



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

POSGRADO EN CIENCIAS INTERDISCIPLINARIAS

ADSORCIÓN DE MACROIONES INMERSOS EN UN
ELECTROLITO ACUOSO EN LAS CERCANÍAS DE UN
ELECTRODO CARGADO

TESIS DOCTORAL

P R E S E N T A :

GLORIA NAMIBIA MORAILA MARTÍNEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. GUILLERMO IVÁN GUERRERO GARCÍA



SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P., 25 DE SEPTIEMBRE DE 2026

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero proporcionado por la SECIHTI mediante el proyecto CBF-2025-G-776 y por la beca otorgada, así como al CNS-IPICYT por los recursos computacionales otorgados mediante el proyecto TKII-E-0424-I-25-4-24-37.

Dedicatoria

En primer lugar, expreso mi profundo agradecimiento a mi asesor, el Dr. Guillermo Iván Guerrero García, por su invaluable orientación, sus enseñanzas y su acompañamiento a lo largo de este proceso. Agradezco especialmente su dedicación, disposición, confianza y apoyo constante, así como la generosidad con la que compartió sus conocimientos y experiencia. Sus aportaciones fueron fundamentales para mi formación académica y profesional, así como para el desarrollo y culminación de esta investigación.

Dedico de manera muy especial esta tesis a mis padres, quienes han sido los pilares fundamentales de mi vida. Agradezco profundamente su amor, apoyo incondicional, confianza y las enseñanzas que me han brindado a lo largo de los años. Los valores que me han transmitido, así como su ejemplo de esfuerzo, perseverancia y fortaleza, han sido esenciales para alcanzar esta meta.

A mis hermanas, Alejandra, Carmen Lucía, Rosa, Teresita y Frida, gracias por estar presentes en cada etapa, por compartir conmigo alegrías y desafíos, y por contribuir, cada una desde su propia manera, a mi crecimiento personal. Su presencia y afecto han sido una parte invaluable de mi vida.

A Edilio, agradezco profundamente su apoyo y compañía durante este importante proceso.

Finalmente, gracias a todas aquellas personas que, de manera directa o indirecta, contribuyeron a mi formación y al desarrollo de este trabajo. A cada una de ellas, mi más sincero reconocimiento y gratitud.

Resumen

En este trabajo de tesis doctoral se estudian los perfiles microscópicos de partículas cargadas, densidad de carga superficial integrada, y potencial electrostático medio asociado a dos placas infinitas paralelas de carga opuesta, en presencia de macroiones grandes y sus correspondientes contraiones pequeños interactuando a través de un potencial electrostático coulombico en un solvente acuoso. Los perfiles de las partículas cargadas y la densidad de carga superficial asociada a las simulaciones de Monte Carlo y a la teoría de ecuaciones integrales muestran un comportamiento oscilatorio no monotónico que produce los fenómenos de inversión y reversión de carga. Estos fenómenos no son predichos por la teoría clásica de Poisson-Boltzmann no lineal, lo que destaca la importancia de las correlaciones de iones y los efectos de volumen iónico excluido. También se observa el fenómeno de amplificación de carga superficial cerca del punto de carga cero, el cual es producido por la asimetría en el tamaño de las partículas cargadas. Las simulaciones y las teorías predicen un aumento monotónico de la diferencia de potencial electrostático medio entre las placas paralelas cargadas como función de la concentración de macroiones y la carga de los electrodos. Para una densidad de carga superficial fija, la capacitancia del capacitor de placas paralelas aumenta cuando la fuerza iónica de la solución de macroiones se incrementa. También se observa una inversión de curvatura y un aumento de la capacidad diferencial para un solo electrodo cerca del punto de carga cero en función de la concentración de los macroiones.

Índice general

1. Introducción	1
2. Estado del arte	5
3. Conceptos generales	11
3.1. Coloides	11
3.2. La doble capa eléctrica	11
3.3. Fenómenos característicos de la DCE	13
4. Elementos básicos de simulaciones de Monte Carlo	15
4.1. Configuraciones iniciales	15
4.2. Elementos básicos de simulación	15
4.2.1. Condiciones periódicas	16
4.2.2. Convención de imagen mínima	17
4.2.3. Truncamiento de potencial	18
4.3. El Método de Monte Carlo	19
4.4. El Método de las Hojas Cargadas	21
5. Sistema modelo, simulaciones y teoría	25
5.1. Sistema modelo	25
5.2. Simulaciones de Monte Carlo	26
5.3. Teoría de ecuaciones integrales y la ecuación de Poisson-Boltzmann no lineal	28
5.4. Propiedades electrostáticas	29
6. Resultados	31
7. Análisis de un caso límite	41
8. Conclusiones	49

Apéndice A. Ajuste de la concentración en las simulaciones de MC.	51
---	----

Apéndice Bibliografía	55
-----------------------	----

1 Introducción

Las fuentes de energía renovables (algunas de ellas conocidas también como energías verdes) son alternativas energéticas sustentables que podrían reemplazar el actual uso de los combustibles fósiles, lo cual tendría un efecto muy positivo al contribuir a la ralentización del calentamiento global y disminuir la contaminación ambiental aérea [5]. Con el fin de permitir que este tipo de energías limpias prolifere en nuestro entorno, es necesario contar con dispositivos eficientes para almacenar la electricidad producida por estas fuentes de energía renovable, las cuales suelen ser intermitentes o no constantes en el tiempo por su propia naturaleza. En este sentido, los capacitores de doble capa eléctrica, o supercapacitores, son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica que dependen de la acumulación de la nube iónica difusa, o doble capa eléctrica, de un electrolito de trabajo cerca de sus electrodos cargados [1–5]. Dos componentes importantes de los supercapacitores son los electrodos y los fluidos coulómicos utilizados como electrolitos de trabajo. El material (composición química), la forma geométrica y el área de superficie de los electrodos [6–8] generalmente son ajustadas para maximizar la densidad de la energía electrostática en los supercapacitores, considerando también el costo-beneficio, la seguridad y la escalabilidad para producirlos. Por otra parte, los líquidos coulómicos como las soluciones iónicas acuosas, sales disueltas en disolventes orgánicos y/o líquidos iónicos, se han utilizados tradicionalmente como electrolitos de trabajo en supercapacitores. [6–8]

Debido a la ausencia de solvente, los líquidos iónicos suelen mostrar una constante dieléctrica más baja y un acoplamiento electrostático más fuerte con respecto al caso de electrolitos monovalentes acuosos. Una limitación importante de los líquidos iónicos puros es que normalmente muestran alta viscosidad, baja conductividad iónica y bajo grado de disociación de iones [9]. Como resultado, los líquidos iónicos se han mezclado con solventes orgánicos para aumentar su conductividad iónica y densidad energética [10]. A pesar de esta mejora, esta estrategia no es necesariamente óptima y segura, dado que los solventes orgánicos suelen ser caros y altamente inflamables, lo cual impone problemas importantes de seguridad debido a la posibilidad de que ocurran incendios catastróficos o a

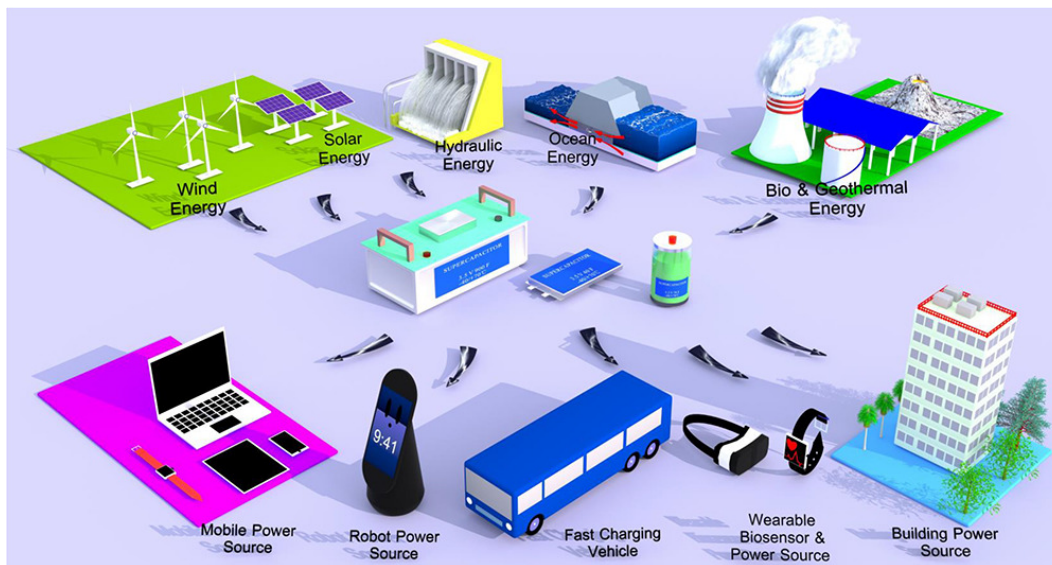


Figura 1.1: Algunas aplicaciones de los supercapacitores en el almacenamiento de energías renovables, tomada de "Supercapacitors for renewable energy applications: A review", Jie Zhang, Min Gu, Xi Chen, *Micro and Nano Engineering*, Volume 21, 100229, December 2023.

la explosión de los electrolitos [11]. Por el contrario, los electrolitos acuosos son económicos, seguros y fáciles de manipular, mostrando además altas conductividades iónicas en general [12]. Por lo anterior, en los últimos años se han utilizado electrolitos divalentes y trivalentes para mejorar la capacitancia y la densidad energética de supercapacitores en experimentos [12–17]. A pesar de haber tenido éxito, hasta donde se sabe, la mayor valencia de electrolitos acuosos multivalentes utilizados en supercapacitores ha sido 3, es decir, no ha sido posible utilizar experimentalmente electrolitos acuosos tetravalentes o de mayor valencia para mejorar el rendimiento de los capacitores de doble capa eléctrica. Esta es una limitación fundamental que impone la naturaleza en general, es decir, en el mundo real aparentemente no es necesaria la presencia de iones con valencias muy altas para muchos de los procesos que ocurren a nivel biológico y/o en procesos fisicoquímicos.

Por otra parte, los macroiones y/o las nanopartículas pueden sintetizarse y funcionalizarse químicamente para transportar más carga ionizada por partícula que los electrolitos multivalentes o los líquidos iónicos. Esta importante característica nos permite aumentar significativamente, y de manera segura, el acoplamiento electrostático de partículas coloidales cargadas solubles en agua. Por lo tanto, una idea atractiva e innovadora que nos gustaría proponer en este proyecto

es la utilización de soluciones acuosas de macroiones multivalentes como electrolitos de trabajo en supercapacitores, con el objetivo de mejorar su capacidad de almacenamiento de energía electrostática. Este enfoque sigue los principios de la Ingeniería Molecular, partiendo de una base molecular para obtener una función o comportamiento deseado en un dispositivo macroscópico. La literatura sobre las propiedades eléctricas de supercapacitores en presencia de macroiones multivalentes en medios acuosos con sus contraiones pequeños es muy escasa [18–20], tanto desde la teoría como de la simulación. Esto contrasta notablemente con el amplio estudio de capacitores de doble capa eléctrica que contienen electrolitos acuosos o líquidos iónicos [21–30]. Por lo anterior, proponemos estudiar un modelo de supercapacitor compuesto por dos electrodos planos infinitos, duros y paralelos con densidad de carga superficial opuesta. El sistema se analiza en presencia de macroiones multivalentes y sus correspondientes contraiones monovalentes en solución acuosa. Además, se incluyen, de manera consistente, las correlaciones iónicas y los efectos de volumen iónico. Estos factores pueden contribuir significativamente al aumento de la capacitancia y la capacidad diferencial de los supercapacitores de doble capa eléctrica, como se muestra en este trabajo.

El presente trabajo de tesis doctoral se desarrolló en colaboración con el Dr. Jonathan Josué Elisea Espinoza, quién contribuyó con la realización de los cálculos teóricos basados en la teoría de ecuaciones integrales HNC/MSA, Como resultado de esta colaboración, parte de los hallazgos obtenidos en esta investigación fueron publicados en el artículo titulado “Concentrated aqueous solutions of multivalent macroions enhance the electrical double layer capacitance and differential capacitance of a planar supercapacitor”, de autoría de Gloria Namibia Moraila-Martínez, Jonathan Josué Elisea-Espinoza, Enrique González-Tovar y Guillermo Iván Guerrero-García, en el *Journal of Molecular Liquids*, 400, 124405 (2024).

2 Estado del arte

Las suspensiones coloidales se distinguen por la extrema sensibilidad de sus propiedades mecánicas y termodinámicas. Esta susceptibilidad es atribuible a que las energías de interacción entre sus partículas constituyentes son del orden de la escala térmica ($k_B T$). Dicha proximidad energética permite que variaciones mínimas en la composición del medio, o la aplicación de campos externos, alteren el delicado equilibrio de sus fuerzas y modifiquen drásticamente su estabilidad y comportamiento de fase. Esta capacidad de sintonización convierte a estos materiales blandos en sistemas fundamentales para las industrias alimentarias [31], farmacéutica [32], y de productos de consumo [33]. Asimismo, estos sistemas operan como modelos ideales para el estudio de fenómenos colectivos, al proporcionar escalas temporales y de longitud donde dichos procesos pueden ser observados y caracterizados con precisión experimental [35].

Un ejemplo emblemático de estas investigaciones es el estudio de la estabilidad coloidal cuya descripción física fundamental reside en la teoría postulada a mediados del siglo pasado por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek [35]. El acrónimo DLVO define un potencial efectivo resultante de la competencia simultánea entre repulsiones de origen electrostático y fuerzas atractivas de Van der Waals. En este marco, la estabilidad de la suspensión se manifiesta como un equilibrio cinético, donde una barrera energética de repulsión impide que las fuerzas atractivas de corto alcance desencadenen procesos de agregación, coagulación o sedimentación. A pesar de su éxito fundamental, la teoría DLVO presenta limitaciones significativas cuando las partículas se encuentran a distancias de separación extremadamente cortas o en regímenes de alta concentración. En estos escenarios, emergen efectos no contemplados por el modelo de campo medio, tales como las fuerzas de vaciado (*depletion forces*) inducidas por la presencia de agentes no adsorbentes, los efectos de volumen excluido y fenómenos de correlación iónica que pueden derivar en la inversión de carga superficial. Estos mecanismos adicionales alteran drásticamente el potencial interactivo redefiniendo la estabilidad y el diagrama de fases del sistema coloidal.

Para abordar la complejidad de estas interacciones, las suspensiones coloidales

cargadas se han modelado mediante diversos métodos teóricos y computacionales, que incluyen la teoría de ecuaciones integrales [51], la aproximación de Poisson Boltzmann [50] y simulaciones por computadora [38]. En este contexto, el Modelo Primitivo (MP) constituye la representación más simple y robusta de un electrolito multicomponente (ver Fig.2.1). En este formalismo, los iones se tratan como esferas duras con cargas puntuales en sus centros mientras que el solvente se describe como un medio continuo caracterizado por su constante dieléctrica. Un caso particular de gran relevancia es el Modelo Primitivo Restringido (MPR), donde se asume que todas las especies iónicas poseen el mismo diámetro de esfera dura. Esta condición permite simplificar notablemente el análisis teórico y computacional, razón por la cual el MPR ha sido marco de referencia para una vasta cantidad de investigaciones sobre la estructura y termodinámica de fluidos iónicos.

A diferencia del modelo primitivo restringido, existen muy pocas publicaciones en donde se realicen estudios de los efectos de la asimetría de tamaño iónico en presencia de un electrodo plano. Yuet [18] realizó una exploración de los efectos de composición micelar variable en el comportamiento estructural de una solución iónica mixta confinada, y se interesó principalmente en el entendimiento del comportamiento de micelas iónicas de diferentes composiciones contenidas entre dos placas o paredes cargadas paralelas, las cuales investigó mediante el uso de simulaciones canónicas de Monte Carlo, con el objetivo de analizar la estructura de la solución confinada, como se ilustra en la Fig.2.2.

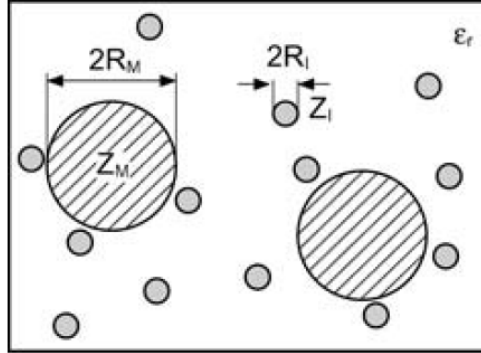


Figura 2.1: Modelo primitivo de electrolito [19]

Jiménez-Angeles y Lozada-Cassou [34] reportaron de forma teórica los fenómenos de *reversión de carga* e *inversión de carga* asociados a una mezcla monocomponente de macroiones cerca de un electrodo cargado. En dicho trabajo, se estudió el mecanismo de adsorción de macroiones en un fluido de tres componentes, iones positivos, iones negativos y macroiones, considerados todos como esferas duras

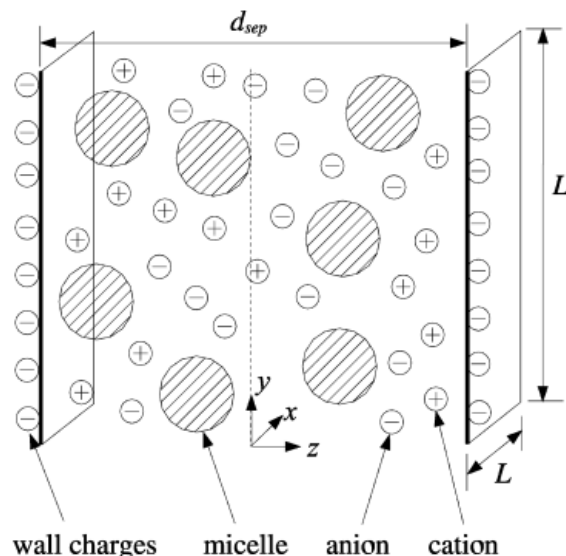


Figura 2.2: Modelo de solución surfactante confinado con tres tipos de partículas confinadas. [18]

con cargas puntuales en sus centros. Se consideró además que el fluido de tres componentes estaba en presencia de una pared plana uniformemente cargada. Mediante la teoría de ecuaciones integrales HNC/MSA, describieron teóricamente la adsorción de macroiones con carga negativa, los cuales eran de signo opuesto a la carga superficial de la pared, cuando estaban inmersos en un electrolito binario monovalente. En la Fig.2.3 (b) el perfil de las concentraciones de los macroiones muestra una adsorción muy fuerte hacia la pared. El perfil de concentración para los iones pequeños positivos muestra un valor muy bajo cerca de la superficie del electrodo, el cual va aumentando significativamente conforme nos vamos alejando del electrodo ya que los macroiones de la primera capa están rodeados por sus contraiones, que son precisamente los iones positivos. Por lo tanto, los macroiones vienen acompañados a la pared positiva, rodeados de una capa de iones positivos. En la región muy cercana a la pared, los iones negativos superan en número a los iones positivos, pero aparece una distancia en la cual esta tendencia se invierte y se observa una carga iónica neta positiva efectiva cerca de la pared. Tal efecto define un nuevo fenómeno, denominado amplificación de carga, es decir, en la vecindad de la pared se observa una acumulación de una carga adicional efectiva con el mismo signo que la del electrodo. Este efecto se debe a la fuerte atracción electrostática entre los macroiones y sus contraiones. Se puede observar una capa de macroiones que invierten la carga neta del electrodo positivo, dando lugar al fenómeno de reversión de carga. Posteriormente, se observa la formación de mas capas de macroiones que están mediadas por capas de iones pequeños positivos y

negativos. En el recuadro de la Fig.2.3 (b) a una distancia de un radio de macroión, se encuentra un mínimo que corresponde a una reversión máxima de carga producida por la primera capa de macroiones. Para x menor a un radio de macroión, se observa la amplificación de carga, es decir, los iones positivos se acumulan junto a la pared y su carga supera a la carga de la pared más los iones negativos que son absorbidos. En este trabajo se señala que este efecto probablemente solo esté presente en soluciones de macroiones, lo cual es incorrecto: estos fenómenos se han observado en el caso de electrolitos simples cuando existen asimetrías en el tamaño iónico.

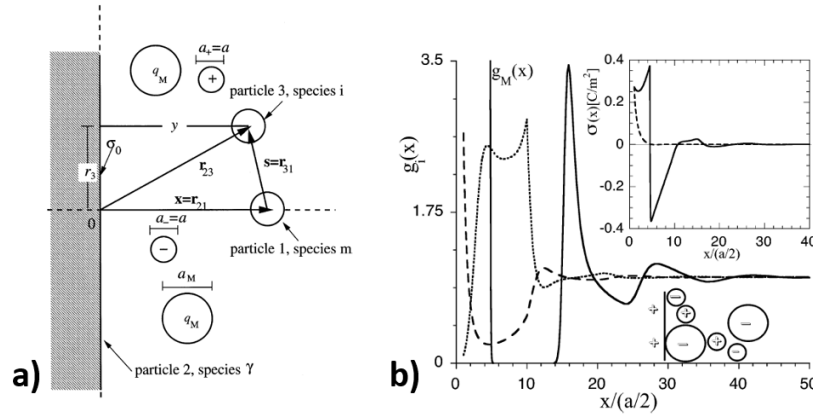


Figura 2.3: (a) Representación esquemática del modelo primitivo en geometría plana (b) Modelo restringido primitivo de electrolito como función de x , para macroiones (línea sólida), iones negativos (línea discontinua), y iones positivos (línea punteada), en presencia de una pared con carga positiva. En el recuadro, la línea sólida es el perfil de la densidad de carga acumulada, $\sigma(x)$, como función de x , para la solución de macroiones. Estos perfiles se obtuvieron de la teoría HNC/MSA aplicada al modelo primitivo con macroiones. [34]

Dado que el número de trabajos simulacionales y teóricos de macroiones en solución en presencia de un electrodo es muy poco, y dada la potencial relevancia de estos sistemas como electrolitos de trabajo en capacitores de doble capa eléctrica, el objetivo principal de este trabajo de tesis doctoral es precisamente el estudio de una solución acuosa monocomponente de macroiones en presencia de contraiones explícitos, todos los cuales interactúan mediante un potencial coulombico de largo alcance que decae como $1/r$. Esto se realizará mediante técnicas de simulación de Monte Carlo y del modelamiento teórico de la doble capa eléctrica mediante el uso de ecuaciones integrales. Ambas metodologías permiten incluir de forma consistente correlaciones iónicas y efectos de volumen excluido. Así se describirá y estudiará la distribución de partículas cargadas disueltas en un solvente, en presencia de una superficie electrificada. A partir de esta distribución, nos será

posible calcular propiedades estructurales y termodinámicas como el potencial electrostático medio, el campo eléctrico, la carga integrada, etc., en el espacio tridimensional. El conocimiento de la estructura de la doble capa eléctrica ayuda a comprender una gran cantidad de observaciones experimentales relacionadas con propiedades electrocinéticas y de estabilidad de sistemas coloidales cargados. Como meta principal, nos gustaría explorar la posibilidad de usar soluciones acuosas de macroiones para incrementar la capacitancia de capacitores de doble capa eléctrica, con el fin de eficientar el almacenamiento de energía eléctrica obtenido de fuentes de energía renovables, como se planteó en la introducción.

3 Conceptos generales

3.1. Coloides

En la investigación, la tecnología y la fabricación de productos lácteos, comestibles, químicos agrícolas, entre otros, se encuentran innumerables problemas que caen dentro del ámbito de la ciencia de superficies, coloides e interfaces. Los coloides son sistemas con los que interactuamos de manera cotidiana. La leche, el vino, el barro y algunos productos farmacéuticos son algunos ejemplos de sistemas coloidales [37].

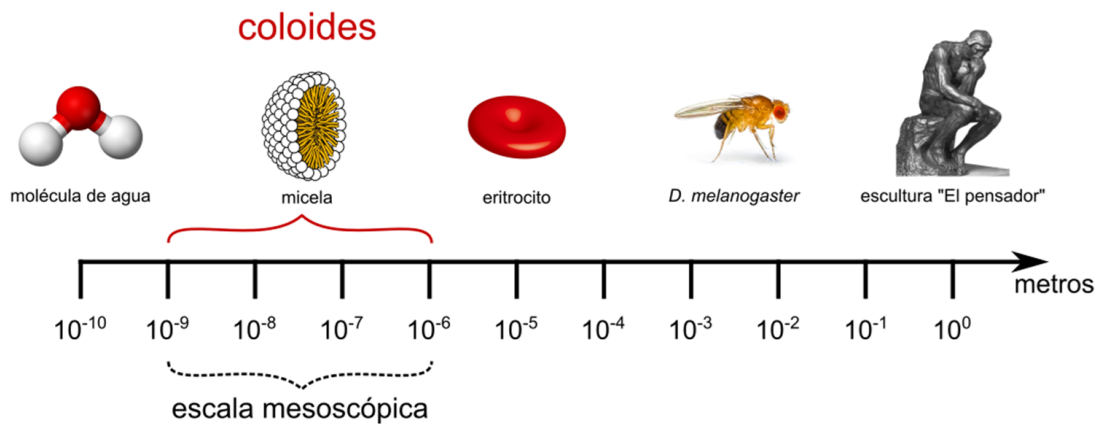


Figura 3.1: Escala de longitudes en la naturaleza

3.2. La doble capa eléctrica

En los sistemas coloidales existen al menos dos fases, una de ellas finamente dividida en pequeñas partículas (fase dispersa o fase discontinua) a las que rodea completamente la otra sustancia (fase dispersante o fase continua). En ciencia de

superficies [37] un coloide es cualquier partícula que tiene dimensión lineal entre $10^{-9} m$ y $10^{-6} m$, como se ilustra en la Fig.3.1.

Generalmente, cuando un coloide se encuentra disperso en un solvente polar, dicha macropartícula adquiere una carga eléctrica superficial por efecto de la adsorción/desorción de iones. Esta carga superficial influye en la distribución de iones vecinos en el medio, de forma que los iones de carga opuesta (contraiones) son usualmente atraídos por interacciones electrostáticas hacia la superficie del coloide, mientras que los iones con carga del mismo signo (coiones) son generalmente repelidos por fuerzas eléctricas. Estas interacciones, además de los efectos de agitación térmica y efectos entrópicos, llevan a la formación de una nube iónica alrededor de la superficie coloidal conocida como Doble Capa Eléctrica (DCE) [37](Fig.3.2). El modelamiento teórico de la DCE permite conocer

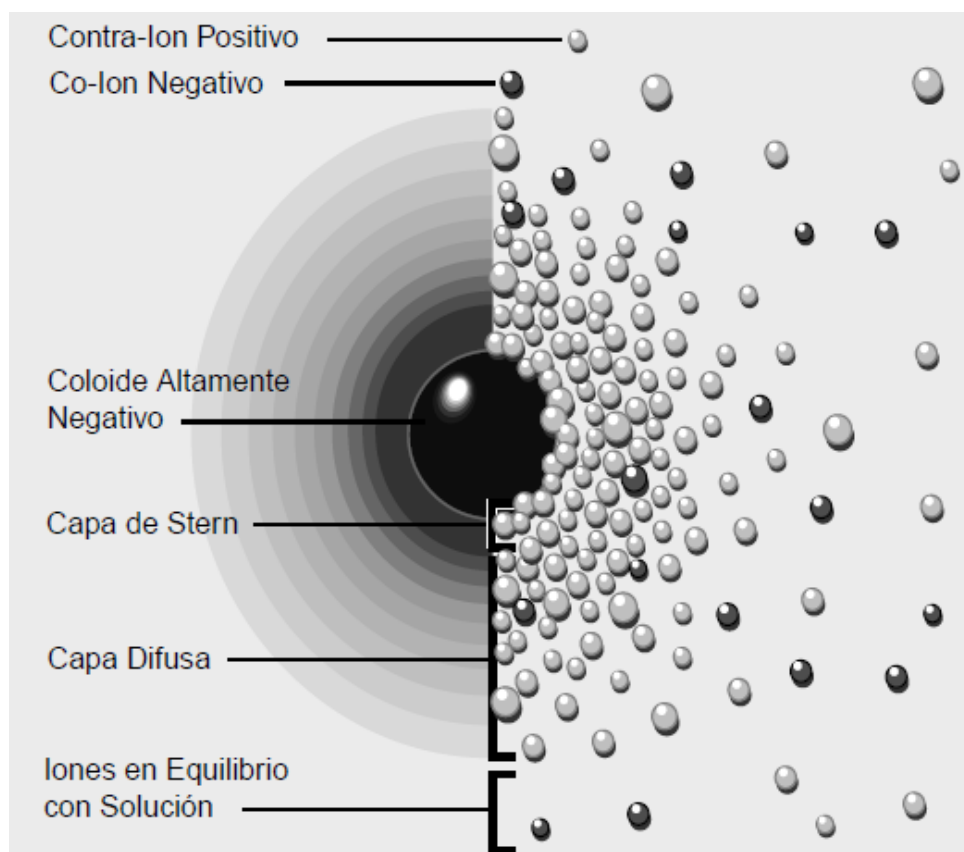


Figura 3.2: Dos maneras de visualizar la DCE. La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor de cada coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor de un coloide cargado. Modificado de [66]

la distribución iónica asociada a las interacciones electrostáticas entre los iones

cuando se encuentran en contacto con la superficie cargada. Esta distribución hace posible el cálculo de cantidades tales como el potencial electrostático medio o la densidad de carga superficial. Además, el conocimiento de la estructura de la DCE ayuda a comprender una gran cantidad de las observaciones experimentales relacionadas con las propiedades electrocinéticas, de estabilidad, etc. de sistemas coloidales cargados. Las fuerzas electrostáticas en la DCE desempeñan un papel muy importante en varios contextos de la ciencia y la ingeniería. La estabilidad de dispersiones farmacéuticas, contaminantes coloidales en aguas residuales, etc. se ve afectada por las cargas superficiales de las partículas coloidales [37]. Es por eso que el estudio de la DCE es un tema de gran interés en la ciencia coloidal, como consecuencia de la importancia de los coloides en los ámbitos científico y tecnológico.

3.3. Fenómenos característicos de la DCE

En la construcción de una teoría adecuada de la DCE de un macroión esférico, el modelo primitivo de electrolito es un modelo confiable, capaz no sólo de reproducir de forma correcta las propiedades termodinámicas de soluciones coloidales, sino además de predecir fenómenos característicos de la DCE como lo son *la reversión e inversión de carga* [55]. En el estudio de un modelo de macroión cerca de una pared cargada surgen efectos debidos a la asimetría de tamaño iónico. Cuando una solución de electrolito con macroiones se encuentra en las proximidades de una superficie electrificada, las partículas de carga opuesta (contraiones) se adsorben en la superficie, formando una capa con un signo opuesto a la de la superficie desnuda.

Bajo ciertas condiciones, la carga asociada a los contraiones puede superar la carga coloidal superficial. Este fenómeno se conoce como reversión de carga (*charge reversal*), dando como resultado la inversión de la dirección del campo eléctrico efectivo a una cierta distancia, producido por un macroión o un electrodo, con respecto al campo eléctrico que se observaría a concentraciones electrolíticas más diluidas. Este campo eléctrico efectivo invertido, a su vez, produce una capa de iones con carga similar a la del macroión o electrodo, es decir, es posible observar una capa de coiones adsorbidos que aparecen justo después de la primera capa de contraiones. La aparición de esta segunda capa de coiones (donde además se observa una contraintuitiva depleción de contraiones) se le conoce como el fenómeno de inversión de carga (*charge inversion*).

Reversión de carga

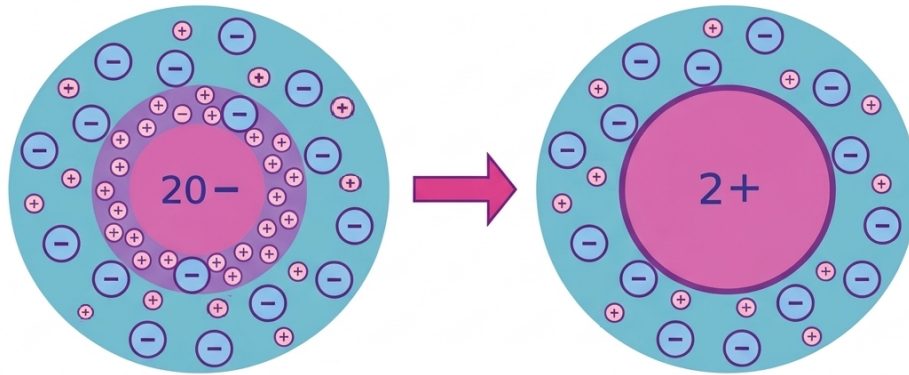


Figura 3.3: Representación esquemática de reversión de carga

Amplificación de carga

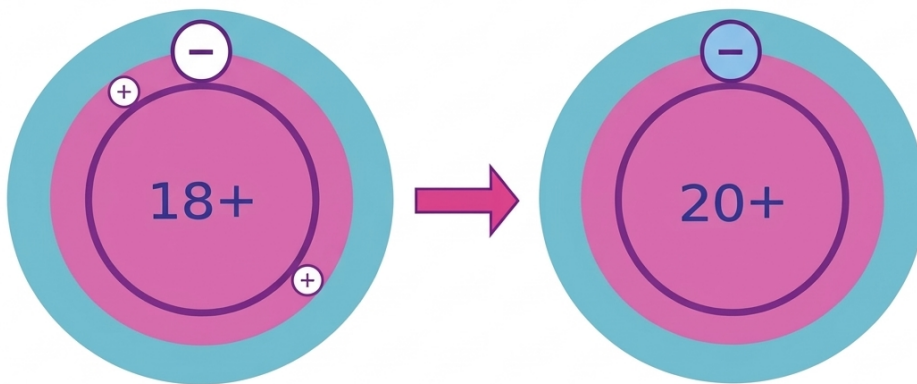


Figura 3.4: Representación esquemática de amplificación de carga

4 Elementos básicos de simulaciones de Monte Carlo

En este capítulo se expondrán los elementos básicos necesarios para realizar la implementación de simulaciones computacionales del sistema coloidal modelo estudiado en esta tesis. Específicamente, se presentarán los conceptos básicos relacionados con el método de Monte Carlo

4.1. Configuraciones iniciales

En las simulaciones numéricas, es necesario partir de una configuración inicial para un sistema de N partículas, es decir, se debe asignar la posición de cada partícula del sistema modelo en el volumen V para poder iniciar la simulación. Las propiedades estructurales de interés son de equilibrio, es por esto que los valores no dependerán de la configuración inicial con la que se dará inicio al movimiento de las partículas una vez que se ha alcanzado el estado de equilibrio. Partimos de configuraciones iniciales aleatorias, esto es, cada una de las posiciones de las partículas son asignadas al azar mediante el uso de un generador de números aleatorios que usa una semilla basada en la hora en la cual se realiza la simulación, (véase la Fig.4.1). Esto permite realizar un muestreo independiente para cada corrida.

4.2. Elementos básicos de simulación

Un primer aspecto a considerar cuando se realiza una simulación es el número de partículas que integran el sistema a estudiar. En esta tesis generalmente se utiliza un número de partículas que oscila entre $2000 \leq N \leq 3000$, dependiendo de la concentración en bulto de las partículas estudiadas. El tamaño del sistema está limitado por el almacenamiento disponible en la computadora y, lo más importante, por la velocidad de ejecución del programa. El tiempo necesario

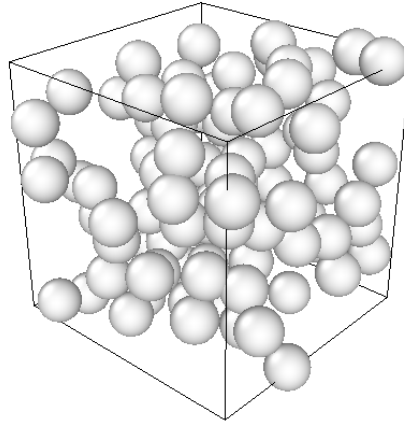


Figura 4.1: Configuración inicial aleatoria

para un doble bucle utilizado para evaluar las fuerzas o la energía potencial es proporcional a N^2 . Si se desea simular un sistema pequeño, como lo son cientos de partículas, la simulación podrá realizarse en un tiempo relativamente corto. Sin embargo, al no poder utilizar técnicas de truncamiento para disminuir el tiempo de ejecución de sistemas mayores, debido a la naturaleza de las interacciones coulombicas de largo alcance que decaen como $1/r$ (ver la sección del método de las hojas cargadas mas adelante), el tiempo puede aumentar tanto que se volverá poco práctico realizar una simulación. Esto ocurre típicamente en sistemas concentrados de fluidos en el bulto y/o en sistemas con muchas partículas.

4.2.1. Condiciones periódicas

Un obstáculo importante para la simulación numérica de un sistema de partículas son los efectos de borde que pueden aparecer al considerar un número finito reducido de partículas. Una forma de reducir los efectos asociados a esta situación es mediante la implementación de condiciones de contorno periódicas. En este esquema, una caja cúbica de simulación se replica en todo el espacio para formar una red infinita. A medida que una partícula se mueve en la caja original, su imagen periódica en cada una de las cajas vecinas se mueve exactamente de la misma forma. Así, cuando una partícula sale de la caja central, una de sus imágenes entrará por la cara opuesta. De esta manera, no hay paredes que limiten la caja central. Para un número suficientemente grande de partículas, ha sido posible obtener valores cercanos a los que pueden medirse experimentalmente en electrolitos usando el modelo primitivo. Una representación gráfica de esta metodología para modelar un sistema periódico se muestra en la Fig.[4.2]. En esa

ilustración se aprecia que las cajas replicadas están etiquetadas como A, B, C, etc. Cuando la partícula 1 se mueve a través de la frontera de la celda central, sus imágenes 1_A , 1_B , etc. (donde el subíndice especifica en qué caja se encuentra la imagen) se mueven a través de las fronteras correspondientes. Por lo anterior, el número de partículas en la caja central se conserva, lo cual es consistente con la simulación de un ensamble NVT. No es necesario almacenar las coordenadas de todas las imágenes, sólo las de las partículas en la celda central.

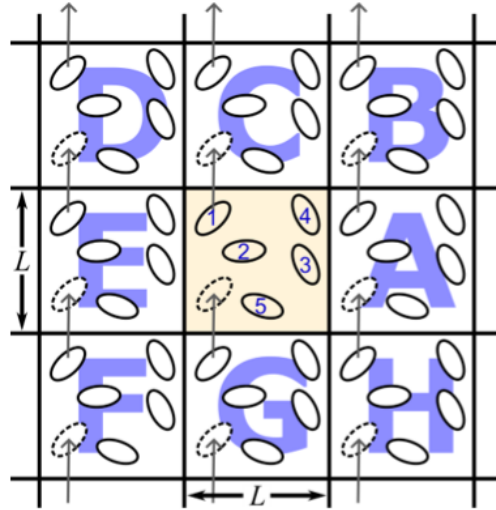
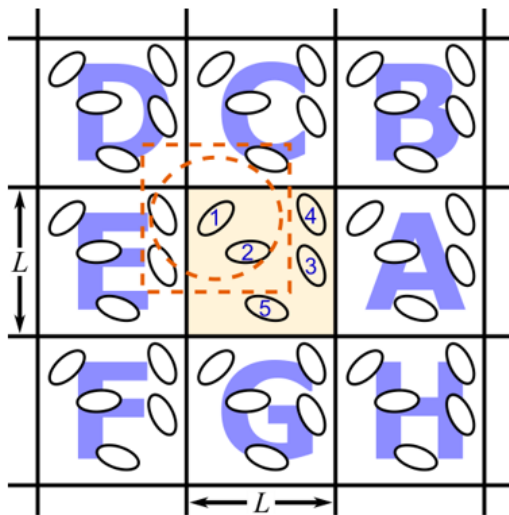


Figura 4.2: Sistema periódico bidimensional. Las moléculas pueden entrar y dejar cada caja a través de las cuatro aristas.

4.2.2. Convención de imagen mínima

La implementación de las condiciones periódicas requiere la evaluación de las fuerzas que se ejercen sobre cada partícula por todas las demás partículas del sistema [38]. Considerando, ahora, que se quiere calcular la fuerza en la partícula 1, o aquellas contribuciones en la energía potencial que involucran a la partícula 1, se asume la aditividad por pares. Se deben incluir entonces las interacciones entre la partícula 1 y todas las demás partículas i en la caja central de simulación, incluyendo también las interacciones entre la partícula 1 y las imágenes de todas las partículas de la caja central. Este es un número infinito de términos que es imposible de calcular en la práctica. Por lo anterior, es posible restringir el número de partículas que se considerarán en el cálculo de la energía de interacción o de las fuerzas con una partícula de la caja central mediante un truncamiento denominado como imagen mínima, el cual explicaremos a continuación. Consideremos



mínima, el cálculo de la energía potencial debido a las interacciones aditivas por pares involucra $\frac{1}{2}N(N-1)$ términos. Esto puede ser un cálculo demandante por iteración para un sistema compuesto, por ejemplo, por 10,000 partículas [38].

En el cálculo de la energía potencial de interacción y/o las fuerzas generadas por las partículas vecinas cercanas a una cierta partícula de interés es posible reducir drásticamente el número de interacciones a evaluar imponiendo una distancia de corte para el número de partículas que se considerarán, de forma que el potencial o la fuerza debida a partículas que se encuentren más allá de esta distancia de corte se considera despreciable, por lo que se les asigna el valor de cero. De este modo, no se evaluarán todas las interacciones a pares entre partículas separadas por distancias mayores que la distancia de corte en la convención de imagen mínima; es decir, es posible realizar un segundo truncamiento que puede

aumentar drásticamente la velocidad computacional de una simulación. La elección de esta distancia impone un valor mínimo al tamaño de la celda unidad, la cual debe de ser menor que la mitad de la arista de la caja de simulación, por consistencia con el criterio de la imagen mínima, para que la esfera que define la distancia de corte esté contenida en la caja de simulación. En la Fig.[4.3], en el círculo punteado de corte, y en este caso las partículas 2 y 4_E contribuyen a la fuerza en 1, ya que sus centros se encuentran dentro del radio de corte, mientras que las partículas 3_E y 5_C no contribuyen. A pesar de lo atractivo de esta metodología, no es posible realizar un truncamiento simple del potencial en presencia de interacciones electrostáticas, ya que este tipo de interacciones decaen muy lentamente como $1/r$. En el caso de simulaciones de fluidos coulómicos en 3D, el método de sumas de Ewald es la técnica estándar para poder simular sistemas cargados. En el caso de sistemas periódicos en 2D y finitos en la tercera dimensión, como el estudiado en la presente tesis, existen metodologías como sumas de Ewald 3D con una corrección dipolar, sumas de Ewald 2D en geometría plana con condiciones periódicas en 2D y una dimensión finita en la tercera dimensión, o el método de las hojas cargadas propuesto por Valleau, el cual se discute más adelante y se ha utilizado en este trabajo de tesis.

4.3. El Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo es una técnica numérica utilizada ampliamente en la cual el comportamiento dinámico de un conjunto de partículas es reemplazado por un proceso estocástico con movimientos ficticios en donde se minimiza algún tipo de energía. Esto implica ventajas y desventajas. Por ejemplo, el sistema puede ser muestreado de forma muy rápida en el espacio fase al permitirse movimientos espaciales que podrían tomar mucho tiempo para muestreos que dependan del tiempo, como aquellos que se utilizarán en dinámica molecular y/o dinámica browniana. Por otra parte, esta característica representa, a su vez, la principal limitación del método de Monte Carlo, ya que no es posible, en general, poder tener una descripción de un sistema de partículas que dependa del tiempo y/o de sistemas de partículas no ergódicos y/o fuera del equilibrio termodinámico.

En el método de Monte Carlo, el sistema realiza caminos aleatorios en el espacio de configuraciones, partiendo de una configuración arbitraria de partículas como estado inicial. A cada estado se le asigna una probabilidad definida, y el sistema alcanza el equilibrio después de cierto número de pasos en el espacio de configuración. Haciendo uso del ensamble canónico clásico, se sabe que la probabilidad p_N de que un sistema se encuentre en una configuración alrededor

de $\mathbf{r}_N$ es proporcional al factor de Boltzmann correspondiente,

$$p_N \approx e^{-\beta U(\mathbf{r}_N)} \quad (4.1)$$

donde $U(\mathbf{r}_N)$ corresponde a la energía potencial del sistema en la configuración $\mathbf{r}_N$, y siendo $\mathbf{r}_N$ el conjunto de posiciones de las N partículas del sistema que caracterizan a la configuración. Esta probabilidad será básica para la comprensión del algoritmo de Metrópolis, en el cual se basa el método de Monte Carlo.

Se comienza partiendo de una configuración inicial del sistema, a la cual se le asocia una energía potencial $U_0(\mathbf{r}_N)$. Para la generación de subsiguientes configuraciones del sistema, se procede de la siguiente forma:

1. Se selecciona una de las partículas, la cual se desplaza aleatoriamente en las direcciones x , y y z una distancia proporcional a un desplazamiento máximo δr_{max} . Se utiliza un número aleatorio α entre 0 y 1 con una distribución uniforme para realizar el movimiento correspondiente en cada dimensión (ver Fig.[4.4]).
2. Si la energía en esta nueva posición es menor o igual a la posición anterior, el movimiento se *acepta* y en consecuencia la nueva posición de la partícula queda definida.

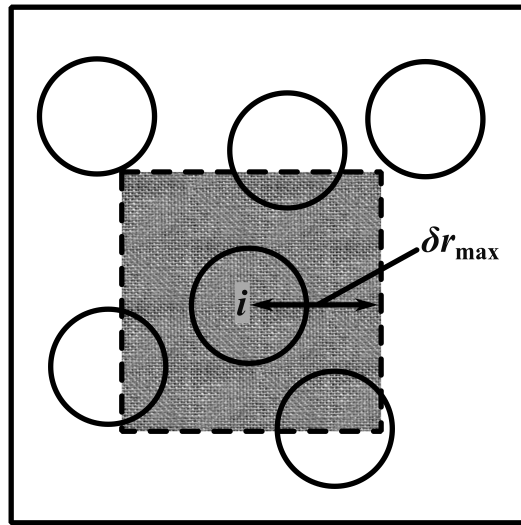


Figura 4.4: Desplazamiento en Monte Carlo.

3. De lo contrario, si la energía potencial aumenta, se selecciona un número aleatorio γ entre 0 y 1. Si $\gamma < e^{-\beta U_i(\mathbf{r}_N)}$, la posición se *acepta*, de lo contrario

el intento de movimiento se *rechaza*. De rechazarse el intento, la partícula continuará con la posición anterior. Este criterio se ilustra en la Fig.[4.5].

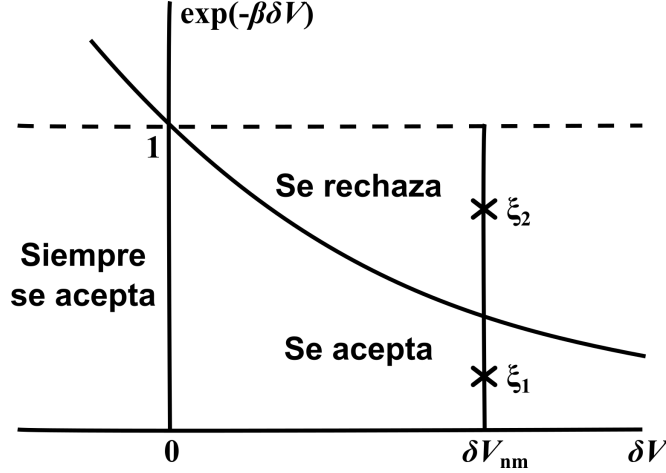


Figura 4.5: Criterio para aceptar o rechazar movimientos en Monte Carlo.

- Este procedimiento se realiza para las N partículas para la obtención de una nueva configuración del sistema, y se repite un cierto número de pasos hasta conseguir un conjunto de configuraciones suficientemente grande del sistema termalizado.

4.4. El Método de las Hojas Cargadas

Debido al decaimiento $1/r$ de las interacciones electrostáticas, no es posible utilizar un truncamiento simple como se discutió en secciones precedentes. Por esta razón, en este trabajo de tesis se utiliza el método de hojas cargadas propuesto por Valleau (Fig.4.7). En este procedimiento se considera la convención de imagen mínima en dos dimensiones para un sistema formado por un electrodo plano infinito en contacto con un electrolito que tiene dimensiones periódicas en los ejes y y z , pero que es finito en el eje x . Una vista lateral de este sistema se muestra en la Fig.4.7. En esa imagen, se observa que el electrodo plano tiene asociada una densidad de carga superficial constante σ_0 , así como una caja central de simulación de longitud L y ancho W , que se replica en todo el espacio. Las cajas de simulación que se replican en todo el espacio se denominan cajas imágenes y son análogas a las que se mostraron en la Fig. 4.2, pero ahora en una red bidimensional de cajas de simulación. A diferencia de Valleau, Boda [44] propuso considerar que cada partícula cargada tenía asociada una "placa infinita"

con densidad de carga $z_i e_0 / W^2$, donde z_i es la valencia de la partícula i , e_0 es la carga del protón, y L^2 es el área de la sección transversal de la caja central de simulación que tiene asociado un volumen $V = LW^2$. De esta manera, Valleau planteó que la interacción entre la partícula i y las demás partículas en la celda central de simulación en la convención de imagen mínima es del tipo $1/r$, mientras que la interacción de las imágenes de la partícula i en la red infinita de cajas de simulación con una partícula j en la celda de simulación central puede ser aproximada por la energía de interacción electrostática producida por una placa infinita con densidad de carga constante $z_i e_0 / W^2$. Por consistencia, es necesario restar la contribución de la sección transversal de área W^2 de la energía electrostática producida por la placa infinita anterior asociada a la partícula i . Físicamente, esto significa que una partícula j dentro de la celda central de simulación interactuará con una placa infinita asociada a la partícula i que tiene un “hoyo” cuadrado. A esta aproximación se le conoce como el método de las hojas cargadas de Valleau con la modificación de Boda. Las expresiones matemáticas asociadas a esta metodología se proporcionarán más adelante, una vez que se haya definido el sistema estudiado en este trabajo de tesis correspondiente al modelo primitivo.

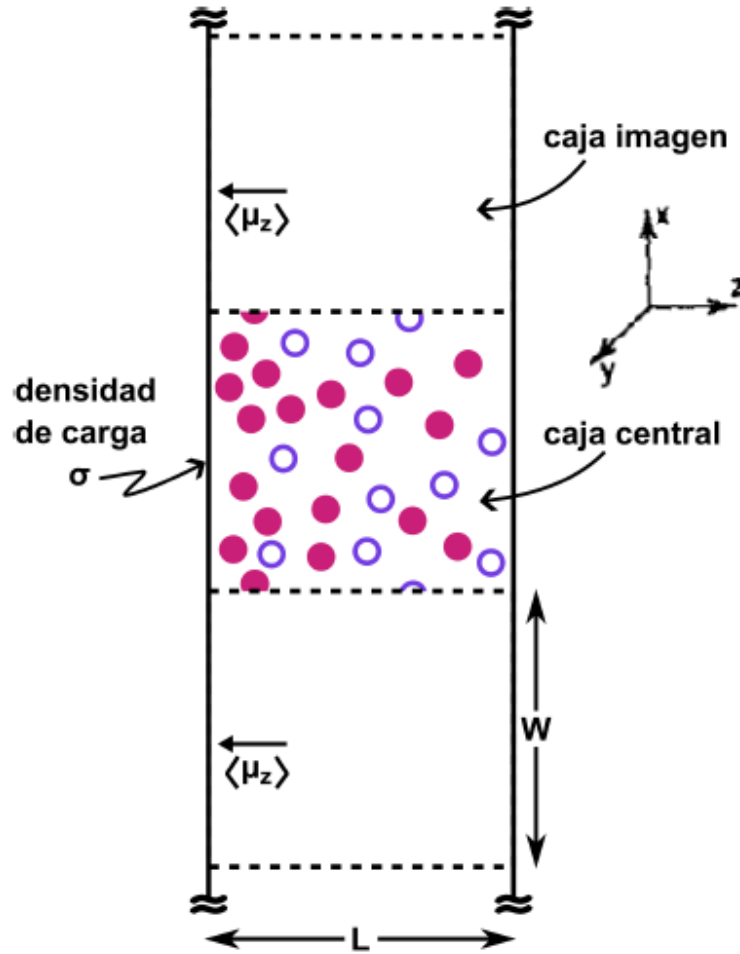


Figura 4.6: Vista lateral del método de las hojas cargadas. El sistema es periódico en las direcciones y y z , y finito en la dirección x . Una partícula en la caja central sentirá el campo debido a las cajas imagen.

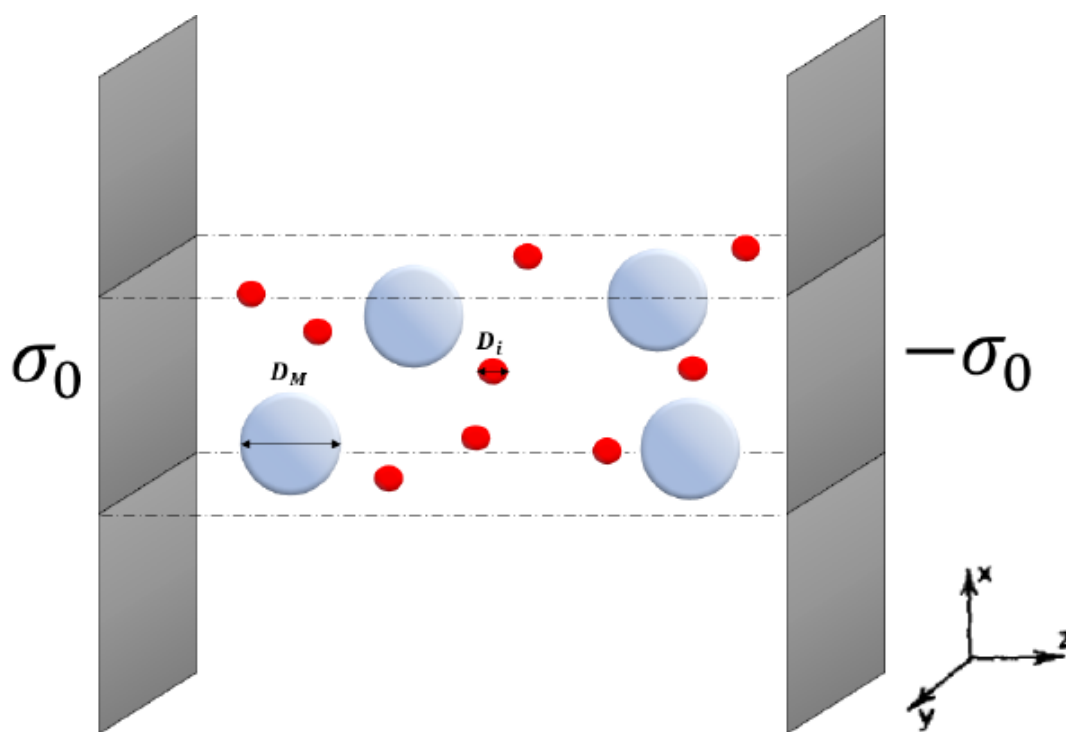


Figura 4.7: Vista tridimensional de nuestra caja central de simulación en el método de las hojas cargadas. El sistema es periódico en las direcciones y y z , y finito en la dirección x , siendo D_M y D_i los diámetros de los macroiones positivos y los aniones pequeños negativos, respectivamente.

5 Sistema modelo, simulaciones y teoría

5.1. Sistema modelo

En este trabajo, consideramos una solución coloidal constituida por macroiones positivos grandes con valencia y diámetro $z_M = +7$ y $R_M = 40$ Å, respectivamente; los cuales son neutralizados por aniones pequeños con valencia y diámetro $z_c = -1$ y $R_c = 3$ Å, respectivamente. Estos valores son consistentes con medidas experimentales de la densidad de carga superficial de nanoesferas de sílice disueltas en agua, que fueron determinadas en función del diámetro coloidal correspondiente por Shi et al. [42].

En el modelo primitivo, las partículas se representan por esferas duras con cargas puntuales incrustadas en sus centros. Específicamente, el potencial de interacción entre un par de partículas i y j es el siguiente:

$$U_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & \text{if } r < \frac{R_i + R_j}{2} \\ \frac{z_i z_j e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} & \text{if } r \geq \frac{R_i + R_j}{2} \end{cases} \quad (5.1)$$

donde R_i y z_i son el diámetro y la valencia de la partícula i , $r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, e_0 es la carga del protón, y ϵ_0 es la permitividad del vacío. Además, las partículas cargadas están disueltas en un solvente acuoso continuo.

Por otro lado, consideraremos que todas las partículas cargadas están encerradas por dos paredes duras cargadas infinitas, que tienen la misma magnitud pero densidades de carga superficial opuestas. Una representación del sistema modelo que imita un supercapacitor de doble capa eléctrica se muestra en la Fig. ??

La distancia de separación entre los electrodos es lo suficientemente grande para minimizar la superposición de las capas dobles eléctricas asociadas a cada electrodo. Dado que todo el sistema electrodos-partículas cargadas es electroneu-

tro, el campo eléctrico en la región espacial ubicada fuera del fluido coulombiano encerrado por los electrodos es cero, según la Ley de Gauss.

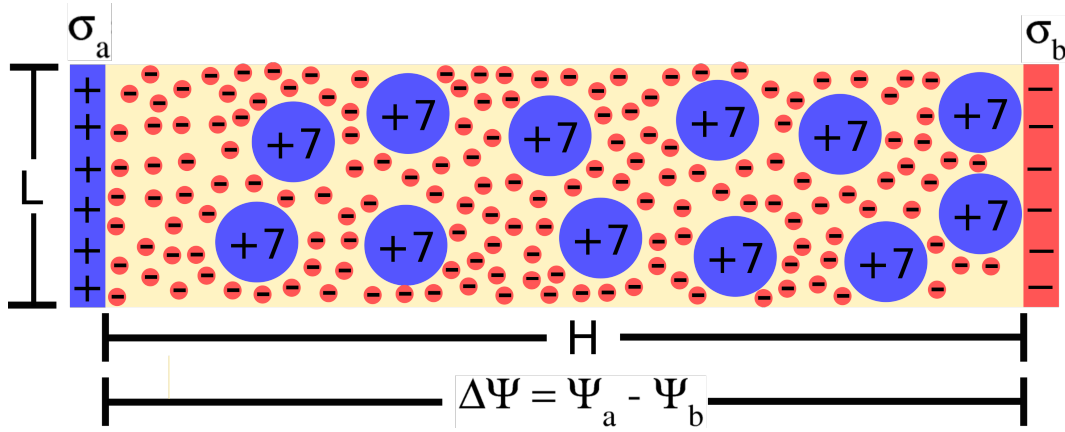


Figura 5.1: Representación bidimensional del sistema modelo

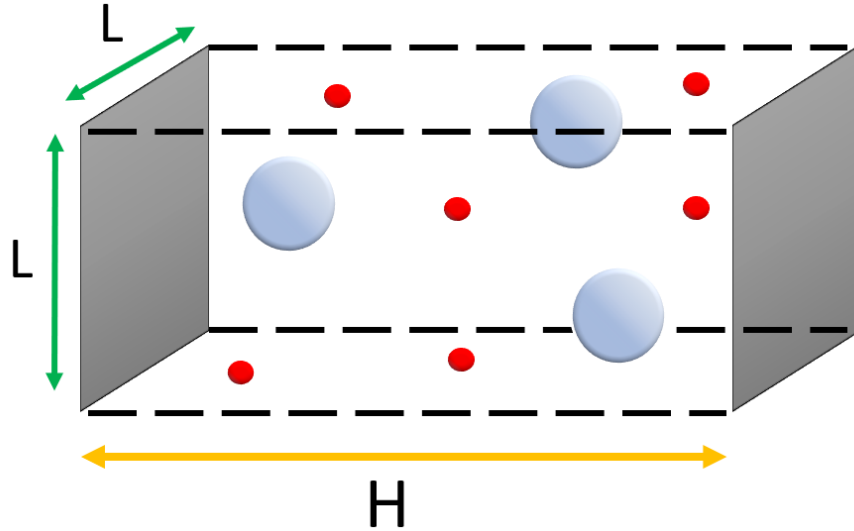


Figura 5.2: Representación tridimensional de la caja central de simulación que se replica en una red infinita bidimensional.

5.2. Simulaciones de Monte Carlo

Se realizaron simulaciones de Monte Carlo (MC) de una mezcla acuosa de macroiones grandes y sus contraiones pequeños monovalentes encerrados por un

par de electrodos cargados en el ensamble canónico NVT. Se consideró una celda de simulación rectangular con ancho L , sección transversal $A = L^2$, longitud H y volumen $V = L^2H$, como se muestra en la Fig. 5.1. Se utilizaron condiciones de contorno periódicas en dos direcciones (ejes y y z), y se consideró una longitud finita a lo largo del eje x . Se colocaron dos paredes cargadas infinitas e impenetrables, a y b , en ambos lados de la caja de simulación para confinar la solución coloidal como se muestra en la Fig.???. El electrodo a con densidad de carga superficial σ_a se ubicó en $x = 0$, mientras que el electrodo b con densidad de carga superficial $\sigma_b = -\sigma_a$ está en $x = H$. Alrededor de 3200 partículas cargadas se pusieron dentro de la caja de simulación. La longitud H de la caja de simulación se ajustó para alcanzar la concentración de bulto deseada en $x = H/2$ con un error del 1 % o menos, cumpliendo también la condición de electroneutralidad. El algoritmo clásico de Metrópolis fue utilizado en las simulaciones canónicas en el ensamble NVT. Se realizaron al menos 1×10^5 ciclos de MC en el proceso de termalización, y se realizaron 3×10^6 ciclos de MC en las ejecuciones de producción. Las interacciones electrostáticas se calcularon mediante el método de hojas cargadas propuesto por Torrie y Valleau [43] utilizando la modificación de Boda [44], discutido en las secciones anteriores.

En el modelo primitivo, las interacciones entre partículas cargadas pueden agruparse en dos tipos: interacciones de una sola partícula e interacciones de dos partículas. Estas interacciones también pueden separarse en una contribución de esfera dura y una componente electrostática. La interacción de dos partículas para esferas duras se expresa como $S_{ij}(r) = 0$ si las partículas i (en posición $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$) y j (en posición $\vec{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$) no se superponen, y $S_{ij}(r) = \infty$ de lo contrario, con $r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. La interacción de una sola partícula con esferas duras se puede escribir como $S_i(x_i) = 0$ si no hay superposición entre una partícula cargada i y los dos planos duros infinitos ubicados en $x = 0$ y $x = H$, para $0 < x_i < H$; de lo contrario, $S_i(x_i) = \infty$.

Las interacciones de una sola partícula y de dos partículas se pueden escribir como

$$W^{one-body}(x_i) = S_i(x_i) + U_i^a(x_i) + U_i^b(x_i) \quad (5.2)$$

y

$$twoW^{two-body}(\vec{r}_{ij}) = S_{ij}(r) + U_{ij}^{cs}(r, x_i, x_j). \quad (5.3)$$

En las ecuaciones 5.2 y 5.3, para $\frac{R_i}{2} \leq x_i \leq H - \frac{R_i}{2}$ y $\sigma_b = -\sigma_a$, se tiene de forma explícita:

$$U_i^a(x_i) = -\frac{\sigma_a z_i e_0}{\varepsilon_0 \varepsilon} x_i, \quad (5.4)$$

$$U_i^b(x_i) = -\frac{\sigma_b z_i e_0}{\varepsilon_0 \varepsilon} (H - x_i), \quad (5.5)$$

y

$$U_{ij}^{cs}(r, x_i, x_j) = \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} z_i z_j \left(\frac{1}{r} - \left\{ 4 \ln \left[\frac{\frac{1}{2} + r_1}{r_2} \right] - \frac{4|\bar{x}|}{L} \tan^{-1} \left(\frac{4r_1|\bar{x}|}{L} \right) \right\} \right) \quad (5.6)$$

donde $r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, $\bar{x} = x_i - x_j$, $r_1 = \sqrt{0.5 + (\bar{x}/L)^2}$, y $r_2 = \sqrt{0.25 + (\bar{x}/L)^2}$, de acuerdo al método de las hojas cargadas. Aquí, x_i es la distancia perpendicular de la partícula i a la superficie del electrodo a ubicado en $x = 0$, R_i es el diámetro de la partícula i , y σ_a y σ_b son las densidades de carga superficial de los electrodos a y b ubicados en $x = 0$ y $x = H$, respectivamente.

La energía total del sistema se define entonces como

$$W_T = \sum_{i=1}^N W^{one-body}(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N W^{two-body}(\vec{r}_{ij}), \text{ for } i \neq j, \quad (5.7)$$

con N el número total de partículas. Se pueden consultar más detalles sobre las simulaciones de Monte Carlo en otros trabajos de investigación ya publicados [47–49].

5.3. Teoría de ecuaciones integrales y la ecuación de Poisson-Boltzmann no lineal

La ecuación de Ornstein-Zernike que describen la nube iónica alrededor de un solo macroión esférico se escribe como

$$h_{Mj}(r) = c_{Mj}(r) + \sum_{k=-,+} \rho_k \int h_{Mk}(t) c_{kj}(|\vec{r} - \vec{t}|) dV, \quad (5.8)$$

para $j = +, -$, donde $h_{Mj}(r) = g_{Mj}(r) - 1$ son las funciones de correlación totales, y $g_{Mj}(r)$ son las funciones de distribución radial. Las funciones de correlación directa entre los iones y el coloide esférico se especifican utilizando la cerradura de cadena hipertejida (HNC, por sus siglas en inglés) $c_{Mj}(r) = -\beta U_{Mj}(r) + h_{Mj}(r) - \ln[h_{Mj}(r) + 1]$. Si se emplea $c_{kj}(|\vec{r} - \vec{t}|) = -\beta(z_k z_j e_0^2)/(4\pi\varepsilon_0\epsilon|\vec{r} - \vec{t}|)$ en el integrando de la ecuación 5.8, se obtiene la versión de ecuaciones integrales de la teoría

clásica de Poisson-Boltzmann no lineal [50]. Si $c_{kj}(|\vec{r} - \vec{t}|)$ se aproxima utilizando las funciones de correlación directa obtenidas a partir de la aproximación esférica media (MSA, por sus siglas en inglés), entonces se obtiene la teoría de ecuaciones integrales de cadena hipertejida /aproximación esférica media, o HNC/MSA.

En particular, en un trabajo reciente, se ha publicado una formulación de la ecuación de Ornstein-Zernike para una cantidad arbitraria de especies iónicas completamente asimétricas en tamaño y carga, que se ha resuelto eficientemente utilizando el Método de Elemento Finito [51]. En este trabajo de tesis doctoral, consideramos un macroión central con un diámetro de 1×10^7 Å, para alcanzar, de forma práctica, el límite plano teórico asociado a cada electrodo.

Suponiendo que cada electrodo en la caja de simulación está en equilibrio con una solución de macroiones en solución, es posible construir la diferencia de potencial electrostático medio entre el par de electrodos utilizando tanto la teoría de ecuaciones integrales como la ecuación de Poisson-Boltzmann no lineal. Con este objetivo en mente, establecimos longitudes suficientemente grandes de H en las simulaciones de Monte Carlo, a fin poder ignorar los efectos de superposición entre las dobles capas eléctricas simuladas, las cuales estarían asociadas a cada electrodo individual en el supercapacitor (ver, por ejemplo, la Fig. 5.1). Por lo anterior, hemos realizado la superposición de la densidad de carga superficial integrada teórica y el potencial electrostático medio asociado a cada electrodo en contacto con una solución de macroiones a la misma concentración en el bulto. Esto nos permite utilizar la teoría de ecuaciones integrales y la ecuación de Poisson-Boltzmann no lineal para calcular el potencial electrostático medio entre los dos electrodos (para $0 < x < H$), de manera análoga a la forma en que se obtuvo en las simulaciones numéricas de Monte Carlo.

5.4. Propiedades electrostáticas

Los perfiles de las partículas cargadas se cuantificaron mediante $\rho_i(x)$, que es la densidad promedio de partículas de la especie i por unidad de área en la posición x (para $0 < x < H$). La distancia $x = H/2$ corresponde al punto medio de la caja de simulación en el eje x , que se utiliza para calcular la concentración en el bulto de la solución de macroiones. Este valor de bulto se utilizó en la descripción teórica.

En las simulaciones, la densidad de carga superficial integrada por unidad de área, se define como

$$\sigma(x) = \sigma_a + \int_0^x \sum_i \rho_i(x') z_i e_0 dx' \quad (5.9)$$

para $0 < x < H$. Como la solución coloidal es electroneutra, $\sigma(H - \delta) = \sigma_a$ para $\delta \ll 1$. Cuando se agrega la densidad de carga superficial del electrodo b $\sigma_b = -\sigma_a$ (ubicado en $x = H$) a la densidad de carga superficial integrada en $x = H - \delta$, se obtiene la condición de electroneutralidad para todo el sistema $\sigma(H - \delta) + \sigma_b = 0$.

De acuerdo a la ley de Gauss y a la condición de electroneutralidad global de todo el sistema, el campo eléctrico puede escribirse como

$$E(x) = \frac{\sigma(x)}{\epsilon_0 \epsilon} = -\frac{d\Psi(x)}{dx}. \quad (5.10)$$

El potencial electrostático medio con respecto al electrodo b localizado en $x = H$ puede escribirse como:

$$\Delta\Psi(x) = \Psi(x) - \Psi(x = H) = \int_x^H \frac{\sigma(x')}{\epsilon_0 \epsilon} dx' \quad (5.11)$$

Tanto en la teoría de ecuaciones integrales de HNC/MSA como en la ecuación de NLPB, el potencial electrostático medio $\Delta\psi(x)$ puede aproximarse como la superposición del potencial electrostático medio producido por un solo electrodo ubicado en $x = 0$, con una densidad de carga superficial σ_a , y otro electrodo ubicado en $x = H$, con una densidad de carga superficial $\sigma_b = -\sigma_a$, cuando ambos potenciales se miden con respecto a la misma concentración en el bulto de la solución de macroiones. A partir del potencial electrostático medio, el campo eléctrico teórico asociado $E(x)$ y la densidad de carga superficial integrada $\sigma(x)$ pueden determinarse a partir de las ecuaciones 5.9 y 5.10.

6 Resultados

Los perfiles de densidad de partículas de la solución de macroiones se muestran en la Fig. 6.1 para dos casos: en las figuras 6.1(a) y 6.1(b) ambos electrodos son neutros o sin carga, mientras que en las figuras 6.1(c) y 6.1(d) la densidad de carga superficial de los electrodos a y b es de 0.02 C/m^2 y -0.02 C/m^2 , respectivamente. Para los electrodos neutros, los perfiles de densidad de partículas muestran un comportamiento oscilatorio y son simétricos respecto al punto medio de la caja de simulación, en $x = H/2$. Además, la adsorción de macroiones grandes es mayor que la de los aniones pequeños, lo cual se debe a efectos entrópicos. Cuando ambos electrodos están cargados (ver Fig.6.1(c) y Fig.6.1(d)), se observa un comportamiento oscilatorio en las densidades de las partículas. Esta característica es más notable cuando los macroiones son contraiones del electrodo b . Además, el valor de contacto de los macroiones es significativamente mayor que el mostrado por los aniones pequeños, es decir, $\rho_M(R_M/2) > \rho_c(R_c/2)$ y $\rho_M(H - R_M/2) > \rho_c(H - R_c/2)$, donde el diámetro de los macroiones y aniones es R_M y R_c , respectivamente. En todos los paneles de la Figura 6.1, la teoría de ecuaciones integrales muestra un acuerdo cercano respecto a las simulaciones de Monte Carlo. Por el contrario, la ecuación no lineal de Poisson-Boltzmann muestra densidades monotónicas de las partículas cargadas desde la superficie del electrodo hasta la región del bulto (no mostrada).

La densidad de carga superficial integrada correspondiente a cada panel de la Figura 6.1 se muestra en la Figura 6.2. En el caso de electrodos neutros, tanto las simulaciones de Monte Carlo como la teoría de ecuaciones integrales muestran un comportamiento oscilatorio; en tanto, la teoría no lineal de Poisson-Boltzmann muestra un comportamiento monotónico en la región delimitada por la distancia de máximo acercamiento de los macroiones con respecto a cada electrodo, es decir, en la región $(R_M/2) < x < (H - R_M/2)$. Cuando ambos electrodos están cargados, es posible observar una inversión de los roles de los contraiones con respecto a ambos electrodos. Así, surge el fenómeno de inversión de la carga [52–56], que es la sobrecompensación de la densidad de carga superficial desnuda del electrodo por sus contraiones, como se muestra en las figuras 6.2(c) y 6.2(d). En esos paneles,

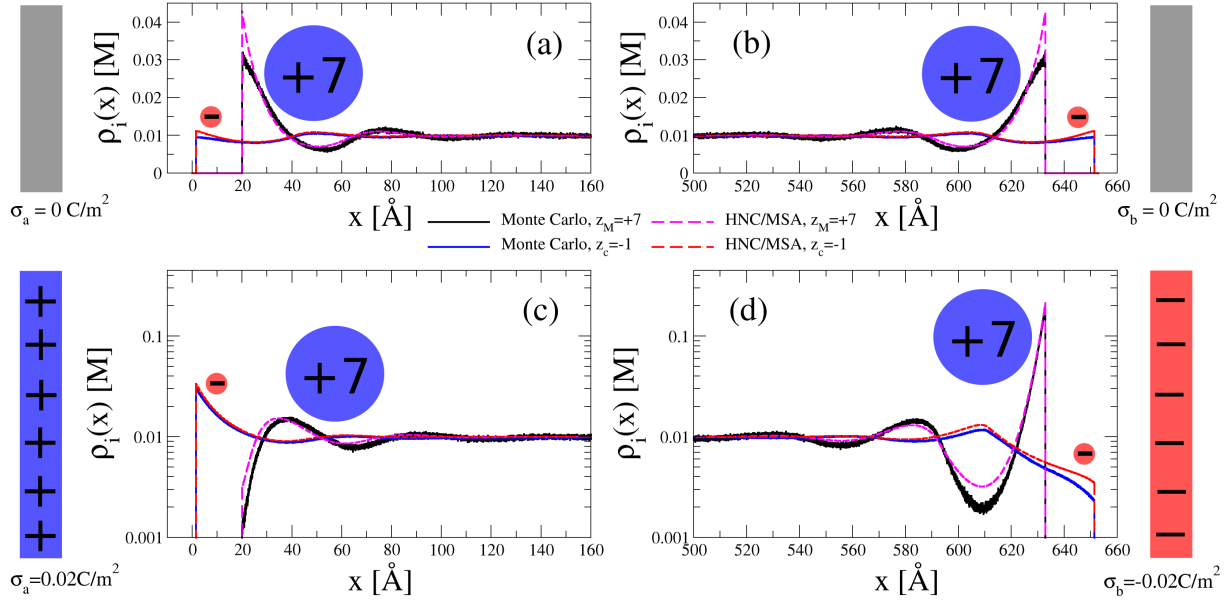


Figura 6.1: (En color): Perfiles iónicos de macroiones multivalentes y contraiones monovalentes en función de la distancia, predichos por simulaciones de Monte Carlo (líneas continuas) y la teoría de ecuaciones integrales (líneas discontinuas) en el formalismo HNC/MSA. Los paneles (a) y (b) corresponden a un sistema en el que los electrodos son neutros, o no cargados, y están separados por una distancia de $H = 652.8 \text{ Å}$. Los paneles (c) y (d) corresponden a un sistema en el que el electrodo cargado positivamente a ubicado en $x = 0$ tiene una densidad de carga superficial $\sigma_a = 0.02 \text{ C/m}^2$, y el electrodo cargado negativamente b ubicado en $H = 652.8 \text{ Å}$ tiene una densidad de carga superficial $\sigma_b = -0.02 \text{ C/m}^2$. En todos los paneles, la concentración en el bulto (en $x = H/2$ para las simulaciones de Monte Carlo) es de 0.01 M . Nótese que la concentración de los aniones pequeños está dividida entre 7 para facilitar la comparación con el perfil de los macroiones.

es posible observar regiones espaciales donde, $\sigma(x)$ y σ_a tienen signos opuestos. Esto significa que los contraiones de un electrodo dado no solo lo neutralizan, sino que también invierten el signo de la densidad de carga integrada con respecto a la carga desnuda de un solo electrodo. Este comportamiento es promovido por contribuciones entrópicas y electrostáticas en ausencia de adsorción específica [52, 55, 56, 58, 59]. Por el contrario, la teoría clásica de Poisson-Boltzmann no lineal de iones puntuales no muestra el fenómeno de inversión de la carga.

Por otra parte, la anomalía de amplificación de la carga superficial es la aparición de regiones espaciales donde la densidad de carga superficial integrada es mayor que la densidad de carga superficial desnuda de uno de los electrodos [20, 47]. Este comportamiento se muestra en las simulaciones de Monte Carlo

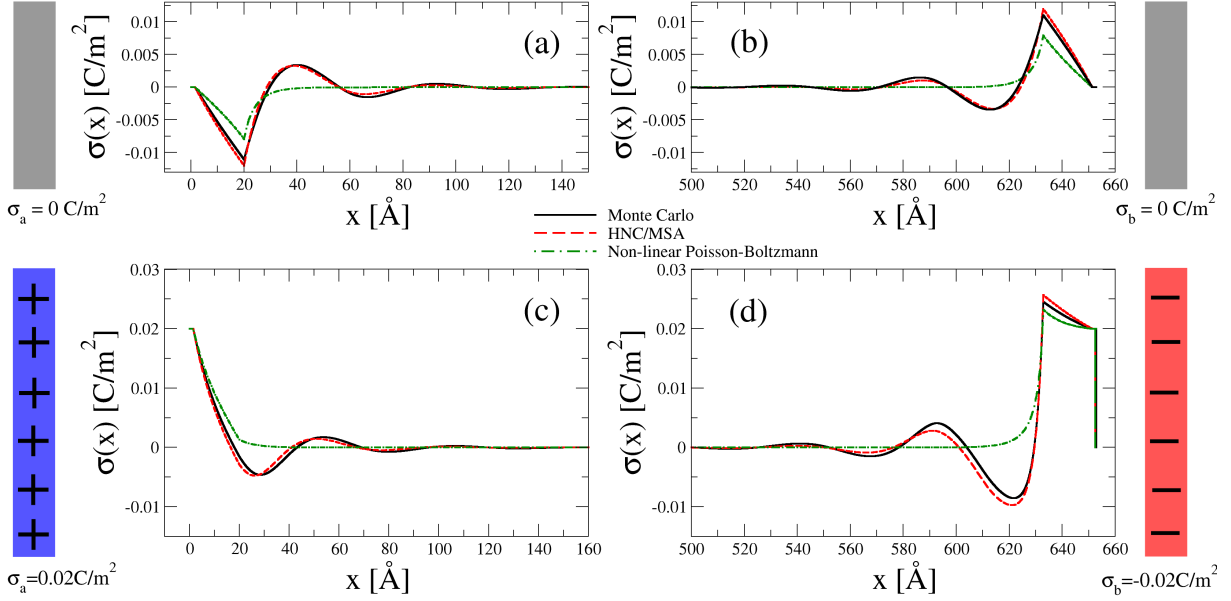


Figura 6.2: (En color): Densidad de carga superficial integrada en función de la distancia, asociada a la Fig. 6.1, predicha por simulaciones de Monte Carlo (línea continua), la teoría de ecuaciones integrales (línea discontinua) en el formalismo HNC/MSA, y la teoría de Poisson-Boltzmann no lineal (línea con puntos y guiones). Los paneles (a) y (b) corresponden al caso en que los electrodos son neutros o no cargados, mientras que los paneles (c) y (d) corresponden a la instancia en que el electrodo a está cargado positivamente y el electrodo b está cargado negativamente. En todos los paneles, la concentración en el bulto es de 0.01 M. Note que $\sigma(x = 0) = 0.02 \text{ C/m}^2$ y $\sigma(x = H) = 0 \text{ C/m}^2$ para $H = 652.8 \text{ Å}$ debido a la condición de electroneutralidad.

y en ambas teorías, como se muestra en 6.2(d), donde es posible observar que $\sigma(x) > \sigma_a$ para $H - R_M/2 < x < H - R_c/2$. Este efecto es producido por la asimetría en tamaño entre los macroiones grandes y sus contraiones pequeños.

El potencial electrostático medio tomado como referencia al electrodo b , correspondiente a los perfiles de partículas y la carga superficial integrada mostrada en las figuras 6.1 y 6.2, se muestra en la figura 6.3. En este caso, las simulaciones de Monte Carlo y la teoría de ecuaciones integrales muestran un comportamiento no monótono, mientras que la teoría no lineal de Poisson-Boltzmann muestra un comportamiento monótono. Además, para el caso en que las placas están cargadas, la ecuación no lineal de Poisson-Boltzmann sobrestima la diferencia del potencial electrostático medio entre los electrodos a y b , mientras que la teoría de ecuaciones integrales se asemeja a los datos de simulación de Monte Carlo, subestimando ligeramente la diferencia $\Psi_a - \Psi_b$.

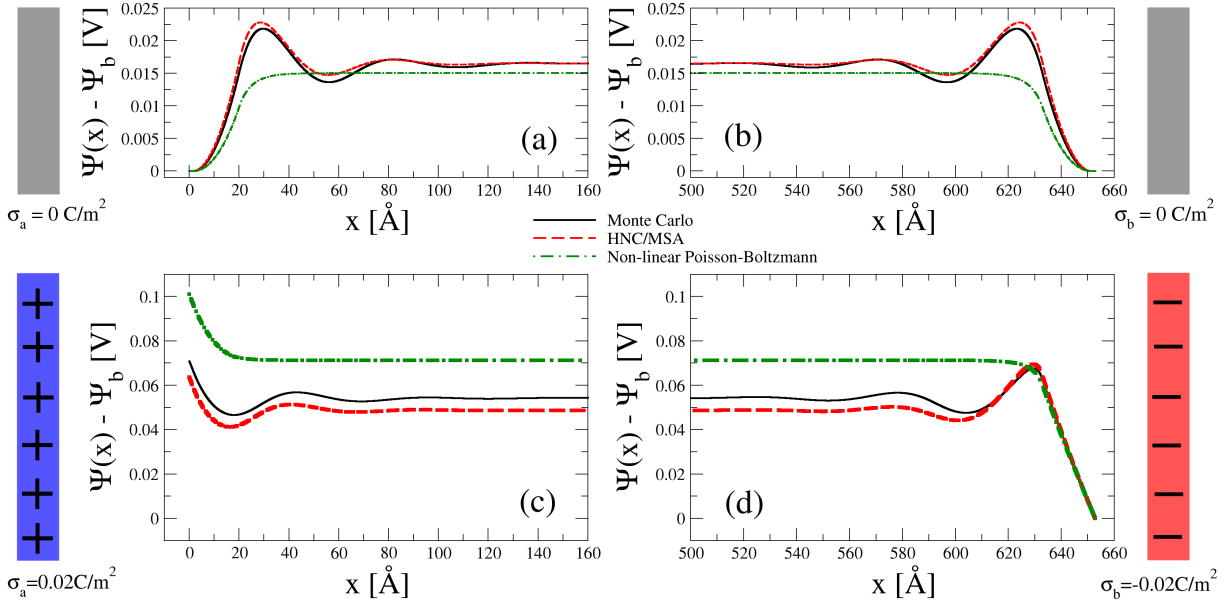


Figura 6.3: (En color): Potencial electrostático medio en función de la distancia medida con respecto a la superficie del electrodo b asociada a las Figuras 6.1 y 6.2 predicha por simulaciones de Monte Carlo (línea continua), la teoría de ecuaciones integrales (línea discontinua) en el formalismo HNC/MSA, y la teoría de Poisson-Boltzmann no lineal (línea de puntos y guiones). Los paneles (a) y (b) corresponden al caso en el que los electrodos son neutros o no cargados, mientras que los paneles (c) y (d) corresponden a la instancia en la que el electrodo a está cargado positivamente y el electrodo b está cargado negativamente. En todos los paneles, la concentración en el bulto es de 0.01 M.

En la Fig. 6.4, se muestra la diferencia del potencial electrostático medio en el electrodo a con respecto a su valor en el bulto ($x = H/2$ para las simulaciones de Monte Carlo), como una función de σ_a , para varias concentraciones de macroiones. En las Figuras 6.4(a) y 6.4(b), se observa que para valores positivos de σ_a ambas teorías muestran un buen acuerdo con respecto a las simulaciones de Monte Carlo, cuando los contraiones del electrodo son los aniones pequeños. Para la concentración más alta de macroiones, las simulaciones de Monte Carlo y la teoría de ecuaciones integrales muestran una buena concordancia, mientras que la ecuación de Poisson-Boltzmann no lineal sobreestima los valores de la simulación como se muestra en la Figura 6.4(c). Por el contrario, en el caso en que los macroiones grandes son los contraiones del electrodo a , para valores negativos de σ_a , las teorías de ecuaciones integrales y de Poisson-Boltzmann no lineal sobreestiman y subestiman, respectivamente, los datos de simulación para todas las concentraciones de macroiones. Cabe destacar que para un electrodo no cargado,

o neutro, surge un potencial de carga cero debido a la asimetría de tamaño iónico entre los macroiones grandes y los aniones pequeños, cuya magnitud aumenta cuando la concentración de los macroiones en el bulto se incrementa.

La capacitancia diferencial asociada a las curvas mostradas en la Fig. 6.4 se exhibe en la Fig. 6.5. En el caso en que los aniones pequeños son contraiones de un electrodo positivo, la capacitancia diferencial predicha por ambas teorías muestra un buen acuerdo con respecto a la predicha por las simulaciones de Monte Carlo para valores positivos de σ_a y bajas concentraciones de macroiones. Además, una concavidad o inversión de curvatura de la capacitancia diferencial cerca del punto de carga cero (cuando los electrodos son neutros o no cargados) es predicha por las simulaciones de Monte Carlo y la teoría de ecuaciones integrales para la concentración más alta de macroiones. Es decir, para valores bajos de σ_a , se observa que $\frac{d^2 C_{diff}(\sigma_a)}{d\sigma_a^2} > 0$ en las Fig. 6.5(a) y 6.5(b), mientras que en la Fig. 6.5(c) se aprecia que $\frac{d^2 C_{diff}(\sigma_a)}{d\sigma_a^2} < 0$ de acuerdo a los resultados de MC y HNC/M-SA. Por el contrario, la teoría de Poisson-Boltzmann no lineal no muestra este comportamiento, prediciendo que $\frac{d^2 C_{diff}(\sigma_a)}{d\sigma_a^2} > 0$ para todas las concentraciones de las soluciones de macroiones. Además, alrededor del punto de carga cero, la capacitancia diferencial aumenta para una densidad de carga superficial fija σ_a en función de la fuerza iónica de la solución de macroiones. Para densidades de carga superficial negativas de σ_a , las curvas de capacitancia diferencial muestran un comportamiento similar al observado en la Fig. 6.4, es decir, las teorías de ecuaciones integrales y de Poisson-Boltzmann no lineal sobreestiman y subestiman, respectivamente, los datos de simulación para todas las concentraciones de macroiones.

De forma interesante, una inversión de la concavidad de la capacitancia diferencial, en función de la concentración del electrolito, análoga a la mostrada por nuestras simulaciones y por los resultados de las ecuaciones integrales alrededor del punto de carga cero (ver Fig. 6.5), ha sido observada experimentalmente en sistemas de líquidos iónicos por Jitvisate y Seddon. [60]. En tal trabajo, la concentración y el acoplamiento electrostático de diferentes líquidos iónicos diluidos, disueltos en un solvente orgánico (dimetilsulfóxido), se incrementaron hasta que estas propiedades alcanzaron su valor máximo en el bulto en ausencia de solvente. En particular, el líquido iónico sin solvente 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([EMIM]⁺ [NTf₂]⁻), produjo una capacitancia diferencial experimental de 0.067 F/m^2 para una concentración en el bulto de 3.88 M y una constante dieléctrica igual a 12 [60]. Por el contrario, la solución acuosa de macroiones más concentrada mostrada en la Fig. 6.5(c), a una concentración de 0.01 M y una constante dieléctrica igual a 78.5, exhibe una capacitancia diferencial simulada y teórica de aproximadamente 0.6 F/m^2 en el punto de carga

cero, lo cual es casi un orden de magnitud mayor que lo observado experimentalmente en presencia de un líquido iónico monovalente sin solvente con una baja constante dieléctrica [60], lo cual es muy notable y refuerza la premisa original de utilizar soluciones con macroiones en medios acuosos para diseñar y fabricar supercapacitores más eficientes y seguros.

Por otro lado, la diferencia del potencial electrostático medio entre los electrodos a y b , $\Delta\Psi(\sigma_a) = \Psi(\sigma_a) - \Psi(\sigma_b)$ (con $\sigma_b = -\sigma_a$), se muestra en la Fig. 6.6. Aquí se observa que $\Delta\Psi(\sigma_a)$ aumenta de manera monotónica en función de σ_a para todas las concentraciones de macroiones. Además, la teoría de ecuaciones integrales y la teoría de Poisson-Boltzmann no lineal subestiman y sobreestiman, respectivamente, los datos de simulación en función de σ_a para cada concentración de macroiones. Para un valor fijo de σ_a , $\Delta\Psi(\sigma_a)$ disminuye en función de la concentración de macroiones.

Definimos la capacitancia del supercapacitor de doble capa eléctrica como

$$C(\sigma_a) = \frac{\sigma_a}{\Delta\Psi(\sigma_a)}. \quad (6.1)$$

En concordancia, la capacitancia del supercapacitor se muestra como una función de σ_a y la concentración de macroiones en la Fig. 6.7. Aquí se observa que, para un valor fijo de σ_a , $C(\sigma_a)$ aumenta en función de la concentración de macroiones. Como resultado, la capacitancia total $C(\sigma_a)$ puede mejorarse mediante soluciones acuosas concentradas de macroiones grandes multivalentes. Además, la capacitancia aumenta en función de σ_a para las concentraciones más bajas de macroiones de 0.0001 M y 0.001 M, mostradas en las Figuras 6.7(a) y 6.7(b), respectivamente. En el caso de la concentración más alta de macroiones, de 0.01 M, mostrada en la Fig. 6.7(c), la capacitancia permanece casi constante en valores bajos de σ_a , y disminuye ligeramente en altas densidades de carga superficial de los electrodos.

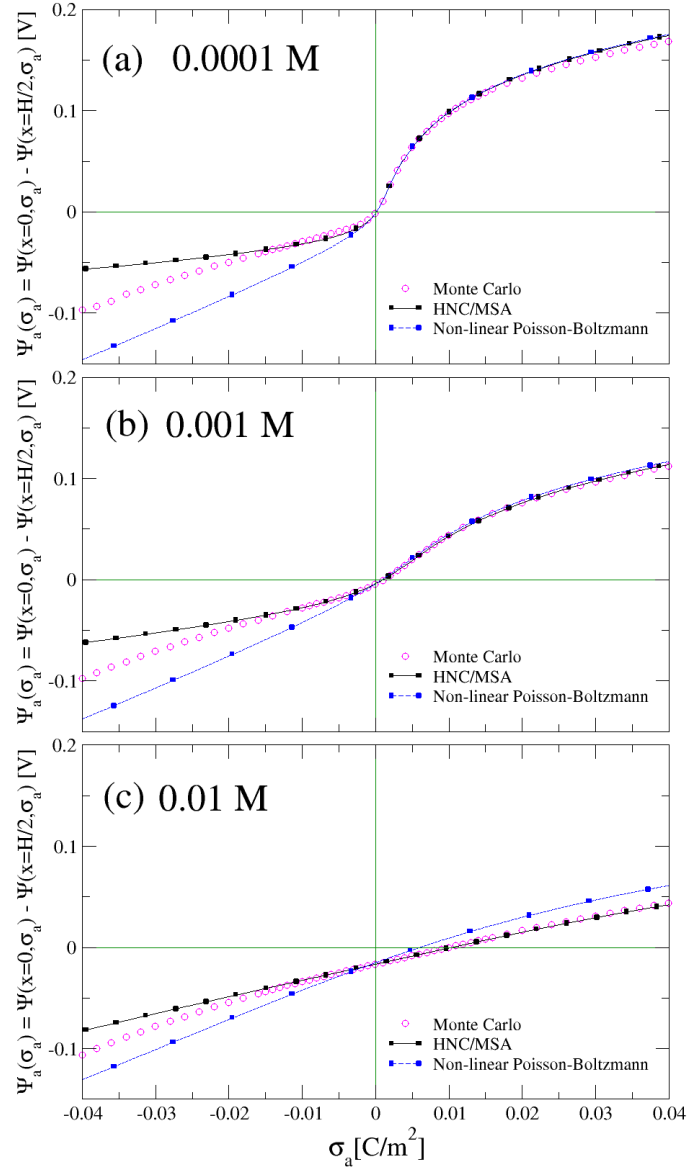


Figura 6.4: (En color): Potencial electrostático medio en la superficie del electrodo a medido con respecto al potencial electrostático medio en el volumen (en $x = H/2$ para las simulaciones de Monte Carlo). La concentración en el bulto es (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M y (c) 0.01 M. Los símbolos vacíos rosados, la línea sólida negra y la línea discontinua azul corresponden a las simulaciones de Monte Carlo, la teoría de ecuaciones integrales en el formalismo HNC/MSA, y la teoría de Poisson-Boltzmann no lineal, respectivamente. En todos los casos, $\sigma_b = -\sigma_a$.

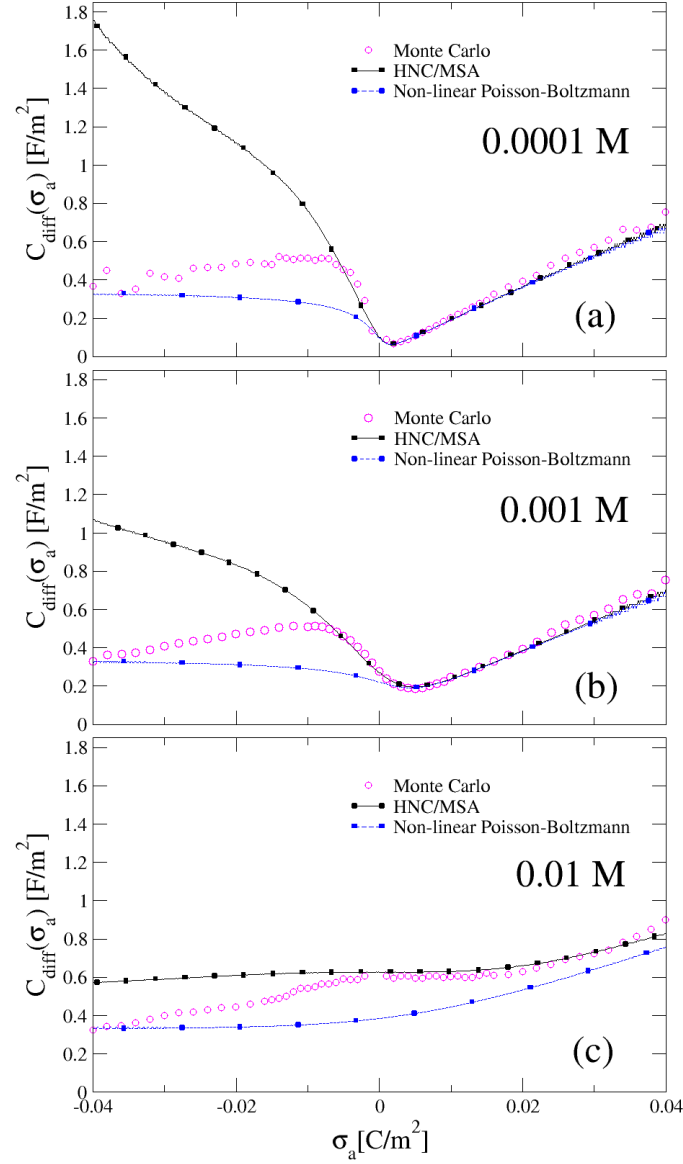


Figura 6.5: (En color): Capacitancia diferencial en la superficie del electrodo a asociada a la Fig. 6.4. La concentración en el bulo es (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M y (c) 0.01 M. Los símbolos vacíos rosados, la línea sólida negra y la línea discontinua azul corresponden a las simulaciones de Monte Carlo, la teoría de ecuaciones integrales en el formalismo HNC/MSA y la teoría de Poisson-Boltzmann no lineal.

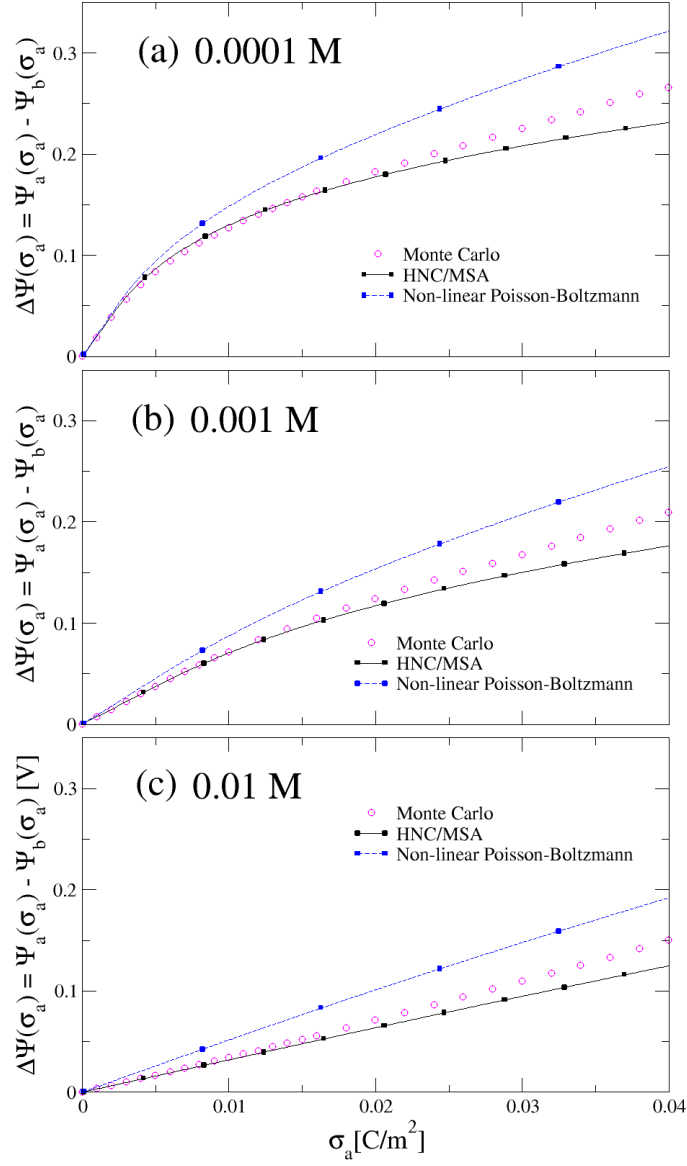


Figura 6.6: (En color): Potencial electrostático medio en el electrodo a usando el electrodo b como referencia. La concentración en el bulto es (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M y (c) 0.01 M. Los símbolos vacíos rosados, la línea sólida negra y las líneas discontinuas azules corresponden a las simulaciones de Monte Carlo, la teoría de ecuaciones integrales en el formalismo HNC/MSA y la teoría de Poisson-Boltzmann no lineal. En todos los casos, $\sigma_b = -\sigma_a$ y $\Psi_b(\sigma_a) = \Psi_b(\sigma_b = -\sigma_a)$.

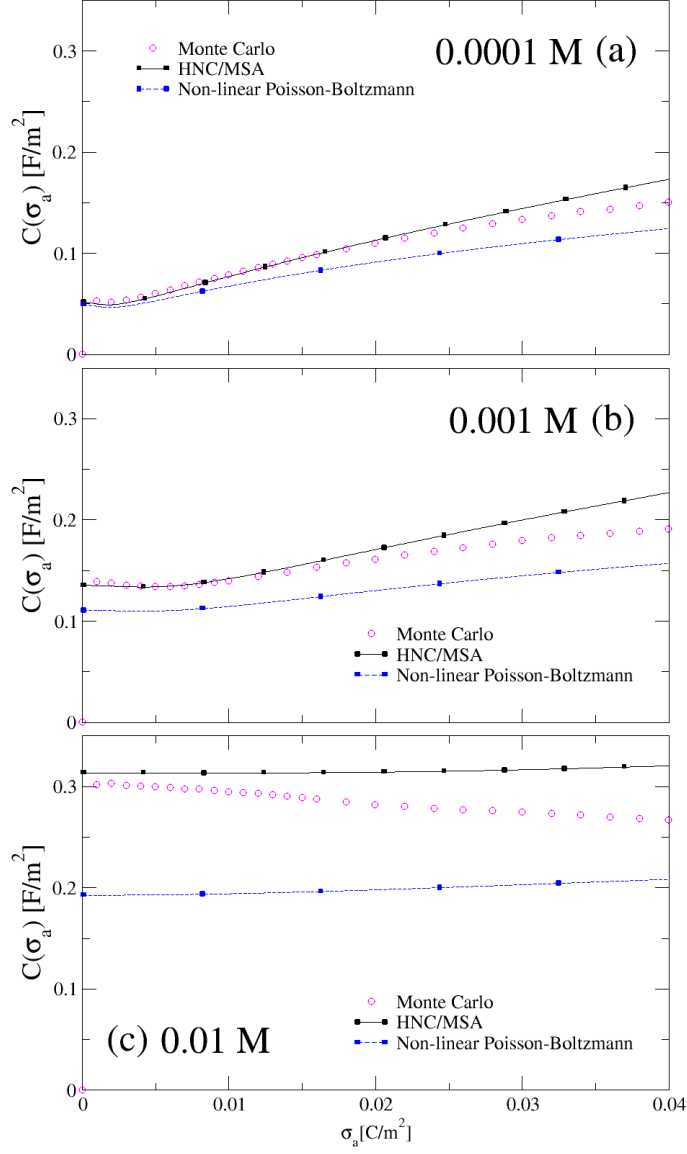


Figura 6.7: (En color): Capacitancia del supercapacitor de doble capa eléctrica $C(\sigma_a) = \sigma_a / \Delta\Psi(\sigma_a)$ asociada a la Fig. 6.6. La concentración en el bulto es (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M y (c) 0.01 M. Los símbolos vacíos rosados, la línea sólida negra y las líneas discontinuas azules corresponden a las simulaciones de Monte Carlo, la teoría de ecuaciones integrales en el formalismo HNC/MSA y la teoría de Poisson-Boltzmann no lineal. En todos los casos, $\sigma_b = -\sigma_a$.

7 Análisis de un caso límite

En el capítulo anterior se ha estudiado el comportamiento electrostático de un supercapacitor plano lleno de una solución coloidal constituida por macroiones grandes positivos con valencia y diámetro $z_M = +7$ y $d_M = 40 \text{ Å}$ (4 nm), respectivamente, que son neutralizados por aniones pequeños con valencia y diámetro $z_c = -1$ y $d_c = 3 \text{ Å}$ (0.3 nm), respectivamente, en el bulto.

Desde un punto de vista físico, sería interesante observar el efecto de reducir el diámetro de los macroiones manteniendo la misma valencia, lo cual es equivalente a aumentar la densidad de carga superficial de los macroiones. Por lo tanto, hemos utilizado la teoría de ecuaciones integrales con la cerradura de HNC/MSA, para estudiar el caso límite en el que los macroiones, con valencia $z_M = +7$, y los aniones, con valencia $z_c = -1$, tienen el mismo diámetro, es decir, $d_M = d_+ = d_c = d_- = 3 \text{ Å}$. Llamemos a esta elección de tamaño y valencias de las partículas modelo B.

El sistema original, en el que $d_M = d_+ = 40 \text{ Å}$ y $z_M = z_+ = +7$; y $d_c = d_- = 3 \text{ Å}$ y $z_c = z_- = -1$ será denominado modelo A. Nótese que el modelo B es un caso límite del modelo A, el cual se ha discutido en detalle en el capítulo anterior.

En la Fig. 7.1 se observa que, para $\sigma_a < 0$, la magnitud del potencial electrostático medio asociado al modelo B es significativamente menor que la asociada al modelo A, según la teoría de ecuaciones integrales HNC/MSA (compare las líneas sólidas roja y negra). Esto se debe a un mayor apantallamiento electrostático producido por macroiones más pequeños, con carga opuesta a la del electrodo; es decir, para $\sigma_a < 0$ y $z_M = +7$. Curiosamente, para $\sigma_a > 0$ y $z_M = +7$, el apantallamiento electrostático predicho por los cálculos HNC/MSA para el modelo B es muy similar al mostrado por la teoría no lineal de Poisson-Boltzmann en el modelo A (es decir, para distancias de máximo acercamiento diferentes de los coiones asociados a cada modelo, a saber, $d_M/2 = 20 \text{ Å}$ para el modelo A y $d_c/2 = 1.5 \text{ Å}$ para el modelo B) para densidades de carga superficial elevadas del electrodo para todas las concentraciones de macroiones (compare las líneas sólidas roja y azul punteada). Esto sugiere que i) según el formalismo HNC/MSA, las correlaciones entre iones y los efectos de volumen excluido de iones en el modelo

B son despreciables, en comparación con la teoría no lineal de Poisson-Boltzmann asociada al modelo A; y ii) la distancia de máximo acercamiento y la valencia de los aniones monovalentes (que son contraiones de un electrodo con densidad de carga superficial positiva) son las principales propiedades que dominan la doble capa eléctrica para los iones puntuales en el modelo A. Por otro lado, cuando las correlaciones entre iones y los efectos de volumen excluido de iones se tienen en cuenta de manera consistente en el modelo A, un mayor apantallamiento electrostático es predicho por las simulaciones de Monte Carlo y la teoría de ecuaciones integrales HNC/MSA para la concentración más alta de macroiones, como se discutió en el capítulo anterior.

Por otro lado, para $\sigma_a < 0$, el apantallamiento electrostático predicho por los cálculos HNC/MSA para el modelo B es mayor que el predicho para el modelo A (cuando la densidad de carga superficial de los macroiones se incrementa en el modelo B en comparación con el modelo A). En consecuencia, la capacitancia diferencial predicha por la teoría de ecuaciones integrales HNC/MSA aumenta significativamente en el modelo B (en comparación con la predicha para el modelo A) para $\sigma_a < 0$, como se muestra en la Fig. 7.2 (compare las líneas sólidas roja y negra). Para $\sigma_a > 0$, la capacitancia diferencial predicha por el modelo B, según la teoría de ecuaciones integrales HNC/MSA, es aproximadamente la misma que la mostrada por la teoría no lineal de Poisson-Boltzmann asociada al modelo A en valores altos de σ_a , como se muestra en la Fig. 7.2 (compare las líneas sólidas roja y azul punteada). Además, observe que no hay un cambio en la concavidad o curvatura de la capacitancia diferencial predicha por el formalismo de ecuaciones integrales para el modelo B, en comparación con la mostrada por simulaciones de Monte Carlo y la teoría de ecuaciones integrales para el modelo A, como se muestra en la Fig. 7.2(c). En otras palabras, para valores bajos de σ_a cerca del punto de carga cero (cuando los electrodos son neutros o no cargados), las simulaciones de Monte Carlo y la teoría de ecuaciones integrales predicen que $\frac{d^2 C_{diff}(\sigma_a)}{d\sigma_a^2} < 0$ para el modelo A, mientras que $\frac{d^2 C_{diff}(\sigma_a)}{d\sigma_a^2} > 0$ según los resultados de HNC/MSA para el modelo B, para la concentración más alta de macroiones. Esto ilustra el hecho de que la asimetría iónica juega un papel fundamental en la inversión de la concavidad de la capacidad diferencial cerca del punto de carga cero en relación con la densidad de carga de los macroiones.

Por otra parte, de acuerdo a la teoría de ecuaciones integrales HNC/MSA, el aumento de la densidad de carga superficial de los macroiones en el modelo B (en comparación con el modelo A) reduce la magnitud de la diferencia media de potencial electrostático entre los electrodos cargados, como se muestra en la Fig. 7.3 para todas las concentraciones de macroiones (las líneas sólidas rojas tienen la menor magnitud en comparación con las otras líneas y símbolos para el

mismo valor de σ_a y concentración de macroiones). Este efecto se debe al mayor apantallamiento electrostático mostrado por la teoría de ecuaciones integrales en el modelo B (véase, por ejemplo, el comportamiento de las líneas rojas en la Fig. 7.1 para todas las concentraciones de macroiones como función de σ_a). Como resultado, el modelo B tiene asociada una mayor capacitancia de doble capa eléctrica (en comparación con el modelo A), como se muestra en la Fig. 7.4, lo cual sugiere un mecanismo alternativo para incrementar la capacitancia total utilizando macroiones altamente cargados en soluciones acuosas.

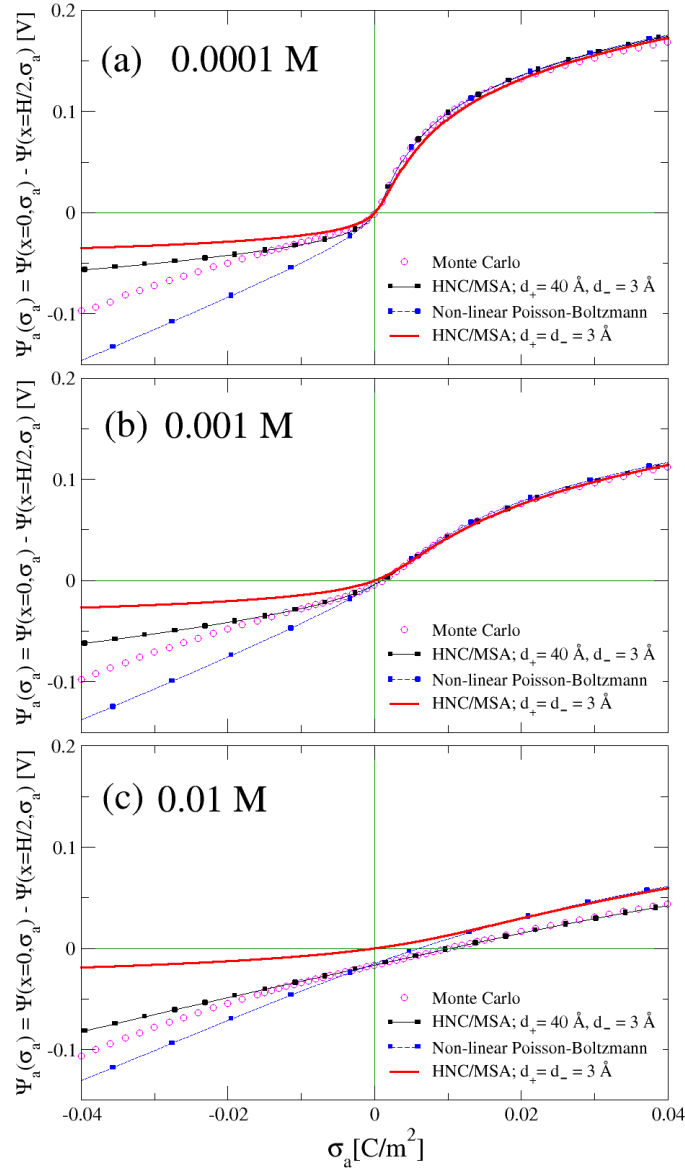


Figura 7.1: (En color): Potencial electrostático medio en la superficie del electrodo a medido con respecto al potencial electrostático medio en el bulto (en $x = H/2$ para las simulaciones de Monte Carlo). La concentración en el bulto de la solución de macroiones es (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M y (c) 0.01 M. Los símbolos vacíos rosados y la línea discontinua azul corresponden a las simulaciones de Monte Carlo y a la teoría de Poisson-Boltzmann no lineal, respectivamente. Las líneas sólidas negra y roja corresponden a la teoría de ecuaciones integrales en el formalismo HNC/MSA, para los modelos A y B, respectivamente. En todos los casos, $\sigma_b = -\sigma_a$, $z_+ = +7$ está asociado con d_+ , y $z_- = -1$ está asociado con d_- .

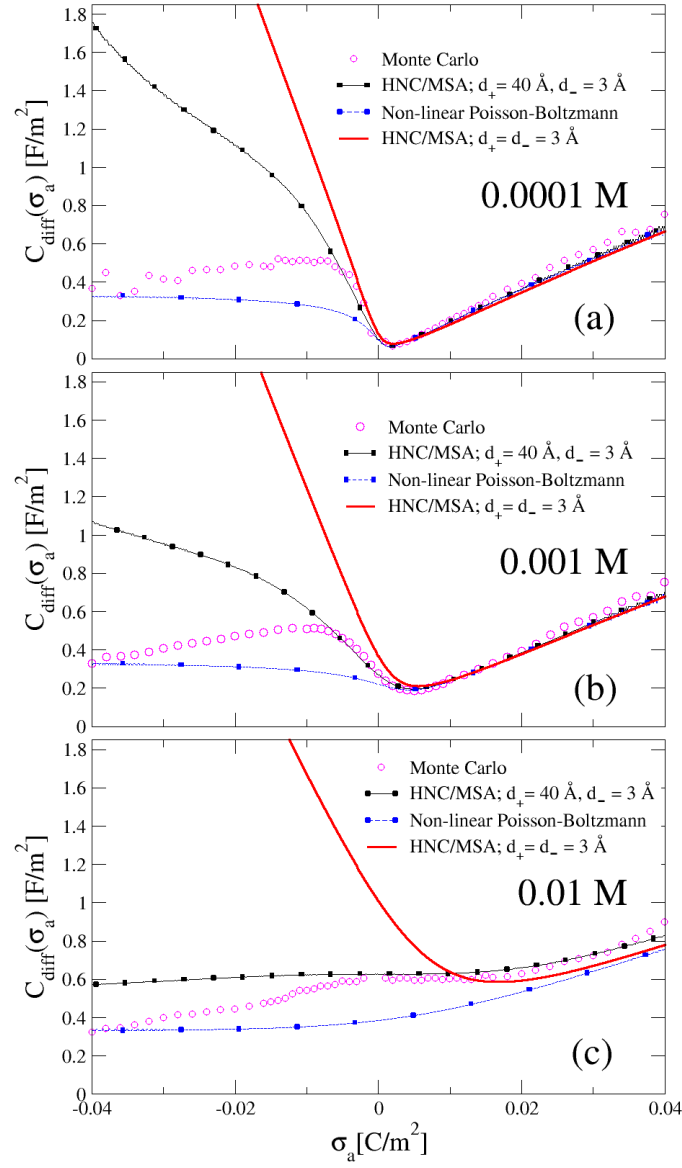


Figura 7.2: (En color): Capacitancia diferencial en la superficie del electrodo a asociada a la Fig. 7.1. La concentración en el bulto es (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M y (c) 0.01 M. Los símbolos vacíos rosados y la línea discontinua azul corresponden a las simulaciones de Monte Carlo y a la teoría de Poisson-Boltzmann no lineal, respectivamente. Las líneas sólidas negra y roja corresponden a la teoría de ecuaciones integrales en el formalismo HNC/MSA, para los modelos A y B, respectivamente. En todos los casos, $\sigma_b = -\sigma_a$, $z_+ = +7$ está asociado con d_+ , y $z_- = -1$ está asociado con d_- .

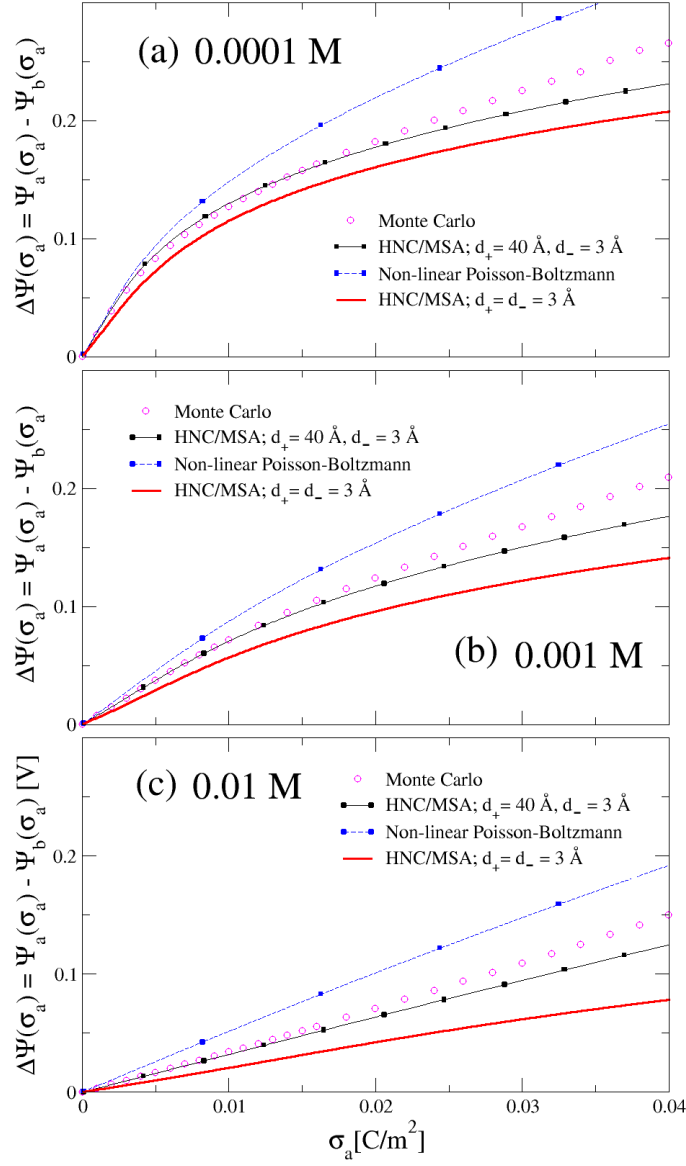


Figura 7.3: (En color en línea): Potencial electrostático medio en el electrodo a utilizando el electrodo b como referencia. La concentración en el bulto es (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M y (c) 0.01 M. Los símbolos vacíos en rosa y la línea punteada azul corresponden a simulaciones de Monte Carlo y a la teoría no lineal de Poisson-Boltzmann, respectivamente. Las líneas sólidas negras y rojas corresponden a la teoría de ecuaciones integrales en el formalismo HNC/MSA, para los modelos A y B, respectivamente. En todas las instancias, $\sigma_b = -\sigma_a$, $z_+ = +7$ está asociado a d_+ y $z_- = -1$ está asociado a d_- .

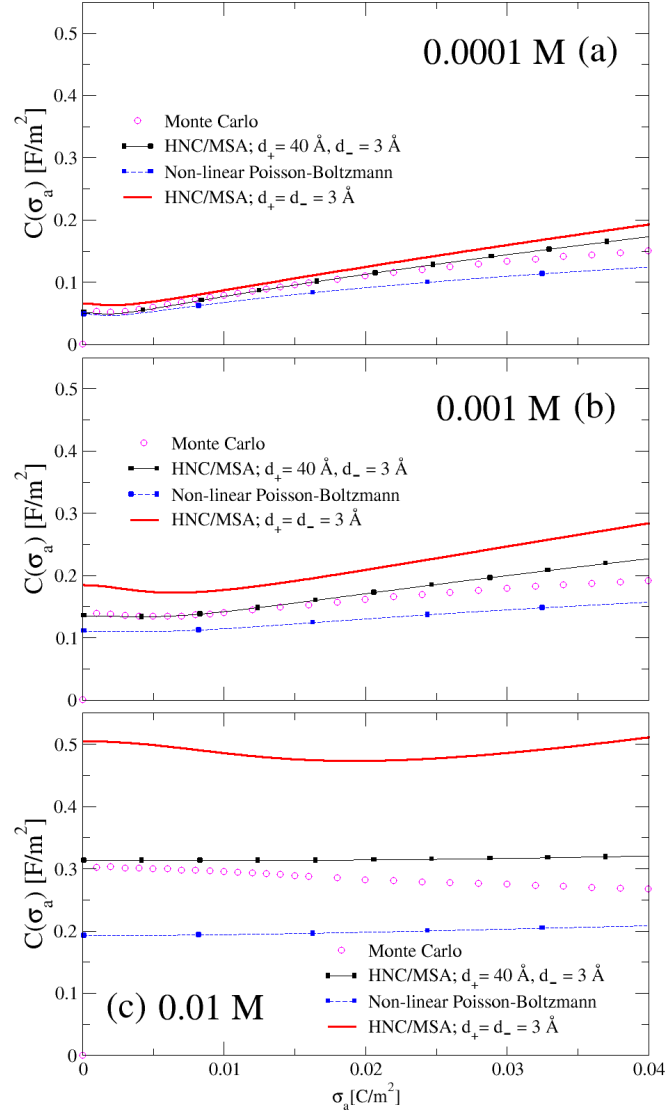


Figura 7.4: (En color en línea): Capacitancia del capacitor de doble capa eléctrica $C(\sigma_a) = \sigma_a / \Delta\Psi(\sigma_a)$ asociada a la Fig. 7.3. La concentración en el bulto es (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M y (c) 0.01 M. Los símbolos vacíos en rosa y la línea punteada azul corresponden a simulaciones de Monte Carlo y a la teoría no lineal de Poisson-Boltzmann, respectivamente. Las líneas sólidas negras y rojas corresponden a la teoría de ecuaciones integrales en el formalismo HNC/MSA, para los modelos A y B, respectivamente. En todas las instancias, $\sigma_b = -\sigma_a$, $z_+ = +7$ está asociado a d_+ y $z_- = -1$ está asociado a d_- .

8 Conclusiones

En este trabajo de tesis doctoral se ha estudiado un supercapacitor de doble capa eléctrica modelo, el cual utiliza una solución acuosa de macroiones como electrolito de trabajo, en función de la concentración de macroiones y de la carga superficial de los electrodos. Se utilizaron simulaciones de Monte Carlo, teoría de ecuaciones integrales y la ecuación de Poisson-Boltzmann no lineal para calcular diversas propiedades electrostáticas de un supercapacitor de doble capa eléctrica modelo, como lo son los perfiles de densidad de las partículas cargadas, la densidad de carga superficial integrada, el potencial electrostático medio, la capacidad diferencial y la capacitancia total del supercapacitor de placas paralelas. Se observó la aparición de los fenómenos de inversión y reversión de carga, así como el de amplificación de carga superficial a altas concentraciones de macroiones. Cerca del punto de carga cero, la capacidad diferencial aumenta en magnitud e invierte su curvatura en función de la concentración de macroiones. La diferencia del potencial electrostático medio entre los electrodos aumenta monotónicamente en función de la concentración de macroiones para una carga de electrodo fija, y se observa un comportamiento análogo en función de la carga del electrodo a una concentración de macroiones fija.

Por otro lado, la capacitancia del supercapacitor de placas paralelas aumenta como función de la concentración de macroiones para una densidad de carga superficial fija de los electrodos. Dado que los macroiones pueden transportar más carga libre por partícula que los electrolitos multivalentes que encontramos en la naturaleza, las soluciones acuosas concentradas de macroiones multivalentes pueden utilizarse para aumentar la capacitancia de los supercapacitores de doble capa eléctrica, sin los riesgos que implica el uso de líquidos iónicos disueltos en solventes orgánicos.

A Ajuste de la concentración en las simulaciones de MC.

Como parte del desarrollo de la presente tesis doctoral, se realizaron de forma intensiva simulaciones Monte Carlo de una solución de partículas coloidales, para un sistema compuesto por macroiones grandes y aniones pequeños cargados confinados entre dos paredes infinitas cargadas con la misma densidad de carga superficial, pero de signo opuesto. Los parámetros de este sistema se muestran en la Tabla A.1.

Tabla A.1: Parámetros de los sistemas estudiados.

Caso	$c[M]$	z_c	$R_c[\text{\AA}]$	z_M	$R_M[\text{\AA}]$
A	1×10^{-4}	-1	3	+7	40
B	1×10^{-3}	-1	3	+7	40
C	1×10^{-2}	-1	3	+7	40

Las paredes infinitas e impenetrables a y b , están colocadas en ambos lados de la caja de simulación que contiene la solución coloidal. El electrodo a con una densidad de carga superficial $\sigma_0^a = \sigma_0$ esta ubicado en $x = 0$, mientras que el electrodo b con una densidad de carga superficial $\sigma_0^b = -\sigma_0$ ubicado en $x = H$. El área de la sección transversal de la caja de simulación fue L^2 , como se muestra en la Fig. A.1 de este apéndice.

La longitud H de la caja de simulación se ajustó como $H = \alpha H^*$, donde α es un numero real y H^* es la longitud nominal teórica correspondiente al volumen $L^2 H^*$ (tal que L^2 es el área de la sección transversal del volumen $L^2 H^*$) para una concentración en bulto objetivo. Dado que las simulaciones se realizaron en el ensamble NVT, lo anterior se llevó a cabo para 34 densidades de carga para cada una de las concentraciones estudiadas, es decir, para cada densidad de carga correspondiente a un valor nominal de una concentración deseada en $x = H/2$ se tuvo que realizar un proceso de ajuste, a prueba y error, de la longitud H que

Tabla A.2: Ajuste del parámetro α para el caso A correspondiente a una concentración en el bulto de 1×10^{-4} M.

$\sigma_0[C/m^2]$	α	Bulto obtenido	Error porcentual asociado
0	7	0.000100001	0.00100
0.001	6.95	0.0001007	0.69513
0.002	6.9	0.0001008	0.79365
0.003	6.85	0.00010095	0.94106
0.004	6.8	0.0001007	0.69513
0.005	6.75	0.0001007	0.69513
0.006	6.7	0.0001005	0.49751
0.007	6.65	0.0001002	0.19960
0.008	6.6	0.0001001	0.09990
0.009	6.55	0.00009992	0.08006
0.01	6.5	0.0000995	0.50251
0.011	6.442	0.0000996	0.40161
0.012	6.384	0.0000994	0.60362
0.013	6.326	0.0000992	0.80645
0.014	6.268	0.0000991	0.90817
0.015	6.209	0.0000988	1.21457
0.016	6.15	0.0000989	1.11223
0.018	5.994	0.0000992	0.80645
0.02	5.838	0.0000996	0.40161
0.022	5.68	0.0000997	0.30090
0.024	5.537	0.0001003	0.29910
0.026	5.394	0.0001001	0.09990
0.028	5.25	0.00010035	0.34878
0.03	5.117	0.00010045	0.44798
0.032	4.984	0.00010045	0.44798
0.034	4.85	0.0001005	0.49751
0.036	4.73	0.0001003	0.29910
0.038	4.61	0.000100001	0.00100
0.04	4.49	0.0000996	0.40161
0.042	4.36	0.0000998	0.20040
0.044	4.23	0.0000998	0.20040
0.046	4.1	0.0000998	0.20040
0.048	3.975	0.0000998	0.20040
0.05	3.85	0.0000998	0.20040

Tabla A.3: Ajuste del parámetro α para el caso C correspondiente a una concentración en el bulto de 1×10^{-3} M.

$\sigma_0[C/m^2]$	α	Bulto obtenido	Error porcentual asociado
0	1.065	0.00099	1.01010101
0.001	1.042	0.001002	0.199600798
0.002	1.045	0.001004	0.398406375
0.003	1.047	0.001004	0.398406375
0.004	1.049	0.00099	1.01010101
0.005	1.050	0.00099	1.01010101
0.006	1.052	0.00099	1.01010101
0.007	1.053	0.000998	0.200400802
0.008	1.054	0.000998	0.200400802
0.009	1.055	0.000998	0.200400802
0.010	1.056	0.000998	0.200400802
0.011	1.0565	0.000998	0.200400802
0.012	1.0536	0.001002	0.199600798
0.013	1.0575	0.000998	0.200400802
0.014	1.0582	0.000987	1.317122594
0.015	1.06	0.000982	1.83299389
0.016	1.0508	0.000993	0.704934542
0.018	1.0494	0.000993	0.704934542
0.020	1.048	0.000991	0.908173562
0.022	1.0478	0.000985	1.52284264
0.024	1.0476	0.000985	1.52284264
0.026	1.0474	0.000985	1.52284264
0.028	1.0472	0.000987	1.317122594
0.030	1.047	0.000987	1.317122594
0.032	1.0496	0.000987	1.317122594
0.034	1.0522	0.00099	1.01010101
0.036	1.0548	0.00099	1.01010101
0.038	1.0574	0.00099	1.01010101
0.040	1.0600	0.00099	1.01010101
0.042	1.0584	0.00099	1.01010101
0.044	1.0568	0.00099	1.01010101
0.046	1.0552	0.00099	1.01010101
0.048	1.0536	0.00099	1.01010101
0.050	1.0520	0.001005	0.497512438

Tabla A.4: Ajuste del parámetro α para el caso C correspondiente a una concentración en el bulto de 1×10^{-2} M.

$\sigma_0[C/m^2]$	α	Bulto obtenido	Error porcentual asociado
0	1.02	0.01009	0.8920
0.001	1.02	0.01011	1.0880
0.002	1.02	0.01011	1.0880
0.003	1.02	0.01011	1.0880
0.004	1.02	0.01011	1.0880
0.005	1.02	0.0101	0.9901
0.006	1.02	0.0101	0.9901
0.007	1.02	0.01011	1.0880
0.008	1.02	0.0101	0.9901
0.009	1.02	0.0101	0.9901
0.01	1.02	0.0101	0.9901
0.011	1.02	0.01009	0.8920
0.012	1.02	0.01008	0.7937
0.013	1.02	0.01008	0.7937
0.014	1.02	0.01006	0.5964
0.015	1.02	0.01008	0.7937
0.016	1.02	0.01007	0.6951
0.018	1.02	0.01006	0.5964
0.02	1.02	0.01004	0.3984
0.022	1.02	0.01002	0.1996
0.024	1.018	0.010001	0.0100
0.026	1.016	0.009999	0.0100
0.028	1.013	0.010001	0.0100
0.03	1.012	0.00998	0.2004
0.032	1.011	0.00996	0.4016
0.034	1.01	0.00996	0.4016
0.036	1.0057	0.00996	0.4016
0.038	1.0014	0.00996	0.4016
0.04	0.997	0.00998	0.2004
0.042	0.9914	0.010001	0.0100
0.044	0.9858	0.010001	0.0100
0.046	0.98	0.01004	0.3984
0.048	0.98	0.00998	0.2004
0.05	0.98	0.00998	0.2004

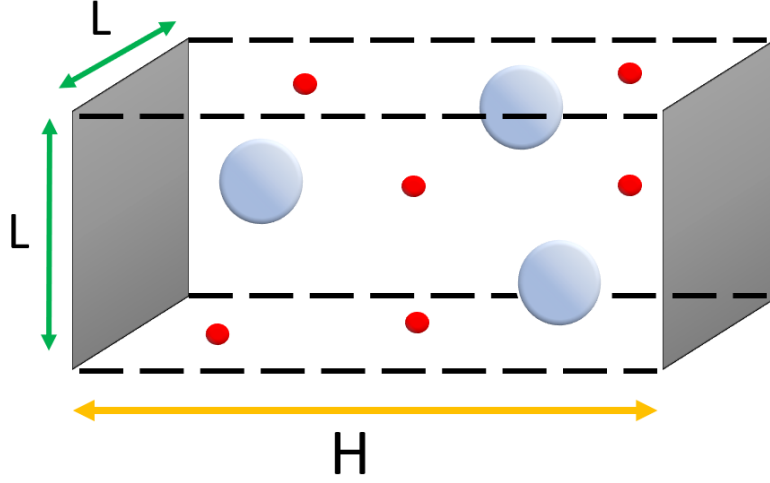


Figura A.1: Caja de simulación

debía utilizarse en la caja de simulación para poder observar una concentración de bulto específica. Típicamente, para cada densidad superficial de carga fue necesario realizar de 5 a 10 simulaciones cortas hasta que fué posible obtener una concentración de bulto con un error porcentual menor al 1.5 % con respecto a la concentración nominal deseada. Posteriormente, se realizaron corridas de producción mucho más largas para tener una mejor estadística en los resultados reportados en esta tesis, los cuales fueron publicados.

Para ejemplificar lo anterior, se reportan en este apéndice el error asociado a la concentración más alta y mas baja, es decir, para $c_A[M] = 1 \times 10^{-2}M$ y $c_C[M] = 1 \times 10^{-4}M$ en el bulto dentro del supercapacitor (alrededor de $x = H/2$).

En el proceso de termalización se consideraron al menos 2×10^5 ciclos MC, y en las corridas usadas para estimar el valor en el bulto se usaron al menos 1×10^6 ciclos MC. Las partículas se encontraban contenidas en un medio continuo acuoso caracterizado por una constante dieléctrica $\varepsilon_r = 78.5$ a una temperatura $T = 298K$.

Bibliografía

- [1] R. Burt, G. Birkett and X. S. Zhao, Phys. Chem. Chem. Phys. **116** 6519 (2014).
- [2] G. Jeanmairet, B. Rotenberg, and M. Salanne, Chem. Rev. **122**, 10860-10898 (2022).
- [3] J. Wu, Chem. Rev. **122**, 10821-10859 (2022).
- [4] S. Zhou, Nanomaterials **12**, 2534 (2022).
- [5] U. Nwankwo, C.-H. Lam, and N. Onofrio, J. Chem. Phys. **134**, 184502 (2023).
- [6] P. Forouzandeh, V. Kumaravel, and S. C. Pillai, Catalysts **10**, 969 (2020).
- [7] Y. Ma et al., Adv. Compos. Hybrid. Mater. **4**, 906-924 (2021).
- [8] X. Gao et al., Energy Environ. Sci. **16**, 1364-1383 (2023).
- [9] K. C. Lethesh, M. O. Bamgbopa, and R. A. Susantyoko, Front. Energy Res. **9**, 741772 (2021).
- [10] Z. Bo et al., RSC Adv. **13**, 15762 (2023).
- [11] S. Li et al., Chem. Eng. Journal **457**, 141265 (2023).
- [12] X. Gong, J. Chen, and P. S. Lee, Batteries & Supercaps. **4**, 1529-1546 (2021).
- [13] G. Gershinsky, H. D. Yoo, Y. Gofer, and D. Aurbach, Langmuir **29**, 10964-10972 (2013).
- [14] C. Xu, Y. Feng, Z. Mao, Y. Zhou, L. Liu, W. Cheng, and J. Wang, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **30**, 19477-19486 (2019).
- [15] X. Ma et al., Energy Storage Materials **20**, 335-342 (2019).

- [16] Y. Shao et al., ACS Nano **14**, 7308-7318 (2020).
- [17] S. Alagar, S. Kumari, D. Upreti, Aashi, and V. Bagchi, Energy & Fuels **36**, 14442-14452 (2022).
- [18] P. K. Yuet, Langmuir **20**, 7960-7971 (2004).
- [19] P. K. Yuet, Langmuir **22**, 2979-2985 (2006).
- [20] R. Messina, J. Chem. Phys. **127**, 214901 (2007).
- [21] Y. Nakayama and D. Andelman, J. Chem. Phys. **142**, 044706 (2015).
- [22] C. Zhang, J. Chem. Phys. **149**, 031103 (2018).
- [23] Z. Bo, C. Li, H. Yang, K. Ostrikov, J. Yan, and K. Cen, Nano-Micro Lett. **10**, 33 (2018).
- [24] C. Zhang, T. Sayer, J. Hutter, and M. Sprik, J. Phys. Energy **2**, 032005 (2020).
- [25] J. Pedro de Souza, Z. A. H. Goodwin, M. McEldrew, A. A. Kornyshev, and M. Z. Bazant, Phys. Rev. Lett. **125**, 116001 (2020).
- [26] E. E. Fileti, Journal of Molecular Modeling **26**, 159 (2020).
- [27] P. Cats, R. S. Sitlapersad, W. K. den Otter, A. R. Thornton, and R. van Roij, Journal of Solution Chemistry **51**, 296-319 (2022).
- [28] H. Tao, Z. Xu, C. Lian, R. van Roij, and H. Liu, AIChE Journal **69**, e18189 (2023).
- [29] A. Silva-Caballero, A. Lozada-Hidalgo, and M. Lozada-Cassou, J. Mol. Liq., **391**, 123170 (2023).
- [30] N. R. Aluru et al., Chem. Rev., **123**, 2737-2831 (2023).
- [31] Lewis, J.A. (2000), Colloidal Processing of Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, **83**, 2341-2359.
- [32] Agarwal, Namita and Farris, R.. (2000). Mechanical properties of acrylic based latex blend coatings. Polymer Engineering and Science. **40**. 376 - 390. 10.1002/pen.11171.

- [33] Garnett, M.C. et al. 1999. "Application of Novel Biomaterials in Colloidal Drug Delivery Systems." MRS Bulletin 24(5): 49–56. doi: 10.1557/S0883769400052325.
- [34] Felipe Jiménez-Ángeles and Marcelo Lozada-Cassou *The Journal of Physical Chemistry B* 2004 108 (22), 7286-7296
- [35] William Van Megen and Ian Snook, *J. Chem. Phys.*, 66, 813 (1977)
- [36] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York, 1976.
- [37] Principles of Colloid and Surface Chemistry, Revised and Expanded.(2016).United Kingdom: CRC Press.
- [38] Allen,M.P.,Tildesley,D.J.(2017).Computer Simulation of Liquids.United Kingdom:Oxford University Press.
- [39] C. N. Patra, *J. Phys. Chem. B* **113**, 13980–13987 (2009).
- [40] C. N. Patra, *J. Chem. Eng. Data* **60**, 3319-3326 (2015).
- [41] K. Bohinc, G. Volpe Bossa, S. May, *Advances in Colloid and Interface Science* **249**, 220-233 (2017).
- [42] Y.-R. Shi, M.-P. Ye, L.-C. Du, and Y.-X. Weng, *J. Phys. Chem. C* **122**, 23764-23771 (2018).
- [43] G. M. Torrie and J. P. Valleau, *J. Chem. Phys.* **73**, 5807-5816 (1980).
- [44] D. Boda, K. Chan, and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **109**, 7362-7371 (1998).
- [45] J. P. Valleau and G. M. Torrie, *J. Chem. Phys.* **76**, 4623 (1982).
- [46] L. B. Bhuiyan, L. Blum, and D. Henderson, *Phys.* **78**, 442 (1983).
- [47] G. I. Guerrero-García, Y. Jing, and M. Olvera de la Cruz, *Soft Matter* **9**, 6046-6052 (2013).
- [48] G. I. Guerrero-García and M. Olvera de la Cruz, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 1-7 (2013).
- [49] G. I. Guerrero-García, F. J. Solis, K. Raidongia, A. R. Koltonow, J. Huang, and M. Olvera de la Cruz, *ACS Cent. Sci.* **2**, 857-866 (2016).
- [50] E. A. Barrios-Contreras, E. González-Tovar, and G. I. Guerrero-García, *Mol. Phys.* **113**, 1190-1205 (2015).

- [51] J. J. Elisea-Espinoza, E. González-Tovar, and G. I. Guerrero-García, *J. Chem. Phys.* **158**, 224111 (2023).
- [52] H. Greberg and R. Kjellander, *J. Chem. Phys.* **108**, 2940-2953 (1998).
- [53] K. Besteman, M. A. G. Zevenbergen, H. A. Heering, and S. G. Lemay, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 170802 (2004).
- [54] F. H. J. van der Heyden, D. Stein, K. Besteman, S. G. Lemay, and C. Dekker, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 224502 (2006).
- [55] G. I. Guerrero-García, E. González-Tovar, and M. Olvera de la Cruz, *Soft Matter* **6**, 2056 (2010).
- [56] G. I. Guerrero-García, E. González-Tovar, and M. O. de la Cruz, *J. Chem. Phys.* **135**, 054701 (2011).
- [57] A. Voukadinova and D. Gillespie, *J. Chem. Phys.* **150**, 154706 (2019).
- [58] G. I. Guerrero-García, *Biophys. Chem.* **282**, 106747 (2022).
- [59] G. I. Guerrero-García, *J. Mol. Liq.* **361**, 119566 (2022).
- [60] M. Jitvisate and J. R. T. Seddon, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 126-131 (2018).
- [61] T. Alts, P. Nielaba, B. D'Aguanno, and F. Forstmann, *Chem. Phys.* **111**, 223 (1987).
- [62] M. Plischke and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **90**, 5738 (1989).
- [63] L. Mier-y-Teran, S. H. Suh, H. S. White, and H. T. Davis, *J. Chem. Phys.* **92**, 5087 (1990).
- [64] A. Voukadinova, M. Valiskó, and D. Gillespie, *Phys. Rev. E* **98**, 012116 (2018).
- [65] N. S. Vernin and D. Gillespie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 1023-1031 (2023).
- [66] Zeta Meter. Zeta Meter, Inc. Recuperado de <https://www.zeta-meter.com/>