

IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Desarrollo de supercapacitores sustentables fabricados con
materiales porosos y plásticos de desecho masivo.**

Tesis que presenta

Ricardo Antonio Mendoza Jiménez

Para obtener el grado de

Doctor en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Jorge Roberto Oliva Uc

San Luis Potosí, S.L.P., 11 de diciembre de 2023



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Desarrollo de supercapacitores sustentables fabricados con materiales porosos y plásticos de desecho masivo**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Ricardo Antonio Mendoza Jiménez** y aprobada el **4 de diciembre de 2023** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Jorge Roberto Oliva Uc
Director de la tesis

Dr. Emilio Muñoz Sandoval
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Armando Encinas Oropesa
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Carlos Rodríguez García
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio ELORO de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Jorge Roberto Oliva Uc.

Se agradece ampliamente al Laboratorio Nacional de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por los equipos proporcionados para las técnicas de caracterización SEM, XRD y RAMAN fundamentales para obtener datos para el análisis en mi investigación, así como a sus técnicos Ana Iris Peña Maldonado, Ignacio Guadalupe Becerril Juárez y Beatriz Adriana Rivera Escoto por el correcto desarrollo de las técnicas y su asesoramiento.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CVU 840095) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.

Agradecimientos

Primeramente, quiero agradecer a Dios por todas las bendiciones que me ha dado a lo largo de mi vida, que me han llevado a cumplir una de mis grandes metas personales.

A mis padres, Antonio y Esther, que me han apoyado incondicionalmente a lo largo de este andar y que sin ellos no hubiera sido posible todo lo logrado. A mis hermanos, Andrea y Daniel, porque siempre han estado motivándome a cumplir mis sueños.

También quiero agradecer profundamente al Dr. Jorge Oliva Uc por su dirección y acompañamiento durante el desarrollo de mi tesis. Asimismo, expresar mi agradecimiento a mis sinodales el Dr. Emilio Muñoz, Dr. Armando Encinas y el Dr. Carlos Rodríguez por sus sugerencias constructivas y el tiempo dedicado a la revisión de mi trabajo.

Sin dejar pasar el agradecimiento al Dr. Vicente Rodríguez González por brindarme el acceso a los equipos del laboratorio de nuevos materiales nanoestructurados y catálisis heterogénea ambiental (LANOCAT).

También reconocer a CONAHCYT por el apoyo económico a través del programa de becas nacionales sin el cual la realización de esta tesis no hubiera sido posible.

Por último, pero no menos importante, agradezco a mis compañeros de laboratorio, cuyo apoyo mutuo, intercambio de ideas y compañerismo han enriquecido mi experiencia de investigación.

Mi gratitud se extiende a todas las personas mencionadas anteriormente y a aquellas que, de una forma u otra, han contribuido a la realización de este trabajo. A todos gracias.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Contenido	vi
Abreviaturas	vii
Resumen	viii
Abstract	ix

Capítulo I

Introducción	1
Hipótesis y objetivos	6
Técnicas de caracterización	9

Capítulo II

Introducción	17
Desarrollo experimental	17
Resultados y discusión	19
Conclusiones parciales	33

Capítulo III

Introducción	35
Desarrollo experimental	36
Resultados y discusión	38
Conclusiones parciales	52

Capítulo IV

Conclusiones finales	54
----------------------	----

Capítulo V

Referencias	57
-------------	----

Capítulo VI

Anexos	66
--------	----

Abreviaturas

SC	Supercapacitor
LIB	Batería ion-Litio
SEM	Microscopia electrónica de barrido
XRD	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
UV VIS	Espectroscopia ultravioleta visible
XPS	Espectroscopía de electrones foto-emitidos por rayos X
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
CV	Voltamperometría cíclica
GCD	Carga y descarga galvanostática

Resumen

En este trabajo de tesis se realizó el diseño, construcción y evaluación electroquímica de dispositivos de almacenamiento de energía, supercapacitores (SC's). Los dispositivos construidos fueron desarrollados con materiales porosos que incorporan elementos redox para aumentar el rendimiento electroquímico de los supercapacitores. En la primer parte del trabajo reportamos una estructura porosa de TiO_2 dopada con nitrógeno y decorada con plata, Ag-N-TiO_2 , este sistema presenta resultados de capacitancia y densidad de energía de 208.3 F g^{-1} y 41.6 Wh Kg^{-1} respectivamente. Además, el dispositivo exhibe un voltaje de operación de 1.91 V después de 10 horas de descarga.

Una parte fundamental del trabajo es que los SC's sean sostenibles y amigables con el medio ambiente, por lo tanto, se desarrollaron dispositivos utilizando un desecho que tomó mucha relevancia a nivel mundial como lo fueron los cubrebocas. Los SC's fabricados con la perovskita que actuó como material redox ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$) produjeron sobresalientes valores de capacitancia de 1706.2 F g^{-1} , además, el valor de densidad de energía fue de 208.4 Wh Kg^{-1} . Esta investigación aporta significativamente al conocimiento, diseño e innovación de dispositivos supercapacitores para sustituir en un futuro cercano las baterías de ion-litio que es la tecnología más usada en el campo de almacenamiento de energía.

PALABRAS CLAVE.

Supercapacitores, Estructuras de carbono, Materiales redox

Abstract

In this thesis, the design, construction, and electrochemical evaluation of energy storage devices, supercapacitors (SCs), were carried out. The constructed devices were developed with porous materials that incorporate redox elements to enhance the electrochemical performance of supercapacitors. In the first part of the work, we report on a porous structure of nitrogen-doped and silver-decorated TiO_2 , Ag-N- TiO_2 . This system shows capacitance and energy density results of 208.3 F g^{-1} and 41.6 Wh Kg^{-1} , respectively. Additionally, the device exhibits an operating voltage of 1.91 V after 10 hours of discharge.

A fundamental aspect of this work is ensuring that SCs are sustainable and environmentally friendly. Therefore, devices were developed using a waste material that gained significant global attention, namely, face masks. The SCs manufactured with perovskite acting as the redox material ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$) produced outstanding capacitance values of 1706.2 F g^{-1} . Furthermore, the energy density value was 208.4 Wh Kg^{-1} . This research significantly contributes to the knowledge, design, and innovation of supercapacitor devices, aiming to replace lithium-ion batteries, which are currently the most widely used technology in the field of energy storage, in the near future.

KEY WORDS.

Supercapacitors, Carbon structures, Redox materials

Capítulo 1

I. Introducción

Uno de los problemas actuales que tiene la sociedad, se encuentra en la generación de energía de forma limpia y renovable así mismo el almacenamiento de esta. Debido a que la gran mayoría de las actividades económicas requieren de fuentes de energía para la producción, actualmente la demanda energética es satisfecha principalmente por tres fuentes, 1) combustibles fósiles, 2) fuentes nucleares e 3) instalaciones hidroeléctricas, sin embargo, la proveniente de origen fósil es la más utilizada y su producción es considerada una amenaza para el medio ambiente debido a la contaminación que genera, estudios arrojan que cerca del 80% de las emisiones mundiales de CO₂ son generadas por este sector [1]. Ante este problema se han generado investigaciones para el uso de fuentes renovables como la solar, geotérmica, eólica y oceánica para la generación de energía eléctrica, sin embargo, este tipo de energías presentan limitaciones como lo es el hecho de sus altos costos (instalaciones) y bajas eficiencias. Otra desventaja en el uso de este tipo de energías es que son llamadas *intermitentes* [2], por el hecho que necesitan condiciones favorables del medio ambiente para la generación de energía, para resolver este problema se han desarrollado dispositivos de almacenamiento de la energía para suministrarla cuando haya un desabasto. Dentro de los sistemas de almacenamiento de energía se encuentran las baterías, capacitores y supercapacitores.

Aunado a lo anterior existe una rápida y creciente demanda por dispositivos electrónicos inteligentes, flexibles, de bajo peso, de respuesta rápida y con una larga vida media haciendo que las investigaciones se orienten a este campo. Sin embargo, muchas de las potenciales aplicaciones en estos dispositivos están limitadas por el suministro de energía y vida media de los almacenadores de energía [3]. Las baterías de ion-litio (LIB) son las más usadas en el mercado actual, desafortunadamente no cumplen con las características que algunos dispositivos requieren como es la densidad de energía, densidad de potencia, larga vida media, rapidez de ciclos carga-descarga, bajo peso y flexibles [4][5].

Los supercapacitores emergen como una solución de almacenamiento de energía, su configuración, sus principios físicos de operación y el uso de materiales no tóxicos lo hacen una opción viable para ser un dispositivo escalable y viable para sustituir a las baterías de litio [4], [6], sin embargo, aún se tiene problemas que resolver, como lo es la cantidad de energía que puede almacenar (Energy Density, Wh kg⁻¹), actualmente los dispositivos supercapacitores se encuentran en un rango entre 10-100 Wh kg⁻¹ en contraste, comparado con las baterías (100-350 Wh kg⁻¹) su almacenamiento es muy bajo convirtiéndolo en un dispositivo poco atractivo para su uso industrial [7]. No obstante, cuenta con características que lo hacen muy atractivo en el campo de las investigaciones, como lo es su alta densidad de poder (Power Density, W kg⁻¹) la cual tiene gran relevancia en ciertas aplicaciones tecnológicas como en la de vehículos eléctricos [8]. Otra característica muy importante es su alta vida media que se traduce en una alta cantidad de ciclos de carga/descarga que puede sufrir el dispositivo sin perder su eficiencia, los supercapacitores pueden mantener una eficiencia del 95% después de una cantidad

de ciclos de 1×10^6 , mientras que las baterías de litio tienen una eficiencia del 90% y una vida media de ciclos de carga/descarga de aproximadamente 1×10^4 [4], [6].

La estructura básica de los supercapacitores, Figura 1, cuenta con 3 partes fundamentales [9]:

- Colector es la parte metálica del dispositivo que sirve como contacto para realizar la carga y la descarga de energía.
- Electrodo es la parte principal de la arquitectura porque es donde están los materiales activos para el almacenamiento de energía.
- Separador es la capa aislante entre los electrodos y los colectores, evita que se genere un corto circuito, debe cumplir con características como permeabilidad, resistencia mecánica y estabilidad química porque es donde estará alojado el electrolito.



Figura 1 Estructura de general de un supercapacitor.

La simplicidad en el desarrollo de SC's ha provocado un gran interés en la comunidad científica, sin embargo, aún se tiene que resolver el problema de la densidad de energía. Para esto se han realizado estudios usando materiales

grafénicos como los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT) o múltiple (MWCNT), grafeno, óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (rGO) y más derivados del carbono, la razón es porque estos materiales presentan altas áreas superficiales que son sitios activos para el almacenamiento de iones. Además de esto se han realizado compósitos de materiales grafénicos con materiales redox para mejorar las propiedades individuales de los materiales logrando resultados que los hacen ser interesantes para su uso como materiales activos para el almacenamiento de energía. En la Tabla 1 se resumen algunos de los trabajos que dan pauta a la investigación del uso de compósitos con características competitivas de los supercapacitores con las baterías.

Tabla 1 Revisión bibliográfica de investigaciones en el campo de SC's.

Dispositivo	Capacitancia (F/g)	Densidad de energía (Wh/kg)	Densidad de poder (W/kg)	Referencia
Batería ion Litio	780	10-100	1000-3000	[10]
Supercapacitor	700	1-10	>10,000	[10]
Materiales	Capacitancia (F/g)	Densidad de energía (Wh/kg)	Densidad de poder (W/kg)	Referencia
Grafeno/nanoestructura de carbono poroso	185	78	875	[11]
Grafeno/GO	205	28.5	10,000	[12]
GO/CNT	199	110.6	400,000	[13]
rGO/CNT	280	155.6	263,200	[14]
CNT/MnO ₂	312.5	27.3	4,500	[15]
Grafeno/MnO ₂	315	12.5	110,000	[16]

Nanoestructura de carbono poroso/ $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	414	90	11,000	[17]
Grafeno/ MoS_2	200	111.4	12,000	[18]

Con los antecedentes presentados en la Tabla 1 podemos observar que la incorporación de materiales redox en los electrodos de un supercapacitor abre la posibilidad para aumentar la densidad de energía del dispositivo haciéndolo competitivo con las baterías, sumado a esto, los materiales grafénicos dan la posibilidad de fabricar dispositivos flexibles y con ello hacer más atractiva la investigación para el desarrollo de una tecnología flexible.

II. Hipótesis y objetivos

2.1 Hipótesis

1. La incorporación de óxidos metálicos con morfología micro-nano porosa para el aumento del área superficial activa y el entendimiento de la relación porosidad-conductividad eléctrica de los materiales con las propiedades electroquímicas de los electrodos podrá ser utilizada en la elaboración y optimización de un supercapacitor base grafito flexible con características de densidad de poder y carga de un supercapacitor, pero con el comportamiento en la densidad de energía y descarga para una batería.
2. A partir de residuos se podrán fabricar dispositivos de almacenamiento de energía con características que cumplan con los requerimientos actuales del mercado y que sean una opción viable para sustituir las baterías de litio en un futuro cercano.

2.2 Objetivo general

Diseñar, construir y evaluar el desempeño electroquímico de dispositivos SC's flexibles desarrollados con una estructura de carbono y materiales porosos. Además de controlar las propiedades de almacenamiento y liberación de energía con la incorporación de estructuras micro-nano porosas en los electrodos del dispositivo.

2.3 Objetivos específicos

4.1.8 Estudiar la relación entre área superficial y capacitancia de materiales porosos para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía.

2.3.2 Realizar un dispositivo incorporando un material de carbono y materiales porosos, para evaluar sus propiedades electroquímicas.

2.3.3 Analizar la importancia de la porosidad en el desempeño de la carga/descarga de los SC's.

2.3.4 Realizar un dispositivo flexible utilizando residuos de cubrebocas, incorporando una estructura de carbono y un material redox como materiales activos en los electrodos.

2.3.5 Calcular las propiedades electroquímicas (capacitancia, densidad de energía, retención de capacitancia vs ciclos de carga/descarga) de SC's fabricados con la estructura de carbono y el material redox y comparar con estudios previos y con dispositivos actuales en el mercado.

2.3.6 Caracterizar por pruebas de microscopía electrónica y determinar el tipo de interacción física que hay en el sistema antes y después del análisis electroquímico.

2.3.7 Determinar que las propiedades cristalinas que tienen los materiales usados en los dispositivos SC's mediante la técnica de difracción de rayos X.

2.3.8 Determinar mediante el análisis conjunto de UV VIS, RAMAN y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X el tipo de interacción físico-química que tienen superficialmente los electrodos y los materiales activos para establecer el método de almacenamiento.

III. Técnicas de caracterización

Esta sección se explicará el uso de diversas técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales, electrodos y dispositivos de almacenamiento de energía desarrollados en el presente trabajo. En cada apartado se presenta la definición de cada técnica, la información recabada de cada técnica y finalmente el principio físico/químico por el cual opera la técnica.

3.1 SEM

La microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy, SEM) es una técnica de alta resolución utilizada en la investigación científica y la industria para estudiar la morfología superficial de muestras sólidas a nivel microscópico. En el SEM, un haz de electrones altamente enfocado barre la superficie de la muestra, interactuando con los electrones de la misma. Estas interacciones generan varios tipos de señales, como electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X característicos, que son detectados y procesados para crear imágenes tridimensionales de alta resolución de la superficie de la muestra. El SEM ofrece una mayor profundidad de campo que los microscopios ópticos tradicionales y puede lograr aumentos de hasta varios millones de veces, lo que permite la observación detallada de características micro/nano estructurales, topografía superficial y composición química [19].

3.2 XRD

La difracción de rayos X o XRD (por sus siglas en inglés X ray diffraction) es una técnica de caracterización no destructiva para estudiar el ordenamiento de los materiales, identificación de fases cristalinas, determinar la distancia interplanar y el ordenamiento preferencial de los materiales, entre otras [20]. La técnica de XRD se basa en el principio de la interferencia constructiva de los rayos X cuando inciden sobre una red cristalina. Una vez que los rayos X atraviesan un cristal, los átomos en la estructura cristalina dispersan los rayos X de manera similar a cómo una serie de ranuras en una rejilla dispersaría la luz. Los rayos X incidentes se refractan y se combinan en diferentes direcciones debido a la distancia y la orientación precisa de los átomos en la red cristalina. Esto crea un patrón de difracción característico en un detector, que se puede analizar matemáticamente utilizando la ley de Bragg para determinar la disposición tridimensional de los átomos en el cristal.

Las condiciones que se requieren para que se genere la difracción se resumen en ley de Bragg, definida en la **ecuación 1**.

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \dots \dots \mathbf{Ec(1)}$$

Por lo tanto, para que exista una interferencia constructiva entre los rayos X debe de cumplirse la **ecuación 3.1**, donde d es la distancia entre dos planos, θ es el ángulo de incidencia de los rayos X, y λ es la longitud de onda de estos [21].

3.3 Espectroscopía UV VIS

La espectroscopia UV-visible (UV VIS) es una técnica analítica que utiliza la interacción de la luz en la región ultravioleta (UV) y visible del espectro electromagnético (generalmente en el rango entre 190nm – 800nm) con la materia para obtener información sobre la absorción y la dispersión de la luz. En esta técnica, la muestra de interés se ilumina con una fuente de luz en el rango UV-visible y se mide la intensidad de la luz transmitida o reflejada en función de la longitud de onda. Los electrones de los átomos y las moléculas absorben la energía de la luz en estas regiones del espectro, causando transiciones electrónicas que generan espectros característicos. La espectroscopia UV-visible se utiliza ampliamente para determinar la concentración de especies químicas, identificar compuestos, estudiar reacciones químicas y caracterizar la absorción de luz por nanomateriales. [22], [23]. En el campo de la nanotecnología, la espectroscopia UV-visible desempeña un papel crucial en la caracterización de nanomateriales, como nanopartículas metálicas, nanoestructuras de carbono y puntos cuánticos, debido a su tamaño nanométrico. Los nanomateriales exhiben propiedades ópticas únicas debido a su tamaño y forma, lo que les confiere espectros de absorción específicos. Esta técnica se utiliza para analizar la absorción y la dispersión de luz por los nanomateriales, lo que permite determinar sus propiedades ópticas, como el tamaño de partícula, la forma y la concentración [22].

4.1 Espectroscopía RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica analítica poderosa utilizada en la nanotecnología para estudiar la estructura atómica, la composición química y las

propiedades vibracionales de materiales a escala nanométrica. Esta técnica se basa en el efecto Raman, que implica la dispersión inelástica de la luz cuando interactúa con una muestra. Cuando los fotones inciden sobre una muestra, una pequeña fracción de ellos experimenta un cambio en su energía debido a las vibraciones moleculares y los modos de excitación de la muestra. El espectro Raman resultante muestra picos característicos que proporcionan información detallada sobre los enlaces químicos, la estructura cristalina y la composición de los nanomateriales. [24], [25].

En la identificación de nanomateriales de carbono, como nanotubos de carbono y grafeno, la espectroscopia Raman es especialmente útil. Cada uno de estos materiales tiene un espectro Raman único debido a sus estructuras cristalinas y propiedades vibracionales distintivas. Esto permite identificar y diferenciar entre varios tipos y grados de nanotubos de carbono y grafeno, lo que es esencial para su caracterización y aplicaciones específicas. Además, la espectroscopia Raman se utiliza para evaluar la cantidad de defectos y la pureza de estos nanomateriales de carbono, por lo cual se usa en diversas aplicaciones nanotecnológicas, como en la evaluación de dispositivos electrónicos, sensores y materiales compuestos avanzados [24].

3.5 Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés cyclic voltammetry) es una técnica electroquímica ampliamente utilizada para estudiar la respuesta electroquímica de una especie química en una solución a medida que se varía el potencial eléctrico aplicado. Esta técnica se realiza mediante la aplicación de un

potencial eléctrico linealmente creciente y decreciente de manera repetida en el tiempo a través de un electrodo de trabajo inmerso en la solución de interés (electrolito). A medida que se varía el potencial, se registra la corriente eléctrica resultante que fluye a través del electrodo. Por esta técnica se obtienen datos cualitativos y cuantitativos de las reacciones electroquímicas que ocurren en la solución y en la superficie de los electrodos [26].

En aplicaciones de almacenamiento de energía como SC's las curvas CV se utilizan para la identificación del mecanismo de almacenamiento de energía. Existen 2 tipos de mecanismos de doble capa eléctrica y por reacciones redox.

1. **Doble Capa Eléctrica:** Este mecanismo se basa en la formación de una interfaz electroquímica en la superficie de un electrodo cuando se sumerge en un electrolito. Cuando se aplica un potencial eléctrico, los iones en el electrolito se atraen hacia la superficie del electrodo cargado, formando una "doble capa" de carga positiva y negativa. Esta capa de carga eléctrica sirve como un capacitor eléctrico, almacenando la energía debido a la separación de las cargas eléctricas. La capacidad de la doble capa eléctrica depende de la superficie específica del electrodo (área superficial) y de la densidad de los iones en el electrolito. Es un proceso de almacenamiento de energía electrostática y no implica reacciones químicas en la superficie del electrodo [27].
2. **Por reacciones redox:** En este mecanismo, la acumulación de carga eléctrica se produce debido a reacciones químicas reversibles en la superficie del electrodo. A diferencia de la doble capa eléctrica, aquí se involucran reacciones redox (de oxidación-reducción) en la interfaz

electrodo-electrolito. Los materiales utilizados en 14lade14capacitores, como ciertos óxidos metálicos o materiales poliméricos conductores, tienen la capacidad de almacenar cargas eléctricas adicionales en forma de iones que se adhieren y desprenden de la superficie del electrodo durante la carga y descarga. Esto da como resultado una mayor densidad de energía en comparación con los capacitores convencionales, pero generalmente es menor que la de las baterías [28].

Cabe mencionar que la mayoría de las pruebas electroquímicas se hacen en una configuración de celda de tres electrodos: un electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia. En esta configuración se registran únicamente las interacciones electroquímicas que ocurren en el electrodo de trabajo. Sin embargo, para simular condiciones reales de los dispositivos, se usa la configuración denominada de dos electrodos, donde el contraelectrodo y el electrodos de referencia se unen y forman uno de los electrodos de la celda, mientras el electrodo de trabajo se conecta al electrodo restante. Esta configuración mide la contribución de los dos electrodos al mismo tiempo acercándose a una situación más real de un SC's y por lo que la mayoría de las mediciones reportadas en la tesis se hicieron en esta configuración [29].

3.6 Curva de carga descarga (GCD)

La curva de carga descarga (GCD por sus siglas en inglés Galvanostatic charge-discharge curves) son representaciones gráficas de cómo cambia el voltaje a través del tiempo cuando se carga o descarga un SC's. Con los resultados obtenidos se

calcula la capacitancia, la densidad de energía y además se usa para estimar la vida media del dispositivo haciendo un ciclado que simula los ciclos de vida de un SC [26], [27].

Esta técnica consta de 2 fases:

1. **Curva de carga:** Cuando se carga un supercapacitor, el voltaje aumenta gradualmente a medida que se aplica un voltaje o una corriente constante al dispositivo. Durante esta fase de carga, el voltaje aumenta linealmente con el tiempo. La duración de esta fase depende de la corriente de carga y de la capacidad del supercapacitor [26], [27].
2. **Curva de Descarga:** Una vez que el supercapacitor está completamente cargado, se puede desconectar de la fuente de carga y permitir que se descargue. En esta fase, el voltaje disminuye a medida que la energía almacenada se libera. La curva de descarga también suele ser lineal en su inicio, pero a medida que la carga disminuye, la velocidad de disminución de la tensión se vuelve más lenta, resultando en una curva que se aplana hacia el final de la descarga [26], [27].

3.7 XPS

La Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X (XPS proveniente del inglés X-ray photoelectron spectroscopy) es una técnica que se utiliza en la nanotecnología para estudiar la composición química superficial de materiales a escala nanométrica [24]. En la técnica de XPS, se bombardea una muestra con rayos X de alta energía, lo que provoca la emisión de electrones fotoelectrones de los átomos superficiales. La energía cinética y la cantidad de electrones emitidos se registran y analizan. La

energía de enlace de los fotoelectrones es característica de los átomos que los emiten, lo que permite identificar los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra y determinar su estado de oxidación. Además de proporcionar información sobre la composición química, XPS también se utiliza para estudiar la pureza de superficies, la formación de enlaces químicos y las interacciones en interfaces nanométricas.

En la nanotecnología, la caracterización por XPS desempeña un papel crucial en la caracterización de nanomateriales, como nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas, películas delgadas y nanoestructuras. Permite verificar la composición química de la capa superficial de estos materiales, lo que es esencial para controlar y optimizar sus propiedades [30]. Además, esta técnica se utiliza para evaluar la funcionalización de superficies y la química de interfaces en aplicaciones nanotecnológicas, como SC's, sensores, dispositivos electrónicos a nano escala y recubrimientos avanzados. Es una técnica no destructiva y altamente precisa, fundamental para el desarrollo y la caracterización de nanomateriales en la nanotecnología moderna, además, es usada para el análisis de superficies, determinar los elementos presentes en la muestra, estudiar los estados de valencia, estructura electrónica, el ambiente químico, defectos entre otros [31].

Capítulo 2

I. Introducción

En este apartado se estudió un sistema poroso de TiO_2 dopado con átomos de nitrógeno y decorado con nanopartículas de plata (Ag). Esto es porque se han buscado nuevas estrategias para el aumento de las propiedades capacitivas, una de ellas es dopando al material matriz (TiO_2) con átomos que actuarán como centros redox (átomo de nitrógeno) aumentando la cantidad de electrones que intervendrán en los procesos electroquímicos dentro del SC, además del dopaje, el decorado de la superficie del material (Ag) es una estrategia que tiene una doble función la primera es aumentar el número de centros redox y otra es proveer conductividad al material compuesto para disminuir la resistencia en la interfase electrodo/colector y facilitar el movimiento de los electrones. Revisando en literatura no hay reportes de este material para su aplicación en SC's, para hacer un mejor análisis del efecto de la del decoro y dopaje del nanocompuesto de TiO_2 , se hicieron 3 dispositivos flexibles, el primero es del compuesto de grafito (CG), el segundo es CG/Ag- TiO_2 y por último el de CG/Ag-N TiO_2

II. Metodología de la fabricación de los SC grafénicos flexibles

- El compuesto de grafito (CG) se obtuvo usando hojuelas de grafito exfoliado derivado de la técnica de exfoliación en fase líquida, posteriormente se adicionó un polímero que le confiere las propiedades flexibles al compuesto y finalmente se curó la matriz en una plancha caliente a 100°C por 20 minutos.

- Se cortaron piezas del compuesto de 15x8 mm, los cuales sirvieron como la base del electrodo flexible. El decorado de la superficie de los electrodos se realizó utilizando la técnica *doctor Blade* y se utilizó una pasta que consta de acetona, metanol, PMMA y compuesto de TiO_2 en una relación de 1:1:0.4:0.6.
- La construcción de los SC's flexibles se realizó utilizando un electrodo del compuesto de grafito sin decoro de material de TiO_2 (cátodo) y un electrodo decorado con alguno de los materiales Ag-TiO_2 o Ag-N-TiO_2 (ánodo), los electrodos se alinearon en una forma tipo "sándwich" con la cara del electrodo decorado hacia dentro, entre los electrodos se colocó una membrana de celulosa de 100 μm de espesor que sirve como separador, se colocó una delgada lámina de cobre sobre los electrodos grafénicos que sirve como colector, posteriormente, se conectaron cables de cobre a los colectores y se encapsuló el dispositivo usando un sustrato flexible, el dispositivo final se puede observar en la Figura 2.
- Por último, se realizó el estudio electroquímico del dispositivo midiendo las curvas voltamperométricas (CV) y las curvas de carga-descarga (GCD) de cada uno de los dispositivos fabricados.

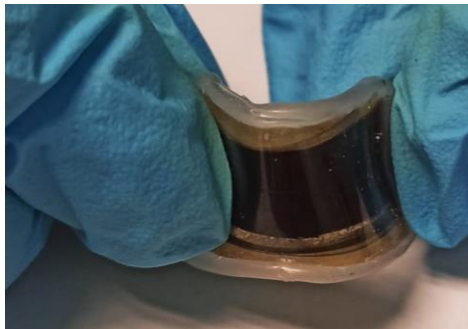


Figura 2 Fotografía del supercapacitor de estado sólido desarrollado.

III. Resultados y discusión

La nomenclatura que se usará para referirse a los electrodos será la siguiente, para el electrodo únicamente hecho del compuesto de grafito sin material poroso y que servirá de referencia se llamará GC, mientras que los que contengan el material poroso serán G/Ag-TiO₂ y G/Ag-N-TiO₂. Para los dispositivos los nombres serán los siguientes G/SC, Ag-Ti/SC y Ag-N-Ti/SC siguiendo el mismo orden de los compósitos citados previamente.

3.1 Análisis morfológico y estructural de los electrodos grafénicos decorados con los compósitos de TiO₂.

El primer análisis fue estudiar la morfología de los materiales porosos de Ag-TiO₂ y Ag-N-TiO₂, figura 3, que se utilizaron para el decoro de los electrodos de grafito. De acuerdo, con estudios previos los nanocompuestos Ag-TiO₂ y Ag-N-TiO₂ están formados por nanopartículas cuasi esféricas porosas de TiO₂ decoradas con nanopartículas de Ag con un tamaño promedio de 12 nm [32].

La figura 3^a muestra una imagen TEM representativa del nanocompósito poroso de Ag-N-TiO₂, se observa una red porosa formada por pequeñas nanopartículas coalescentes. El nanocompuesto Ag-TiO₂ también muestra una red porosa similar (la imagen TEM no se muestra aquí). Se emplearon diez diferentes imágenes TEM para obtener la distribución del tamaño medio de las nanopartículas. Los nanocompósitos Ag-TiO₂ y Ag-N-TiO₂ tienen tamaños promedios de nanopartículas de 27 nm y 24 nm, respectivamente. Las figuras 3b-1 y 3b-2 muestran las gráficas de la distribución del tamaño de los poros de los nanocompósitos de Ag-TiO₂ y Ag-

N-TiO₂, respectivamente. Como se observa en los histogramas, los nanocompuestos de TiO₂ presentan un 73% y 83% de poros con tamaños en el rango de 1 a 20 nm. Por lo tanto, el dopaje con N en primera instancia aumentó el contenido de poros con tamaños de 1 a 20 nm en un 10% en los nanocompuestos de Ag-TiO₂. Además, usando el análisis BET y haciendo los cálculos pertinentes, se obtiene el área superficial para los nanocompuestos que son 51 m² g⁻¹ y 60 m² g⁻¹, respectivamente.

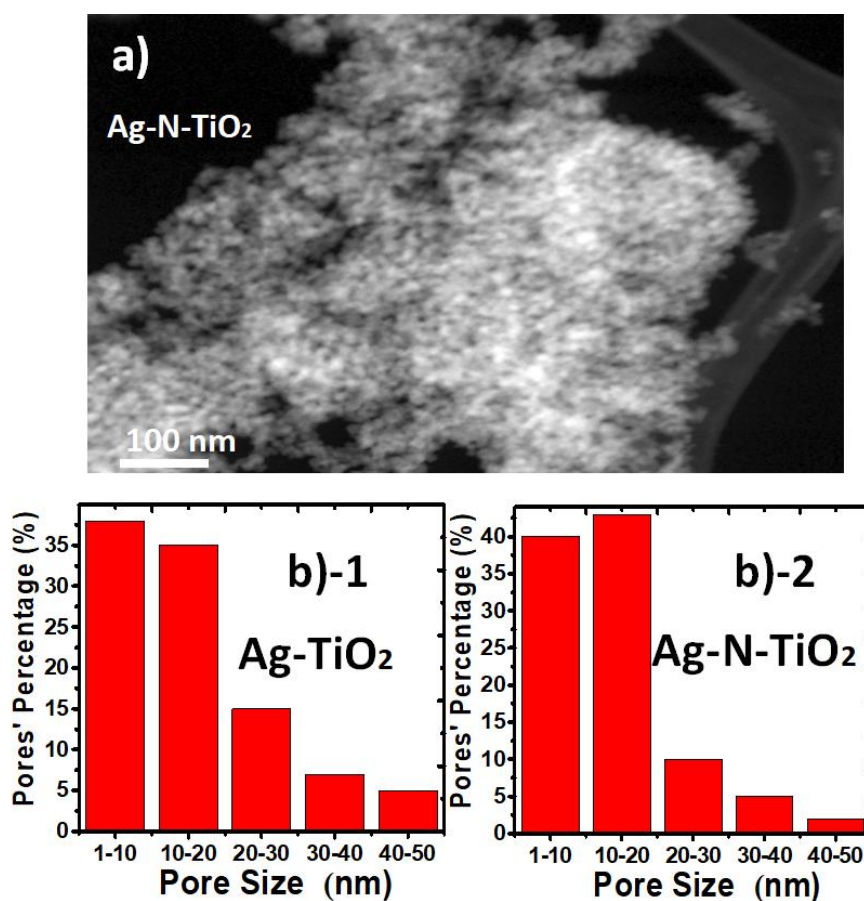


Figura 3 a) Imagen TEM del nanocompuesto Ag-N-TiO₂ (polvo),
b) Histograma de la distribución del tamaño de poro de los nanocompuestos
1) Ag-TiO₂ y 2) Ag-N-TiO₂.

La figura 4^a muestra el electrodo del compuesto de grafito (ánodo para el SC) recubierto por el nanocompuesto de Ag-TiO₂ (electrodo G/Ag-TiO₂). Se puede observar en esta imagen aglomeraciones de nanopartículas de Ag-TiO₂ con tamaños de 400-600 nm que cubren la superficie de los electrodos de grafito, a su vez, forman enormes poros en la superficie de los electrodos, ver los círculos rojos en la figura 4^a, una vista más cercana de las aglomeraciones muestra la morfología porosa que forma el material, recuadro en la figura 4^a. La figura 3b muestra el electrodo de grafito recubierto por el nanocompuesto Ag-N-TiO₂ (electrodo G/Ag-N-TiO₂). El círculo rojo de la parte inferior izquierda muestra un agujero con algunas partículas más pequeñas depositadas en la superficie plana de las hojas de grafito, que es similar a la superficie plana observada en los círculos rojos de la figura 4a. El círculo rojo en la esquina superior izquierda de la figura 4b, muestra conglomerados de nanopartículas de Ag-N-TiO₂, esos conglomerados forman redes porosas sobre los electrodos de grafito. Una imagen con más aumentos del electrodo de G/Ag-N-TiO₂ (recuadro de la figura 4b) muestra pequeñas aglomeraciones de nanopartículas con tamaños en el rango de 200-400 nm (ver los círculos verdes). En general, el dopaje de TiO₂ con nitrógeno no cambió la morfología o la textura de las nanopartículas porosas, solamente aumentó la superficie de 51 a 60 m² g⁻¹.

Con el fin de confirmar la presencia de las nanopartículas Ag y de nitrógeno como dopante en la estructura del TiO₂, se realizó una espectroscopia de dispersión de energía (EDS) de los materiales de TiO₂. La figura 4c muestra el espectro EDS de los electrodos G/Ag-TiO₂ (inferior) y G/Ag-N-TiO₂ (superior). Ambos espectros

mostraron los picos relacionados con los elementos Ti, Ag, O y C, pero el electrodo G/Ag-N-TiO₂ exhibe una señal más amplia en el rango de 0.3-0.6 keV debido a la presencia de nitrógeno en esa región [33]. La señal intensa del elemento de carbono es asociada a los electrodos de grafito, que sirvieron de soporte a los nanocompuestos. Finalmente, la figura 4d muestra el patrón de XRD del electrodo de G/Ag-N-TiO₂, que presenta tres componentes: i) un pico ancho centrado en 19.4° que corresponde al polímero de acrílico que proporciona flexibilidad a los electrodos [34], ii) un pico centrado en 26.6° que se atribuye al plano (002) de las hojuelas de grafito [35], y iii) los picos de difracción que corresponden a la fase de anatasa de la estructura del TiO₂ según la carta JCPDS No. 070-6826. De hecho, estos picos para la anatasa están de acuerdo con reportes previos de compuestos hechos con titanio [36][37]. Así, la presencia simultánea de los picos de difracción correspondientes al polímero, grafito y Ag-N-TiO₂ en el patrón de difracción, confirma que los electrodos de G/Ag-N-TiO₂ tienen 3 componentes. Cabe mencionar que el electrodo de G/Ag-TiO₂ mostró un patrón XRD con intensidades y posiciones de pico muy similares a las del G/Ag-N-TiO₂, por lo tanto, no se mostró en la figura 4.

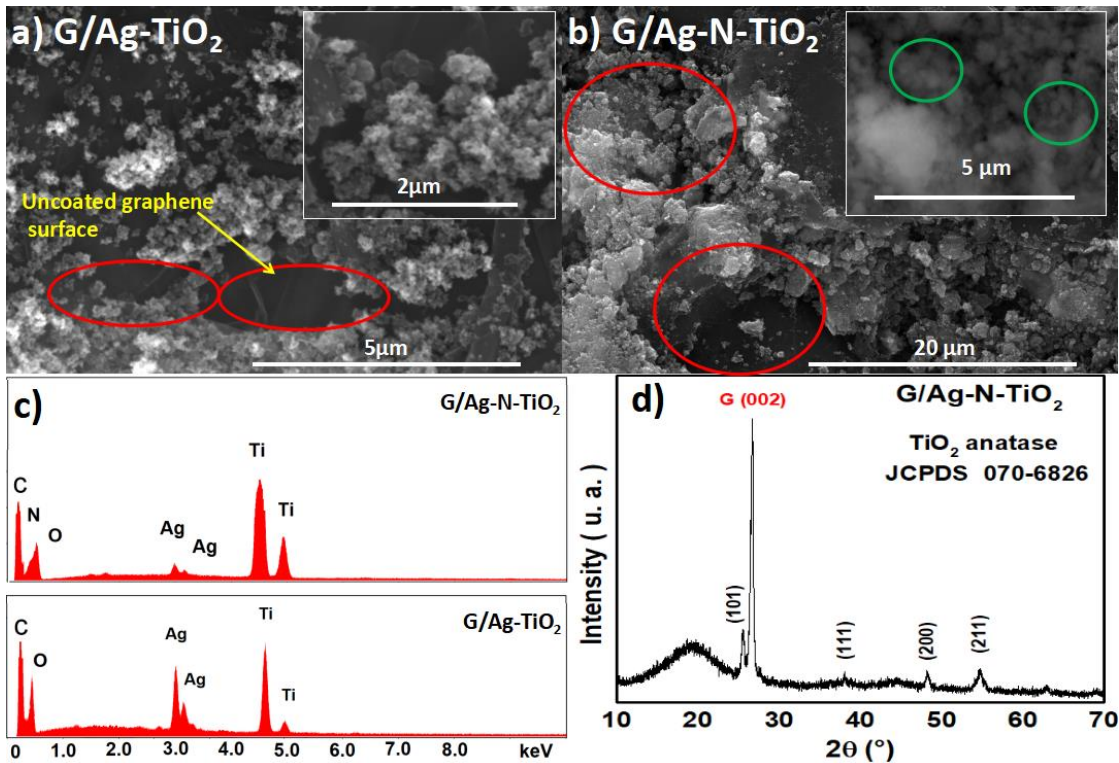


Figura 4 Imágenes SEM de los electrodos a) G/Ag-TiO₂ y b) G/Ag-N-TiO₂, c) Espectro de EDS de los electrodos G/Ag-TiO₂ y G/Ag-N-TiO₂, d) Diagrama de difracción del electrodo G/Ag-N-TiO₂.

3.2 Análisis superficial de los electrodos grafénicos decorados con los compósitos de TiO₂ porosos.

La superficie de los ánodos de grafito fue analizada por la técnica FTIR para detectar la presencia de grupos funcionales y otros compuestos que puedan mejorar el rendimiento electroquímico de los supercapacitores de grafito. Las curvas negras de la figura 5 a y b muestran los espectros FTIR de los electrodos G/Ag-TiO₂ y G/Ag-N-TiO₂ respectivamente, antes de su uso en los dispositivos SC. Ambos espectros muestran una banda ancha centrada en 450 cm⁻¹, que está asociada a las vibraciones Ti-O-Ti [38]. Las bandas centradas en 1085 cm⁻¹ y 1094 cm⁻¹

corresponden a las vibraciones C-O-C y la banda en el rango de 980-975 cm^{-1} a los enlaces C-H [38]. Las tres bandas en 2020 cm^{-1} , 2160 cm^{-1} y 2335 cm^{-1} están asociadas al CO_2 atmosférico y es una señal de ruido en el espectro [39], por último, la banda centrada en 2975 cm^{-1} se atribuye a los enlaces C-H [40]. La ausencia de grupos carboxílicos y grupos OH en este análisis confirma que la superficie del electrodo de grafito no presenta oxidación previo al estudio electroquímico.

Los espectros FTIR se midieron de nuevo después de su uso en los dispositivos SC's (véanse las curvas rojas en la figura 5 a y b). Estas curvas muestran una banda ancha en el rango de 2800-3500 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento O-H de los grupos carboxilo (O=C-OH y C-OH) [41] y una banda centrada en el rango de 450-470 cm^{-1} que se asocia a los enlaces metálicos como el Ti-O-Ti, como se ha explicado anteriormente. Adicionalmente, estos espectros también muestran bandas centradas en el rango de 1625-1630 cm^{-1} , 1035-1130 cm^{-1} y 975-980 cm^{-1} que se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los enlaces de Ti-OH, C-OH y C-O [42][43][44], respectivamente. Por lo tanto, el uso de los electrodos grafénicos decorados con los compósitos de TiO_2 , generó la presencia de grupos carboxílicos sobre la superficie. Estos grupos se formaron seguramente después de exponer los electrodos al electrolito en gel que contenía ácido fosfórico.

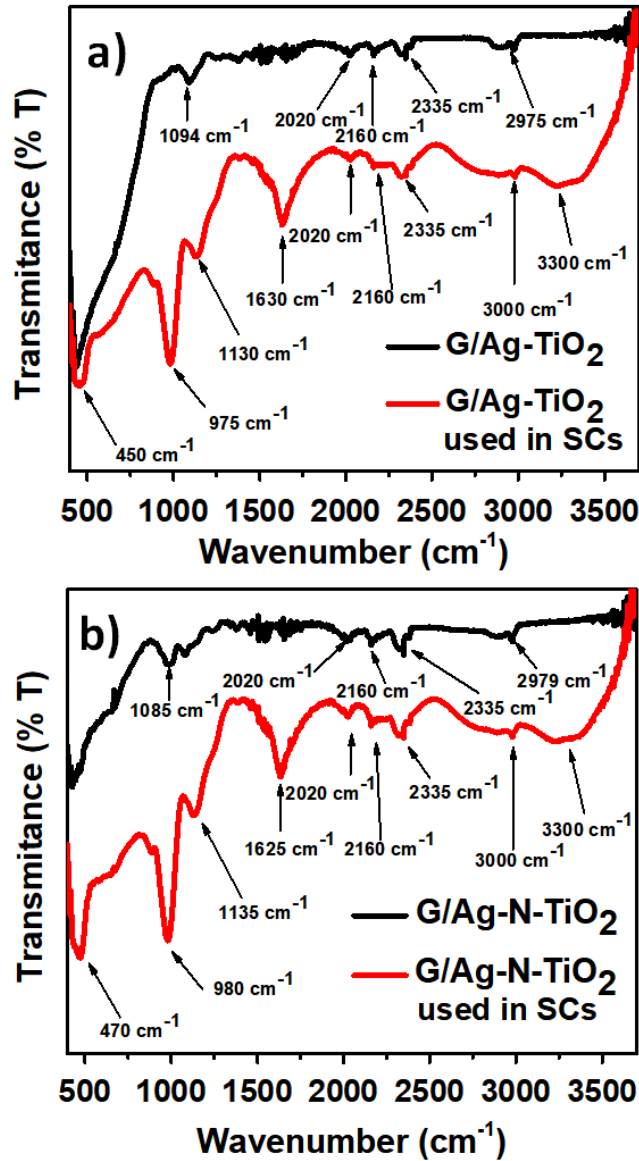


Figura 5 Espectros de FTIR de los electrodos a) G/Ag-TiO₂ y b) G/Ag-N-TiO₂, antes (curvas negras) y después (curvas rojas) de su uso en los supercapacitores flexibles de grafito.

3.3 Desempeño electroquímico de los dispositivos supercapacitores.

Las figuras 6 a-c muestran las gráficas CV de los SC's a las diferentes velocidades de escaneo de 50, 70 y 100 mV s⁻¹. Las curvas CV del dispositivo G/SC presentan una forma de "plátano" y no exhibe hombros característicos de reacciones redox, lo que sugiere el almacenamiento de la carga por el mecanismo de doble capa

eléctrica [45]. Por el contrario, las curvas CV de los dispositivos Ag-Ti/SC y Ag-N-T/SC de las figuras 6 b y c, presentan picos de reducción alrededor de 0.52 V y picos de oxidación a 0.96 V, indicando una reacción redox de los nanocompuestos Ag-TiO₂ y Ag-N-TiO₂ [46]. La introducción de los nanocompósitos de TiO₂, provocó un aumento en la densidad de corriente (a 1.2 V) de 1.35 a 42.2 mA cm⁻² cuando se introduce el nanocompuesto de Ag-TiO₂ en los SC's (comparar las curvas azules de las figuras 6 a y b) y de 1.35 a 13.7 mA cm⁻² después de añadir el nanocompósito dopado con N (comparar las curvas azules de las figuras 6 a y c). En la figura 6d se muestran las curvas GCD para los SC's flexibles. Todos los dispositivos (excepto el dispositivo de referencia G/SC, inset de la figura 6d) mostraron dos componentes: un decaimiento exponencial, correspondiente a un comportamiento similar al de SC [47]; y un voltaje de salida estable y constante, asociado a un comportamiento similar al de las baterías [17]. El dispositivo G/SC fabricado sin compuesto de TiO₂ sufre una descarga de energía muy rápida (sólo 120 s, véase el recuadro de la figura 5d), mientras que los demás dispositivos con nanocompósitos de Ag-TiO₂ y Ag-N-TiO₂ mantuvieron un voltaje de salida constante durante 10 horas. Los valores de voltaje que exhibe la componente de batería fueron de 0.49 V y 1.91 V para los dispositivos flexibles Ag-Ti/SC y el Ag-N-Ti/SC, respectivamente.

La capacitancia específica (C_s) fue calculada de las curvas GCD usando la **ecuación 2** [30][31]:

$$C_s = \frac{2I \int V(t)dt}{m (\Delta V^2)} \dots \dots \mathbf{Ec(2)}$$

Donde I es la corriente de descarga, $\int V(t)dt$ es el área total bajo la curva de descarga, m es la masa activa y ΔV representa el cambio de potencial después de la completa descarga. Mientras que la densidad de energía E de los supercapacitores (en Wh kg^{-1}) fue calculada usando la **ecuación 3**:

$$E = \frac{1}{2} \left[\frac{C_s \cdot \Delta V^2}{3.6} \right] \dots \dots \text{Ec(3)}$$

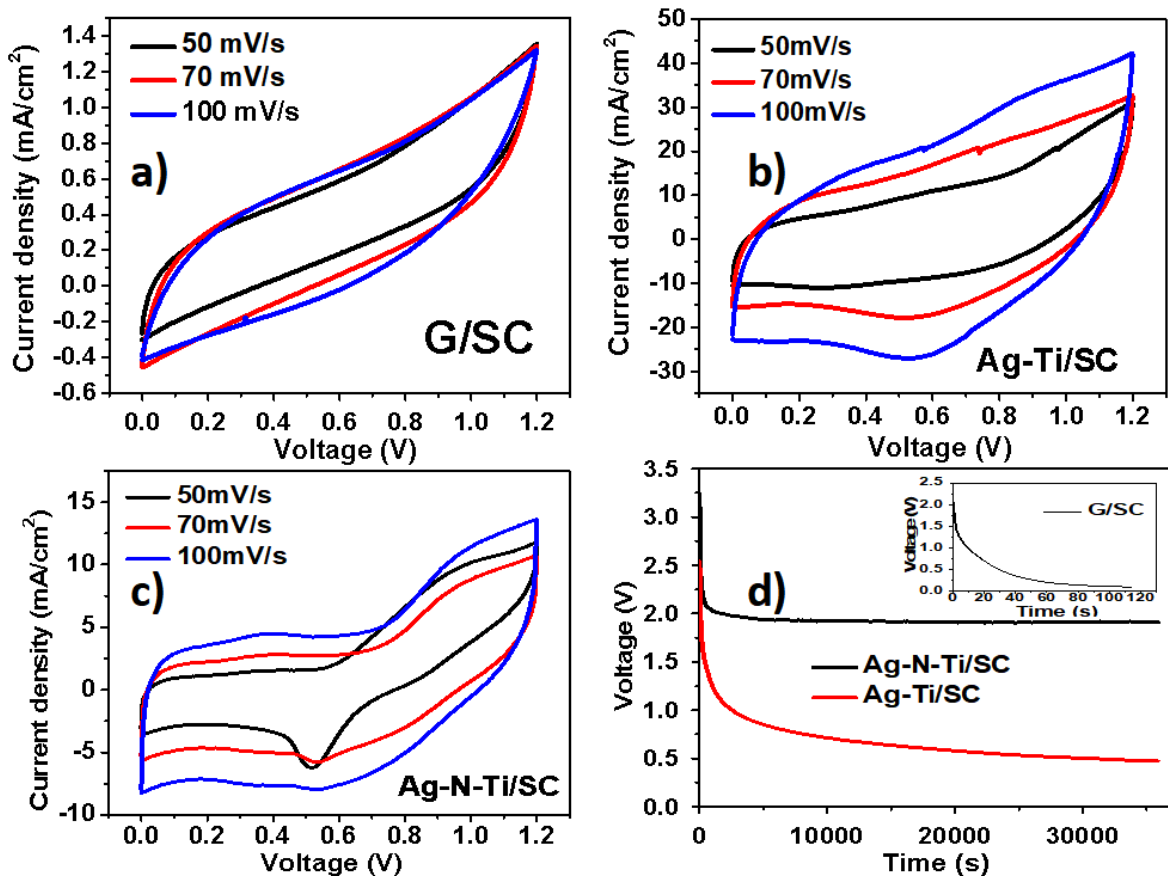


Figura 6 Graficas CV de los dispositivos a) G/SC, b) Ag-Ti/SC y c) Ag-N-Ti/SC, d) Curvas carga-descarga de los dispositivos SC's.

Los resultados de capacitancia (a 1 A g^{-1}), densidad de energía y capacidad, están resumidos en la Tabla 2. Los resultados muestran que la incorporación de Ag-TiO_2

y Ag-N-TiO₂ en la superficie de los ánodos incrementaron la capacitancia en 62 y 10 veces con respecto al dispositivo de referencia G/SC.

Tabla 2 Características electroquímicas de los supercapacitores flexibles que contienen los compósitos de TiO₂.

Nombre del dispositivo	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Capacitancia (F g ⁻¹)	Densidad de energía (Wh kg ⁻¹)
G/SC	18.00	19.10	3.80
Ag-Ti/SC	51.00	1193.20	238.4
Ag-N-Ti/SC	60.00	208.3	41.6

La mayor capacitancia y densidad de energía del dispositivo Ag-Ti/SC puede explicarse de la siguiente manera: la presencia de nanopartículas de plata en una matriz dieléctrica aumenta la constante efectiva del medio, lo cual está de acuerdo con la ley de percolación [50]. Un alto valor de la constante dieléctrica es deseable porque permite un mayor almacenamiento de carga (capacitancia) en los electrodos de los supercapacitores, además que las pérdidas de corriente por la resistencia entre el electrodo y el material que decora se disminuyen [51]. En nuestro caso, tenemos una interfase que corresponde a la capa dieléctrica entre el TiO₂ y las nanopartículas de Ag que cubren los ánodos de los SC, que seguramente tiene una constante dieléctrica mayor que si estuviera el TiO₂ sin decorado [50]. Esta capa reduciría la pérdida de energía cuando se aplica un potencial eléctrico entre los electrodos del SC, lo que, a su vez, mejoraría las capacidades de almacenamiento de energía (capacitancia) de los SC basados en Ag/TiO₂. Debido a la presencia de

la capa dieléctrica de TiO_2 y las nanopartículas de Ag en el ánodo del dispositivo Ag-Ti/SC, se obtuvo una capacitancia (1193.20 F g^{-1}) entre 2-14 veces mayor en comparación con los anteriores SC's fabricados con electrodos de carbono/ TiO_2 (sin plata) como:

- TiO_2 / carbono en fibras (392 F g^{-1} a 1 A g^{-1}) [52]
- TiO_2 /grafeno/polipirrol (PPy) ($201,8 \text{ F g}^{-1}$ a 5 mV s^{-1}) [53]
- TiO_2 /rGO/ TiO_2 (82 F g^{-1} a 5 mV s^{-1}) [54]

Además, la alta superficie de los nanocompuestos porosos, el N dopante y el comportamiento pseudocapacitivo de las nanopartículas de Ag provocan un mejoramiento de la capacitancia y de la densidad de energía que se explicará a continuación.

3.4 Mecanismo de almacenamiento de carga de los dispositivos supercapacitores.

Las curvas CV de los dispositivos Ag-Ti/SC y Ag-N-Ti/SC muestran hombros de oxidación y reducción, lo que sugiere que su componente tipo supercapacitor (decaimiento exponencial ver figura 6d) debe almacenar la carga mediante mecanismos redox. La presencia de centros redox fue confirmada por el análisis XPS del ánodo (electrodo que contiene el nanocompósito de Ag-N- TiO_2), se midió el electrodo antes y después de su uso en los dispositivos SC. Las etiquetas I y II se utilizan para referirse al espectro XPS obtenido del electrodo de G/Ag-N- TiO_2 antes (I) y después (II) de su uso en los SC, respectivamente. La figura 7^a muestra los espectros XPS deconvolucionados del orbital Ag3d para el electrodo de G/Ag-

N-TiO₂ antes de su uso (curva I) en el dispositivo SC. El espectro muestra dos bandas principales centradas en 368.6 y 374.6 eV que se atribuyen al Ag⁺ (AgO) [55] y su deconvolución muestra dos pequeñas contribuciones de Ag⁰ a 369.4 eV y 375.4 eV [55] (la presencia de óxido de plata en las nanopartículas de Ag es posible porque se pueden oxidar fácilmente debido a su tamaño de 12 nm). La curva II en la figura 7b obtenida para el electrodo de G/Ag-N-TiO₂ muestra bandas de Ag⁺ a 374.1 eV y 368.1 eV y dos bandas adicionales a 371.8 eV y 365.8 eV, que se atribuyen a (Ag⁰, Ag³⁺) y Ag⁰, respectivamente [38][39].

El aumento de las bandas relacionadas con la plata metálica (Ag⁰) y la reducción de la intensidad de la banda relacionada con Ag⁺ en la curva II, confirman la reacción de reducción que produce los picos en las curvas CV en la figura 6 b y c, así como los pequeños hombros de oxidación observados alrededor de 0.91 V en la figura 6b. La curva I de la figura 7c muestra una banda ancha centrada en 401 eV, que se atribuye al dopaje intersticial de los átomos de nitrógeno, que produce enlaces con el oxígeno (Ti-O-N) [58]. Después de utilizar el electrodo G/Ag-N-TiO₂ en el SC, el enlace Ti-O-N se desplaza de 401 a 400 eV y aparece una banda a 398.5 eV [59] (ver curva II en la figura 7d). Además, la banda ancha de la curva II contiene enlaces C-NH⁺ según la literatura [60]. El desplazamiento de la banda y la nueva banda asociada a Ti-O-N indica la formación de vacantes de oxígeno [61]. La curva I de la figura 7e muestra la deconvolución del orbital O1s. Las dos bandas centradas en 532.2 eV y 530.8 eV se atribuyen a los enlaces Ti-OH y Ti-O-Ti [62], respectivamente. La curva II de la figura 7f muestra dos bandas centradas en 531.9 eV y 530.6 eV relacionadas con los enlaces Ti-OH y Ti-O-Ti [62][63], respectivamente, así como dos nuevas bandas centradas en 533.36 eV y 529.9 eV

que se atribuyen a los enlaces C-OH (de grupos carboxílicos) y a las vacancias de oxígeno generados por la ausencia de O^{2-} en la red cristalina [64][65][66], respectivamente. De hecho, el incremento de área del pico a 529.9 eV y la reducción del área del pico en 532.2 eV (figura 7f) indican la formación de vacancias de oxígeno [67].

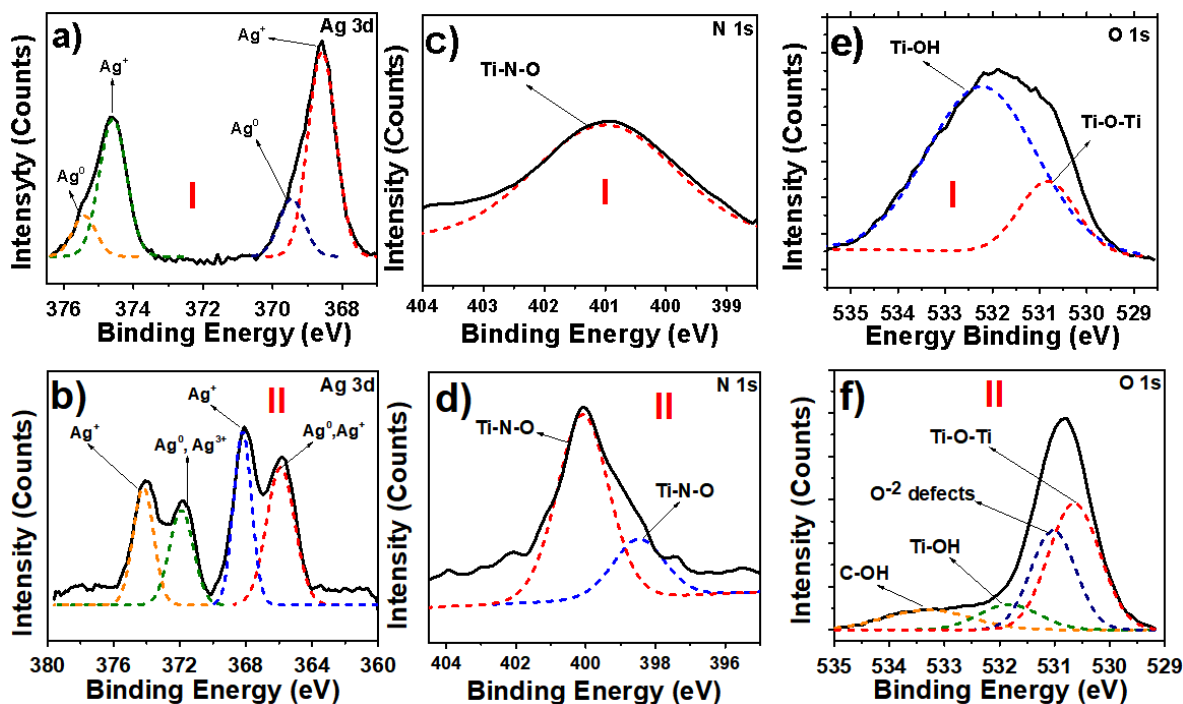


Figura 7 Espectros de XPS para el electrodo G/Ag-N-TiO₂ antes y después de su uso en el dispositivo supercapacitor: a) y b) corresponden al orbital Ag 3d, c) y d) al orbital N1s y, por último, e) y f) al orbital O1s.

La presencia de defectos en los electrodos de G/Ag-TiO₂ y G/Ag-N-TiO₂ fue confirmada por la técnica de espectroscopia UV-vis. El espectro de absorbancia para el electrodo de G/Ag-TiO₂ antes de su uso en los SC's muestra una banda ancha a 200-350 nm (con un hombro a 330 nm), que se asocia al borde de absorción del TiO₂ [68], ver la figura 8^a. Esta curva también muestra una banda centrada a 450 nm que corresponde a la resonancia de plasmón superficial característica de nanopartículas de Ag [69]. El espectro de absorbancia del electrodo de G/Ag-TiO₂

utilizado en los SC's (curva roja en la figura 8^a) muestra la banda de absorción intrínseca del TiO₂ centrada a 280 nm y una banda de absorción mayor en la región visible (400-700 nm) centrada a 525 nm. La absorción de los espectros en la región visible indica la presencia de defectos debido a las vacancias de oxígeno [70][71][72][73]. De manera similar, el electrodo de G/Ag-N-TiO₂ presentó las bandas de absorción relacionadas TiO₂ y con el plasmón de Ag centradas en 325 nm y 425 nm (curva negra en la figura 8b) antes de su uso en los SC's, respectivamente. Después de su uso como electrodo en los SC's (curva roja en la figura 8b), su banda de absorción representa una banda ancha centrada a 500 nm, que también se asocia a defectos relacionados a vacancias de oxígeno

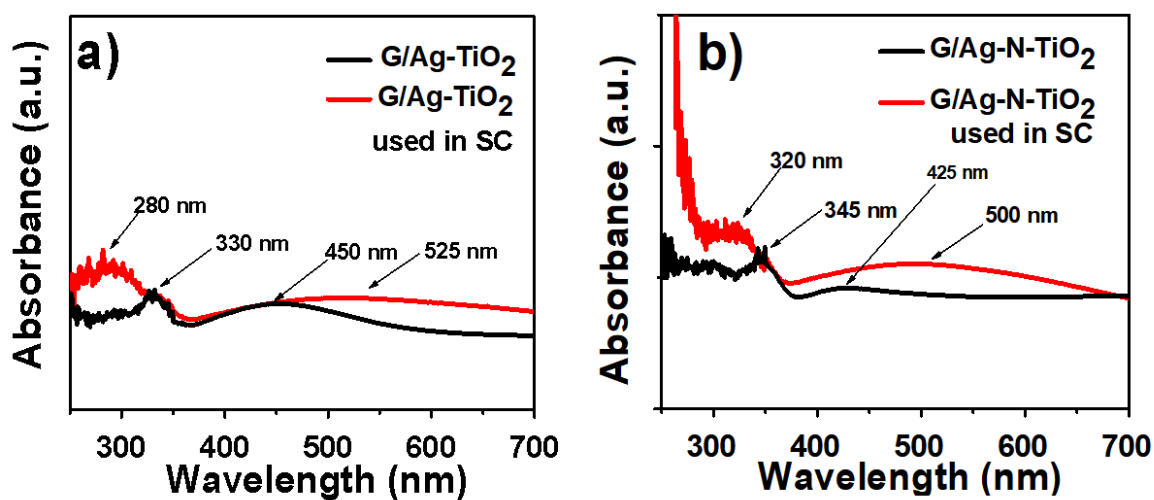


Figura 8 Espectros de absorción UV-VIS para los electrodos a) G/Ag-TiO₂ y b) G/Ag-N-TiO₂, antes (curvas negras) y después (curvas rojas) de su uso en los supercapacitores flexibles de grafito.

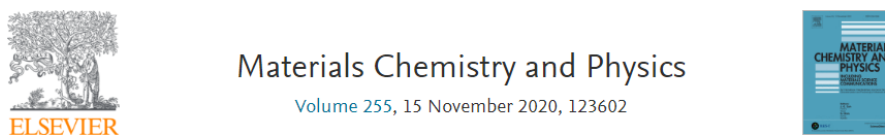
IV. Conclusiones parciales

En este segundo capítulo se exploró una estrategia para mejorar las propiedades de almacenamiento de energía de los supercapacitores, usando nanocompuestos porosos de TiO_2 dopados con nitrógeno y decorados con nanopartículas de Ag, esto con el objetivo de aumentar los centros redox en el material. Se construyeron 3 dispositivos flexibles para comprobar la hipótesis propuesta, el primero usando electrodos de grafito sin nanocompuesto, mientras que los otros 2 tenían el nanocompuesto poroso sobre su superficie Ag-TiO_2 y Ag-N-TiO_2 . Después de evaluar las propiedades electroquímicas de los dispositivos, el SC que tenía el nanocompuesto de Ag-N-TiO_2 , presentó los mejores resultados generales para la capacitancia y densidad de energía siendo de 208.3 F g^{-1} y $41.6 \text{ Wh Kg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ respectivamente, además, el resultado que mostró potencial para su futuro uso es que el dispositivo Ag-N-Ti/SC exhibe un voltaje de operación de 1.91 V después de 10 horas de descarga, comparado con el dispositivo de Ag-Ti/SC que el voltaje de operación fue de 0.49 V , que corresponde a un aumento del 300%. La mejora de las propiedades se debe a que el dispositivo cuenta con varias fuentes de centros redox para el almacenamiento de carga, vacancias de oxígeno, especies Ag^0/Ag^+ y la presencia de grupos carboxilos sobre la superficie que también son una fuente de electrones. Por lo tanto, los resultados obtenidos indican que la adición de nanocompuestos porosos de TiO_2 al ánodo de los dispositivos supercapacitores base grafito es una opción viable para la mejora del rendimiento electroquímico, además, el control de la salida de energía que puede realizarse usando al N como dopante debido a que se obtiene una salida de voltaje tipo batería, esta


característica dual entre SC y batería es un comportamiento no visto comúnmente pero muy interesante para el desarrollo de nuevos dispositivos de almacenamiento de energía, además de que el voltaje de salida (1.91 V) lo hace ser un resultado prometedor para su futura aplicación.

4.1 Anexo

Como parte de esta investigación se escribió un artículo científico que fue aceptado y publicado en la revista *Materials Chemistry and Physics* en el volumen 255 y fue publicado el 15 de noviembre del 2020. Se adjunta la portada del artículo.



Stabilizing the output voltage of flexible graphene supercapacitors by adding porous Ag/N-doped TiO₂ nanocomposites on their anodes

R. Mendoza ^a, V. Rodriguez-Gonzalez ^a, A.I. Oliva ^b, A.I. Mtz-Enriquez ^c, J. Oliva ^a  

^a CONACYT-División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., 78216, San Luis Potosí, SLP, Mexico

^b Cinvestav IPN, Unidad Mérida, Depto. de Física Aplicada, A.P. 73, Cordemex, Mérida, Yucatán, 97310, Mexico

^c Cinvestav IPN, Unidad Saltillo, Parque Industrial, Ramos Arizpe, Coahuila, 25900, Mexico

Figura 9 Portada del artículo científico publicado como resultado de la primer parte del trabajo de doctorado.

Capítulo 3

I. Introducción

En este capítulo se estudió y desarrolló de un dispositivo usando un material que debido a la situación que sufrió el mundo se convirtió en indispensable y de uso cotidiano como lo son los cubrebocas (por sus siglas en inglés facemask, FM).

En 2019, una nueva clase de coronavirus (SARS-CoV-2 o COVID-19) infectó la ciudad de Wuhan en China. En marzo de 2020, la Organización Mundial de la Salud (OMS) declaró el COVID-19 como una pandemia después de que se extendió por 114 países [74]. Se recomendó encarecidamente el uso de equipo de protección personal adecuado, como mascarilla/cubrebocas (mascarillas quirúrgicas, KN-95, etc.) para prevenir la transmisión del SARS-CoV-2 [75]. Por lo tanto, el rápido aumento de los casos de COVID-19 en el mundo generó una cantidad incontrolada de desechos médicos, por ejemplo, los desechos médicos en Wuhan aumentaron de 40 toneladas/día a ≈ 240 toneladas/día [76].

Como un esfuerzo para fabricar SC's a partir de enormes fuentes de desechos y para reducir la contaminación ambiental causada por los residuos de los cubrebocas, desarrollamos un proceso para fabricar un electrodo compuesto de residuos de cubrebocas, recubriendo las fibras de los cubrebocas con la tinta de grafito y un material redox. La incorporación de la estructura de grafito es por ser muy prometedor en el desarrollo una futura generación de dispositivos electrónicos debido a sus características físicas, químicas y eléctricas [77]. El grafito se utiliza para hacer conductivo las fibras de las que está hecho el cubrebocas, mientras que el óxido $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.8}$ (CaCo) se incorpora para aumentar las propiedades de

almacenamiento de energía por su composición química que facilita reacciones redox.

Hasta el momento solo se tiene reporte de un trabajo usando cubrebocas como materia prima para la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía. Sin embargo, el método de fabricación utilizado es por pirólisis haciendo que el proceso sea de gran consumo energético, además que solamente se evaluaron las propiedades electroquímicas del material en una configuración de 3 electrodos.

II. Desarrollo experimental de los SC's hecho a base de cubrebocas

Los supercapacitores fueron hechos usando los cubrebocas como soporte de los materiales activos y se fabricaron de la siguiente manera:

- Piezas de 1cm de diámetro fueron cortadas de los cubrebocas y limpiadas con jabón, etanol e isopropanol en baño un de ultrasonido por 10 minutos y dejados secar a temperatura ambiente.
- Posteriormente tinta de grafito fue depositada en la superficie del cubrebocas, las fibras absorbieron la tinta y se recubrieron con las hojuelas de grafito e inmediatamente se pusieron en un plato caliente a 80° C para la eliminación del solvente. Este electrodo será llamado FMG.
- A continuación, se sumergió un pedazo de cubrebocas (separador) en un electrolito acuoso hecho de alcohol polivinílico (PVA), agua destilada y ácido fosfórico (H_3PO_4), los componentes se mezclaron a una relación de peso de 0.1: 1: 0.7.

- La pieza sumergida en electrolito se colocó entre dos electrodos de FMG y todo el conjunto se colocó en un paquete polimérico reciclable de medicina donde se colocaron un par de colectores metálicos de cobre para fabricar el dispositivo FMG-SC.
- El otro dispositivo se realizó con un electrodo de grafito (FMG) y un electrodo recubierto por micropartículas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$ (CaCo). La metodología se observa en la Figura 10. En este caso, se realizó el mismo procedimiento anterior, pero el polvo de CaCo se depositó en los electrodos FMG utilizando el método “doctor blade”, usando una pasta fabricada de CaCo en polvo, acetona y polimetilacrilato (PMMA). El dispositivo hecho con el material redox CaCo fue etiquetado como FMG/CaCo-SC.

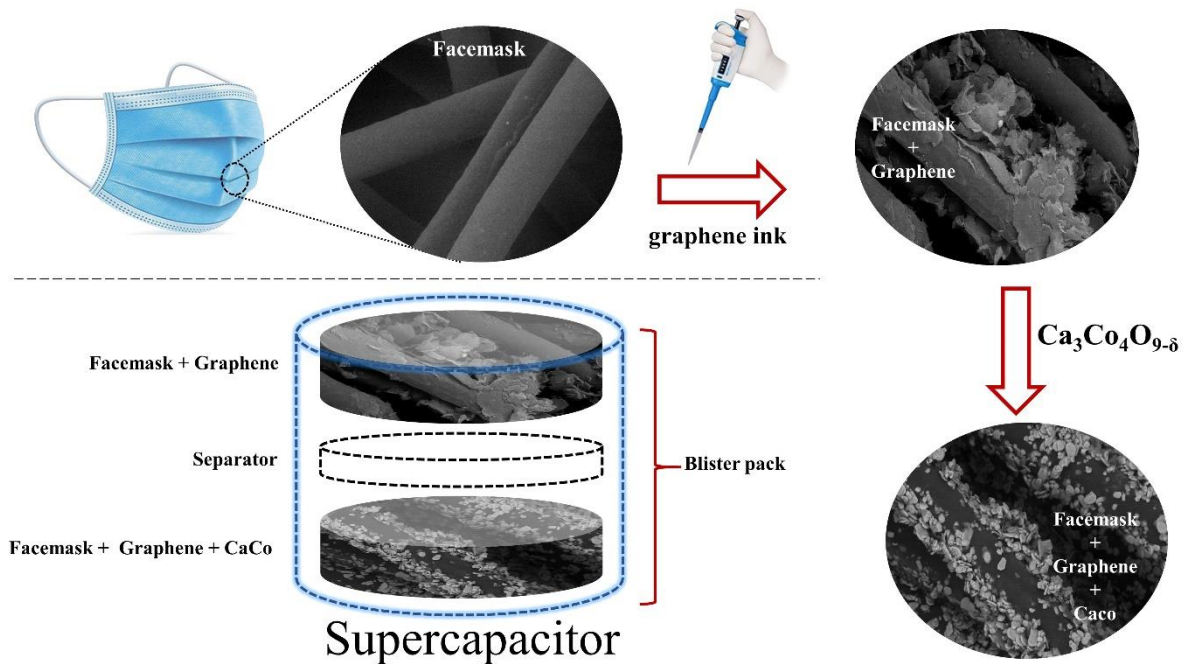


Figura 10 Fabricación de los SC hechos con cubrebocas.

III. Resultados y discusión

3.1 Análisis morfológico y estructural de los electrodos elaborados con cubrebocas recubiertos con grafito y $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-5}$.

La Figura 11^a muestra la imagen SEM del cubrebocas sin algún material recubriendo su superficie (FM), se observan fibras que tienen un diámetro promedio de $47\mu\text{m}$ y están interconectados formando una red con espacios vacíos de cientos de micras. La imagen inset en la Figura 11^a muestra una fotografía del cubrebocas utilizado. La Figura 11b muestra las fibras FM cubiertas con hojuelas de grafito (electrodo FMG). Estas hojuelas de grafito tienen dimensiones laterales promedio de $33 \times 21 \mu\text{m}$ y están formadas entre 8-12 capas de grafeno. Como se observa, las hojuelas de grafito están unidos a las fibras FM (ver los círculos rojos) y también están llenando los espacios vacíos entre las fibras, vea el círculo verde. La imagen inset muestra una fotografía de la apariencia física del electrodo FMG. La imagen SEM en la Figura 11c muestra como las micropartículas de CaCo están decorando la superficie del electrodo FMG (ver círculo amarillo). Las micropartículas de CaCo tienen morfología de microplacas y tienen tamaños en el rango de $1-4 \mu\text{m}$, consulte inset en la Figura 11c. Esta imagen también muestra las hojuelas de grafito adheridas en las fibras del cubrebocas y el CaCo decorando la superficie. Finalmente, se obtuvo el espectro de EDS del electrodo FMG/ CaCo y confirmamos únicamente la presencia de elementos Ca, Co, C y O, que corresponden a la presencia de grafito y CaCo . No se observaron otras impurezas, lo que indica que nuestro método de fabricación es lo suficientemente bueno como para producir electrodos compuestos.

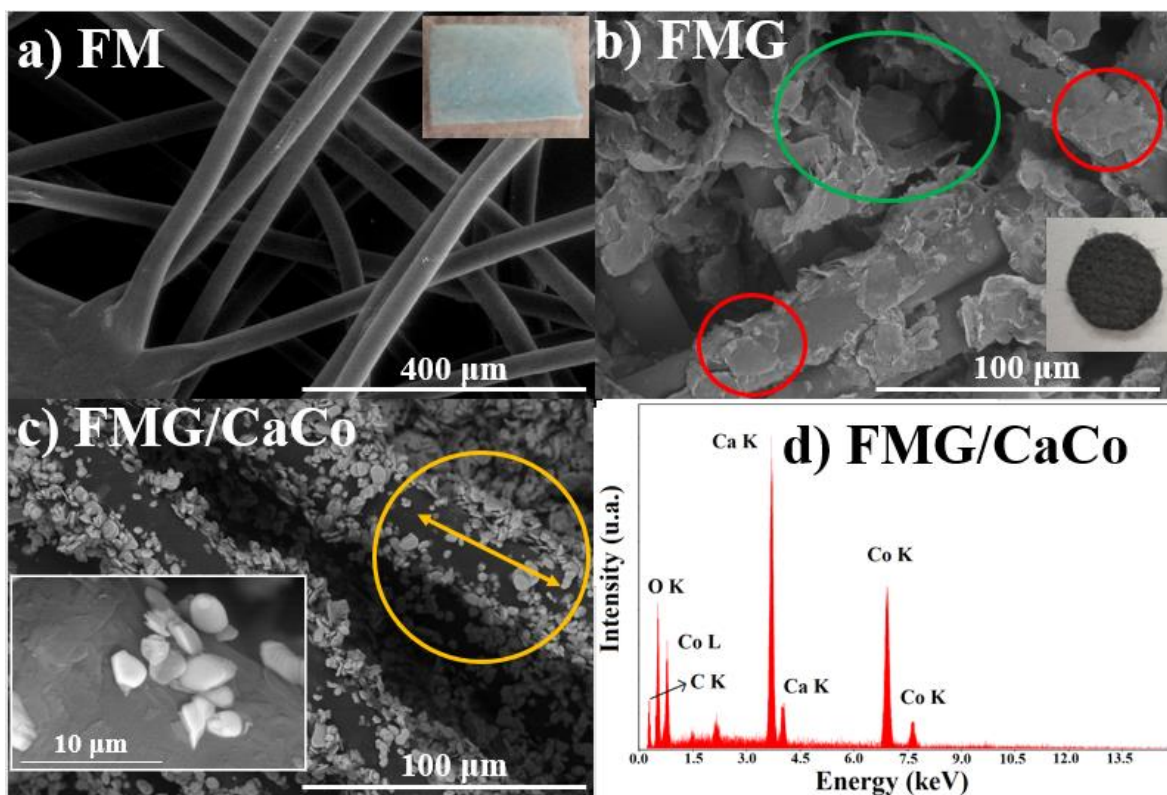


Figura 11 Imágenes SEM: a) fibras del cubrebocas, b) electrodo de cubrebocas recubierto por hojuelas de grafito (FMG) y c) electrodo FMG decorado con CaCo y d) espectro EDS para el electrodo FMG/CaCo.

La Figura 12^a muestra el patrón XRD de las fibras del cubrebocas sin recubrimiento. De acuerdo con la literatura, los picos de difracción corresponden al polímero de polipropileno (PP), material que comúnmente se utiliza para la fabricación de cubrebocas [78]. Además, las orientaciones (110), (140), (130) y (111) están asociadas a la fase α del PP [79]. Por otra parte, el patrón XRD del electrodo FMG muestra los picos de difracción atribuidos al PP y un pico adicional a 27.6° , que se atribuye al grafito (consulte la Figura 12b) [45]. La Figura 12c muestra el patrón XRD de la perovskita $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$, las orientaciones y posiciones de los picos corresponden a la fase monoclinica y el grupo de espacio C2/m de acuerdo con la

tarjeta JCPDS 210139 [80]. Finalmente, el patrón XRD del electrodo FMG que esta recubierto con la perovskita CaCo se muestra en la Figura 12d, exhibe todos los picos de difracción asociados al grafito, CaCo y PP al mismo tiempo, corroborando que tenemos un electrodo compuesto sin impurezas o elementos adicionales.

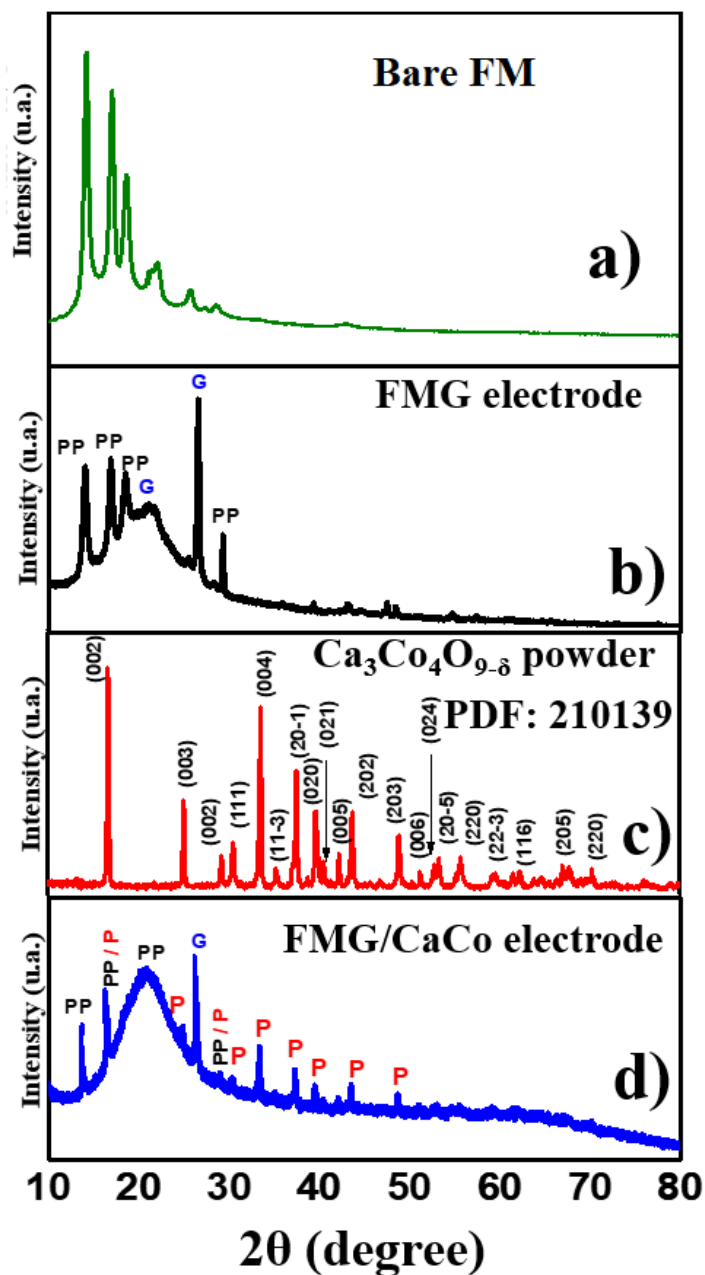


Figura 12 Patrón XRD a) cubrebocas, b) electrodo FMG, c) polvo de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ y d) electrodo FMG/CaCo.

3.2 Análisis superficial de los electrodos elaborados con cubrebocas recubiertos con grafito y $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$.

La detección e identificación de grupos funcionales en la superficie en los electrodos fabricados con residuos de cubrebocas es importante para comprender cómo las micropartículas de la perovskita CaCo están unidas en el grafito y para identificar en la superficie de las fibras los centros redox para el almacenamiento de energía.

La Figura 13^a muestra el espectro FTIR de las fibras de cubrebocas, las bandas vibratorias típicas correspondientes al polipropileno se identifican en 2913, 1746 y 1377 cm^{-1} [78]. La Figura 13b muestra el espectro FTIR de la perovskita CaCo , las bandas centradas en 712 y 521 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces Ca-O y Ca-O/Co-O [81], respectivamente. No se observaron otras bandas vibratorias, lo que sugiere que el polvo de CaCo no presenta otras fases cristalinas. En el caso del espectro FTIR para el electrodo FMG (ver curva negra en la Figura 13c), observamos una banda centrada en 2910 cm^{-1} que está asociada con enlaces C-H [40], mientras que las bandas centradas en 1391 y 1100 cm^{-1} se atribuyen a grupos carboxilo (O=C-OH y C-OH) y enlaces C-O [40]. Por otro lado, el espectro FTIR del electrodo FMG/ CaCo en la Figura 13d representa bandas vibratorias en 1223 y 1740 cm^{-1} , que se atribuyen a enlaces $-\text{O}$ y C=O [41], respectivamente. Nuevamente, se observa la banda centrada en 521 cm^{-1} y relacionada con los enlaces Ca-O/Co-O . La superficie de los electrodos FMG y FMG/ CaCo empleados en los SC fue analizada por FTIR para estudiar un cambio químico en la superficie. Las curvas rojas en las Figuras 13c y 13d muestran los espectros FTIR de los electrodos usados en la fabricación de SC's y ambas presentan una forma similar. Estos

espectros exhiben una banda ancha en el rango de 2700-3700 cm^{-1} que está asociada a enlaces O-H de grupos carboxilo y la banda centrada en 2315 cm^{-1} corresponde al estiramiento O=C=O [42]. Además, las bandas centradas en 1740 y 965 cm^{-1} están relacionadas con las vibraciones de los estiramientos C=C/C=O y C-O [43], respectivamente. La banda ancha centrada en 965 cm^{-1} contiene los enlaces Ca-OH y Co-OH [82], mientras que finalmente la banda de 465 cm^{-1} se relaciona con los enlaces Ca-O/Co-O. Por tanto, los espectros FTIR demostraron la formación de grupos carboxílicos en la superficie de los electrodos después de su uso en los SC's y su presencia es útil porque sirven como centros redox para el almacenamiento de carga.

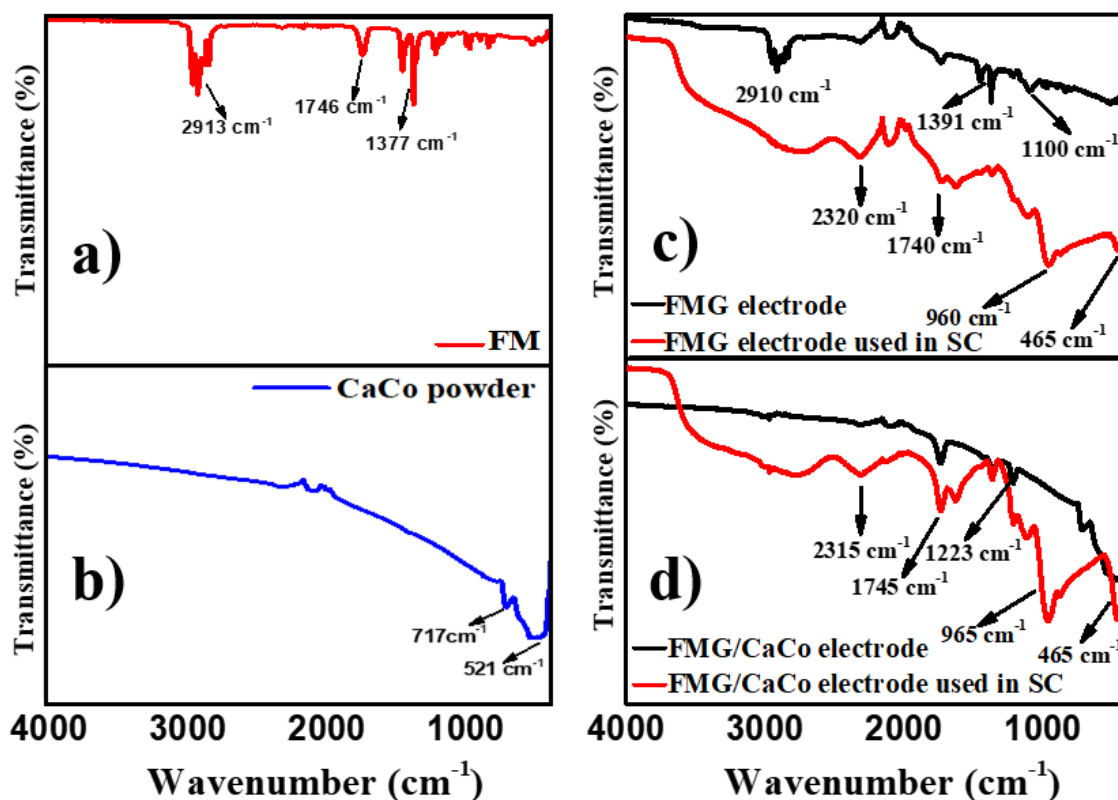


Figura 13 Espectros FTIR para: a) cubrebocas, b) polvo de CaCo, c) electrodo FMG y d) electrodo FMG/CaCo antes y después de su uso en los supercapacitores.

3.3 Desempeño electroquímico de los dispositivos supercapacitores.

Las curvas CV del dispositivo FMG-SC (fabricado sin la perovskita CaCo) en la figura 14^a mantuvieron la misma forma a pesar del aumento de la velocidad de escaneo de 20 hasta 200 mV s⁻¹, esto significa que el proceso de difusión de iones a través del electrodo de grafito es estable. Además, no se observaron picos redox en la ventana de potencial de trabajo de 0.0 – 0.9 V, lo que sugiere que dicho dispositivo debería almacenar carga mediante un mecanismo eléctrico de doble capa eléctrica. El recuadro de la Figura 14^a muestra una fotografía digital del SC de estado sólido encapsulado. En contraste, las curvas CV del dispositivo FMG/CaCo-SC presentaron un pico redox prominente a 0.25 V (ver Figura 14b), indicando que el almacenamiento de carga es por reacciones redox. Las curvas GCD también se midieron para los dispositivos FMG-SC y FMG/CaCo-SC y se muestran en la figura 14c. El dispositivo FMG-SC se descargó por completo después de 100-200 s después de usar corrientes de carga de 5-20 mA, consulte el recuadro en la figura 14c. Sorprendentemente, el dispositivo FMG/CaCo-SC presentó dos componentes durante el tiempo de descarga: en la primer etapa, el voltaje disminuye exponencialmente y esto se debe a la liberación de carga almacenada de tipo capacitivamente. Posteriormente, la curva de descarga se estabiliza produciendo un voltaje de salida continua, que se relaciona con un comportamiento tipo batería. El voltaje de salida se estabiliza en 525 min, 550 min y 125 min para las corrientes de carga/descarga de 5, 10 y 20 mA, respectivamente. Además, el voltaje de salida estable es mayor a medida que la corriente de carga aumenta de 5 a 20 mA, ya que se observan voltajes de salida de 0.21, 0.32 y 0.54 V después de 600 min (10 h) de

descarga continua/estable, consulte la Figura 14c. Después de hacer una revisión bibliográfica, podemos mencionar que este voltaje de salida estable no se ha observado en antes en SC's fabricados con materiales de desecho. Las gráficas de carga/descarga se utilizaron para calcular los valores de capacitancia y densidad de energía (a 1 A g⁻¹) para los dispositivos FMG-SC y FMG/CaCo-SC. Los valores de capacitancia y densidad de energía para el dispositivo FMG-SC fueron 816.8 F g⁻¹ y 99.7 Wh kg⁻¹, mientras que la capacitancia y densidad de energía para el dispositivo FMG/CaCo-SC fueron 1706.2 F g⁻¹ y 208.4 Wh kg⁻¹, respectivamente. Por lo tanto, la capacitancia y la densidad de energía se mejoraron en ≈108% después de agregar la perovskita de Ca₃Co₄O_{9.5} en los SC's. La Figura 14d muestra la capacitancia específica de los SC en función de la densidad de corriente. Como se observó, aumentar la densidad de corriente es perjudicial para ambos dispositivos porque se reduce su capacitancia específica. A una corriente alta de 10 A g⁻¹, la capacitancia de los dispositivos FMG-SC y FMG/CaCo-SC fue 31.8 y 36.6% menor en comparación con la de una densidad de corriente de 1 A g⁻¹.

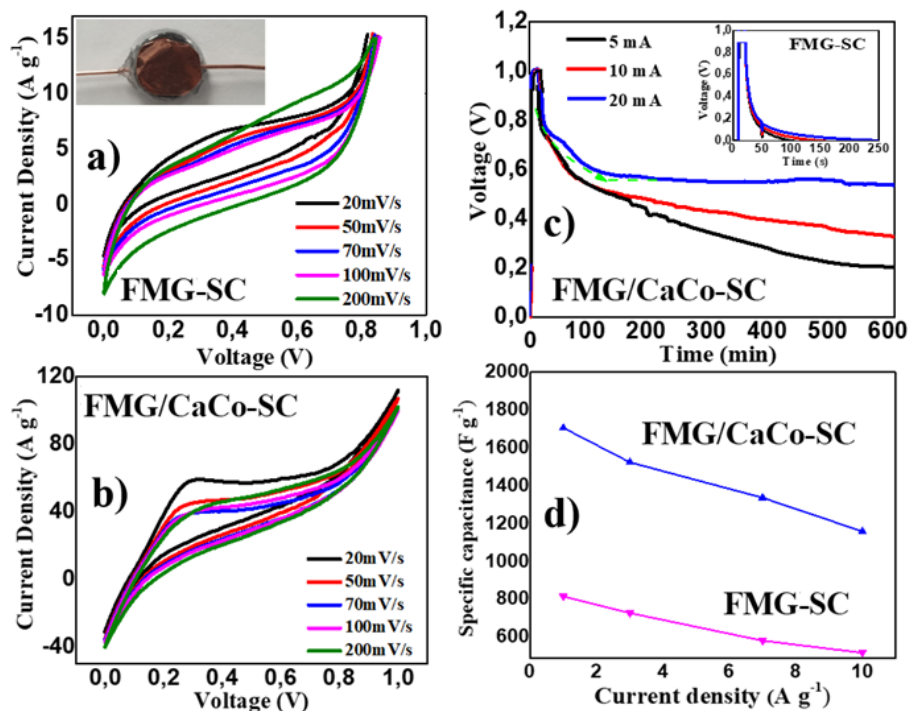


Figura 14 Curvas CV: a) dispositivo FMG-SC y b) dispositivo FMG/CaCo-SC; c) curvas GCD para los dispositivos FMG-SC y FMG/CaCo-SC; y d) la capacitancia en función de la densidad de corriente. En la Figura 14^a muestra una fotografía digital del dispositivo fabricado.

Para poner en contexto los valores de densidad de energía y capacitancia con respecto a publicaciones anteriores, realizamos una búsqueda en la literatura sobre SC elaborados con residuos y los resultados se resumieron en la Tabla 3. Como se observa, nuestro mejor dispositivo FMG/CaCo-SC mostró una capacitancia entre 5.5 – 31.8 veces superior a las reportadas para otros materiales de electrodos fabricados con desechos de periódicos, placas de circuito impreso, neumáticos y cubrebocas de polipropileno. Si se compara nuestro valor más alto de capacitancia ($1706.2\ F\ g^{-1}$) con los obtenidos para otros SC's de estado sólido hechos con óxidos similares, notamos que nuestro valor de capacitancia sigue siendo entre 1.0 – 5.3 veces mayor. Además, nuestro mayor valor de densidad de energía ($208.4\ Wh\ kg^{-1}$)

1) comparado con los reportados en la Tabla 3, es un 92% más alto que el mejor reportado anteriormente (10.8 Wh kg^{-1}) para un SC hecho de $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$.

Tabla 3 Parámetros electroquímicos para supercapacitores hechos con materiales de residuo reportados en la literatura.

Material	Capacitancia (F g^{-1})	Densidad de energía (Wh kg^{-1})	Sistema evaluado	Referencia
Residuos de periódico	180.00	-	Electrodo	[83]
Residuos de circuitos	220.00	15.84	Electrodo	[84]
Residuos de aparatos electrónicos	263.00	-	Electrodo	[85]
Residuos de llantas	106.00		Electrodo	[86]
Cubrebocas de polipropileno	328.90 52.10	- 10.40	Electrodo Dispositivo	[87]
Cubrebocas de polipropileno	816.88	99.76	Dispositivo	Nuestro trabajo
$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	563.00	-	Electrodo	[88]
CaTiO_3 perovskita	270.00	26.30	Electrodo	[89]
$\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskita	773.6	37.60	Dispositivo	[90]
LaCoO_3 perovskita	95.80	-	Dispositivo	[91]
$\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoestructuras	865.50	108.18	Dispositivo	[92]
Cubrebocas/ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ perovskita (FMG/ CaCO-SC)	1706.17	208.36	Dispositivo	Nuestro trabajo

4.1 Mecanismo de almacenamiento de carga de los dispositivos supercapacitores.

Para determinar qué tipo de centros activos son responsables del almacenamiento de energía en el dispositivo FMG/ CaCo-SC , realizamos mediciones de absorbancia UV VIS, Raman y XPS. En primer lugar, las mediciones Raman en la superficie de los electrodos es para confirmar la presencia de defectos. Normalmente, los

espectros Raman de compuestos basados en carbono presentan 2 bandas características llamadas banda D y G. La primera está asociada a defectos estructurales relacionados con el carbono intersticial, ausencia de átomos de carbono, etc. Y la segunda banda se atribuye al modo vibracional E_{2g} del enlace C-C [93]. Investigaciones previas mencionan que la relación de intensidad entre las bandas D y G (relación I_D/I_G) es útil para estimar el contenido de defectos en los compuestos de carbono [94]. Teniendo en cuenta esta última definición, calculamos la relación I_D/I_G para nuestros electrodos y obtuvimos valores de 0.24 y 0.41 para el electrodo FMG/CaCo antes y después de su uso en el dispositivo supercapacitor, ver Figuras 15^a y 15b. Se obtuvo un aumento similar de la relación I_D/I_G de 0.17 a 0.35 a partir de los espectros Raman registrados para el electrodo FMG antes y después de su uso en el SC (los espectros Raman no se muestran aquí). En general, el aumento en la relación I_D/I_G indica que se formaron defectos en la superficie de los electrodos FMG/CaCo y FMG durante su uso en los SC. El aumento en la cantidad de tales defectos es benéfico para este tipo de aplicaciones porque funcionan como centros redox para el almacenamiento de carga.

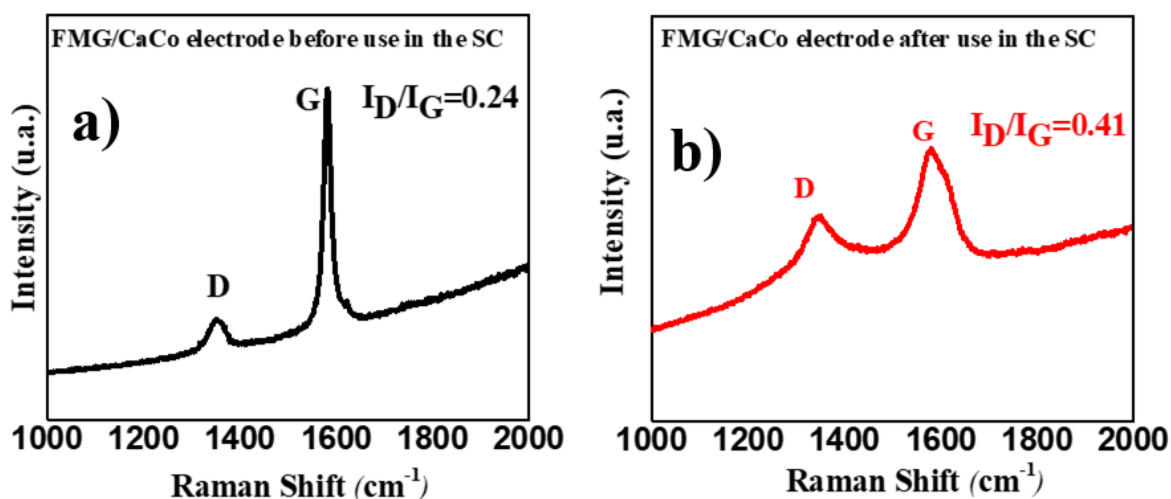


Figura 15 Espectros RAMAN a) electrodos FMG y b) electrodo FMG/CaCo antes y después de su uso en los dispositivos.

Otra forma de demostrar la presencia de tales defectos fue a través de la medición de absorbancia. Las Figuras 16^a y 16^b muestran el espectro de absorbancia de los electrodos FMG y FMG/CaCo antes de su uso en los SC (ver curvas negras). Como se observa, su absorción se extiende de 280 a 800 nm, una absorbancia tan amplia en la región UV-VIS está relacionada con las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de los materiales de carbono [95]. Los espectros de absorbancia de los electrodos empleados en los SC (ver curvas rojas en las Figuras 16^a y 16^b), exhiben no solo un incremento de la absorbancia, sino también la presencia de hombros centrados a 450 nm que se atribuyen a defectos en la red C=C [96]. Según la literatura, una absorción más alta y extendida en la región visible está relacionada con la existencia de defectos de vacantes de oxígeno [68]. Hay reportes de comportamientos similares en la región visible (causada por la presencia de defectos) como por ejemplo en el óxido de estaño defectuoso [97]. Por lo tanto, podemos inferir de las mediciones Raman y de absorbancia UV-VIS que la interacción de los electrodos FMG y FMG/CaCo con el electrolito ácido creó aún más defectos, que son útiles como centros redox para el almacenamiento de carga.

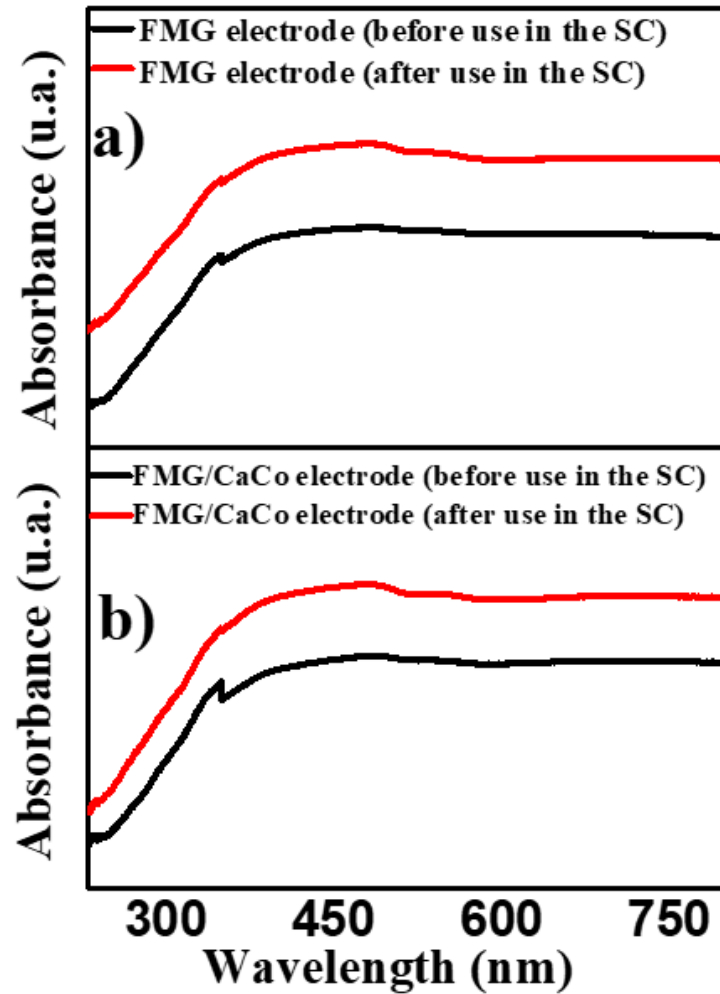


Figura 16 Espectros UV VIS de: a) electrodos FMG y b) electrodo FMG/CaCo antes y después de su uso en los dispositivos.

También se realizaron las mediciones de XPS en el electrodo FMG/CaCo (antes y después de su uso en los SC) para identificar otros centros redox y su uso impacto en el almacenamiento de energía. La Figura 17^a muestra el espectro deconvolucionado del orbital O1s, presenta bandas centradas en 528.60 y 531.00 eV que se atribuyen a los enlaces oxígeno-metal en la perovskita $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$ y a los enlaces O-H, respectivamente [98]. Después de emplear el electrodo FMG/CaCo en la fabricación de SC's, el espectro XPS del orbital O1a en la Figura 17b muestra

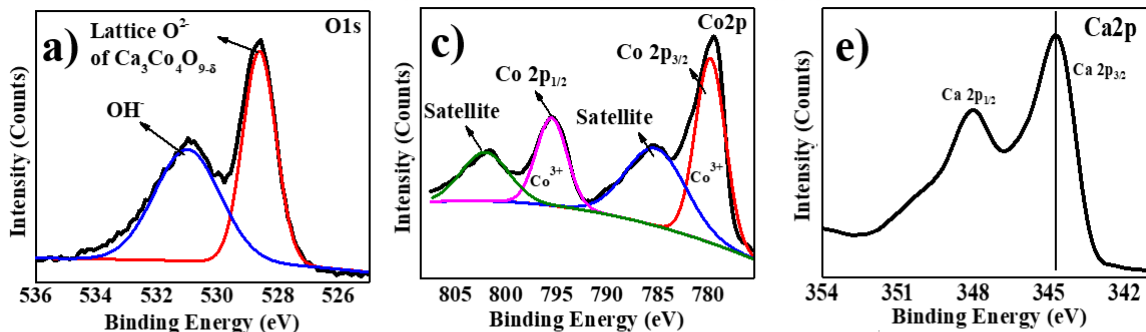
tres bandas centradas en 529.3, 531.3 y 533.4 eV, que están asociadas a defectos de vacantes de oxígeno (Vo) en la superficie, la presencia del enlace O-C=O y agua adsorbida [99]. Así, los espectros XPS demostraron la presencia de defectos Vo (centros redox) generados durante el uso del electrodo FMG/CaCo en el SC.

Por otro lado, la Figura 17c muestra el espectro XPS para el orbital Co2p (electrodo FMG/CaCo antes de su uso en el SC), se muestran bandas centradas en 795 y 780 eV asignadas al átomo de Co³⁺ [100]. La separación de las bandas Co2p_{3/2} y Co2p_{1/2} corresponde a una diferencia de energía de ~15 eV (entre 802 y 785,5 eV) y es característica de los óxidos de cobalto [30]. La Figura 17d representa el espectro XPS (orbital Co2p) para el electrodo FMG/CaCo después de su uso en el SC. Como se observa, hay dos bandas centradas en 802.5 eV y 787.5 eV que se atribuyen a los satélites del átomo de cobalto, dos bandas en 795.50 y 780.50 eV, que se atribuyen al átomo de Co³⁺. Finalmente, hay dos nuevas bandas centradas en 797.1 y 784.6 eV que se asignan al átomo de cobalto en la forma Co²⁺ [101][102]. La formación de Co²⁺ sugiere que el átomo de cobalto sufrió una reducción durante las pruebas electroquímicas. Si se produjo un cambio de estado de valencia, esto significa que el cobalto puede actuar como centro redox. De manera similar, las Figuras 17e y 17f muestran una comparación del espectro XPS deconvolucionado para el orbital Ca2p. Es claro que el electrodo FMG/CaCo antes de ser usado en la fabricación de los SC presentó solo el estado de valencia de Ca²⁺ [103] y el doblete de Ca2p_{1/2} y Ca2p_{3/2} se observa en 344.7 y 348.1 eV, respectivamente. Después de usar el electrodo FMG/CaCo en el SC, el doblete cambia de posición y se ubica en 347.1 y 350 eV, por lo tanto, se produjo un desplazamiento de ≈2.4 eV para las bandas de Ca2p. Según la literatura, tal cambio es causado por la donación de

electrones de átomos de Ca al oxígeno de la superficie en $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$ [104]. Esos electrones podrían quedar atrapados en las vacantes de oxígeno o incorporarse en el flujo de carga extraído del dispositivo durante las pruebas electroquímicas.

Por lo tanto, el XPS demostró la presencia de centros redox adicionales como defectos de vacancia de oxígeno y $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. Esos centros redox adicionales no se encuentran en el dispositivo fabricado sin CaCo, por esta razón, el dispositivo FMG/CaCo-SC tenía mayor capacidad para el almacenamiento de carga y para la generación de un voltaje de salida más alto como se mostró en las curvas de carga/descarga (ver figura 14).

Before its use in the SC



After its use in the SC

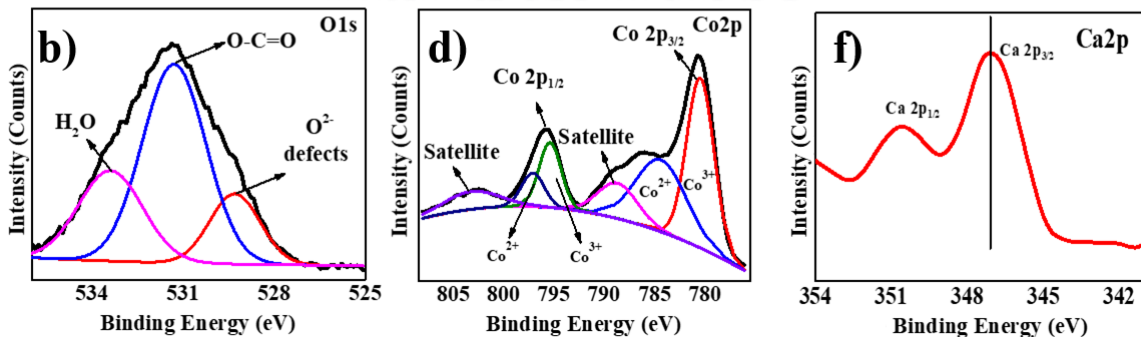


Figura 17 Espectros XPS de los orbitales: (a-b) O1s, (c-d) Co2p y (e-f) Ca2p para el electrodo FMG/CaCo antes y después de su uso en los SC.

IV. Conclusiones parciales

En este tercer capítulo se fabricaron SC's utilizando los residuos de cubrebocas como soporte de los materiales activos del dispositivo de almacenamiento de energía. Nuestro método de fabricación no requirió una carbonización o activación de la superficie, lo que ahorró tiempo de fabricación y energía que se traduce en costos. Los SC's de estado sólido fabricados con y sin material redox CaCo produjeron altos valores de capacitancia de 816.8 y 1706.2 F g⁻¹, respectivamente. Por lo tanto, la adición de la perovskita CaCo aumentó la capacitancia en ≈108%. Los valores de densidad de energía fueron 99.7 y 208.4 Wh Kg⁻¹ para los dispositivos sin y con CaCo, respectivamente. Esos valores de capacitancia y densidad de energía son los más altos reportados hasta ahora para SC's de estado sólido fabricados con materiales de desecho. Interesantemente, el dispositivo fabricado con CaCo produjo un voltaje de salida estable (máximo 0.54 V) durante 10 h, mientras que el dispositivo fabricado sin CaCo se descargó totalmente después de solo 177 segundos. Los espectros de absorbanza, Raman y XPS confirmaron la formación de defectos de vacancia de oxígeno y de las especies Co³⁺/Co²⁺ en la superficie de los electrodos, que actuaron como los centros redox para el almacenamiento de carga en los dispositivos fabricados con CaCo. Además, la adición de CaCo en los electrodos disminuyó resistencia en serie de los SC y mejoró la transferencia de carga, lo que permitió una mayor capacitancia. Por lo tanto, los resultados reportados aquí confirmaron que el uso de desechos de cubrebocas es una buena opción para fabricar SC con alto rendimiento

electroquímico. Aprovechar los residuos de cubrebocas para SC es una alternativa prometedora para reducir la contaminación por plásticos en el medio ambiente.

4.1 Anexo

Como parte de esta investigación se escribió un artículo científico que fue aceptado y publicado en la revista *Journal of Energy Storage* en el volumen 46 y fue publicado el 16 de diciembre del 2021. Se adjunta la portada del artículo.



Figura 18 Portada del artículo científico publicado como resultado de la segunda parte del trabajo de doctorado.

Capítulo IV

I. Conclusiones finales

Se comprobó que la incorporación de materiales porosos en los electrodos de un supercapacitor es una estrategia viable para el aumento de las propiedades electroquímicas del dispositivo, que se ven reflejadas directamente en la capacitancia y densidad de energía.

Durante el desarrollo de la tesis se exploraron dos sistemas porosos, en el primer capítulo reportamos una estructura porosa de TiO_2 dopada con nitrógeno y decorada con plata, Ag-N-TiO_2 , la nanoestructura sirvió para entender que la contribución de una morfología de un material poroso es útil en la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía, sin embargo, se necesitan átomos electroactivos para aumentar la cantidad de sitios redox en el sistema. En este sistema el dispositivo Ag-N-Ti/SC , presenta los resultados más altos de capacitancia y densidad de energía siendo de 208.3 F g^{-1} y 41.6 Wh Kg^{-1} respectivamente, Además, el dispositivo Ag-N-Ti/SC exhibe un voltaje de operación de 1.91 V después de 10 horas de descarga, comparado con el valor de 0.49 V para dispositivo de Ag-Ti/SC es un aumento del 300% en el voltaje de salida del dispositivo. La mejora de las propiedades se atribuye a que el dispositivo cuenta con varias fuentes de centros redox para el almacenamiento de carga, vacancias de oxígeno, especies Ag^0/Ag^+ y la presencia de grupos carboxilos sobre la superficie que también son una fuente de electrones.

Por otro lado, en el capítulo tres, reportamos la fabricación de un SC hecho con residuos de cubrebocas. El uso de un residuo se dio como respuesta al momento

de crisis que estaba pasando la población mundial. En esta investigación conjuntamos los aspectos teóricos aprendidos sobre materiales de almacenamiento de energía, diseño de supercapacitores y los usamos para desarrollar un material que se ajustara a los requerimientos del residuo, en este caso de los cubrebocas.

Los resultados obtenidos son muy sobresalientes porque por primera vez fue reportado una metodología para fabricar dispositivos SC's utilizando los residuos de cubrebocas como soporte de los materiales activos de un dispositivo de almacenamiento de energía.

El método de fabricación reportado no requirió una etapa de carbonización o activación de la superficie, lo que ahorró tiempo de fabricación y energía que se traduce en costos monetarios. Los SC's de estado sólido hechos con y sin la perovskita que actuó como material redox ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$, CaCo) produjeron sobresalientes valores de capacitancia de 816.8 y 1706.2 F g^{-1} , respectivamente. Por lo tanto, la adición de CaCo aumentó la capacitancia en $\approx 108\%$, además, los valores de densidad de energía fueron 99.7 y 208.4 Wh Kg^{-1} para los dispositivos sin y con CaCo , respectivamente. Esos valores de capacitancia y densidad de energía son los más altos reportados hasta ahora para SC's de estado sólido fabricados con materiales de desecho. Interesantemente, el dispositivo fabricado con el material redox CaCo produjo un voltaje de salida estable (máximo 0.54 V) durante 10 h, mientras que el dispositivo fabricado sin la adición del material activo se descargó totalmente después de solo 177 segundos. Los espectros de absorbancia UV-VIS, Raman y XPS confirmaron la formación de defectos de vacancia de oxígeno y especies de $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ en la superficie de los electrodos, que

eran los centros redox para el almacenamiento de carga en los dispositivos fabricados con CaCo.

Finalmente, quedó demostrado que la combinación de materiales porosos, materiales con átomos electroactivos y residuos de materiales puede dar como resultado dispositivos SC's flexibles, con alto rendimiento capacitivo y con un impacto ambiental menor a las baterías. Esta investigación aporta significativamente al conocimiento, diseño e innovación de dispositivos supercapacitores para sustituir en un futuro cercano las baterías de ion-litio que es la tecnología mas usada en el campo de almacenamiento de energía.

Capítulo V

I. Referencias

- [1] E. Serrano, G. Rus, and J. García-Martínez, "Nanotechnology for sustainable energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 9, pp. 2373–2384, 2009, doi: 10.1016/j.rser.2009.06.003.
- [2] M. A. Rosen, "A review of energy storage types, applications and recent developments," *J Energy Storage*, vol. 27, no. October 2019, p. 101047, 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101047.
- [3] P. Lundgren *et al.*, "Graphite paper / carbon nanotube composite: a potential supercapacitor electrode for powering microsystem technology," *J Phys Conf Ser*, vol. 922, p. 012014, 2017, doi: 10.1088/1742-6596/922/1/012014.
- [4] K. Singh, S. Kumar, K. Agarwal, K. Soni, V. Ramana Gedela, and K. Ghosh, "Three-dimensional Graphene with MoS₂ Nanohybrid as Potential Energy Storage/Transfer Device," *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, p. 9458, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-09266-2.
- [5] C. J. Liu *et al.*, "Facile synthesis of MoS₂/graphene nanocomposite with high catalytic activity toward triiodide reduction in dye-sensitized solar cells," *J Mater Chem*, vol. 22, no. 39, pp. 21057–21064, 2012, doi: 10.1039/c2jm33679k.
- [6] X. Wang *et al.*, "Influences from solvents on charge storage in titanium carbide Mxenes," *Nat Energy*, 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0339-9.
- [7] F. Wang, S. Xiao, Y. Hou, C. Hu, L. Liu, and Y. Wu, "Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors," *RSC Adv*, vol. 3, no. 32, pp. 13059–13084, 2013, doi: 10.1039/c3ra23466e.
- [8] B. K. Kim, S. Sy, A. Yu, and J. Zhang, "Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion," *Handbook of Clean Energy Systems*, pp. 1–25, 2015, doi: 10.1002/9781118991978.hces112.
- [9] A. Kamyshny and S. Magdassi, "Conductive nanomaterials for printed electronics," *Small*, vol. 10, no. 17, pp. 3515–3535, 2014, doi: 10.1002/smll.201303000.
- [10] S. Satpathy, S. Das, and B. Kumar, "How and where to use super-capacitors effectively , an integration of review of past and new characterization works on super-capacitors," *J Energy Storage*, vol. 27, no. September 2019, p. 101044, 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101044.
- [11] W. K. Zhang, H., "Self-generating graphene and porous nanocarbon composites for capacitive energy storage," *J Mater Chem*, vol. 3, no. 21, pp. 11277–11286, 2015.
- [12] Y. Wang *et al.*, "The Journal of Physical Chemistry C Volume 113 issue 30 2009 [doi 10.1021%2Fjp902214f] Wang, Yan; Shi, Zhiqiang; Huang, Yi; Ma, Yanfeng; Wang, Chengyan – Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials.pdf," pp. 13103–13107, 2009.
- [13] D. T. Pham *et al.*, "Carbon nanotube-bridged graphene 3D building blocks for ultrafast compact supercapacitors," *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 2018–2027, 2015, doi: 10.1021/nn507079x.

- [14] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, and L. C. Qin, "Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 39, pp. 17615–17624, 2011, doi: 10.1039/c1cp21910c.
- [15] L. Li *et al.*, "Hierarchical porous CNTs@NCS@MnO₂ composites: rational design and high asymmetric supercapacitor performance," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 30, pp. 15642–15649, 2015, doi: 10.1039/c5ta03224e.
- [16] G. Yu *et al.*, "Solution-processed graphene/MnO₂ nanostructured textiles for high-performance electrochemical capacitors," *Nano Lett*, vol. 11, no. 7, pp. 2905–2911, 2011, doi: 10.1021/nl2013828.
- [17] J. Yang, L. Lian, P. Xiong, and M. Wei, "Pseudo-capacitive performance of titanate nanotubes as a supercapacitor electrode," *Chemical Communications*, vol. 50, no. 45, pp. 5973–5975, 2014, doi: 10.1039/c3cc49494b.
- [18] R. Wang *et al.*, "Elucidating the Intercalation Pseudocapacitance Mechanism of MoS₂-Carbon Monolayer Interoverlapped Superstructure: Toward High-Performance Sodium-Ion-Based Hybrid Supercapacitor," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 38, pp. 32745–32755, 2017, doi: 10.1021/acami.7b09813.
- [19] A. Ul-Hamid, "A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy."
- [20] A. Chauhan, "Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology," *J Anal Bioanal Tech*, vol. 5, no. 6, 2014, doi: 10.4172/2155-9872.1000212.
- [21] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, "X-Ray Diffraction Crystallography X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems."
- [22] M. Faraldos and C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2nd ed. Madrid: CSIC, 2011.
- [23] B. M. Tissue, "Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy," in *Characterization of Materials*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002. Doi: 10.1002/0471266965.com059.
- [24] D. Kumar, S. Manik, P. Arnulf, and M. Editors, "Progress in Optical Science and Photonics Modern Techniques of Spectroscopy Basics, Instrumentation, and Applications." [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/10091>
- [25] *An Introduction to Laser Spectroscopy*. Springer US, 2002. Doi: 10.1007/978-1-4615-0727-7.
- [26] A. Yu, V. Chabot, and J. Zhang, *ELECTROCHEMICAL SUPERCAPACITORS FOR ENERGY STORAGE AND DELIVERY FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS*. CRC Press, 2012.
- [27] Christine. Lefrou, P. Fabry, and J.-Claude. Poignet, *Electrochemistry The basics, with examples*. EDP sciences, 2009.
- [28] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao, and M. E. Orazem, "Electrochemical impedance spectroscopy," *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 1, no. 1. Springer Nature, Dec. 01, 2021. Doi: 10.1038/s43586-021-00039-w.

- [29] S. Fleischmann *et al.*, "Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials," *Chem Rev*, vol. 120, no. 14, pp. 6738–6782, Jul. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00170.
- [30] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, and M. A. Atieh, "XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods," *Ceram Int*, vol. 45, no. 11, pp. 14439–14448, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.165.
- [31] T. M. Ivanova *et al.*, "XPS detection of unusual Cu(II) to Cu(I) transition on the surface of complexes with redox-active ligands," *J Electron Spectros Relat Phenomena*, vol. 238, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.elspec.2019.06.010.
- [32] V. Rodríguez-González, F. M. Morán-Pineda, P. Del Angel, O. Vazquez-Cuchillo, and R. Gómez, "Sol-gel and impregnated prepared silver TiO₂ semiconductors as photocatalysts for the UV decomposition of 2,4-d: A comparative study of the preparation method," *J Solgel Sci Technol*, vol. 59, no. 1, pp. 57–62, 2011, doi: 10.1007/s10971-011-2462-3.
- [33] J. Benson, C. M. Fung, J. S. Lloyd, D. Deganello, N. A. Smith, and K. S. Teng, "Direct patterning of gold nanoparticles using flexographic printing for biosensing applications," *Nanoscale Res Lett*, vol. 10, no. 1, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1186/s11671-015-0835-1.
- [34] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, and M. Z. Hussein, "Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of graphene nanoplatelets," *Polymers (Basel)*, vol. 6, no. 1, pp. 93–104, 2014, doi: 10.3390/polym6010093.
- [35] J. Oliva, A. I. Mtz-Enriquez, A. I. Oliva, R. Ochoa-Valiente, C. R. Garcia, and Q. Pei, "Flexible graphene composites with high thermal conductivity as efficient heat sinks in high-power LEDs," *J Phys D Appl Phys*, vol. 52, no. 2, p. aae5ce, 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aae5ce.
- [36] Y. Liu *et al.*, "One-pot synthesis of rice-like TiO₂/graphene hydrogels as advanced electrodes for supercapacitors and the resulting aerogels as high-efficiency dye adsorbents," *Electrochim Acta*, vol. 229, pp. 239–252, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.01.142.
- [37] M. R. A. Kumar, B. Abebe, H. P. Nagaswarupa, H. C. A. Murthy, C. R. Ravikumar, and F. K. Sabir, "Enhanced photocatalytic and electrochemical performance of TiO₂-Fe₂O₃ nanocomposite: Its applications in dye decolorization and as supercapacitors," *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, pp. 1–15, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-58110-7.
- [38] H. Zhang *et al.*, "Synthesis and characterization of TiO₂/graphene oxide nanocomposites for photoreduction of heavy metal ions in reverse osmosis concentrate," *RSC Adv*, vol. 8, no. 60, pp. 34241–34251, 2018, doi: 10.1039/c8ra06681g.
- [39] S. Gayathri *et al.*, "Investigation of physicochemical properties of Ag doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route," no. January, 2015.
- [40] A. León *et al.*, "FTIR and raman characterization of TiO₂ nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 7, no. 1, pp. 1–9, 2017, doi: 10.3390/app7010049.
- [41] X. Zhao, J. Zhang, L. Shi, M. Xian, C. Dong, and S. Shuang, "Folic acid-conjugated carbon dots as green fluorescent probes based on cellular

- targeting imaging for recognizing cancer cells,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 67, pp. 42159–42167, 2017, doi: 10.1039/c7ra07002k.
- [42] M. S. Azami, W. I. Nawawi, A. H. Jawad, M. A. M. Ishak, and K. Ismail, “N-doped TiO₂ synthesised via microwave induced photocatalytic on RR4 dye removal under LED light irradiation,” *Sains Malays*, vol. 46, no. 8, pp. 1309–1316, 2017, doi: 10.17576/jsm-2017-4608-17.
- [43] T. Yang, L. H. Liu, J. W. Liu, M. L. Chen, and J. H. Wang, “Cyanobacterium metallothionein decorated graphene oxide nanosheets for highly selective adsorption of ultra-trace cadmium,” *J Mater Chem*, vol. 22, no. 41, pp. 21909–21916, 2012, doi: 10.1039/c2jm34712a.
- [44] A. Omidvar, M. R. Rashidianvaziri, B. Jaleh, N. Partovi Shabestari, and M. Noroozi, “Metal-enhanced fluorescence of graphene oxide by palladium nanoparticles in the blue-green part of the spectrum,” *Chinese Physics B*, vol. 25, no. 11, 2016, doi: 10.1088/1674-1056/25/11/118102.
- [45] R. Mendoza *et al.*, “Enhancing the energy density and discharge times of flexible graphene supercapacitors by introducing porous oxides on their anodes,” *Synth Met*, vol. 268, no. July, p. 116500, 2020, doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116500.
- [46] K. Chanda *et al.*, “Hierarchical heterostructure of MoS₂ flake anchored on TiO₂ sphere for supercapacitor application,” *AIP Conf Proc*, vol. 1953, pp. 1–5, 2018, doi: 10.1063/1.5032473.
- [47] M. Y. Ho, P. S. Khiew, D. Isa, and W. S. Chiu, “Electrochemical studies on nanometal oxide-activated carbon composite electrodes for aqueous supercapacitors,” *Functional Materials Letters*, vol. 7, no. 6, pp. 1–4, 2014, doi: 10.1142/S1793604714400128.
- [48] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, and J. Thirumalai, “A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 101, no. July 2018, pp. 123–145, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.10.026.
- [49] H. Yang, S. Kannappan, A. S. Pandian, J. H. Jang, Y. S. Lee, and W. Lu, “Graphene supercapacitor with both high power and energy density,” *Nanotechnology*, vol. 28, no. 44, 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa8948.
- [50] P. Kumar and D. C. Agrawal, “Dielectric and optical properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ thin films containing Ag nanoparticles,” *Mater Lett*, vol. 64, no. 3, pp. 350–352, 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2009.11.012.
- [51] Y. Liang, H. Wang, H. S. Casalongue, Z. Chen, and H. Dai, “TiO₂ Nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials,” *Nano Res*, vol. 3, no. 10, pp. 701–705, 2010, doi: 10.1007/s12274-010-0033-5.
- [52] D. J. Ahirrao, H. M. Wilson, and N. Jha, “TiO₂-nanoflowers as flexible electrode for high performance supercapacitor,” *Appl Surf Sci*, vol. 491, no. January, pp. 765–778, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.05.076.
- [53] L. L. Jiang, X. Lu, C. M. Xie, G. J. Wan, H. P. Zhang, and T. Youhong, “Flexible, free-standing TiO₂-graphene-polypyrrole composite films as electrodes for supercapacitors,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 8, pp. 3903–3910, 2015, doi: 10.1021/jp511022z.
- [54] P. Agharezaei, H. Abdizadeh, and M. R. Golobostanfard, “Flexible supercapacitor electrodes based on TiO₂/rGO/TiO₂ sandwich type hybrids,”

- Ceram Int*, vol. 44, no. 4, pp. 4132–4141, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.11.214.
- [55] P. Dong *et al.*, “Origin of activity and stability enhancement for Ag₃PO₄ photocatalyst after calcination,” *Materials*, vol. 9, no. 12, pp. 1–17, 2016, doi: 10.3390/ma9120968.
- [56] A. M. Ferraria, A. P. Carapeto, and A. M. Botelho Do Rego, “X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited,” *Vacuum*, vol. 86, no. 12, pp. 1988–1991, 2012, doi: 10.1016/j.vacuum.2012.05.031.
- [57] M. Robles-Martínez, R. Patiño-Herrera, F. J. Pérez-Vázquez, J. M. Montejano-Carrizales, J. F. C. González, and E. Pérez, “Mentha piperita as a natural support for silver nanoparticles: A new Anti- *Candida albicans* treatment,” *Colloids and Interface Science Communications*, vol. 35, no. March, p. 100253, 2020, doi: 10.1016/j.colcom.2020.100253.
- [58] T. Appadurai, C. M. Subramaniam, R. Kuppusamy, S. Karazhanov, and B. Subramanian, “Electrochemical performance of nitrogen-doped TiO₂ nanotubes as electrode material for supercapacitor and Li-ion battery,” *Molecules*, vol. 24, no. 16, pp. 1–14, 2019, doi: 10.3390/molecules24162952.
- [59] T. T. Isimjan, M. Trifkovic, I. Abdullahi, S. Rohani, and A. K. Ray, “Nanoscale Optimization and Statistical Modeling of Photoelectrochemical Water Splitting Efficiency of N-Doped TiO₂ Nanotubes,” *Top Catal*, vol. 58, no. 2–3, pp. 114–122, 2015, doi: 10.1007/s11244-014-0350-0.
- [60] J. Ederer *et al.*, “Determination of amino groups on functionalized graphene oxide for polyurethane nanomaterials: XPS quantitation vs. functional speciation,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 21, pp. 12464–12473, 2017, doi: 10.1039/c6ra28745j.
- [61] T. Jia, F. Fu, D. Yu, J. Cao, and G. Sun, “Facile synthesis and characterization of N-doped TiO₂/C nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic performance,” *Appl Surf Sci*, vol. 430, no. December 2018, pp. 438–447, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.07.024.
- [62] J. Lu *et al.*, “Hierarchical micro/nanostructured TiO₂/Ag substrates based on femtosecond laser structuring: A facile route for enhanced SERS performance and location predictability,” *Appl Surf Sci*, vol. 478, no. October 2018, pp. 737–743, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.01.257.
- [63] P. Krishnan *et al.*, “Characterization of photocatalytic TiO₂ powder under varied environments using near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy,” *Sci Rep*, vol. 7, no. February, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1038/srep43298.
- [64] A. Radtke *et al.*, “Optimization of the silver nanoparticles PEALD process on the surface of 1-D Titania coatings,” *Nanomaterials*, vol. 7, no. 7, pp. 1–19, 2017, doi: 10.3390/nano7070193.
- [65] Y. hai Gui *et al.*, “Enhanced gas sensing properties to NO₂ of SnO₂/rGO nanocomposites synthesized by microwave-assisted gas-liquid interfacial method,” *Ceram Int*, vol. 44, no. 5, pp. 4900–4907, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.080.
- [66] X. C. Li *et al.*, “Coherent nanoscale cobalt/cobalt oxide heterostructures embedded in porous carbon for the oxygen reduction reaction,” *RSC Adv*, vol. 8, no. 50, pp. 28625–28631, 2018, doi: 10.1039/c8ra04256j.

- [67] B. Bharti, S. Kumar, H. N. Lee, and R. Kumar, "Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment," *Sci Rep*, vol. 6, no. May, pp. 1–12, 2016, doi: 10.1038/srep32355.
- [68] K. Huang, L. Chen, M. Liao, and J. Xiong, "The photocatalytic inactivation effect of Fe-doped TiO₂ nanocomposites on leukemic HL60 cells-based photodynamic therapy," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/367072.
- [69] E. Albitar, M. A. Valenzuela, S. Alfaro, G. Valverde-Aguilar, and F. M. Martínez-Pallares, "Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO₂: Metal precursor effect on the structural and photoactivity properties," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 19, no. 5, pp. 563–573, 2015, doi: 10.1016/j.jscs.2015.05.009.
- [70] D. Prashad Ojha, M. Babu Poudel, and H. Joo Kim, "Investigation of electrochemical performance of a high surface area mesoporous Mn doped TiO₂ nanoparticle for a supercapacitor," *Mater Lett*, vol. 264, p. 127363, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2020.127363.
- [71] A. Zaleska, "Doped-TiO₂ : A Review," *Recent Patents on Engineering 2008*, 2, 157-164, no. 1, pp. 157–164, 2008, doi: 1872-2121/08.
- [72] Y. Liu *et al.*, "Synergistic Effect of Surface Plasmonic particles and Surface Passivation layer on ZnO Nanorods Array for Improved Photoelectrochemical Water Splitting," *Sci Rep*, vol. 6, no. June, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1038/srep29907.
- [73] A. Vlastic *et al.*, "Effects of temperature and pressure on luminescent properties of Sr₂CeO₄:Eu³⁺ nanophosphor," *J Lumin*, vol. 199, no. March, pp. 285–292, 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.03.061.
- [74] C. Wang, P. W. Horby, F. G. Hayden, and G. F. Gao, "A novel coronavirus outbreak of global health concern," *The Lancet*, vol. 395, no. 10223, pp. 470–473, 2020, doi: 10.1016/S0140-6736(20)30185-9.
- [75] H. J. Schünemann *et al.*, "Use of facemasks during the COVID-19 pandemic," *The Lancet Respiratory Medicine*, vol. 8, no. 10, pp. 954–955, 2020, doi: 10.1016/S2213-2600(20)30352-0.
- [76] D. Hantoko, X. Li, A. Pariatamy, K. Yoshikawa, M. Horttanainen, and M. Yan, "Challenges and practices on waste management and disposal during COVID-19 pandemic," *Journal of Environmental Management*, vol. 286, no. November 2020, p. 112140, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112140.
- [77] H. Kim, K. Y. Park, J. Hong, and K. Kang, "All-graphene-battery: Bridging the gap between supercapacitors and lithium ion batteries," *Scientific Reports*, vol. 4, pp. 1–8, 2014, doi: 10.1038/srep05278.
- [78] O. A. Hernández-Aguirre, A. Núñez-Pineda, M. Tapia-Tapia, and R. M. G. Espinosa, "Surface Modification of Polypropylene Membrane Using Biopolymers with Potential Applications for Metal Ion Removal," *Journal of Chemistry*, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/2742013.
- [79] F. C. Chiu and P. H. Chu, "Characterization of solution-mixed polypropylene/clay nanocomposites without compatibilizers," *Journal of Polymer Research*, vol. 13, no. 1, pp. 73–78, 2006, doi: 10.1007/s10965-005-9009-7.

- [80] J. S. Cha, D. H. Kim, H. Y. Hong, G. H. Kim, and K. Park, "Effect of La³⁺ substitution on the structural and thermoelectric properties of Ca_{3-x}La_xCo₄O_{9+δ}," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, no. 11, pp. 3320–3326, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.030.
- [81] P. Raizada, P. Shandilya, P. Singh, and P. Thakur, "Solar light-facilitated oxytetracycline removal from the aqueous phase utilizing a H₂O₂/ZnWO₄/CaO catalytic system," *Journal of Taibah University for Science*, vol. 11, no. 5, pp. 689–699, 2017, doi: 10.1016/j.jtusci.2016.06.004.
- [82] J. Kiefer, A. Strk, A. L. Kiefer, and H. Glade, "Infrared spectroscopic analysis of the inorganic deposits from water in domestic and technical heat exchangers," *Energies*, vol. 11, no. 4, 2018, doi: 10.3390/en11040798.
- [83] D. Kalpana, S. H. Cho, S. B. Lee, Y. S. Lee, R. Misra, and N. G. Renganathan, "Recycled waste paper-A new source of raw material for electric double-layer capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 190, no. 2, pp. 587–591, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.01.058.
- [84] R. R. Rajagopal, L. S. Aravinda, R. Rajarao, B. R. Bhat, and V. Sahajwalla, "Activated carbon derived from non-metallic printed circuit board waste for supercapacitor application," *Electrochimica Acta*, vol. 211, pp. 488–498, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.06.077.
- [85] T. X. Shang, J. Zhang, F. L. Fan, and X. J. Jin, "Nitrogen-enriched activated carbons from waste particleboard used as electrode materials for supercapacitors: Effects of activating agent on surface characteristics," *RSC Advances*, vol. 5, no. 63, pp. 50843–50850, 2015, doi: 10.1039/c5ra06934c.
- [86] M. Zhi, F. Yang, F. Meng, M. Li, A. Manivannan, and N. Wu, "Effects of pore structure on performance of an activated-carbon supercapacitor electrode recycled from scrap waste tires," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 2, no. 7, pp. 1592–1598, 2014, doi: 10.1021/sc500336h.
- [87] X. Hu and Z. Lin, "Transforming waste polypropylene face masks into S-doped porous carbon as the cathode electrode for supercapacitors," *Ionics*, vol. 27, no. 5, pp. 2169–2179, 2021, doi: 10.1007/s11581-021-03949-7.
- [88] G. A. M. Ali, O. A. G. Wahba, A. M. Hassan, O. A. Fouad, and K. F. Chong, "Calcium-based nanosized mixed metal oxides for supercapacitor application," *Ceramics International*, vol. 41, no. 6, pp. 8230–8234, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.02.100.
- [89] X. L. Cao, T. Z. Ren, Z. Y. Yuan, and T. J. Bandosz, "CaTiO₃ perovskite in the framework of activated carbon and its effect on enhanced electrochemical capacitance," *Electrochimica Acta*, vol. 268, pp. 73–81, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.02.069.
- [90] L. Zhu, Y. Liu, C. Su, W. Zhou, M. Liu, and Z. Shao, "Perovskite SrCo_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-δ} as an Anion-Intercalated Electrode Material for Supercapacitors with Ultrahigh Volumetric Energy Density," *Angewandte Chemie – International Edition*, vol. 55, no. 33, pp. 9576–9579, 2016, doi: 10.1002/anie.201603601.
- [91] Q. Hu *et al.*, "Facile syntheses of perovskite type LaMO₃ (M=Fe, Co, Ni) nanofibers for high performance supercapacitor electrodes and lithium-ion battery anodes," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 852, p. 157002, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157002.

- [92] N. C. D. Nath and J. J. Lee, "Intercalation-type electrodes of copper–cobalt oxides for high-energy-density supercapacitors," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 861, p. 113947, 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.113947.
- [93] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, and R. Saito, "Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy," *Annu Rev Condens Matter Phys*, vol. 1, pp. 89–108, 2010, doi: 10.1146/annurev-conmatphys-070909-103919.
- [94] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito, "Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy," *Nano Lett*, vol. 10, no. 3, pp. 751–758, 2010, doi: 10.1021/nl904286r.
- [95] B. Puangbuppha, P. Limsuwan, and P. Asanithi, "Non-chemically functionalized graphene exfoliated from graphite in water using ultrasonic treatment," *Procedia Eng*, vol. 32, pp. 1094–1099, 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.02.060.
- [96] S. Gayathri, P. Jayabal, M. Kottaisamy, and V. Ramakrishnan, "Synthesis of few layer graphene by direct exfoliation of graphite and a Raman spectroscopic study," *AIP Adv*, vol. 4, no. 2, 2014, doi: 10.1063/1.4866595.
- [97] B. Wang *et al.*, "Oxygen-Vacancy-Activated CO₂ Splitting over Amorphous Oxide Semiconductor Photocatalyst," *ACS Catal*, vol. 8, no. 1, pp. 516–525, 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b02952.
- [98] R. Dudric, A. Vladescu, V. Rednic, M. Neumann, I. G. Deac, and R. Tetean, "XPS study on La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}CoxO₃ compounds," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1073, no. C, pp. 66–70, 2014, doi: 10.1016/j.molstruc.2014.04.065.
- [99] S. I. El-Hout, C. Chen, T. Liang, L. Yang, and J. Zhang, "Cetyltrimethylammonium bromide assisted hydrothermal synthesis of cobalt oxide nanowires anchored on graphene as an efficient electrode material for supercapacitor applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 198, pp. 99–106, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.05.051.
- [100] Maria Smyrnioti and Theophilos Ioannides, "Synthesis of Cobalt-Based Nanomaterials from Organic Precursors," *Cobalt*, vol. 1, p. 49, 2017, [Online]. Available: <http://www.intechopen.com/books/trends-in-telecommunications-technologies/gps-total-electron-content-tec-prediction-at-ionosphere-layer-over-the-equatorial-region%0AinTec%0Ahttp://www.asociatiamhc.ro/wp-content/uploads/2013/11/Guide-to-Hydropower.pdf>
- [101] S. Li, S. Peng, L. Huang, X. Cui, A. M. Al-Enizi, and G. Zheng, "Carbon-Coated Co³⁺-Rich Cobalt Selenide Derived from ZIF-67 for Efficient Electrochemical Water Oxidation," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, no. 32, pp. 20534–20539, 2016, doi: 10.1021/acsmi.6b07986.
- [102] L. Lukashuk *et al.*, "Operando Insights into CO Oxidation on Cobalt Oxide Catalysts by NAP-XPS, FTIR, and XRD," *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 9, pp. 8630–8641, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b01237.
- [103] H. Guo, X. Kou, Y. Zhao, S. Wang, Q. Sun, and X. Ma, "Effect of synergistic interaction between Ce and Mn on the CO₂ capture of calcium-based sorbent: Textural properties, electron donation, and oxygen vacancy," *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, no. September 2017, pp. 237–246, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.09.198.

- [104] A. Al-Mamoori, S. Lawson, A. A. Rownaghi, and F. Rezaei, "Improving Adsorptive Performance of CaO for High-Temperature CO₂ Capture through Fe and Ga Doping," *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 2, pp. 1404–1413, 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b03996.

Capítulo VI Anexos

I. Caracterización de la estructura de carbono utilizada en el trabajo

Como se mencionó en la sección 2 del capítulo 2, el compuesto de grafito (CG) se obtuvo usando hojuelas de grafito exfoliado derivado de la técnica de exfoliación en fase líquida. En este proceso se prepara una mezcla de dodecil sulfato de sodio, grafito, acetona y alcohol isopropílico en una relación 0.01:0.1:28:28. Después de esto la solución se lleva a un baño de ultrasonido por 30 min y este proceso se repite 5 veces.

El tamaño promedio de las hojuelas de grafito es de 10 – 25 μm y con un espesor entre 2 – 4 nm, que corresponde a un material que tiene entre 5 y 10 capas de grafeno en la estructura. En la figura 18 se muestra una imagen SEM de las hojuelas de grafito en el compuesto utilizado. En los círculos rojos se aprecian huecos donde no hay material esto también es favorable para las aplicaciones de almacenamiento de energía porque permite el transporte del electrolito a través del electrodo.

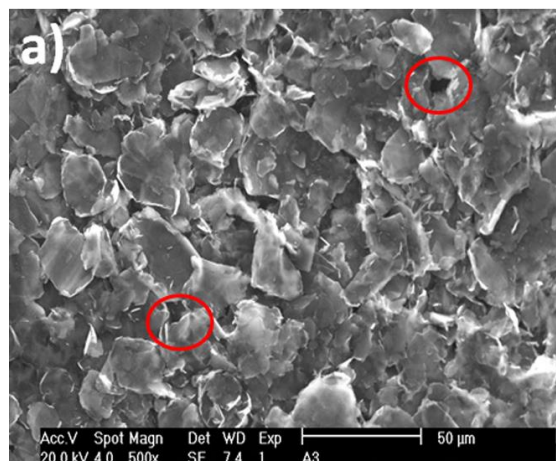


Figura 18 Imagen SEM de las hojuelas de grafito.

En la figura 19a se muestra el patrón de difracción de las hojuelas de grafito y del compuesto de grafito, se observa un ligero desplazamiento de 0.2° a ángulos menores, que significa que la distancia interplanar de la estructura aumentó y esto se asocia a que el proceso de exfoliación permitió que cadenas del polímero penetraran la estructura y aumentaran la distancia, por otra parte, se observa la banda a 19° que aparece debido a la presencia del polímero.

En la figura 19b se presenta el espectro RAMAN del material de carbono antes del proceso de exfoliación (curva negra), grafito exfoliado (curva rosa) y compuesto de grafito (curva roja). Podemos observar que el proceso de exfoliación no cambio significativamente los espectros RAMAN, se ve un cambio en la banda 2D que esta asociada a los defectos generados, sin embargo, cuando se compara con el compuesto de grafito el espectro cambia totalmente por la incorporación del polímero, aun así, se distinguen las bandas de la estructura de carbono.

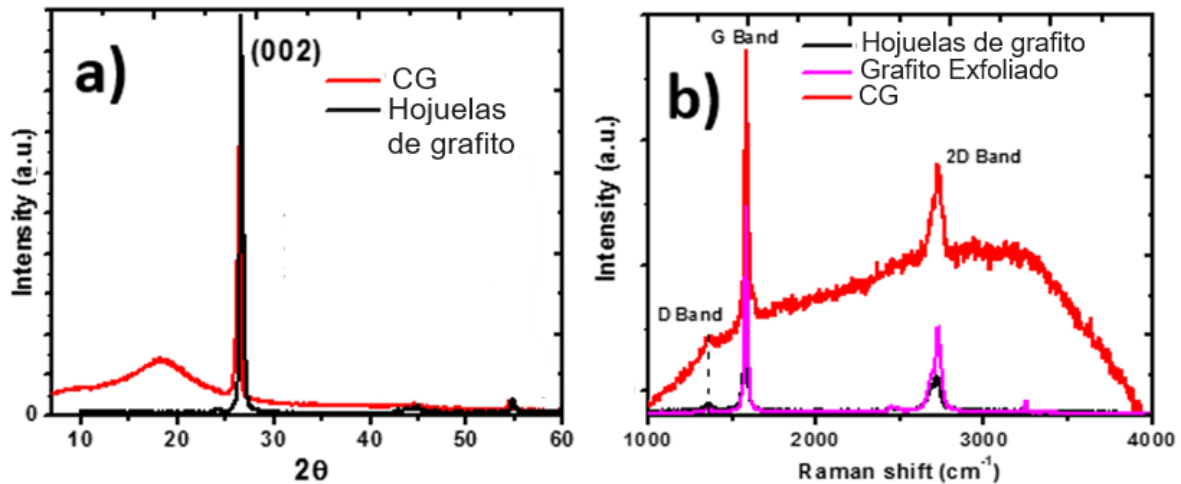


Figura 19 a) Patrones XRD y b) espectros RAMAN de las hojuelas de grafito y del compuesto de grafito.

II. Lista de productos generados en el desarrollo de la tesis.

Se generaron los siguientes artículos científicos durante la desarrollo del proyecto de doctorado.

1. **Mendoza-Jiménez, R.**, Oliva, J., Mtz-Enriquez, A. I., Etafo, N. O., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2023). Enhancement of capacitance and widening of the operating voltage window of flexible supercapacitors by adding $\text{Li}_2\text{TiO}_3/\text{BN}$ on their electrodes. *Ceramics International*, 49(12), 20980-20988.
2. **Mendoza, R.**, Oliva, J., Padmasree, K. P., Mtz-Enriquez, A. I., Zakhidov, A., & Encinas, A. (2023). Using the amorphous-carbon derived from cigarette filters for the fabrication of highly efficient flexible supercapacitors and role of the $\text{Sr}_{3.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10}$ layered perovskite to enhance their electrochemical performance. *Journal of Energy Storage*, 60, 106539.
3. **Mendoza, R.**, Oliva, J., Padmasree, K. P., Mtz-Enriquez, A. I., Hayat, A., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2022). A sustainable avocado-peel based electrode for efficient graphene supercapacitors: enhancement of capacitance by using Sr doped LaMnO_3 perovskites. *Ceramics International*, 48(20), 30967-30977.
4. **Mendoza-Jiménez, R.**, Oliva, J., Mtz-Enriquez, A. I., Rodriguez-Gonzalez, V., & Diaz-Castañón, S. (2022). Recycling diaper waste for the fabrication of flexible supercapacitors and the role of lead ferrite ($\text{PbFe}_{11}\text{CrO}_{19}$) in enhancing their capacitance. *New Journal of Chemistry*, 46(48), 23050-23059.
5. **Mendoza, R.**, Oliva, J., Padmasree, K. P., Oliva, A. I., Mtz-Enriquez, A. I., & Zakhidov, A. (2022). Highly efficient textile supercapacitors made with face masks waste and thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$ oxide. *Journal of Energy Storage*, 46, 103818.
6. **Mendoza, R.**, Oliva, J., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2022) Effect of the micro-, meso-and macropores on the electrochemical performance of supercapacitors: A review. *International Journal of Energy Research*.
7. **Mendoza, R.**, Al-Sardar, M., Oliva, A. I., Robledo-Trujillo, G., Rodriguez-Gonzalez, V., Zakhidov, A., & Oliva, J. (2021). Improving the electrochemical performance of flexible carbon nanotubes based supercapacitors by depositing $\text{Ni}@\text{TiO}_2:\text{W}$ nanoparticles on their anodes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 155, 110128.
8. **Mendoza, R.**, Rodriguez-Gonzalez, V., Zhakhidov, A. A., Cherepanov, S., Mtz-Enriquez, A. I., & Oliva, J. (2021). Using a mixture of vinasse-contaminant and H_3PO_4 as an efficient electrolyte for high performance flexible carbon nanotube-based supercapacitors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(31), 315502.
9. **Mendoza, R.**, Rodriguez-Gonzalez, V., Oliva, A. I., Mtz-Enriquez, A. I., & Oliva, J. (2020). Stabilizing the output voltage of flexible graphene supercapacitors by adding porous Ag/N-doped TiO_2 nanocomposites on their anodes. *Materials Chemistry and Physics*, 255, 123602.
10. **Mendoza, R.**, Gómez-Solís, C., Mtz-Enriquez, A. I., Oliva, A. I., García, C. R., Rodríguez-González, V., ... & Oliva, J. (2020). Enhancing the energy density and discharge times of flexible graphene supercapacitors by introducing porous oxides on their anodes. *Synthetic Metals*, 268, 116500.

11. Ojeda, L., **Mendoza, R.**, Vazquez-Lepe, M., Padmasree, K. P., Rodriguez-Gonzalez, V., Gonzalez-Contreras, G., & Oliva, J. (2022). Role of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ oxide to enhance the energy density and capacitance of graphene supercapacitors made with recycled polypropylene. *Ceramics International*, 48(23), 35495-35506.
12. Garcés, L., **Mendoza, R.**, Oliva, A. I., Garcia, C. R., Medina-Velazquez, D. Y., & Oliva, J. (2022). A sustainable and foldable supercapacitor made with electrodes of recycled soda-label/graphene/ZnO: Ca and its mechanism for the charge storage. *Journal of Energy Storage*, 51, 104601.
13. Gomez-Solis, C., **Mendoza, R.**, Rios-Orihuela, J. F., Robledo-Trujillo, G., Diaz-Torres, L. A., Oliva, J., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2021). Efficient solar removal of acetaminophen contaminant from water using flexible graphene composites functionalized with $\text{Ni@TiO}_2\text{:W}$ nanoparticles. *Journal of Environmental Management*, 290, 112665.
14. Figueroa-Gonzalez, E., **Mendoza, R.**, Oliva, A. I., Gomez-Solis, C., Valle-Garcia, L. S., Oliva, E., ... & Oliva, J. (2021). Highly efficient and biodegradable flexible supercapacitors fabricated with electrodes of coconut-fiber/graphene nanoplates. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 55(3), 035501.