicol mejora la conductividad eléctrica global del electrodo, minimizando las pérdidas óhmicas internas [32]. A frecuencias medias, la magnitud del semicírculo es indicativa de la Resistencia de Transferencia de Carga (R_{ct}), la cual refleja la facilidad con la que los electrones cruzan la interfaz electrodo/electrolito. La muestra de control AgMo presenta una resistencia de 6.70 Ω , lo que sugiere una barrera energética mayor para los procesos redox debido a la aglomeración de partículas. Por el contrario, las muestras modificadas (AgMoE, AgMoG y AgMoEG) logran reducir este valor a un rango operativo de 0.38 a 0.50 Ω . En el caso del compuesto AgMoEG (0.41 Ω), esta disminución en la R_{ct} valida el efecto sinérgico del solvente y el grafeno; al prevenir la aglomeración y optimizar el área activa, se facilita el contacto íntimo entre el electrolito y el material, favoreciendo la cinética de transferencia. Finalmente, en la región de baja frecuencia, el perfil describe la difusión de iones dentro de los poros, representada por la impedancia de Warburg (W). Se aprecia una distinción de órdenes de magnitud: las

muestras libres de carbono se mantienen por debajo de $20,35 \times 10^{-3} \Omega \cdot s^{-1/2}$, mientras que aquellas que integran grafeno (AgMoG y AgMoEG) superan los $197,00 \times 10^{-3} \Omega \cdot s^{-1/2}$. Un coeficiente de Warburg más elevado en este modelo sugiere un mayor control difusional a bajas frecuencias. Esto es coherente con el comportamiento de electrodos porosos y capacitivos, donde los iones solvatados deben recorrer rutas de mayor tortuosidad para penetrar en la compleja estructura de las láminas de óxido de grafeno reducido [31]. Adicionalmente, se observa que la pendiente del espectro de baja frecuencia en la muestra AgMoEG se aproxima en mayor medida a la verticalidad ideal de un capacitor, superando el comportamiento marcadamente difusional de las muestras base (cercanas a 45°).

4.7. Análisis del Diagrama de Ragone: Energía y Potencia

Se procedió a calcular la Densidad de Energía (E) y la Densidad de Potencia (P) siguiendo la metodología reportada en estudios similares [21], utilizando los datos derivados de las curvas de descarga y la capacitancia específica (C_{sp}) calculada a 5 mV/s. Para asegurar la consistencia dimensional en Wh/kg, se aplicó el factor de conversión pertinente a la Ecuación 2.7. La Tabla 4.3 resume los resultados obtenidos con las unidades corregidas. Se observa una correlación directa entre los tiempos de descarga, la capacitancia específica y la densidad de energía resultante.

Tabla 4.3
RESULTADOS DE DENSIDADES DE ENERGÍA Y POTENCIA EXTRAÍDOS A 5 mV/s.

Configuración	C_{sp} [F/g]	Tiempo Descarga [s]	E [Wh/kg]	P [W/kg]
AgMo (Agua)	4.88	2.42	0.68	1008.33
AgMoE (Etilenglicol)	7.72	1.95	1.07	1979.10
AgMoG (Agua + rGO)	32.90	54.35	4.56	302.60
AgMoEG (Etilenglicol + rGO)	6.91	12.40	0.96	278.71

Al analizar los resultados, se revelan tres comportamientos distintivos gobernados por la ruta de síntesis. En primer lugar, el dispositivo sintetizado en agua con grafeno (AgMoG) exhibe el desempeño energético superior del estudio, alcanzando una densidad de 4.56 Wh/kg. Este valor es consecuencia directa de su elevada capacitancia específica (32.9 F/g) y de un tiempo de descarga prolongado de 54.35 segundos. Estos datos confirman que la dispersión en agua permitió una cohesión efectiva del grafeno, creando una amplia superficie activa capaz de sostener el suministro de carga por casi un minuto. En contraposición, la muestra sintetizada exclusivamente con etilenglicol (AgMoE) destaca por una dinámica de operación distinta, orientada a la entrega rápida de energía. Con un tiempo de descarga de apenas 1.95 segundos, este material logra desarrollar una densidad de potencia máxima de 1979.10 W/kg. Aunque su capacitancia específica es moderada (7.72 F/g), la cinética de transferencia es altamente favorable. El dispositivo AgMoEG presenta un perfil de rendimiento con valores de 0.96 Wh/kg para la energía y 278.71 W/kg para la potencia, sostenidos durante un tiempo de descarga de 12.4 segundos. A pesar de contener grafeno, su energía almacenada resulta inferior incluso a la muestra control AgMoE. Esta evidencia corrobora que la interacción densa entre el etilenglicol y las láminas de carbono recubre los poros y restringe el acceso profundo del electrolito a los sitios activos (Ver Figura 4.1), limitando tanto la capacidad de almacenamiento total como la velocidad de entrega del dispositivo frente a las muestras optimizadas.

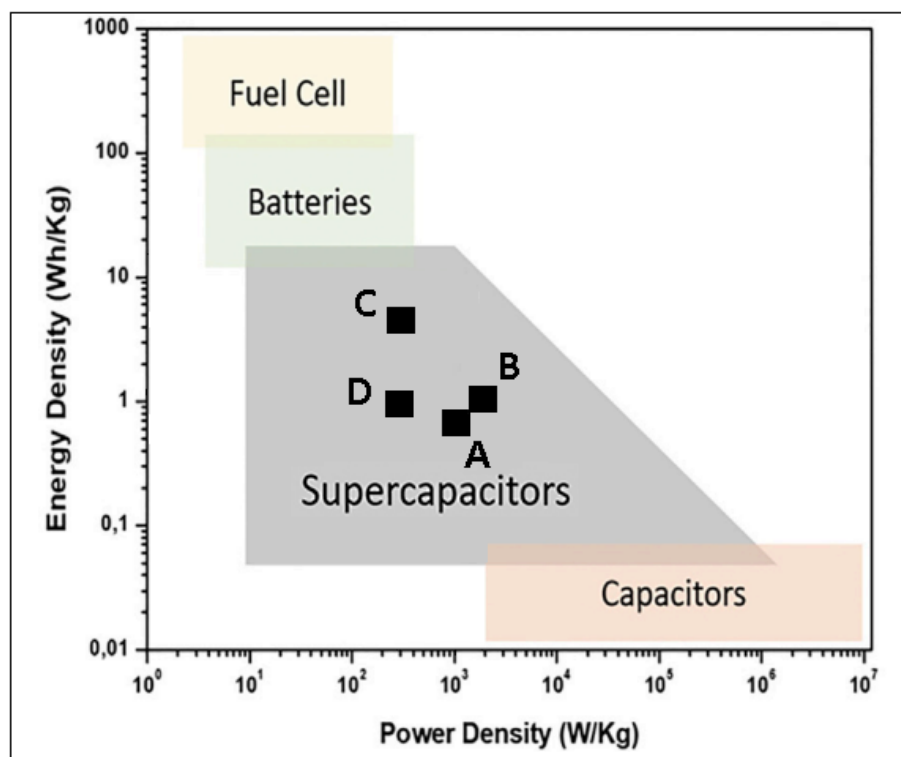


Figura 4.8. Diagrama de Ragone experimental unificado, mostrando la ubicación comparativa del desempeño para los dispositivos A) AgMo, B) AgMoE, C) AgMoG y D) AgMoEG.

La Figura 4.8 y la Tabla 4.4 sitúan el desempeño del mejor dispositivo obtenido (Ag-MoG) en el contexto de la literatura reciente.

Tabla 4.4

COMPARACIÓN DE DESEMPEÑO ENERGÉTICO CON DISPOSITIVOS SIMILARES REPORTADOS EN LA LITERATURA.

Referencia	Material	Electrolito	E [Wh/kg]	P [kW/kg]
Zhang et al. [20]	Grafeno / MoS ₂	PVA-KOH	24.59	0.01
Liu et al. [38]	rGO / Ag / PEDOT	1 M H ₂ SO ₄	5.71	2.51
Vivas et al. [21]	rGO / Au NPs	6 M KOH	7.79	2.51
Este Trabajo	/ Ag ₂ MoO ₄ (AgMoG)	6 M KOH	4.56	0.30

Los resultados obtenidos son prometedores para aplicaciones prácticas. Mientras que dispositivos basados en nanopartículas de oro (rGO/Au) reportan densidades de energía cercanas a 7.79 Wh/kg [21], el compuesto AgMoG desarrollado en este trabajo alcanza los 4.56 Wh/kg, posicionándose competitivamente como una alternativa de síntesis de costo significativamente menor. Si bien la densidad de potencia (0.30 kW/kg) es inferior a la de compósitos que emplean polímeros conductores [38], el balance energético obtenido mediante un proceso puramente acuoso y ecológico lo perfila como un candidato viable y escalable para sistemas de almacenamiento intermedio.

4.8. Impacto de la Estrategia de Síntesis: *In-situ* vs *Ex-situ*

Para dimensionar el impacto real de la metodología desarrollada en esta investigación, es fundamental comparar el desempeño del dispositivo óptimo (AgMoG) con estudios previos que emplean los mismos materiales base, pero bajo diferentes rutas de fabricación. En este contexto, se contrasta el presente trabajo (síntesis *in-situ* en KOH 6 M) con los resultados reportados previamente por Aravena (2024) [7], quien evaluó un nanocompuesto análogo de *rGO/Ag₂MoO₄* obtenido mediante una mezcla física tradicional (*ex-situ*) en KOH 5 M. Ambos dispositivos fueron ensamblados en configuración simétrica de dos electrodos tipo *coin cell*.

La Tabla 4.5 resume los parámetros electroquímicos fundamentales extraídos de ambos estudios.

Tabla 4.5

COMPARACIÓN DE PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS PARA EL COMPÓSITO *rGO/Ag₂MoO₄* SEGÚN SU ESTRATEGIA DE SÍNTESIS.

Parámetro Evaluado	<i>Ex-situ</i> [7]	<i>In-situ</i> (Este Trabajo)
Electrolito	5 M KOH	6 M KOH
<i>Capacitancia_s</i> (5 mV/s)	0.85 F/g	32.90 F/g
<i>Capacitancia_s</i> (250 mV/s)	0.01 F/g	19.00 F/g
Resistencia Serie (<i>R_s</i>)	2.94 Ω	2.80 Ω
Resistencia Transf. (<i>R_{ct}</i>)	142.40 Ω	0.38 Ω
Retención de Carga (Ciclos)	~60 % (a 1000 ciclos)	95 % a 2000 Ciclos).

El análisis de estos valores revela diferencias sustanciales gobernadas por la arquitectura interfacial del material. La discrepancia más crítica se observa en la espectroscopía de impedancia: mientras que el método *ex-situ* reporta una resistencia a la transferencia de carga (*R_{ct}*) sumamente restrictiva de 142.40 Ω , la síntesis *in-situ* logra reducir este valor a apenas 0.38 Ω . Esta diferencia de tres órdenes de magnitud sugiere que la simple agitación mecánica de los polvos (*ex-situ*) genera una alta resistencia de contacto entre las fases. Por el contrario, el crecimiento *in-situ* permite que las nanopartículas de molibdato nucleen directamente sobre los defectos del grafeno, asegurando un acoplamiento eléctrico íntimo y altamente conductivo.

Como consecuencia directa de esta mejora en la transferencia electrónica, la capacitancia específica máxima experimenta un salto cuantitativo, pasando de 0.85 F/g en el material sintetizado *ex-situ* a 32.90 F/g en el material sintetizado *in-situ*, lo que representa un incremento de casi 38 veces en la capacidad de almacenamiento neto. Respecto a la estabilidad cíclica, es importante notar que tanto el material *in-situ* como el *ex-situ* presentan un perfil de retención de carga fluctuante (Figura 4.4 C) y (Figura 6.9), atribuible a reajustes estructurales durante el ciclado continuo. Sin embargo, a pesar de este ruido en la grafica, el electrodo evita la degradación severa observada en la configuración *ex-situ*, la cual decae rápidamente hasta retener solo un 60 % de su carga inicial tras 1000 ciclos, por su parte para este trabajo a los 2000 ciclos se alcanzó un 95 %. Finalmente, donde la superioridad de la arquitectura *in-situ* resulta irrefutable es en la evaluación de la capacitancia a altas velocidades de barrido. Mientras que el material de mezcla física colapsa resistivamente a niveles casi nulos de almacenamiento a 250 mV/s (0.01 F/g), la configuración AgMoG logra mantener 19.00 F/g ante la misma exigencia cinética, demos-

trando una red de transporte iónico y electrónico altamente eficiente, capaz de sostener cargas y descargas ultra rápidas.

Finalmente, para visualizar el impacto global de la estrategia de síntesis sobre el desempeño energético, la Figura 4.9 presenta un diagrama de Ragone comparativo. En este gráfico se contrastan los resultados de las cuatro configuraciones desarrolladas en este trabajo (*in-situ*) frente al punto de operación calculado para el método de mezcla física (*ex-situ*) reportado por Aravena [7]. La representación gráfica evidencia contundentemente cómo la nucleación directa y la interfase optimizada de la síntesis *in-situ* logran desplazar el rendimiento del dispositivo hacia la región superior derecha del diagrama. Se observa un incremento de más de un orden de magnitud en la densidad de energía respecto a la simple agitación mecánica de los precursores, validando la hipótesis de que la arquitectura del electrodo es tan determinante como los materiales que lo componen.

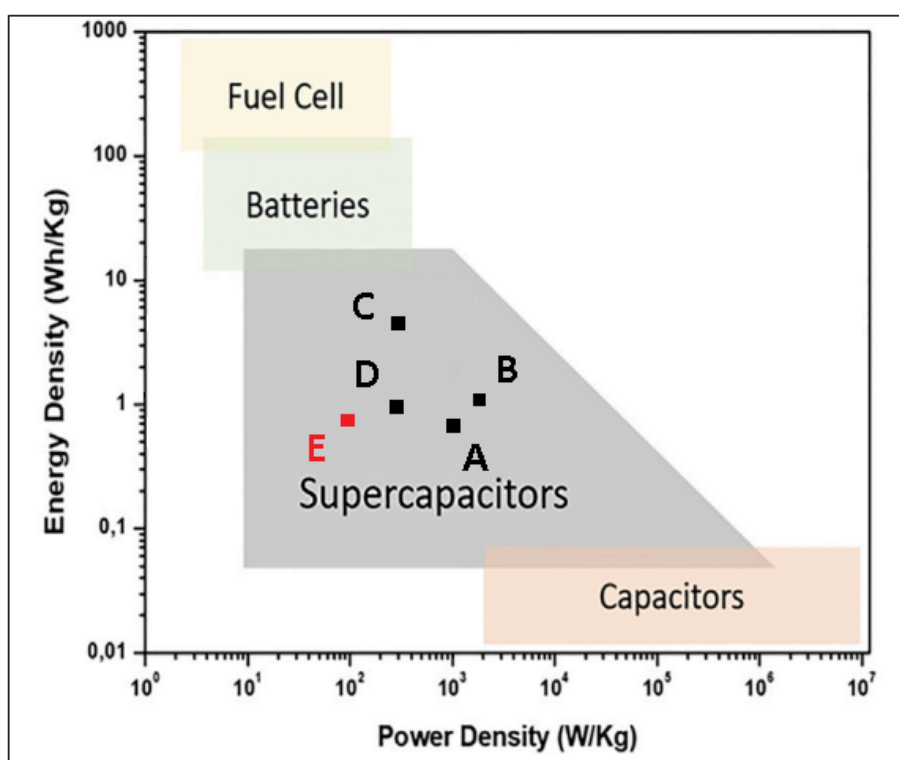


Figura 4.9. Diagrama de Ragone experimental unificado, mostrando la ubicación comparativa del desempeño para los dispositivos A) AgMo, B) AgMoE, C) AgMoG D) AgMoEG y E) AgMoG (*ex-situ*) Fuente: [7]

Capítulo 5

Conclusiones

La caracterización morfológica y estructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) confirmó el éxito de la ruta de síntesis hidrotermal (Agua) y solvotermal (Etilenglicol) implementada. Se logró controlar la morfología del molibdato de plata ($\beta - Ag_2MoO_4$) en función del solvente, obteniendo estructuras fibrilares en medio acuoso y aglomerados densos en etilenglicol. Asimismo, se verificó la efectiva exfoliación e integración del óxido de grafeno reducido (rGO) en las matrices híbridas, generando una red porosa tridimensional que actuó como soporte conductor para las nanopartículas, validando la idoneidad de estos materiales compuestos para su aplicación en electrodos de supercondensadores.

La evaluación electroquímica identificó al compuesto sintetizado en agua con grafeno (AgMoG) como el material de desempeño superior en términos de almacenamiento de energía. Este dispositivo alcanzó una capacitancia específica máxima de 32.9 F/g y una densidad de energía de 4.56 Wh/kg, superando en casi siete veces la capacitancia del material de control (AgMo). Este resultado cumple con el objetivo principal de desplazar el rendimiento del dispositivo hacia la región de alta densidad de energía en el diagrama de Ragone, demostrando que la dispersión acuosa facilita una interacción óptima entre el electrolito y la amplia superficie activa del grafeno.

En contraste, el estudio reveló que la síntesis en etilenglicol sin grafeno (AgMoE) favorece la cinética de transferencia de carga. Este material exhibió la mayor densidad de potencia del estudio, alcanzando los 1979 W/kg con tiempos de descarga inferiores a 2 segundos. Este hallazgo sugiere que, aunque la morfología aglomerada limita la capacidad total de energía almacenada, la superficie externa expuesta permite una entrega de corriente de alta velocidad. Por su parte, el dispositivo AgMoEG destacó por su excepcional robustez a largo plazo, logrando una retención de capacidad superior al 92 % tras 10,000 ciclos de carga y descarga, superando ampliamente la estabilidad típica de los óxidos metálicos puros. Esto demuestra que la presencia simultánea de etilenglicol y grafeno genera un efecto estructural sinérgico que, si bien limita parcialmente la capacitancia absoluta por el encapsulamiento de los poros, logra incrementar la vida útil del dispositivo.

Finalmente, la fabricación y ensamblaje de los dispositivos tipo *coin cell* resultaron exitosos, permitiendo validar a nivel de prototipo comercial el funcionamiento de los electrodos híbridos de rGO/Ag_2MoO_4 . La estrategia de síntesis *in-situ* garantizó una interfase robusta y homogénea entre el óxido metálico y la matriz de carbono, posicionando a estos

compósitos como una alternativa técnica y económicamente competitiva frente a sistemas de almacenamiento basados en metales nobles. El trabajo demuestra de manera concluyente que es posible modular y equilibrar las propiedades de energía, potencia y estabilidad de un supercondensador mediante la selección estratégica del solvente de síntesis y la incorporación de aditivos carbonosos.

Capítulo 6

Anexos

6.1. A.1 Datos AgMo (10/12/2025)

Tabla 6.1

DATOS EXPERIMENTALES DE MASA PARA LA MUESTRA AgMo (10/12/2025) POR ELECTRODO.

Descripción	Masa promedio [mg]
Masa del sustrato (colector limpio)	291.05
Masa del electrodo (sustrato + material)	301.75
Masa total de la mezcla depositada	10.70
Masa efectiva de material activo 70 %	8.25

6.2. A.2 Datos Muestra AgMoE (26/08/2025)

Tabla 6.2

DATOS EXPERIMENTALES DE MASA PARA LA MUESTRA (26/08/2025) POR ELECTRODO.

Descripción	Masa promedio [mg]
Masa del sustrato (colector limpio)	290.65
Masa del electrodo (sustrato + material)	301.85
Masa total de la mezcla depositada	11.20
Masa efectiva de material activo (70 %)	7.91

6.3. A.3 Datos AgMoG (18/11/2025)

Tabla 6.3

DATOS EXPERIMENTALES DE MASA PARA LA MUESTRA AgMo (18/11/2025) POR ELECTRODO.

Descripción	Masa promedio [mg]
Masa del sustrato (colector limpio)	727.35
Masa del electrodo (sustrato + material)	735.10
Masa total de la mezcla depositada	7.75
Masa efectiva de material activo (70 %)	6.34

6.4. A.4 Datos Muestra AgMoEG (02/09/2025)

Tabla 6.4

DATOS EXPERIMENTALES DE MASA PARA LA MUESTRA (02/09/2025) POR ELECTRODO.

Descripción	Masa promedio [mg]
Masa del sustrato (colector limpio)	727.60
Masa del electrodo (sustrato + material)	747.80
Masa total de la mezcla depositada	20.20
Masa efectiva de material activo (70 %)	14.14

6.5. B.1 Datos de Capacitancia Muestra AgMo (10/12/2025)

Tabla 6.5

DATOS EXPERIMENTALES DE CAPACITANCIA ESPECÍFICA PARA LA MUESTRA AGMO A DISTINTAS VELOCIDADES DE BARRIDO.

Velocidad de Barrido [mV/s]	Capacitancia Específica [F/g]
5	4.88
10	3.50
15	2.86
20	2.53
25	2.41
50	2.02
100	1.69
150	1.49
200	1.36
250	1.26

6.6. B.2 Datos de Capacitancia Muestra AgMoE (26/08/2025)

Tabla 6.6

DATOS EXPERIMENTALES DE CAPACITANCIA ESPECÍFICA PARA LA MUESTRA AGMOE A DISTINTAS VELOCIDADES DE BARRIDO.

Velocidad de Barrido [mV/s]	Capacitancia Específica [F/g]
5	7.72
10	2.87
15	1.94
20	1.59
25	1.39
50	1.18
100	1.07
150	1.02
200	0.98
250	0.94

6.7. B.3 Datos de Capacitancia Muestra AgMoEG (02/09/2025)

Tabla 6.7

DATOS EXPERIMENTALES DE CAPACITANCIA ESPECÍFICA PARA LA MUESTRA AGMoEG A DISTINTAS VELOCIDADES DE BARRIDO.

Velocidad de Barrido [mV/s]	Capacitancia Específica [F/g]
5	6.91
10	6.54
15	6.47
20	6.39
25	6.37
50	6.20
100	5.99
150	5.83
200	5.71
250	5.60

6.8. B.4 Datos de Capacitancia Muestra AgMoG (18/11/2025)

Tabla 6.8

DATOS EXPERIMENTALES DE CAPACITANCIA ESPECÍFICA PARA LA MUESTRA AGMoG A DISTINTAS VELOCIDADES DE BARRIDO.

Velocidad de Barrido [mV/s]	Capacitancia Específica [F/g]
5	32.9
10	30.4
15	29.5
20	28.8
25	28.1
50	26.3
100	23.8
150	21.9
200	20.4
250	19.0

6.9. Retención de Carga (ex-situ) Aravena 2024

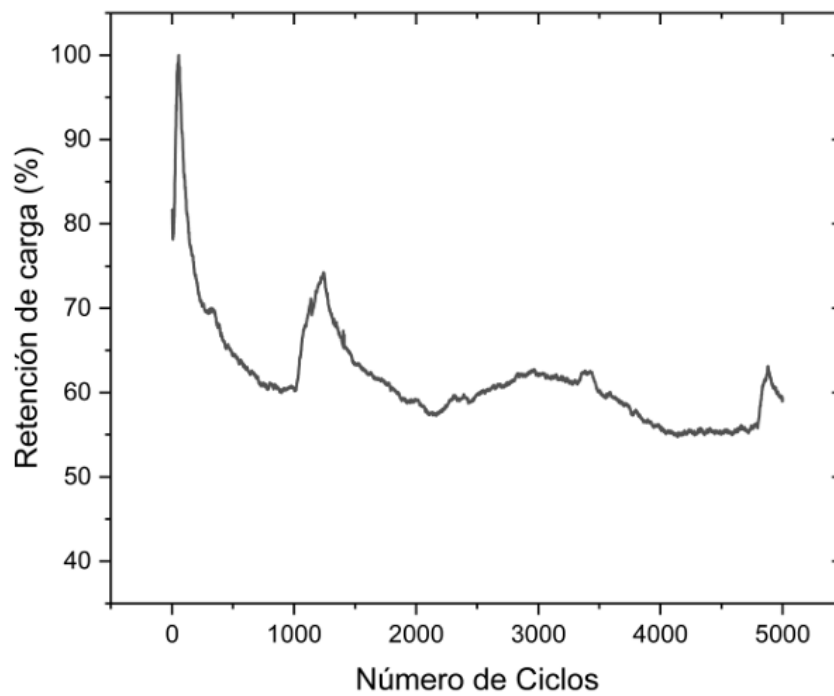


Figura 6.1. Retencion de carga originales reportados para el material de síntesis de mezcla (ex-situ) para AgMoG. Fuente: Aravena (2024) [7].

Bibliografía

- [1] A. Y. J. Z. Brian Kihun Kim, Serubbable Sy, *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion*. University Of Waterloo, 2015.
- [2] J. Zhang, M. Gu, and X. Chen, “Supercapacitors for renewable energy applications: A review,” *Micro and Nano Engineering*, vol. 21, p. 100229, 2023.
- [3] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature Materials*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.
- [4] H. Z. e. a. Lu Zhang, Jiawei Jiang, “Nickel cobalt sulfide nanosheets grown on graphene/carbon spheres paper as high-performance electrodes for flexible supercapacitors,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 5, pp. 2916–2921, 2015.
- [5] C. Ban, Z. Wu, D. T. Gillaspie, L. Chen, Y. Yan, J. L. Blackburn, and A. C. Dillon, “Supercapacitor performance of carbon nanotubes anchored with manganese dioxide nanoparticles,” *Electrochimica Acta*, vol. 90, pp. 542–549, 2013.
- [6] L. Zhang and X. Zhao, “Recent advances in supercapacitors: from materials to devices,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 21, pp. 8214–8246, 2015.
- [7] F. N. Aravena Coloma, “Fabricación y análisis de rendimiento del supercondensador tipo coin cell basado en electrodos de rgo/ag2moo4,” Memoria de Título de Ingeniero Civil Electricista, Universidad Técnica Federico Santa María, Santiago, Chile, 2024.
- [8] R. Shejini, K. Mohanraj, J. Henry, and G. Sivakumar, “Enhanced specific capacitance of ni foam coated ag2moo4 symmetric supercapacitor synthesized by hydrothermal method,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 35, no. 4, pp. 1–12, 2024.
- [9] B. E. Conway, *A brief history of electrochemical capacitors*. Springer, 1999.
- [10] M. de Energía de Chile, “Estrategia nacional de electromovilidad,” 2021. [Online]. Available: <https://energia.gob.cl/consultas-publicas/estrategia-nacional-de-electromovilidad>
- [11] C. Bustos, J. Muñoz, and M. Riquelme, “Electromovilidad en Chile: avances, desafíos y proyecciones,” *Revista IEEE América Latina*, vol. 20, no. 9, pp. 1551–1560, 2022.
- [12] G. Harper, R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, R. Stolkin, A. Walton, P. Christensen, O. Heidrich, S. Lambert *et al.*, “Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles,” *Nature*, vol. 575, no. 7781, pp. 75–86, 2019.

- [13] Y. Zou, S. Yang, C. Wang, Y. Wang, and X. Wang, "Hybrid battery-supercapacitor systems for stationary energy storage: Technology, applications and challenges," *Energy Storage*, vol. 5, no. 4, p. 100259, 2023.
- [14] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nature Materials*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, 2008.
- [15] P. Simon and Y. Gogotsi, "Perspectives for electrochemical capacitors and related devices," *Nature Materials*, vol. 19, pp. 1151–1163, 2020.
- [16] J. Y. e. a. G. Wang, Y. Wang, "Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications," *Small*, vol. 8, no. 14, pp. 2131–2144, 2012.
- [17] Y. Zhang and X. Zhao, "Recent progress in supercapacitor technology: Materials, devices and applications," *Journal of Energy Storage*, vol. 47, p. 103701, 2022.
- [18] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-based ultracapacitors," *Nano letters*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, 2008.
- [19] Z.-S. Wu, G. Zhou, L.-C. Yin, W. Ren, F. Li, and H.-M. Cheng, "Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage," *Nano Energy*, vol. 1, no. 1, pp. 107–131, 2012.
- [20] D. W. Wang, F. Li, J. Zhao, W. Ren, Z. G. Chen, J. Tan, and H. M. Cheng, "Graphene/carbon nanotube sandwich assembly for flexible supercapacitors," *ACS Nano*, vol. 3, no. 7, pp. 1745–1752, 2009.
- [21] L. Vivas and D. P. Singh, "A highly efficient graphene gold based green supercapacitor coin cell device for energy storage," *Frontiers in Energy Research*, vol. 9, p. 794604, 2022. [Online]. Available: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2021.794604>
- [22] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 21, pp. 7484–7539, 2015.
- [23] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, and R. Jose, "Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review," *Nanoscale Advances*, vol. 1, no. 10, pp. 3807–3835, 2019.
- [24] M. D. Stoller and R. S. Ruoff, "Best practice methods for determining an electrode material's performance for supercapacitors," *Energy & Environmental Science*, vol. 3, no. 9, pp. 1294–1301, 2010.
- [25] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [26] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [27] T. Brousse, D. Bélanger, and J. W. Long, "To be or not to be pseudocapacitive?" *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, no. 5, pp. A5185–A5189, 2015.

- [28] B. K. Kim, S. Sy, A. Yu, and J. Zhang, "Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion," in *Handbook of Clean Energy Systems*. John Wiley & Sons, Ltd, 2015, pp. 1–25.
- [29] M. D. Stoller and R. S. Ruoff, "Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors," *Energy & Environmental Science*, vol. 3, no. 9, pp. 1294–1302, 2010.
- [30] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 5, pp. 1597–1614, 2014.
- [31] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [32] B.-A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, and L. Pilon, "Physical interpretations of nyquist plots for edlc electrodes and devices," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 1, pp. 194–206, 2018.
- [33] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 4th ed. New York, NY: Springer, 2017.
- [34] A. Gouveia, J. Sczancoski, and et al., "Photoluminescence and photocatalytic properties of ag₂moo₄ microcrystals synthesized by the hydrothermal method," *Inorganic Chemistry*, vol. 53, no. 10, pp. 5589–5599, 2014.
- [35] Y. Li and et al., "Solvothermal synthesis and characterization of monodispersed particles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 678–683, 2011.
- [36] S. Stankovich, D. A. Dikin, and et al., "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, pp. 282–286, 2006.
- [37] D. Cai, D. Wang, L. Liu, Y. Wang, L. Liu, and H. Li, "Hierarchical mesoporous nimoo₄ nanosheets on nickel foam as a high-performance electrode for supercapacitors," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 5, no. 21, pp. 10 902–10 906, 2013.
- [38] Y. Liu, B. Weng, J. M. Razal, Q. Xu, C. Zhao, Y. Hou, S. Seyedin, R. Jalili, G. G. Wallace, and J. Chen, "High-performance flexible all-solid-state supercapacitor based on ag-decorated graphene/pedot:pss composite film," *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, p. 17045, 2015.