



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

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Desarrollo de supercapacitores textiles utilizando  
ferrita de bario magnética, óxido de níquel y  
grafeno**

Tesis que presenta

**Luis Gerardo Flores Larrea**

Para obtener el grado de

**Maestro en Nanociencias y Materiales**

Director de Tesis

**Dr. Jorge Roberto Oliva Uc**

San Luis Potosí, S.L.P., Julio de 2021



## **Constancia de aprobación de la tesis**

La tesis “**Desarrollo de supercapacitores textiles utilizando ferrita de bario magnética, óxido de níquel y grafeno**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Luis Gerardo Flores Larrea** y aprobada el **14 de Julio de 2021** 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. Armando Encinas Oropesa**  
Miembro del Comité Tutorial

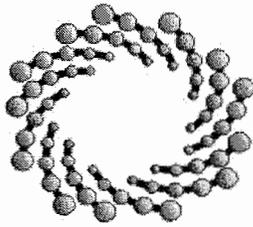
---

**Dr. Luis Armando Díaz Torres**  
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 Oliva Uc.



**IPICYT**

# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 068 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 14 días del mes de julio del año 2021, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

**Dr. Armando Encinas Oropesa**

**Presidente**

**IPICYT**

**Dr. Jorge Roberto Oliva Uc**

**Secretario**

**IPICYT**

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó el C.

**Luis Gerardo Flores Larrea**

sobre la Tesis intitulada:

*Desarrollo de supercapacitores textiles utilizando ferrita de bario magnética, óxido de níquel y grafeno*

que se desarrolló bajo la dirección de

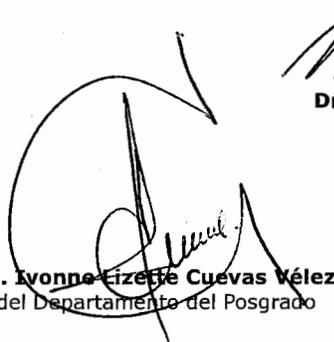
**Dr. Jorge Roberto Oliva Uc**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 17:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 14 días del mes de julio de 2021.



**Mtra. Ivonne Lizee Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado



**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico



**IPICYT**

SECRETARÍA ACADÉMICA  
INSTITUTO POTOSINO DE  
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA  
Y TECNOLÓGICA, A.C.

## **Agradecimientos**

Primeramente, a Dios y mi familia por su gran apoyo en esta etapa tan memorable.

Especialmente a mi asesor Dr. Jorge Oliva, por haber guiado enérgicamente este proyecto y de quien aprendí más sobre el proceso de investigación.

A mis sinodales Dr. Armando Encinas y Dr. Luis Díaz por aceptar esta tutoría y haberse dado el tiempo de aportar a esta tesis.

A mis amigos del instituto quienes hicieron muy amena la estancia.

A la comunidad IPICYT que me brindó un espacio durante dos años y me trató de la mejor manera.

Gracias a todos.

## Resumen

Al ser una sociedad que demanda inmensas cantidades de energía, es de suma importancia optimizar los procesos que esto implica. Si bien se han hecho esfuerzos por reducir la generación de electricidad mediante combustibles fósiles los cuales representan la principal fuente de contaminación ambiental y suplantarlos con energías renovables, el siguiente paso es almacenar esta energía eficientemente. Entonces los supercapacitores se han propuesto como candidatos como almacenadores de energía, en particular los supercapacitores textiles que aportan ventajas como flexibilidad y aplicaciones en prendas inteligentes. La incorporación de materiales a base de carbono como el grafeno, así como nanopartículas pseudocapacitoras como NiO:Yb y BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> mejoran el desempeño de estos dispositivos. El estudio de tierras raras como el Yb, así como materiales magnéticos incluyendo BaFeO resultan interesantes por sus propiedades únicas.

Se fabricaron los electrodos a base de algodón con grafeno, se incorporaron MPs de NiO:Yb o BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> y se colocó el separador de papel de arroz o esponja reutilizada para proceder a construir los supercapacitores. Finalmente se caracterizaron por DRX, SEM, EDS, FTIR, UV-vis, CV y CP. En este trabajo se obtuvieron satisfactoriamente supercapacitores textiles de grafeno/NiO:Yb y grafeno/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> con valores de capacitancia tan altos como 1153.1 y 617.5 F/g respectivamente, así como densidades de energía de 230.6 y 123.6 Wh/Kg.

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis.....	i
Créditos Institucionales .....	ii
Acta de examen (en blanco).....	iii
Agradecimientos.....	iv
Resumen .....	v
Contenido .....	i
Lista de figuras.....	iii
1 Introducción.....	1
1.1 Almacenamiento de energía .....	1
1.2 Capacitores convencionales .....	4
1.3 Supercapacitores .....	6
1.3.1 Capacitor de doble capa eléctrica .....	7
1.3.2 Pseudocapacitores.....	9
1.3.3 Supercapacitores asimétricos .....	10
1.4 Diferencias entre SC y baterías .....	11
1.5 Electrolitos .....	12
1.4 Supercapacitores textiles.....	13
1.5 Antecedentes.....	15
2 Justificación.....	22
2.1 Justificación .....	22
2.2 Hipótesis.....	22
2.3 Novedades.....	22
2.4 Objetivo.....	23
2.5 Objetivos específicos.....	23
3 Técnicas de caracterización .....	24
3.1 DRX .....	24
4 Experimental .....	37
4.1 Síntesis de MPs de NiO:Yb .....	37
4.2 Síntesis de MPs de BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	37
4.3 Fabricación de los supercapacitores .....	38
5 Resultados y discusión.....	40
5.1 Supercapacitores hechos con NiO:Yb .....	40
5.1.1 Caracterización estructural y morfológica .....	40

5.1.2	Análisis superficial por FTIR.....	43
5.1.3	Análisis electroquímico.....	43
5.1.4	Espectroscopia (UV-Vis, Raman y XPS).....	49
5.2	Supercapacitores hechos a base de BaFeO .....	53
5.2.1	Caracterización estructural y morfológica .....	53
5.2.2	Análisis superficial.....	55
5.2.3	Análisis electroquímico.....	56
5.2.4	Espectroscopía UV-vis .....	58
6	Conclusión.....	60
6.1	Conclusiones .....	60
6.2	Perspectivas .....	60

## Lista de figuras

- Figura 1** Clasificación de tecnologías para almacenamiento de energía.
- Figura 2** Diagrama de Ragone para distintos dispositivos de almacenamiento.
- Figura 3** Esquema de un capacitor convencional.
- Figura 4** Clasificación de los supercapacitores.
- Figura 5** Modelos para EDLC a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman, c) Stern-Grahame.
- Figura 6** Diferentes tipos de electrodos pseudocapacitivos.
- Figura 7** Ilustración gráfica de (a-c) curvas CV y (d-f) curvas GCD características de (a y d) una batería, (b y e) un supercapacitor capacitivo asimétrico y (c y f) un capacitor híbrido.
- Figura 8** Desarrollo histórico de los supercapacitores.
- Figura 9** Derivación geométrica de la ley de Bragg.
- Figura 10** Representación esquemática de un difractor de rayos-X
- Figura 11** Tipos de interacción de un SEM
- Figura 12** Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido.
- Figura 13** Componentes de un espectrómetro infrarrojo.
- Figura 14** Proceso de fotoemisión durante un análisis XPS, donde  $KE = h\nu - BE$ .
- Figura 15** Configuración experimental de un XPS.
- Figura 16** Gráfica de una curva CV.
- Figura 17** a) Interfase electrificada entre un el electrodo cargado negativamente y contracciones. Abajo se encuentra los elementos del circuito eléctrico que corresponde a cada parte. b) Un circuito eléctrico idealizado de Randles.
- Figura 18** Impedancia  $Z$  graficada como un vector planar usando coordenadas rectangulares y polares.
- Figura 19** Configuraciones de electrodos y supercapacitores.
- Figura 20** Imágenes SEM de a) algodón b) electrodo TG, c) MPs YbNi y d) electrodo TG-YbNi.
- Figura 21** a) Espectro EDS del electrodo TG-YbNi, b) difractograma de MPs YbNi, c) patrones de difracción para los electrodos TG y TG-YbNi y d) espectro FTIR para MPs YbNi, electrodo TG y electrodo TG-YbNi.

**Figura 22** a-c) Curvas CV de G-SC, YbNi-SC y YbNi-S-SC a 50, 70 y 100 mV/s, d) curvas GCD para G-SC, YbNi-SC y YbNi-S-SC a corriente de 10 mA.

**Figura 23** a) Ciclos de carga y descarga para G-SC y YbNi-S-C-SC, b) curvas CV a 100 mV/s para YbNi-S-SC, c) curvas GCD para YbNi-S-SC y d) la retención de capacitancia de YbNi-SC y YbNi-S-SC en función de los ciclos de doblaje.

**Figura 24** a) Curvas CV y b) curvas GCD del dispositivo YbNi-S-SC antes y durante su exposición a presión de 500 g/cm<sup>2</sup>.

**Figura 25** Diagrama de Nyquist para los dispositivos G-SC, YbNi-S y YbNi-S-SC.

**Figura 26** a) Espectro de absorbancia de MPs YbNi, electrodo TG y electrodo TG-YbNi (antes y después de su uso en el SC) y b) el espectro Raman del electrodo TG-YbNi (antes y después de su uso en el SC).

**Figura 27** Espectro XPS del electrodo TG-YbNi antes y después de su uso en SC (a-b) O orbital 1s, (c-d) Ni orbital 2p y (e-f) Yb orbital 4d.

**Figura 28** Micrografía SEM de las micropartículas de BaFeO.

**Figura 29** a) Espectro EDS de las MPs de BaFeO, b) patrón de difracción de MPs de BaFeO, c) difractograma del electrodo TG y el electrodo TG con MPs de BaFeO, d) espectro FT-IR de MPs de BaFeO, electrodo TG con MPs de BaFeO y electrodo TG con MPs de BaFeO y electrolito.

**Figura 30** Curvas CV para a) supercapacitor pristino, b) BaFeO-SC, c) BaFeO-S-SC y d) curva CP para BaFeO-SC y BaFeO-S-SC.

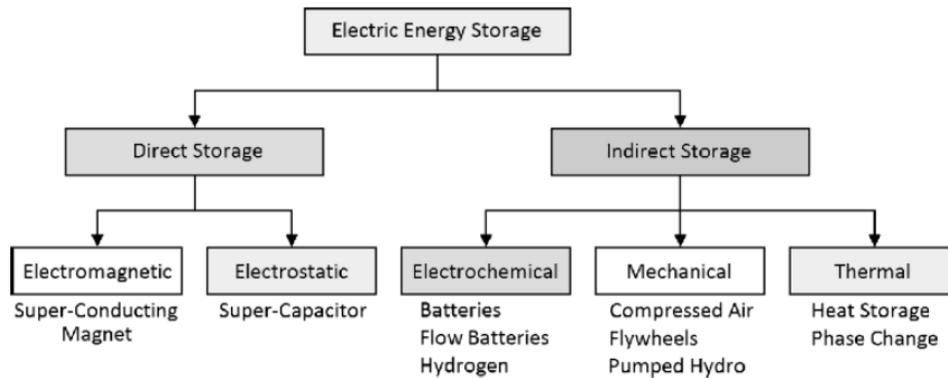
**Figura 31** Espectros UV-vis de sistema BaFeO.

# 1 Introducción

## 1.1 Almacenamiento de energía

Con el fin de abastecer las necesidades de sociedad moderna, el consumo de recursos fósiles ha incrementado de manera alarmante implicando daños considerables al medio ambiente. Al 2016, la cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera ascendía a más de 400 ppm [1], lo cual ha contribuido en gran parte al cambio climático.

Para satisfacer la demanda de energía eléctrica en el desarrollo de nuestras actividades y mitigar la emisión de gases de efecto invernadero, se han desarrollado diversas tecnologías a partir de recursos renovables como solar, eólico, geotérmico, etc. [2]. Aparte de producir electricidad, es primordial considerar los sistemas de almacenamiento y transporte que permitan disponer de esta energía cuando sea requerida. La electricidad se puede almacenar directamente de manera electromagnética y electrostática, pero en cantidades relativamente bajas. Mientras que la energía eléctrica en grandes cantidades solo se puede almacenar indirectamente al convertirla en otros tipos como electroquímica, mecánica y térmica, como lo muestra la **figura 1** [3].



*Figura 1 Clasificación de tecnologías para almacenamiento de energía [2].*

El almacenamiento electroquímico que incluye a las baterías, supercapacitores electroquímicos y celdas de combustible, es reconocido como el sistema de conversión más significativo [2]. Estas tecnologías ofrecen diferentes capacidades de almacenamiento de energía y potencia, siendo la primera la cantidad de energía que puede almacenar el dispositivo, mientras que la segunda se refiere al tiempo en el que es capaz de cargar/descargar dicha energía [4]. La relación entre estos dos parámetros para varios dispositivos de almacenamiento se puede apreciar de manera gráfica en un diagrama de Ragone, como lo ilustra la **figura 2** y a partir de estos rangos de trabajo, se eligen los sistemas adecuados para las distintas aplicaciones.

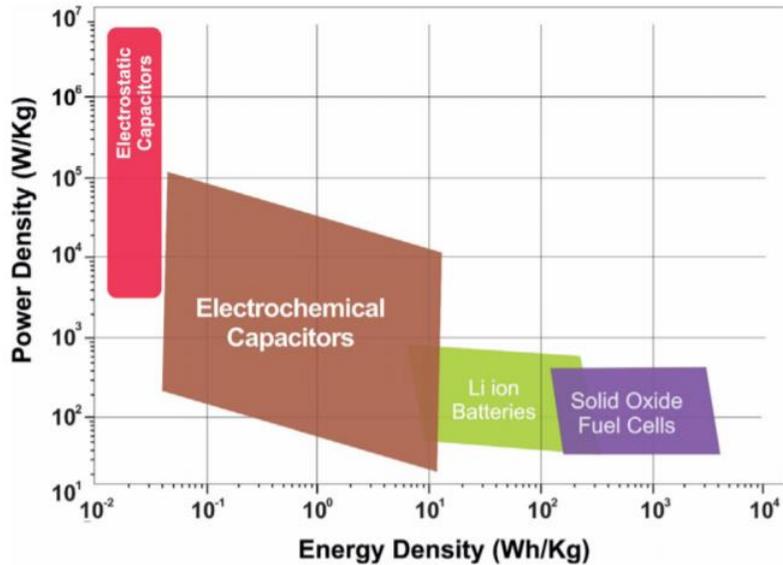


Figura 2 Diagrama de Ragone para distintos dispositivos de almacenamiento [2].

Aparte la información que presenta este tipo de diagrama es necesario considerar otros factores como; costos, vida de ciclos, seguridad, escalabilidad etc. Si bien las baterías de ion-litio son ampliamente usadas en la mayoría de electrónicos actuales por sus grandes densidades de carga (10-200Wh/kg), debido a sus bajas densidades de potencia (<1000 W/Kg), el hecho que recargarlas sea muy tardado (1-5 h), incluso descargarlas es un proceso lento (0.3-3 h), así como presentan calentamiento y formación de dendritas a los pocos ciclos de reuso (1,000-10,000) dando origen a fallas que finalmente se traduce en problemas de seguridad [4,5], se buscan otros sistemas capaces de complementar y/o sustituirlas en ciertas aplicaciones. Para aplicaciones que requieran, alta densidad de potencia (500-10,000 W/Kg), carga/descarga rápida (s-min) y grandes ciclos de reuso (100,000-500,000), se recomiendan los supercapacitores [2,4]. Tal es el caso de fuentes de poder de respaldo o los frenos regenerativos, que, en vez de desperdiciar energía en forma de calor, se convierte en energía eléctrica. [6]. La razón por la que los

supercapacitores no han dominado las aplicaciones de sistemas de almacenamiento es debido a su baja densidad de carga de 1-10 Wh/kg comparada con la de las baterías ( $\sim 200\text{Wh/kg}$ ) y la de las celdas de combustible  $\sim 350\text{Wh/Kg}$  [5], por lo que se sigue trabajando en incrementar su densidad de energía sin comprometer su densidad de potencia ni su estabilidad cíclica.

## **1.2 Capacitores convencionales**

Ya que los supercapacitores operan bajo principios similares a los capacitores convencionales, es de gran utilidad conocer primero la esencia de los capacitores. Los capacitores son componentes pasivos integrados en dispositivos electrónicos que principalmente se usan para almacenar energía, aunque también se pueden aplicar en acondicionadores de energía, acoplamiento/desacoplamiento de señales, filtro de ruido eléctrico y teledetección.

Un capacitor convencional consiste en dos placas conductoras separadas por un dieléctrico como se muestra en la **figura 3**, que cuando se aplica un potencial eléctrico, los electrones migran y se acumula carga en cada placa y al retirar el potencial, las placas permanecen cargadas hasta que se tocan.

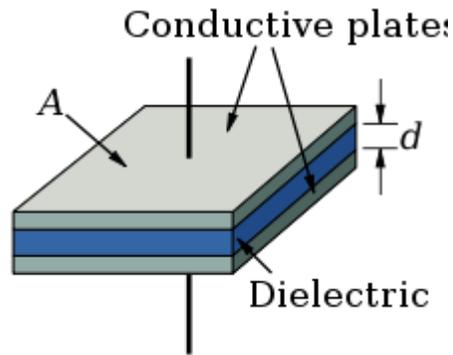


Figura 3 Esquema de un capacitor convencional [4].

La cantidad de energía que se puede almacenar en relación con la magnitud del potencial aplicado es conocida como capacitancia

$$C = \frac{A\varepsilon}{d} = \frac{Q}{V} \quad \text{Ec. 1}$$

donde C es la capacitancia en Faradios, A es el área de las placas en centímetros cuadrados,  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del material que separa las cargas, d es la distancia de separación entre las placas en centímetros, Q es la carga en culombios y V es el potencial eléctrico en Volts [4].

La densidad de energía es un parámetro importante al evaluar el desempeño electroquímico de los supercapacitores, y está dada por;

$$E = \frac{CV^2}{2} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde E es la densidad de energía, C es la capacitancia y V es el voltaje.

Es necesario diferenciar entre supercapacitores y baterías, para poder reportar sus desempeños correctamente.

La capacitancia evalúa la capacidad de un electrodo capacitivo para almacenar carga y se mide en Faradios (F). Mientras que la capacidad es la cantidad de

carga que puede almacenar un electrodo tipo batería basado en reacciones Farádicas y se mide en culombios (C) o mAh.

### 1.3 Supercapacitores

Los capacitores electroquímicos (EC) también conocidos como supercapacitores (SC), ofrecen propiedades (voltaje, poder específico y costos de operación) entre las baterías y los capacitores convencionales dieléctricos. Estos almacenan carga eléctrica de manera parecida a los capacitores convencionales, la diferencia es que la carga no se acumula en las dos placas separadas por el dieléctrico, sino que la carga se acumula en la interfaz entre la superficie del conductor con un electrolito. Se aprovechan mecanismos reversibles para almacenar energía eléctrica y se clasifican dependiendo sus comportamientos capacitivos; a) capacitores electroquímicos de doble capa (EDLC), b) pseudocapacitancia (PC) y c) asimétricos (ASC), como se muestra en la **figura 5**.

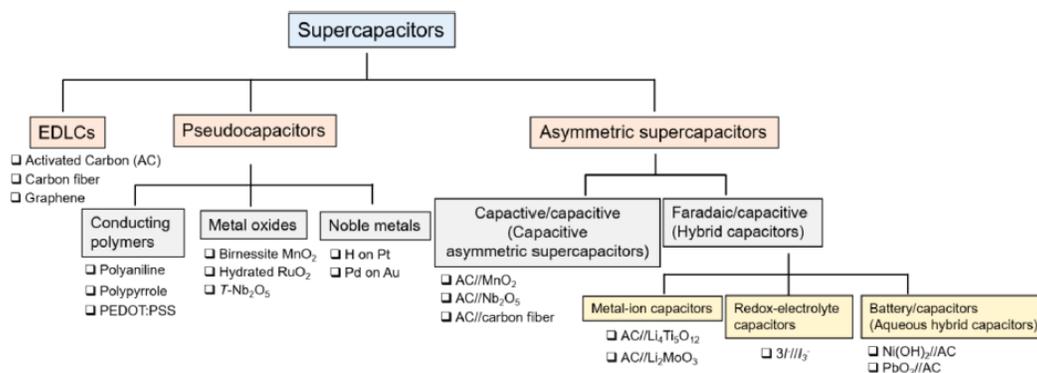


Figura 4 Clasificación de los supercapacitores [5].

La composición de los electrodos define la clasificación de los SC y juega un papel crítico en el desempeño de un SC, presentar un proceso Farádico o Capacitivo. En

el mecanismo farádico debe haber una reacción del electrodo donde un ion o átomo es reducido u oxidado por otras especies ajenas al electrodo. En la mayoría de los casos existe una transferencia de electrones a través del electrodo, del material conductor al electrolito y viceversa. Si los electrones se desplazan hacia el electrolito los iones que entran al electrodo en forma reducida, dejando especies oxidativas cuando regresan al electrolito. Las partículas cargadas (electrones o iones) migran a través del electrodo, entrando y saliendo, pero la carga no es almacenada progresivamente en el electrodo. En contraste, existe un proceso capacitivo en el electrodo cuando la corriente fluye, si se almacena progresivamente la carga. Esto es porque los iones que entran al electrodo no pueden salir. Aquí el electrodo no reacciona formalmente, sino que la reacción involucra átomos del mismo electrodo entonces no hay intercambio de iones ni electrones [7].

### ***1.3.1 Capacitor de doble capa eléctrica***

Los capacitores de doble capa eléctrica o EDLCs por sus siglas en inglés (Electric Double Layer Capacitor) son los supercapacitores más simples y populares. Esencialmente es un electrodo inmerso en un electrolito que instantáneamente forma una capa doble en las interfases electrodo/electrolito y en estas mismas es donde se almacena la carga mediante adsorción de cargas electrostáticas.

Existen varios modelos para explicar los procesos eléctricos que ocurren en la frontera entre el conductor y el electrolito de los EDLCs; a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman y c) Stern-Grahame, como se muestra en la siguiente **figura 5** [2].

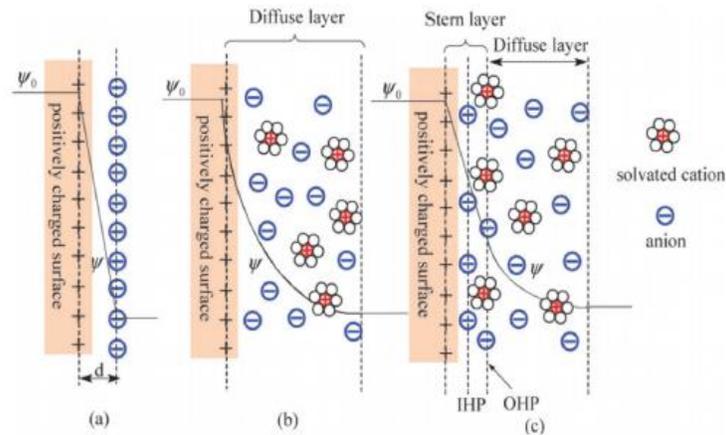


Figura 5 Modelos para EDLC a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman, c) Stern-Grahame.

La capacitancia de un EDLC se puede estimar de acuerdo con

$$C = \frac{A\epsilon_r\epsilon_0}{d} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde  $A$  es el área superficial del electrodo,  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa del electrolito,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $d$  es la distancia de separación entre las capas dobles.

Los EDLCs pueden almacenar mucha más carga que los capacitores convencionales gracias a que el área superficial efectiva es varios órdenes de magnitud mayor y a que la distancia de separación de carga a escala nanométrica es mucho menor [8].

### 1.3.1.1 Carbono

Los materiales a base de carbono (carbono activado (AC), aerogeles de carbono (CAG) y carbono templado (TC) y nanomateriales de carbono como grafeno (G) y nanotubos de carbono (CNT) son los materiales activos más estudiados para

EDLCs por su alta área superficial (1,000-3000 m<sup>2</sup>/g), alta conductividad eléctrica, estabilidad química, bajo costo, fácil preparación, y escalabilidad moderada, alcanzan capacitancias de 100-250 F/g y almacenan energía en el rango de 3-10 Wh/Kg [8].

El grafeno y sus derivados son de especial interés como materiales activos en los SCs. Al de ser conocido como el material más conductor del mundo, facilita el transporte de iones lo cual se traduciría en alta densidad de poder, estabilidad larga y densidad de energía considerable. Con sus propiedades mecánicas (flexibilidad) y alta área superficial teórica para una lámina de grafeno (2630 m<sup>2</sup>/g), se esperan capacitancias altas (550 F/g) e incluso costos de producción bajos [4].

### **1.3.2 Pseudocapacitores**

Los electrodos pseudocapacitivos almacenan cargas por medio de proceso Farádicos, que implican reacciones redox responsables de cambiar la valencia del electrodo como resultado de la transferencia de electrones, pero con comportamiento entre capacitivo y Farádico [5].

Se pueden distinguir tres mecanismos a) deposición debajo del potencial, ocurre cuando los iones se depositan en la interfaz metal/electrolito a potenciales positivos, b) pseudocapacitancia redox, cuando en un sistema Farádico redox las especies reducidas se absorben en la superficie de las especies oxidadas o viceversa y c) intercalación de pseudocapacitancia, cuando iones se intercalan en el electrodo sin cambio en su estructura cristalina, como se puede ver en la **figura 6** [5].

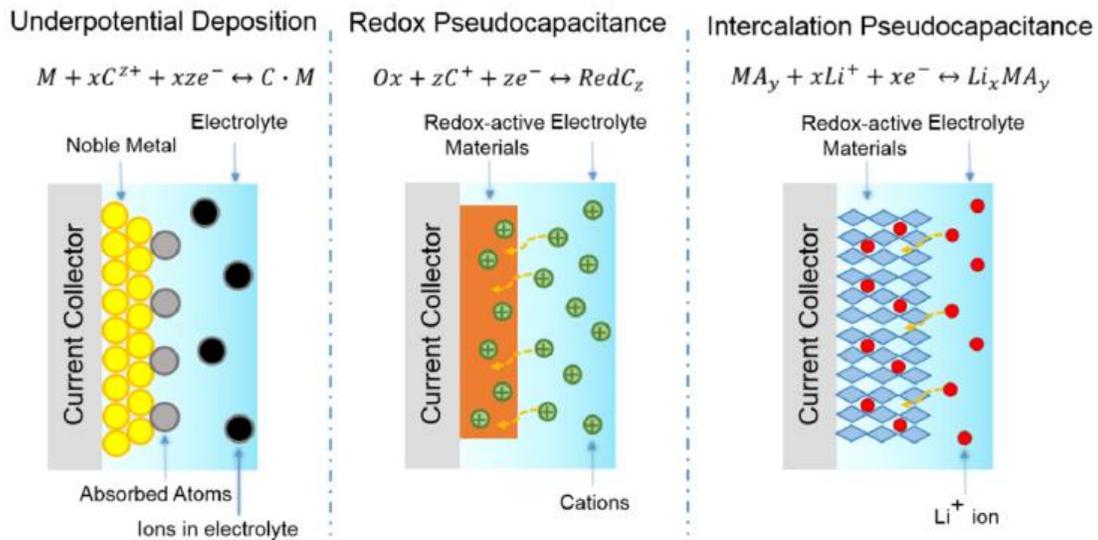


Figura 6 Diferentes tipos de electrodos pseudocapacitivos [5].

Los materiales pseudocapacitivos más estudiados son los óxidos de metales de transición (TMO), polioximetales, metalocenos y polímeros conductores [4].

### 1.3.3 Supercapacitores asimétricos

Se debe hacer una distinción entre SC asimétricos y SC híbridos. Los SCH típicamente se refieren a SC con los 2 distintos mecanismos de carga (Farádico y Culombico), sin embargo, los SCA cubren un rango más amplio de SCs, tomando como distinción los tipos de electrodos usados. Entonces los SCA se refieren a aquellos SCs compuestos de electrodos de diferentes, por lo que bajo esta definición se pueden aún clasificar en otros dos grupos; a) híbridos y b) dos electrodos capacitivos. Los híbridos se refieren a supercapacitores con un electrodo que almacena carga por proceso Farádico tipo batería y otro electrodo que almacena carga por mecanismo capacitivo (no Farádico) [5].

La capacitancia estimada se puede obtener por el modelo propuesto por Helmholtz en 1853, donde una capa se forma en el electrodo cargado y otra capa la conforman iones en el electrolito.

$$C = \frac{A\varepsilon}{4\pi\delta} \quad \text{Ec 4}$$

Donde C es la capacitancia, A es el área superficial,  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica relativa del electrolito y  $\delta$  es la distancia entre las dos capas (la distancia entre la superficie del electrodo al centro de la capa iónica) [9]

### 1.4 Diferencias entre SC y baterías

Como se muestra en la siguiente **figura 8** se muestran gráficamente algunos criterios para distinguir materiales EDLCs, pseudocapacitivos y tipo batería.

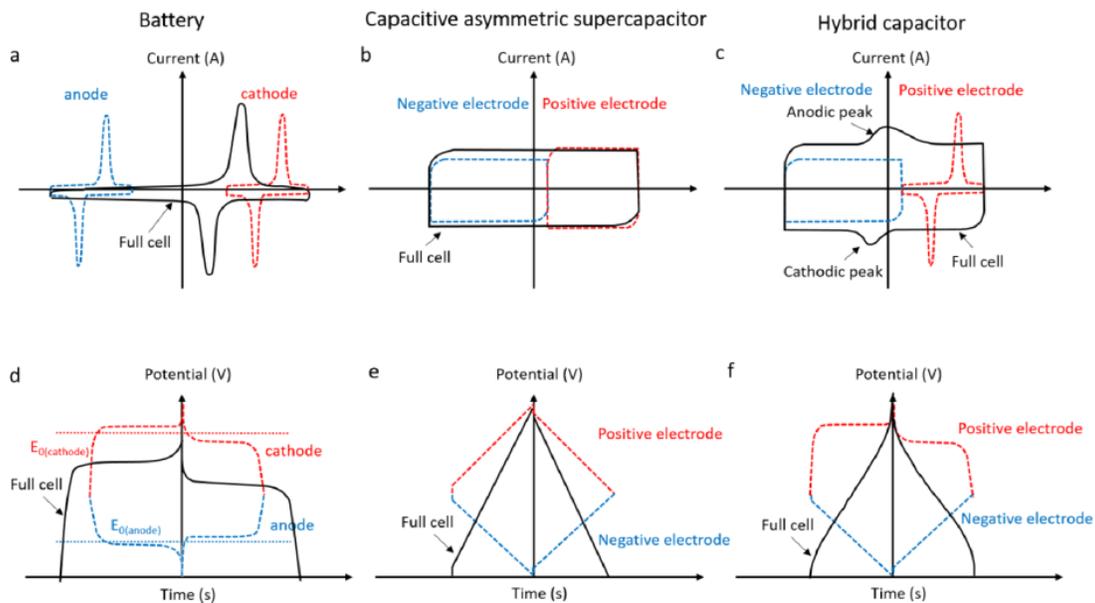


Figura 7 Ilustración gráfica de (a-c) curvas CV y (d-f) curvas GCD características de (a y d) una batería, (b y e) un supercapacitor capacitivo asimétrico y (c y f) un capacitor híbrido [8].

En la **figura 7a** se muestran los picos Farádicos característicos de materiales tipo batería y en la **figura 7b** aparecen mesetas durante la carga/descarga. Mientras que la **figura 7b** y **figura 7e**, muestran el comportamiento de materiales capacitivos, en la primera, una curva de voltametría cíclica (CV) ideal en forma rectangular y en la segunda, la curva de carga-descarga galvanostática (GCD) con forma ideal de triángulo para el dispositivo completo. Por su parte, el capacitor híbrido presenta el pico anódico y el catódico de un material tipo batería junto con comportamiento dominante de un material capacitivo como se observa en la **figura 7c**, y también presenta un comportamiento intermedio en la curva GCD ilustrada en la **figura 7f**.

### **1.5 Electrolitos**

El electrolito compuesto por una sal y un solvente es un parámetro clave para determinar el voltaje de operación del supercapacitor, el desempeño cíclico y la cantidad de energía alcanzable, por lo que se debe conocer tanto su conductividad iónica como su estabilidad electroquímica.

Se pueden distinguir ciertos factores que intervienen en funcionamiento de los electrolitos como: iones (tipo y tamaño), interacción entre iones y moléculas del solvente, la concentración de iones y solvente, interacción entre el electrolito y los materiales del electrodo, la ventana de potencial que el electrolito puede tolerar.

Los electrolitos usados mayormente en los supercapacitores se pueden clasificar en por su estado; a) líquidos (iónicos, orgánicos), b) sólidos (orgánicos e inorgánicos) [8].

- a) Entre los iones en agua se encuentran los ácidos (ej.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), alcalinos (ej.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) y neutros (ej.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), que presentan altas conductividades iónicas, son de bajo costo, no son inflamables y son fáciles de manejar. Están restringidos a un rango de voltajes cercanos al límite teórico de descomposición del agua (1.23 V) por su baja estabilidad termodinámica, aparte que se requiere especial atención a la hora de elegir los electrodos ya que puede surgir corrosión.
- b) Son sales como el tetra-etil-amonio tetrafluoroborato ( $\text{TEABF}_4$ ) disueltas en solventes orgánicos como el acetil-nitrilo (ACN) y el carbonato de propileno (PC) Son sales puras con puntos de fusión debajo de un rango específico de temperatura, para mantenerlo líquido constantemente, con rango de voltaje entre 2-6V, generalmente presentan alta estabilidad química y térmica, pero tienen la menor conductividad iónica entre los tres.
- c) También se encuentran los electrolitos basados en polímeros sólidos, estos actúan tanto como conductor iónico como separador. Se encuentran tres tipos ; a) polímero seco, b) polímero en gel (poli-vinil alcohol (PVA)) y c) polielectrolito [10].

#### **1.4 Supercapacitores textiles**

Aunque los supercapacitores comerciales actuales presumen de altas densidades energéticas, estos son grandes y rígidos lo que les impide ser incorporados en dispositivos modernos que apuntan a ser vestibles con aplicaciones médicas, militares y ropa inteligente en general.

Ya existen sistemas de almacenamiento de energía con buenos rendimientos electroquímicos y durabilidad mecánica decente como hojas metálicas, alambres metálicos, papeles, películas delgadas de polímeros, fibras y textiles [11-16]. Entre estos, los textiles suponen una opción ideal ya que al compartir la aplicación final como lo es la ropa, aportan la fuerza, peso ligero, alta área superficial y flexibilidad, son adecuados para su aplicación a pesar de que la mayoría de las telas son aislantes. Entonces se procede a convertir las telas de aislantes a telas conductoras.

Para crear estas telas conductoras que fungirán como los electrodos, se encuentran tres rutas a) Recubrimiento directo de materiales activos, b) Crecimiento in situ c) Desarrollo de las fibras conductoras. De las cuales a) y b) se consideran Top-down mientras que c) se considera bottom-up

- a) Recubrimiento por inmersión (dip-coating), revestimiento de hoja (blade-coating), carbonización y serigrafía (screen printing). Son las más comunes y económicas.
- b) Polimerización, reacción hidrotermal y electrodeposición. Se crecen polímeros como PPy, PANI, PEDOT, PAV etc. El método hidrotermal se emplea para crecer rGO y algunos óxidos metálicos como  $MnO_2$ ,  $FeO_4$ ,  $ZnCo_2O_4$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $Li_4Ti_5O_{12}$  etc. La electrodeposición sufre de baja carga de masa de sus materiales activos.
- c) c) Hilado en estado de fusión en seco y en mojado (Dry spinning and wet spinning) y electrohilado (electrospinning). La ventaja de estos es que, al no existir interfaz entre los sustratos y los materiales activos, se evita el factor de contacto que generalmente disminuye la conductividad. Se obtienen

hilos a base de materiales activos como polímeros, GO, CNTs, óxidos metálicos, coloides etc. [17].

Las telas supercapacitoras las se refiere a telas tejidas a partir de hilos superconductores y supercapacitores sobre telas comerciales. Teóricamente estas telas deberían tener altas densidades energéticas, porque cada hilo se comporta como un dispositivo de almacenamiento de energía independiente, pero en la práctica no se ha logrado, debido a que los tejidos no son tan perfectos como los de las telas comerciales, porque las estructuras complejas en capas de los supercapacitores usualmente resultan en hilos con diámetros variables. Por lo que se han propuesto dos alternativas a) Fabricar telas supercapacitoras holgadas o b) Integrar algunos hilos supercapacitores cociéndolos en telas ya existentes.

### 1.5 Antecedentes

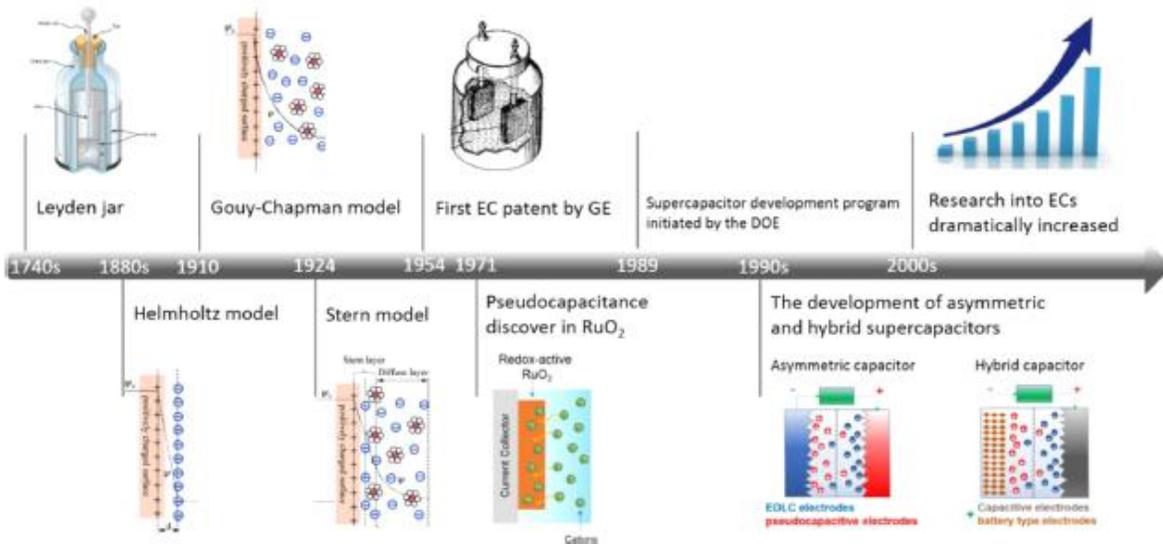


Figura 8 Desarrollo histórico de los supercapacitores [8].

Desde la invención del primer capacitor en 1745 llamado “Frasco de Leyden” por el alemán Ewald Georg von Kleist, los capacitores han evolucionado por más de 270 años a la fecha. Este primer capacitor consistía en dos cables, agua y una cadena conductora dentro de un frasco de vidrio, donde la energía estática se generaba al rotar el frasco y así nació el principio de almacenar electricidad estática en la interfaz de un electrodo sólido y un electrolito líquido [6]. La naturaleza de la electricidad estática permanecería desconocida hasta 1853, cuando von Helmholtz estudió el mecanismo de almacenamiento en capacitores y desarrolló el primer modelo de doble capa (EDLC) con suspensiones coloidales [9]. Posteriormente Gouy, Chapman, Stern y Grahame, desarrollaron la teoría moderna para capacitancia de EDLCs, en las interfases entre dos electrodos metálicos y un electrolito líquido [18]. Pero fue hasta 1954 que se registró la primera patente de capacitor electroquímico por H.I Becker en General Electric, este consistía en electrodos porosos de carbón inmersos en el electrolito [19]. Siguiendo con la invención del primer capacitor electroquímico a base de electrolito no acuoso por Robert Rightmire en Standard Oil Co. De Ohio (SOHIO) en 1962 [20]. En 1971, se descubrió un nuevo capacitor electroquímico a base de  $\text{RuO}_2$  denominado pseudocapacitor que a pesar de la naturaleza del mecanismo de almacenamiento de carga del  $\text{RuO}_2$  es Farádico, las curvas de voltametría cíclica mostraron formar rectangulares, lo que demostraba un comportamiento capacitivo [11]. Llegando a 1978 Nippon Electric Corp (NEC) comercializó primeramente un capacitor electroquímico bajo el nombre de “supercapacitor”, que se utilizaría a la fecha como fuente eléctrica de respaldo [12]. A partir del principio de pseudocapacitancia, en 1980, Pinnacle Research Institute (PRI) desarrolló un

supercapacitor de alto rendimiento basado en Ru/TaO<sub>2</sub> llamado Ultracapacitor PRI, pero debido al uso del metal noble Ru su costo lo hizo accesible solamente al sector militar [21]. En 1989 el departamento de energía de Estados Unidos (U.S. DOE) comenzó estudios a largo plazo sobre supercapacitores como parte de su programa de vehículos eléctricos e híbridos [22]. En las últimas décadas, se ha incrementado la investigación relacionada con supercapacitores, debido a la necesidad de dispositivos que almacenen energía, sean seguros, tengan alto poder y sean fiables. [23] Telas como el algodón y poliéster son de gran interés porque son reutilizables, de bajo costo, flexibles, porosas e hidrofílicas. Estos materiales pueden ser mejorados por SWNTs y polímeros conductores, como ya se han reportado bastamente estos compuestos binarios y ternarios [24]. En la universidad técnica del medio este en Ankara, Turquía, desarrollaron un supercapacitor simétrico sobre tela de algodón, al agregar capas de óxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>) 3x, nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) 5x y un polímero conductor ya sea polianilina (PANI) o poli (3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) mediante recubrimiento por inmersión [24]. La necesidad de agregar varias capas surge del incremento de carga de material activo, así como la disminución de la resistencia eléctrica para obtener supercapacitores con medianas capacitancias de 294 F/g para el caso de MnO<sub>2</sub>/SWNT/PANI y 246 F/g para el caso con PEDOT:PSS y [25] densidad de potencia de 746.5W/Kg y 640.6 W/Kg y retención de 72 y 74% respectivamente después de 1,000 ciclos. Como también es importante la escalabilidad de esta tecnología, tal como lo reportó [6], en la Universidad de Fudan, Shanghái, China, lograron elaborar un supercapacitor con un área desde 4 hasta 100 cm<sup>2</sup>, a partir

del recubrimiento del poliestireno, con óxido de grafeno reducido, seguido de la incorporación de polianilina por polimerización in situ, y finalmente trazaron una red con pasta comercial de plata por medio de serigrafía para introducir un electrodo de gel de PVA/ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. En este caso llegaron a 85.9% de retención después de solo 1,000. El grupo de [23] también consiguió un capacitor asimétrico con nanoestructuras jerárquicas de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> núcleo/carcasa sobre telas de carbono activado a partir de síntesis hidrotérmica y baño químico. En este caso, estas estructuras facilitaron el acceso de iones del electrolito a la superficie activa y disminuyeron la ruta iónica, mejorando así, la eficiencia de carga. Siguiendo la otra manera de implementar supercapacitores sobre textiles, [11] primero obtuvieron un supercapacitor de hilos conductores de acero inoxidable obtenido por deposición de vapor y recubiertos por un polímero poli (3,4etilendioxiotieno) (PEDOT-Cl), para finalmente coserlo sobre una tela de algodón. Aquí reportaron una retención de solo 71% después de 4,000 ciclos. De estos los tres trabajos previos, es evidente que los supercapacitores con polímeros conductores sufren alta degradación de sus componentes, lo que no les permite conservar su retención más allá del 86% después de apenas 1,000 ciclos. En cuanto a materiales carbonáceos, el grafeno tiene las mejores propiedades para aplicaciones en supercapacitores textiles, y como el material sustrato, el algodón es un material óptimo. Tal como lo reportó [26] prepararon un supercapacitor flexible de estado sólido basado en tela de algodón recubierta por grafeno, sin embargo, requirió tres métodos; recubrimiento en seco, reducción química y reducción por microondas, consiguiendo capacitancias considerables [10]. Entre los materiales activos frecuentemente usados, este óxido de grafeno reducido logró capacitancias de

465 F/g, 27.05 Wh/kg con retención aceptable de 91.6% después de 1,000 ciclos de carga/descarga. También se ha incorporado materiales pseudocapacitores como  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , y materiales tipo batería como  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  etc. que, como materiales Farádicos redox, incrementan la capacitancia. Un ejemplo de estos compuestos es el publicado el año pasado (2020) por [24], que aparte de no utilizar telas convencionales como las telas de algodón y poliéster, exploraron telas de bambú porque aparte de tener propiedades muy parecidas a las telas convencionales, agregan propiedades antibacterianas y una escalabilidad sobresaliente, ya que el bambú es la planta con el crecimiento más rápido, se consolida en un año aproximadamente, requiere agua mínima y cero fertilizantes o pesticidas [24]. Imprimieron las tintas para los electrodos con una impresora convencional sobre la tela de bambú, obteniendo un supercapacitor asimétrico de baja capacitancia (1.76 F/g), densidad de potencia de  $2.68 \text{ Wh/cm}^3$ , pero retención de 93.% después de 5,000 ciclos, que, en cuanto a su estabilidad cíclica, es superior a los trabajos previamente descritos, por lo que entra a consideración utilizar este tipo de telas, así como la adición de materiales pseudocapacitores. Un estudio muy reciente (2020) por [27] recubrió con MWCNTs de grado industrial, piezas de tela de algodón por medio de recubrimiento por inmersión para generar los electrodos de un supercapacitor de apenas 8.24 F/g, densidad de energía de  $6.30 \text{ Wh/kg}$  que se considera baja pero una densidad de potencia alta de  $1.12 \text{ kW/Kg}$  y retención de 96.3% después de 5,000 ciclos capaz de encender un sensor. De los electrodos a base de materiales carbonáceos se nota una retención mayor en comparación con materiales escasos de carbono, lo que sugiere una

aportación mecánica a los electrodos y una facilidad al transporte de cargas que disminuyen el desgaste total del electrodo.

La **tabla 1** presentada a continuación compara los materiales y valores de los supercapacitores, previamente descritos.

Electrodo	Electrolito	Capacitancia	Corriente	Densidad de energía	Densidad de potencia	Retención, ciclos	Ref.
Cotton/MnO <sub>2</sub> /SWNT/PANI or	Gel ACN, PC, PMMA, TBAPF6	294 F/g MnO <sub>2</sub> /SWNT/P	1 A/cm <sup>2</sup>	66.4 Wh/kg, 746.5W/kg	746.5W/kg MnO <sub>2</sub> /SWNT/PANI and	72 y 74%, 1,000	24
Polyester/rGO/PANI	Gel poly(vinyl alcohol) (PVA)/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	69.3 F	1 mA/cm <sup>2</sup>	5.4 mW h	80.7 mW	85.9%, 1,000	6
Cotton/rGO	Gel H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /PVA	464 F/g	0.25 A/g	27.05 Wh/kg		91.6%, 1,000	38
Bambú/MnO <sub>2</sub> -NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO	Gel LiCl/PVA	1,766 F/g	2 mA/cm <sup>2</sup>	37.8 mW/cm <sup>3</sup>	2,678.4 mW/cm <sup>3</sup>	93.1%, 5,000	29
Cotton/SS/PEDOT-Cl	Gel poly(vinyl alcohol) (PVA)	80 mF/cm <sup>2</sup>	1 mA/cm <sup>2</sup>	11 Wh/cm <sup>2</sup>		71%, 4000	10
ACT/NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /ACT	Gel PVA/KOH	1929 F/g	1 mA/cm <sup>2</sup>	83.6 Wh/kg	8.4 kW/kg	103%, 1000	39
Cotton/MWCNT	Gel PVA-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	8.24 F/g	1 mA/cm <sup>2</sup>	6.30 Wh/kg	1.12 kW/kg	96.3%, 5,000	19
Cotton/SWCNT	1 M LiPF <sub>6</sub>	140 F/g	20 mA/cm <sup>2</sup>	20 Wh/kg	10 kW/kg	98%, 130,000	32

Tabla 1 Tabla comparativa entre dispositivos flexibles de almacenamiento.

## 2 Justificación

### 2.1 Justificación

Ya que los supercapacitores textiles ofrecen ventajas ante otros sistemas de almacenamiento de energía al ser más ligeros, económicos, seguros, y con altas densidades de energía/potencia. Telas comerciales como el algodón son óptimas para el desarrollo de supercapacitores flexibles. El uso de materiales carbonáceos es prometedor en el área de baterías mientras que materiales pseudocapacitivos con propiedades únicas logran mejorar el desempeño de los supercapacitores.

### 2.2 Hipótesis

La elaboración de electrodos de algodón con tinta grafenica y MPs pseudocapacitoras, permitirá la construcción de supercapacitores flexibles que entreguen capacitancias cercanas a 500 F/g y hasta 30 Wh/kg de densidad de energía.

### 2.3 Novedades

- La fabricación de electrodos por deposición de grafeno en algodón no ha sido reportada.
- Se obtuvieron supercapacitores con valores máximos de capacitancia tan altos como 1153.1 F/g para los electrodos compuestos de NiO:Yb.
- El mejor supercapacitores textil con MPs de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> alcanzó una capacitancia de 617 F/g y densidad de energía de 123.6 Wh/Kg.

- Los supercapacitores con MPs de NiO:Yb almacenaron carga mayor a 0.3 V durante más de 10 min.
- Se conoció el comportamiento de electrodos flexibles NiO:Yb bajo presión.

## **2.4 Objetivo**

Desarrollar supercapacitores textiles de bajo costo y con altas capacitancias usando algodón y tinta de grafeno como componentes principales de los electrodos. Añadir materiales pseudocapacitivos a los ánodos como NiO:Yb y BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> para acomodarlos en distintas configuraciones y evaluar su desempeño electroquímico.

## **2.5 Objetivos específicos**

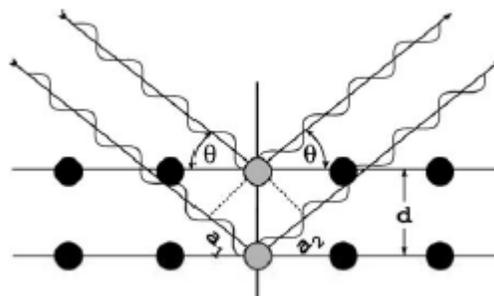
- Elaborar electrodos textiles a base de grafeno y tela de algodón
- Estudiar el desempeño electroquímico de los supercapacitores textiles utilizando como separador esponja de trastes o papel de arroz.
- Estudiar el comportamiento de los supercapacitores textiles al someterlos bajo presión y a ciclos de doblado.

### 3 Técnicas de caracterización

#### 3.1 DRX

La difracción de rayos-X mejor conocida como XRD por sus siglas en inglés (X-Ray Diffraction) es una técnica no destructiva que provee información sobre la estructura cristalina de los materiales. Permite la identificación de fases, conocer tanto la pureza de la muestra como el tamaño de cristalita y en algunos casos la morfología [28]

Se basa en la interferencia constructiva de rayos-X monocromáticos con la muestra que surge cuando se satisface la ley de Bragg ( $n\lambda=2d \sin \theta$ ) [29]. Esta ley relaciona la longitud de onda  $\lambda$  con el ángulo de difracción  $\theta$  y el espaciamiento interplanar  $d$  en una muestra cristalina como lo muestra la **figura 9**.



*Figura 9 Derivación geométrica de la ley de Bragg [30]*

Al escanear la muestra pulverizada en intervalos de  $2\theta$  se obtienen picos de difracción que representan los planos (hkl) y permiten la identificación de fases.

Un difractómetro de rayos-X consiste prácticamente en cuatro elementos: tubo de rayos-X, porta-muestra, rendijas y detector de rayos-X. Los rayos-X se generan en

un tubo de rayos catódicos al calentar un filamento que produce electrones, posteriormente se aceleran aplicándoles voltaje, se filtran para producir radiación monocromática y finalmente se dirigen a la muestra. Cuando estos electrones tienen energía suficiente para desprender electrones de capas internas, se producen los rayos-X característicos ( $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ ).

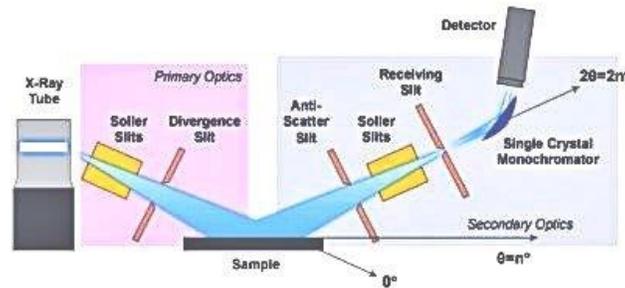


Figura 10 Representación esquemática de un difractómetro de rayos-X [31]

Los patrones de difracción se obtuvieron en un XRD-SmartLab R&D (Rigaku), a temperatura ambiente, con velocidad de escaneo de  $0.01^{\circ}2\theta/s$ .

### 3.2 SEM

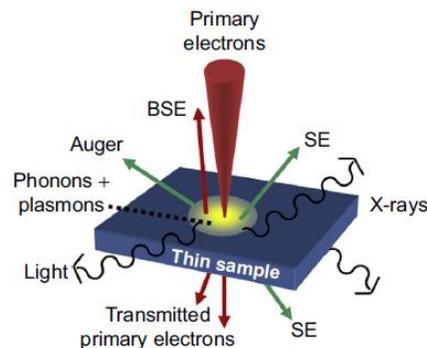
La microscopía electrónica de barrido también conocida como SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy) es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de materiales. Permite visualizar la superficie de las muestras y conocer su morfología, topografía y composición. Obtener imágenes por medio de electrones ofrece ventajas como: alta resolución, magnificación (10-500,000 aumentos) y multifunción (aparte de generar imágenes, la interacción de electrones con los átomos de la muestra genera emisión de señales que se pueden aprovechar como espectroscopía EDS). Sin embargo, presenta ciertas desventajas como: vacío (se requiere entre  $0.1-10^{-4}$  Pa para que los electrones no

interactúen con moléculas presentes en el aire) y operación con electrones de alta energía (1-30 KeV) [31]. Para escanear completamente una muestra, un haz de electrones es enfocado en un punto y se dirige por toda el área. En cada punto el espécimen emite señales que son recolectadas por un detector.

Se generan diferentes señales dependiendo el tipo de electrón originado; electrones primarios o electrones secundarios.

Electrones primarios: Aquellos que inciden en la muestra y al dispersarse entre los átomos y electrones, cambian su dirección original.

Electrones secundarios: Aquellos que, al recibir la energía cinética de los electrones primarios, logran escapar de la muestra con energías menores a 50 eV [32]. Aparte el espectro de las interacciones electrones/muestra se puede dividir en interacciones elásticas e interacciones inelásticas.



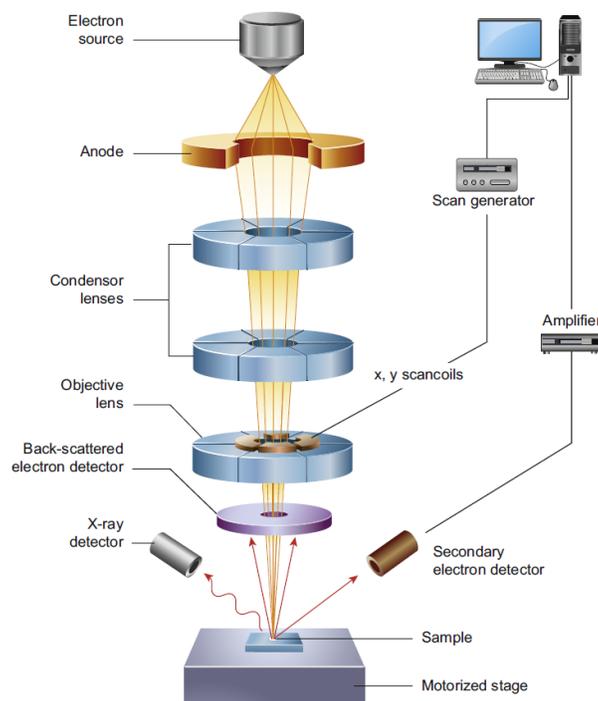
*Figura 11 Tipos de interacción de un SEM*

Las señales principales que emite la muestra son los electrones primarios dispersados, electrones secundarios y rayos X.

Electrones retrodispersados: Son electrones primarios desviados o dirigidos de vuelta por interacción electroestática con el núcleo de los átomos de la muestra.

La energía de repulsión es proporcional a la carga positiva del núcleo, de tal manera que átomos con mayor número de protones ( $Z$ ), generan más BSEs y se percibirá como contraste entre diferentes elementos donde los más pesados serán más brillantes.

La configuración típica de un SEM consiste en una fuente de electrones capaz de generar un haz de electrones, un ánodo que acelera los electrones del haz, lentes electromagnéticas que condensan el haz de electrones, cámara de vacío donde se resguarda la muestra y diversos detectores especiales para cada tipo de señal [33].



*Figura 12 Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido [34].*

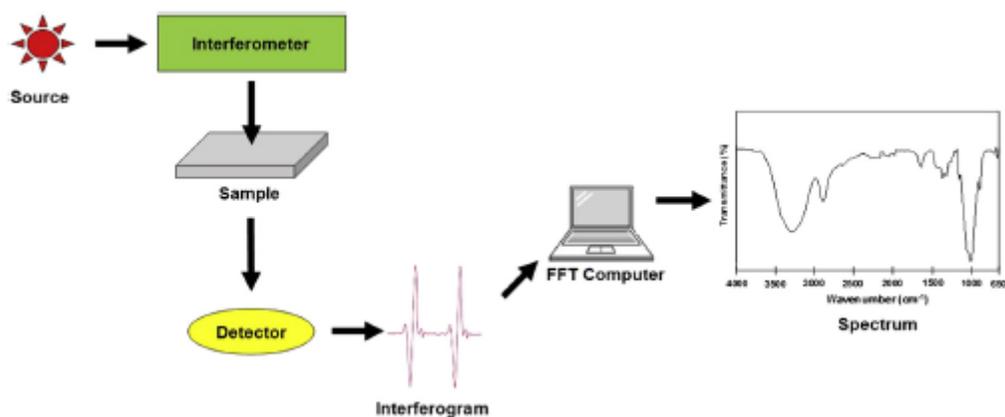
En esta tesis se presentan micrografías obtenidas por un SEM-QUANTA 250 (en modo BSE) en el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN-IPICYT).

### **3.3 FT-IR**

La espectroscopía infrarrojos por transformada de Fourier es una técnica vibracional usada para la caracterización química de materiales a nivel molecular [35]. Permite identificar materiales desconocidos, determinar la calidad de la muestra y la cantidad de componentes en una mezcla [36].

La región infrarroja comprende de  $12,800-10\text{ cm}^{-1}$  pero la región entre  $4,000-400\text{ cm}^{-1}$  conocida como infrarrojo medio se considera de especial interés pues es el rango donde convenientemente absorben la mayoría de los compuestos orgánicos, causando un cambio de momento dipolar (de basal a excitado) en las vibraciones y rotaciones moleculares [37]. La frecuencia de los picos de absorción es determinada por la diferencia energética vibracional, el número de picos está relacionado con el número de grados de libertad vibracional de la molécula y la intensidad de los picos se atribuye a la magnitud de momento dipolar, así como a la posibilidad de transición energética. Los espectros moleculares de vibración muestran picos de absorción debido a las frecuencias de vibración entre enlaces de los átomos en particular que constituyen el material, de esta manera serán diferentes para cada compuesto por lo que también se les conoce como su “huella digital”. La transformada de Fourier convierte la salida del detector en un espectro interpretable. La resolución que se puede obtener en estas mediciones es bastante alta ( $0.1-0.005\text{ cm}^{-1}$ )

Un instrumento de FTIR típicamente contiene: una fuente radiación infrarroja, un interferómetro, el portamuestras, el detector y una computadora que realiza la transformada de Fourier como se ilustra en la **figura 13**.



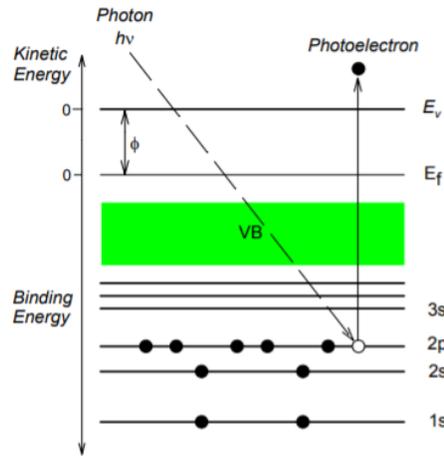
*Figura 13 Componentes de un espectrómetro infrarrojo [38]*

Ya que los interferogramas obtenidos inicialmente se grafican OPD (cm) contra intensidad, donde la transformada de Fourier se aplica para invertir la variable independiente de esta función, de esta manera las unidades se expresan como número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y resultan los espectros IR ( $\text{cm}^{-1}$  vs intensidad).

### **3.4 XPS**

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X o XPS por sus siglas en inglés (X-ray Photoelectron Spectroscopy), es una técnica empleada para explorar la química superficial de los materiales (excepto el hidrógeno). Permite conocer los elementos presentes, estados electrónicos y estados químicos de algunos nanómetros (10 nm aprox.) desde la superficie. Cuando un átomo o molécula absorbe un fotón de rayos-X, usualmente se libera un electrón con energía

cinética (KE) dependiendo la energía de fotón ( $h\nu$ ) y la energía de enlace (BE) del electrón. La energía de enlace depende de: el elemento que emite el electrón, el orbital del cual se liberó el electrón y el ambiente químico del átomo del cual se emitió el electrón [39].



*Figura 14 Proceso de fotoemisión durante un análisis XPS, donde  $KE = h\nu - BE$  [40].*

La fuente típicamente de rayos-X  $K\alpha$  de aluminio (1486.6 eV) excita la muestra, causando la emisión de fotoelectrones en la superficie. Al graficar la energía de enlace contra la intensidad de los fotoelectrones se puede determinar la composición elemental, cantidad, estado químico y calidad del material. Un equipo XPS enfoca un haz de rayos-X en la muestra para escanear la superficie entre 1-10 nm de profundidad, simultáneamente se analiza la energía cinética de estos electrones. En un espectro XPS los picos corresponden a los átomos emitiendo electrones con energías características.

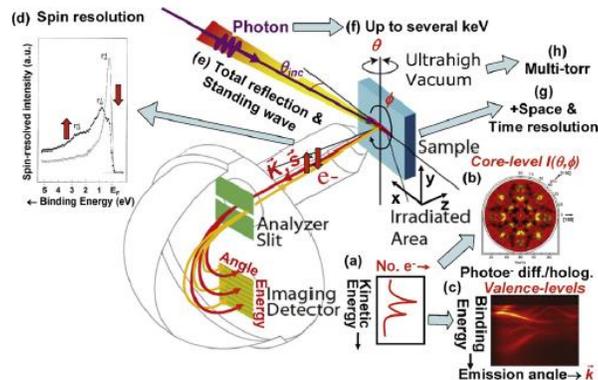


Figura 15 Configuración experimental de un XPS [41]

Esencialmente se ocupó este estudio para conocer los cambios de oxidación en la superficie para entender el tipo de mecanismo que se llevó a cabo en el supercapacitor.

### 3.5 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroanalítica empleada durante el estudio de procesos redox de especies moleculares, así como indispensable al investigar reacciones químicas iniciadas por transferencia de electrones (42).

Para realizar este experimento se conectan dos electrodos principales: a) electrodo de trabajo y b) electrodo de referencia. El primero se conecta a la muestra donde se esperan que ocurran las reacciones y es donde se varía la corriente, mientras que el segundo se conecta al otro extremo donde ocurre la reacción. Aparte se aplica un potencial controlado entre estos electrodos (señal de

excitación).

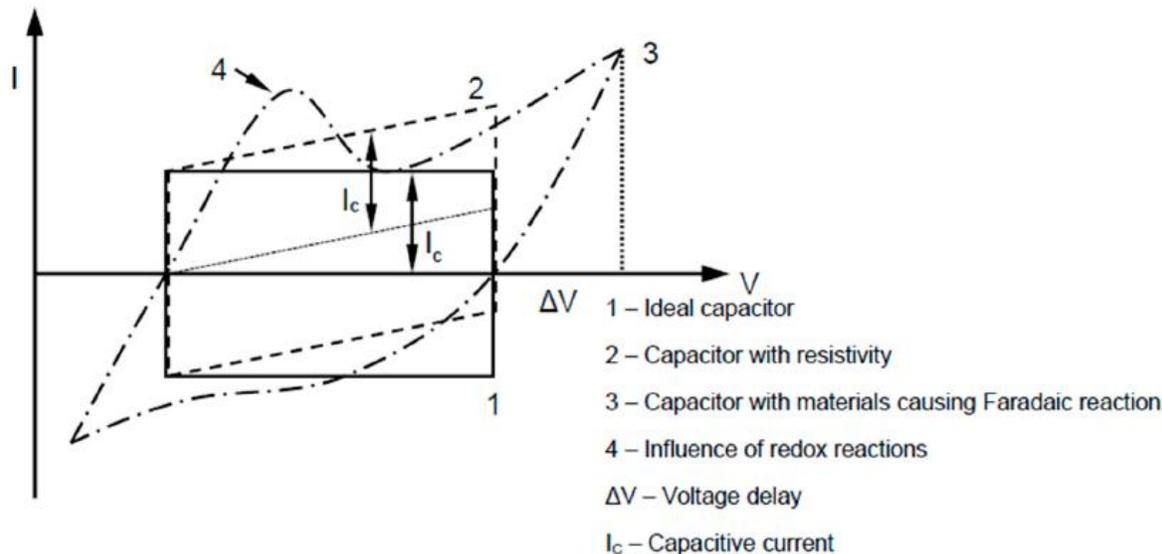


Figura 16 Gráfica de una curva CV.

En el eje-x se encuentra el parámetro de potencial (V), mientras que en eje-y representa la corriente resultante (i). Para este estudio se tomó la escala gravimétrica con unidades de F/g para la capacitancia gravimétrica, Wh/Kg para la densidad de energía gravimétrica y W/Kg para la densidad de potencia gravimétrica ya que estas unidades son frecuentemente utilizadas en la literatura [4]. Para procesos Farádicos se puede construir una curva de corriente contra voltaje (i-V) llamada curva de polarización mientras que en procesos capacitivos se construyen curvas de carga contra voltaje ( $\sigma$ -V), ambas se pueden establecer usando simplemente un electrómetro.

Los experimentos realizados en este trabajo fueron llevados a cabo aplicando las siguientes velocidades de barrido de; 50, 70 y 100 mV/s. Con el fin de conocer los procesos electroquímicos existentes. El equipo utilizado fue una estación

electroquímica (Galvanostat/Potenciostat Wavenow) en configuración de dos electrodos.

### **3.6 Cronopotenciometría (CP)**

Es un método galvanostático que al aplicar una corriente controlada (usualmente constante) al electrodo de trabajo, se varía el potencial en función del tiempo [43].

Permite estudiar los mecanismos de reacciones químicas y cinéticas.

Prácticamente se mide el potencial (en el electrodo de trabajo) cuando la corriente es constante entre los electrodos, entonces las especies redox se transfieren al electrodo de trabajo para balancear la corriente aplicada hasta que la concentración de especies redox llega a cero en el otro electrodo [44].

### **3.7 Espectroscopía de impedancia electroquímica (IM)**

Es una técnica analítica para examinar caracterizar el desempeño de almacenamiento y conversión de energía, así como para examinar las propiedades de electrodos usados en capacitores electroquímicos [45]. Se basa en el flujo de corriente en una superficie electrificada debido a una reacción electroquímica expresada en la siguiente ecuación,



donde  $n$  es el número de electrones transferidos, O es el oxidante y R es el producto reducido o reductante [46]. Lo que sucede es que los electrones se transfieren a lo largo de la interfaz electrificada, lo que lleva a ambas componentes (farádicas y no farádicas). La componente farádica incrementa con la transferencia

de electrones al convertirse en una barrera de activación llamada resistencia de polarización ( $R_p$ ), junto con la resistencia de la solución ( $R_s$ ) y la corriente no farádica resulta de cargar el capacitor de doble capa ( $C_d$ ). Cuando la transferencia de carga sucede en la superficie, la masa se transporta del reactivo y producto, esto dependerá del consumo de oxidantes y la producción de reductante cerca de la superficie del electrodo. El transporte de masa de los reactivos y los productos provee una clase de impedancia ( $Z_w$ ), el cual muestra en forma de pico de corriente en un voltamograma.

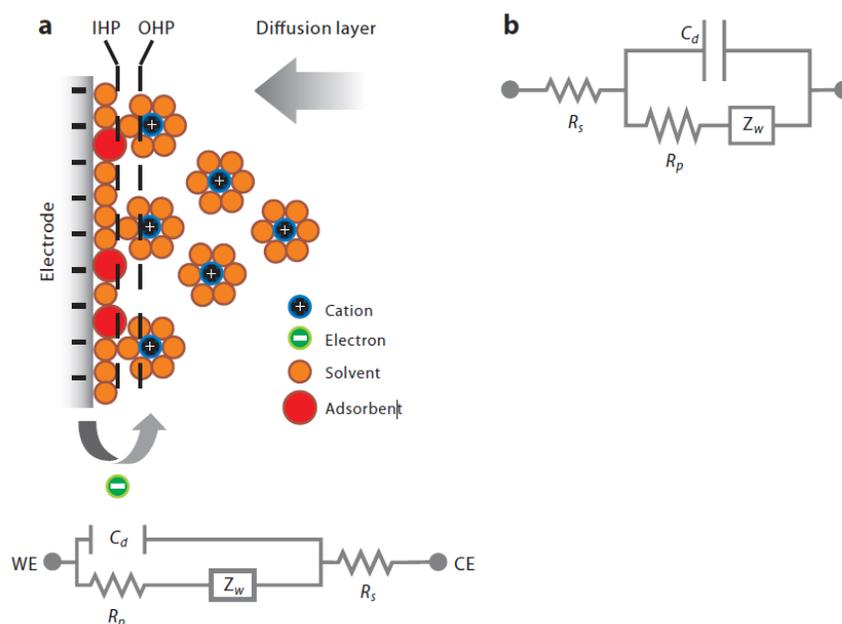


Figura 17 a) Interfase electrificada entre un el electrodo cargado negativamente y contracciones. Abajo se encuentra los elementos del circuito eléctrico que corresponde a cada parte. b) Un circuito eléctrico idealizado de Randles [46]

Esta relación siempre contendrá componentes no farádicos por más correcta que sean las mediciones. Representa un potencial sinusoidal  $V(\omega, t)$  con amplitud  $V_0$ , con  $f$  como la variable de frecuencia ( $f = \omega/2\pi$ , donde  $\omega$  es la frecuencia angular) y

la corriente  $I(\omega, t)$  es evaluada a la misma frecuencia. Entonces la impedancia  $Z(\omega, t)$  se puede escribir como la siguiente ecuación

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad \text{Ec. 6}$$

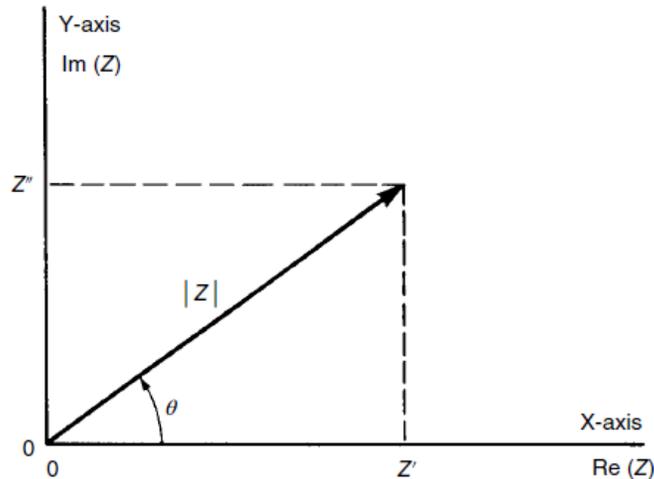


Figura 18 Impedancia  $Z$  graficada como un vector planar usando coordenadas rectangulares y polares [47].

### **Cálculo de parámetros**

En el campo de supercapacitores un parámetro importante es la capacitancia específica  $C_s$  la cual se puede calcular por medio diversos parámetros como: el voltaje de operación (V), estabilidad cíclica, constante de tiempo, densidad de energía y densidad de poder [48].

La  $C_s$  se puede calcular a partir de las curvas GCD con la siguiente fórmula [9]

$$C_s = \frac{i\Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad \text{Ec. 7}$$

donde  $C_{sp}$  [F/g],  $i$  es la constante de carga/descarga de corriente,  $\Delta t$  es el tiempo de descarga,  $m$  es la masa del material activo en el electrodo [g] y  $\Delta V$  es la ventana de potencial aplicada [V].

Derivado las pruebas galvanostáticas, también se pueden calcular las densidades de energía y poder descritas en las siguientes ecuaciones x y x [48].

$$E = \frac{C_s * \Delta V^2}{7.2} \quad \text{Ec. 8}$$

$$P = \frac{i \Delta t}{m * \Delta V} \quad \text{Ec. 9}$$

## 4 Experimental

### 4.1 Síntesis de MPs de NiO:Yb

Las MPs de NiO:Yb se sintetizaron por método hidrotermal y todos los reactivos se consiguieron de Sigma-Aldrich con pureza de al menos 99%. Primeramente, 7.038 g de sulfato de níquel (II) heptahidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) se disolvieron gradualmente en 70 mL de agua para después agregar 70 mL de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 7M. La mezcla preparada se agitó durante 1 h y se agregó la cantidad apropiada de cloruro de iterbio heptahidratado ( $\text{YbCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a la mezcla. Al término de la agitación, el color de la solución cambió a verde y fue cuando se transfirió al contenedor de teflón. Se cerró el contenedor y se colocó dentro del reactor (Eyela MWO-1000 Wave Magic). Se trató bajo microondas con poder de irradiación de 200 W a 120°C por 4 h. Al término de la reacción, se esperó a que estuviera a temperatura ambiente para decantar el exceso de mezcla. Posteriormente el remanente se lavó varias veces con agua y etanol. Finalmente se secó el polvo a 80°C por una noche antes de tratarlo térmicamente a 200°C por 5 h a una rampa de calentamiento de 2°C/min para eliminar compuestos orgánicos y solventes de los precursores.

### 4.2 Síntesis de MPs de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

El polvo de ferrita de bario BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (BaFeO) se sintetizó mediando el método de coprecipitación []. Primeramente, se preparó una solución acuosa añadiendo nitratos de bario y hierro ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) con estequiometría Ba:Fe 1:12 en 50 mL de agua destilada. La mezcla se combinó con una solución de 70 mL

con NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH 10.5). Inmediatamente que se formó un precipitado color café, se retiró y se procedió a lavarlo con el agua destilada necesaria. El precipitado se dejó secar a 60 °C durante 10 h. Finalmente, el polvo obtenido fue templado a 920 °C por 2 h para conseguir la ferrita de bario.

### **4.3 Fabricación de los supercapacitores**

Se cortó la tela de algodón para conseguir piezas con dimensiones de 2.5 cm x 2.5 cm y se delimitó su área activa. Posteriormente, el área activa fue recubierta con tinta de grafeno previamente preparado al mezclar CTAB, grafeno en polvo y alcohol isopropílico en relación 0.1:0.7:2. Para secar la tinta sobre el algodón se calentó en una placa de calentamiento por 20 min a 100°C y se denominó electrodo TG. Se procedió a añadir las MPs de NiO:Yb o BaFeO sobre un electrodo TG, el cual fue llamado electrodo TG-NiYb o TG-BaFeO. Con ayuda de tinta de plata, se pegaron cintas de cobre en cada electrodo los cuales fueron usados como contactos. Subsecuentemente, se insertó un separador (papel de arroz o esponja) de 1 mm y 7 mm de grosor respectivamente junto con 2 mL de electrolito preparado con PMMA, acetona, agua y ácido fosfórico en relación 0.4:1:1:0.8, entre los dos electrodos diferentes. El sándwich formado por *electrodo TG//separador//electrodo TG-Ni:YB o electrodo TG-BaFeO* se aisló con silicón caliente. Finalmente se obtuvieron las siguientes configuraciones:

**TG:** Electrodo de algodón recubierto con grafeno, **figura 19a**

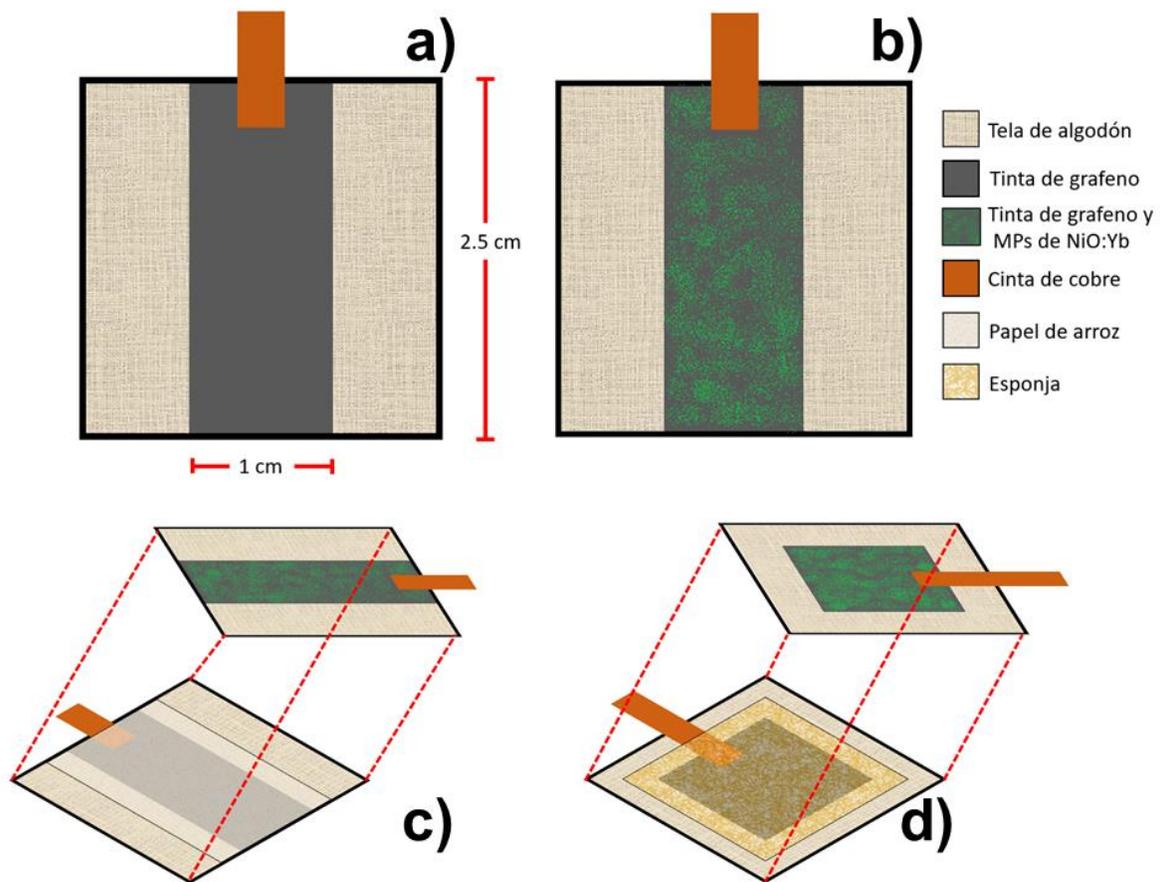
**TG-YbNi:** Electrodo de algodón recubierto con grafeno y MPs de NiO:Yb, **figura 19b.**

**YbNi-SC:** Supercapacitor con un electrodo TG, otro TG-YbNi y papel de arroz como separador, **figura 19c.**

**YbNi-S-SC:** Supercapacitor con un electrodo TG, otro TG-YbNi y esponja como separador, **figura 19d.**

**BaFeO-SC:** Supercapacitor con un electrodo TG, otro TG-BaFeO y papel de arroz como separador

**BaFeO-S-SC:** Supercapacitor con un electrodo TG, otro TG-BaFeO y esponja como separador



*Figura 19 Configuraciones de electrodos y supercapacitores.*

## 5 Resultados y discusión

### 5.1 Supercapacitores hechos con NiO:Yb

#### 5.1.1 Caracterización estructural y morfológica

Primeramente, se observó en SEM una pieza de tela de algodón que fue usada como soporte para los electrodos, en la cual se distinguen los hilos que forman las fibras y estas últimas al ser tejidas conforman la tela con cierta orientación regular. Los hilos presentan diámetros de 18-21  $\mu\text{m}$ , mientras que un grupo de estas alcanza grosores de 330-350  $\mu\text{m}$  el cual se marcó con flechas amarillas en la **figura 20a** y es similar a lo reportado [19, 21]. Continuando con las piezas de algodón recubiertas con nanoplatos de grafeno en la **figura 20b**, estos tienen dimensiones de 18 $\mu\text{m}$  x 27  $\mu\text{m}$  y están compuestos por 8-15 láminas de grafeno. Se observa que los nanoplatos de grafeno están acomodados aleatoriamente entre los hilos del algodón, creando una estructura porosa donde el electrolito del supercapacitor también puede alojarse. En la **figura 20c** se aprecian las MPs de NiO:Yb con forma irregular y tamaños entre 1.5-45  $\mu\text{m}$ . En conjunto con varias imágenes SEM, se determinó que ~72% de las MPs, se encuentran en el rango de 1.5-20  $\mu\text{m}$ , otro ~20% en entre 20-35  $\mu\text{m}$  y ~8% es de 35-47  $\mu\text{m}$ . La **figura 2d** muestra la superficie del electrodo TG-NiO:Yb, donde se observa que las MPs se incrustan en los poros ya sea de los nanoplatos de grafeno o de los hilos de la tela (ver círculos rojos). Aparte con flechas verdes y un punto azul se señalan los hilos de algodón y nanoplatos de grafeno respectivamente.

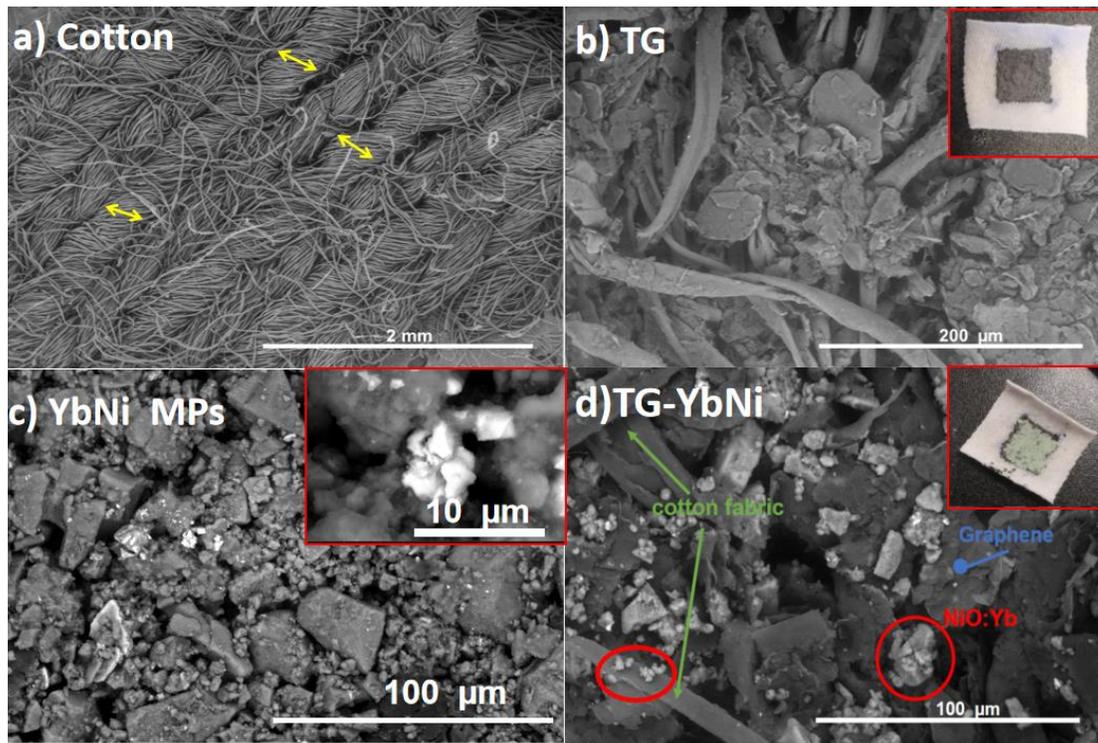


Figura 20 Imágenes SEM de a) algodón b) electrodo TG, c) MPs YbNi y d) electrodo TG-YbNi.

Por parte espectro EDS, las señales representan la presencia únicamente de los elementos Yb, Ni, C y O, lo cual sugiere un compuesto orgánico (algodón), grafeno puro y la presencia de las MPs como se muestra en la **figura 21a**.

La estructura cristalina se analizó por difracción de rayos X (XRD). Las MPs de NiO:Yb se presentan en el primer difractograma **figura 21b**, donde es clara la presencia de picos en  $2\theta = 36.8, 43.2, 62.5, 74.8$  y  $78.5^\circ$  los cuales corresponden a los planos (111), (200), (220), (311), y (222) respectivamente. Este patrón de difracción coincide con la fase cubica de NiO puro de acuerdo con JCPDS carta 04-0835 [22, 23].

La **figura 21c** contiene el difractograma de la tela con grafeno (ver línea negra) así como el de la tela con grafeno y las MPs (ver línea verde). Primeramente, se aprecia el pico principal del grafeno en  $26.7^\circ$  que corresponde al plano (002), mientras que los picos centrados en  $14.9$ ,  $16.5$ ,  $22.6$ ,  $34.6$  y  $54.7^\circ$  son atribuidos a la celulosa ya que la celulosa conforma cerca del 99% de la tela de algodón [24,25]. El patrón de difracción de TG-YbNi muestra el conjunto de las MPs solas junto con el electrodo compuesto por algodón y grafeno, aparte de un ligero desplazamiento del pico del algodón de  $34.6$  a  $33.1^\circ$ .

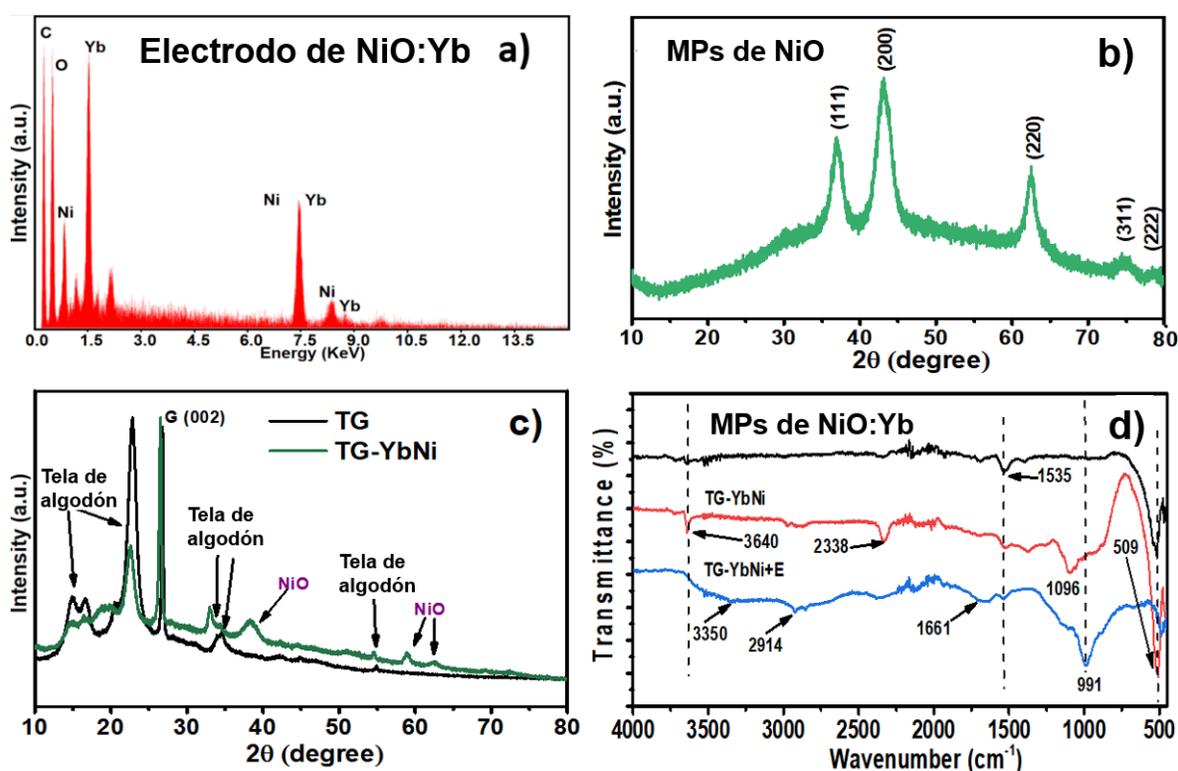


Figura 21 a) Espectro EDS del electrodo TG-YbNi, b) difractograma de MPs YbNi, c) patrones de difracción para los electrodos TG y TG-YbNi y d) espectro FTIR para MPs YbNi, electrodo TG y electrodo TG-YbNi.

### **5.1.2 Análisis superficial por FTIR**

La presencia de grupos funcionales con oxígeno en la superficie de los electrodos del supercapacitor es importante porque están íntimamente relacionados con el desempeño electroquímico. El espectro FTIR presentado en la **figura 21d**, contiene las MPs (línea negra), el electrodo de algodón con grafeno y MPs (línea roja) y el electrodo de algodón con grafeno y electrolito (línea azul). En la primera son evidentes picos en 509, 1535 y 3640  $\text{cm}^{-1}$  que son atribuidos a las vibraciones de Ni-O y Ni-O-H así como las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilos (O-H) respectivamente [26-28]. El pico en 1535  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de Ni(OH)<sub>2</sub> pero su contenido en las MPs debe ser muy bajo ya que no se detectó en la técnica de XRD. La segunda curva aparte de mostrar los picos previamente discutidos de las MPs, aparecen picos en 1096 y 2338  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones de estiramiento de O-C-C y C-O respectivamente [29-30]. Por último, cuando se agrega el electrolito, el ácido fosfórico produce oxidación, por lo que aparecen nuevas bandas en 3350, 2914, 1661 y 991  $\text{cm}^{-1}$  que se relacionan con grupos funcionales OH, estiramiento C-H, H<sub>2</sub>O/C=O/COOH y estiramiento C-O respectivamente [28, 31-33]. En otras palabras, existen grupos carboxílicos en la superficie de los electrodos y compuestos de oxígeno que funcionan como centros redox para almacenamiento de carga.

### **5.1.3 Análisis electroquímico**

#### **5.1.3.1 Curvas CV**

Para conocer el desempeño electroquímico se realizaron diversos estudios galvanostáticos. Las curvas CV se llevaron a cabo bajo una ventana de potencial

de 0 a 1.2 V y velocidades de barrido de 50, 70 y 100 mV/s. Para empezar, en la **figura 22a** se presentan las curvas CV del dispositivo sin MPs, el cual exhibe curvas estrechas que sugieren una baja capacitancia. La ausencia de picos redox también indica que el almacenamiento de carga es por mecanismo de doble capa eléctrica (EDL) [34]. Siguiendo el experimento, la incorporación de MPs en la **figura 22b** resulta en un ensanchamiento de las curvas y se nota un pequeño hombro en la región de 0.4-0.5 V. Este hombro sugiere la generación de reacciones redox para almacenamiento de carga. Cuando el separador de papel de arroz se cambia por una esponja, se aprecian picos redox en 0.42 V para la curva de 50 mV/s, el cual se desplaza a 0.23 V para la velocidad de barrido de 100 mV/s. Se establece que, a mayores velocidades se obtiene una mayor capacitancia. En comparación, las curvas para YbNi-S-SC son 34% más grandes que las obtenidas para YbNi-SC, lo que anticipa una capacidad de almacenamiento de carga mayor.

### **5.1.3.2 Curvas GCD**

De las curvas GCD en la **figura 22d**), se nota que el supercapacitor únicamente compuesto por algodón y grafeno se descarga totalmente después de solo 1683 s (28.05 min), mientras que el dispositivo con MPs-papel de arroz, alcanzó los 4171 s (69.6 min) y el dispositivo con MPs-esponja llegó a 16604 s (276.7 min). La variación tan notable al cambiar de separador se atribuye a que el uso de esponja incrementa cerca de siete veces el grosor del dispositivo, al ser más grueso, se requiere más tiempo para la migración y extracción de carga de los electrodos.

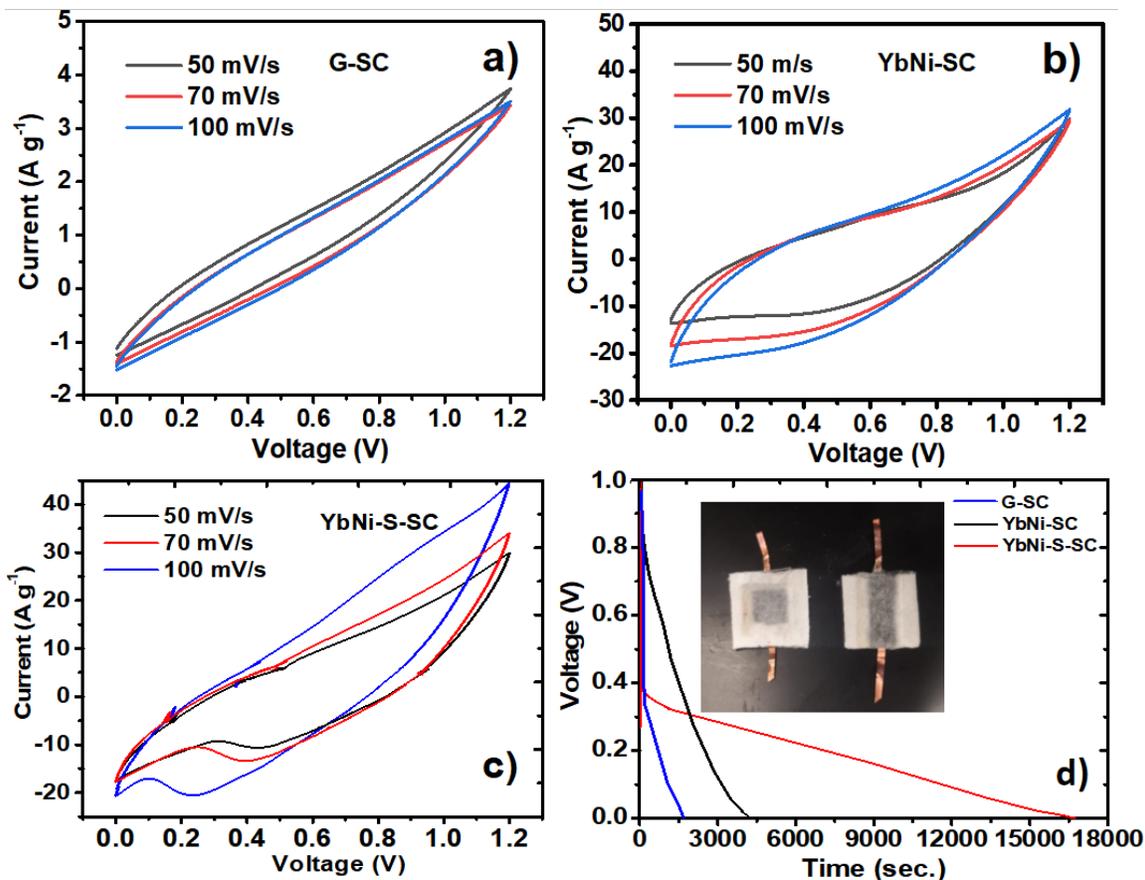


Figura 22 a-c) Curvas CV de G-SC, YbNi-SC y YbNi-S-SC a 50, 70 y 100 mV/s, d) curvas GCD para G-SC, YbNi-SC y YbNi-S-SC a corriente de 10 mA.

A partir de las curvas GCD y las ecuaciones presentadas, se calculó la capacitancia y valores de densidad de energía. Estos datos son presentados en la siguiente **tabla 2**, donde la capacitancia y densidad de energía máximas, fueron entregadas por el dispositivo YbNi-S-SC cuyos valores fueron de 1153.1 F/g y 230.6 Wh/Kg respectivamente.

Device	Capacitance (F/g)	Energy density (Wh/kg)
G-SC	11.1	22.2
YbNi-SC	640.6	128.1
YbNi-S-SC	1153.1	230.6

*Tabla 2 Dispositivos fabricados y sus propiedades de almacenamiento de energía.*

### **5.4.3 Ciclos de reuso**

La estabilidad para el mejor dispositivo (YbNi-S-SC) se estudió al realizar 500 ciclos de carga/descarga mostrados en la **figura 23a**. Durante los primeros nueve ciclos, el dispositivo mostró un voltaje de operación de 0.38 V al término de cada ciclo. Sin embargo, el voltaje incrementó hasta 0.81 V después del centésimo ciclo y se mantuvo constante hasta los 500. La retención de capacitancia acabó en 95.2% para el mejor dispositivo y de 83.4% para YbNi-SC.

Aparte se dobló 500 veces el mejor dispositivo (YbNi-S-SC) y se midió su curva CV a 100 mV/s cada 100 ciclos. Antes de comenzar los ciclos de doblado, la curva CV-0 (**figura 23b**, ver línea negra) muestra picos redox en 0.23 V que desaparecieron desde los 100 primeros ciclos, esto quiere decir que al doblarse se destruyen los centros redox de almacenamiento de carga. Los tiempos de descarga fueron afectados drásticamente por los ciclos de doblado como se aprecia en la **figura 23c**, tomando 16604 s para descargarse completamente al inicio y 14281 s después de los primeros 100 ciclos, lo que representa una reducción de 14%. Cuando se completan 500 ciclos de doblado, el tiempo de descarga se reduce hasta 9139 que es ~45%. Y el dispositivo YbNi-SC disminuyó hasta 40 % el valor de capacitancia después de 500 ciclos, como se muestra en la **figura 23d**.

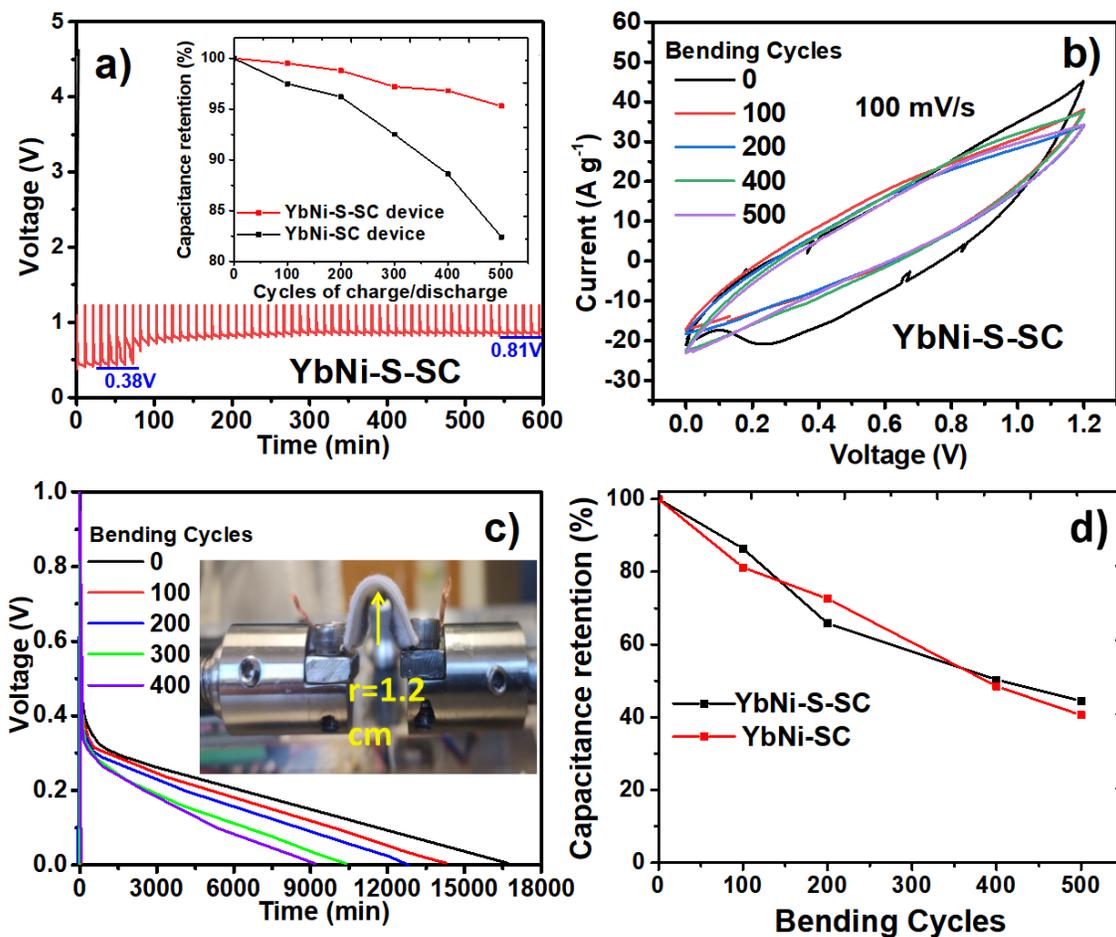


Figura 23 a) Ciclos de carga y descarga para G-SC y YbNi-S-C-SC, b) curvas CV a 100 mV/s para YbNi-S-SC, c) curvas GCD para YbNi-S-SC y d) la retención de capacitancia de YbNi-SC y YbNi-S-SC en función de los ciclos de doblaje.

También se midió el comportamiento del mejor dispositivo (YbNi-S-SC) al aplicarle presión de 500 g/cm<sup>2</sup> y recopiló su curva CV mostrada en la **figura 24a**. La corriente en 1.2 V incrementó de 44 a 60 A/g. Adicionalmente, el tiempo de descarga se redujo de 16604 a 13510 s (ver **figura 24b**), lo que implica una reducción de capacitancia de 1153.1 a 703.3 F/g.

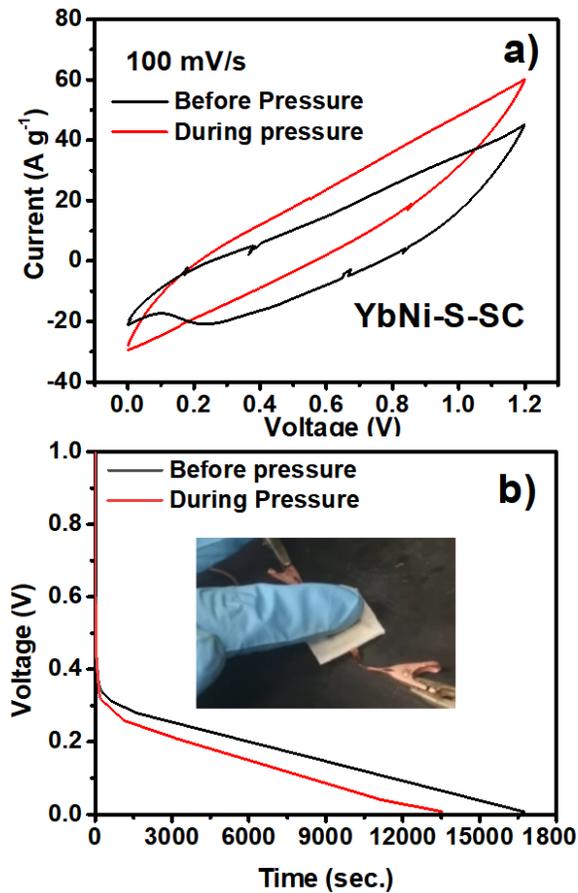


Figura 24 a) Curvas CV y b) curvas GCD del dispositivo YbNi-S-SC antes y durante su exposición a presión de 500 g/cm<sup>2</sup>.

#### 5.4.4 Impedancia y resistencias internas

Las gráficas Nyquist obtenidas de la espectroscopía de impedancia y un circuito equivalente, se utilizaron para calcular la resistencia eléctrica interna para los dispositivos G-SC, YbNi-SC y YbNi-S-SC que aparecen en la **figura 25**, donde los valores calculados de ( $R_s$  y  $R_{ct}$ ) fueron de (53.6  $\Omega$ , 6.1  $\Omega$ ), (41.2  $\Omega$ , 4.7  $\Omega$ ) y (35.3  $\Omega$ , 3.9  $\Omega$ ) respectivamente [40]. Se puede decir que los valores más bajos los entregó el dispositivo YbNi-S-SC, lo que sugiere que el uso de esponja es la mejor opción para reducir la resistencia entre los elementos. Esto se podría facilitar la

difusión y transporte iónicos del electrolito a los electrodos los cuales tienen suficiente área para almacenar carga. Adicionalmente las MPs de YbNi depositadas en el grafeno crearon puntos de contacto extras entre los nanoplatos de grafeno, favoreciendo la rápida extracción de carga.

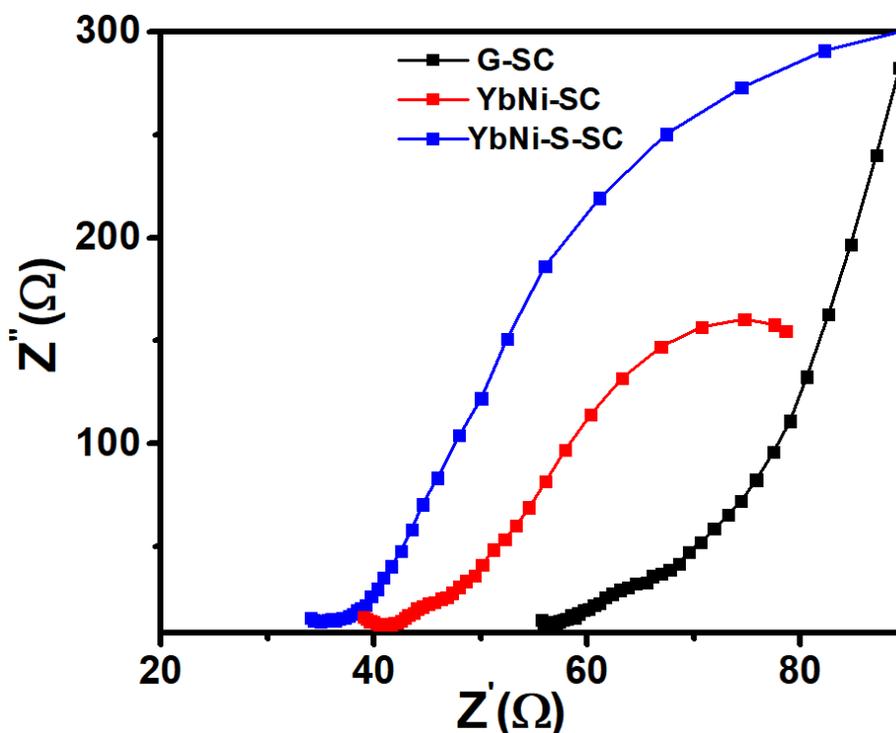
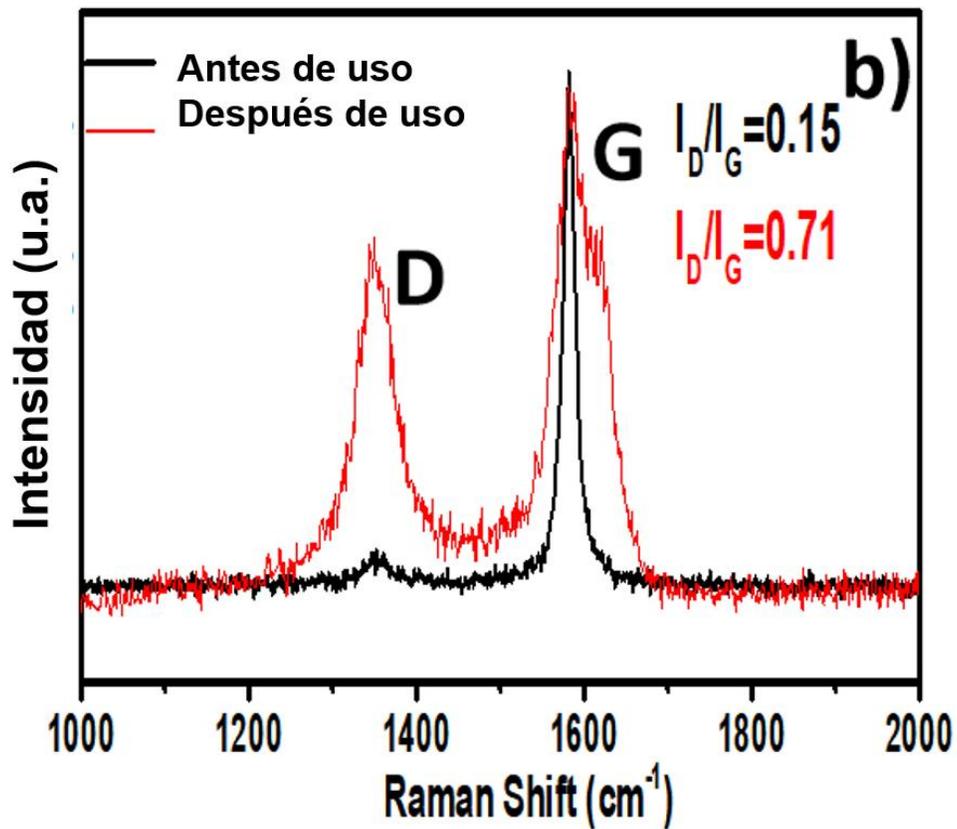
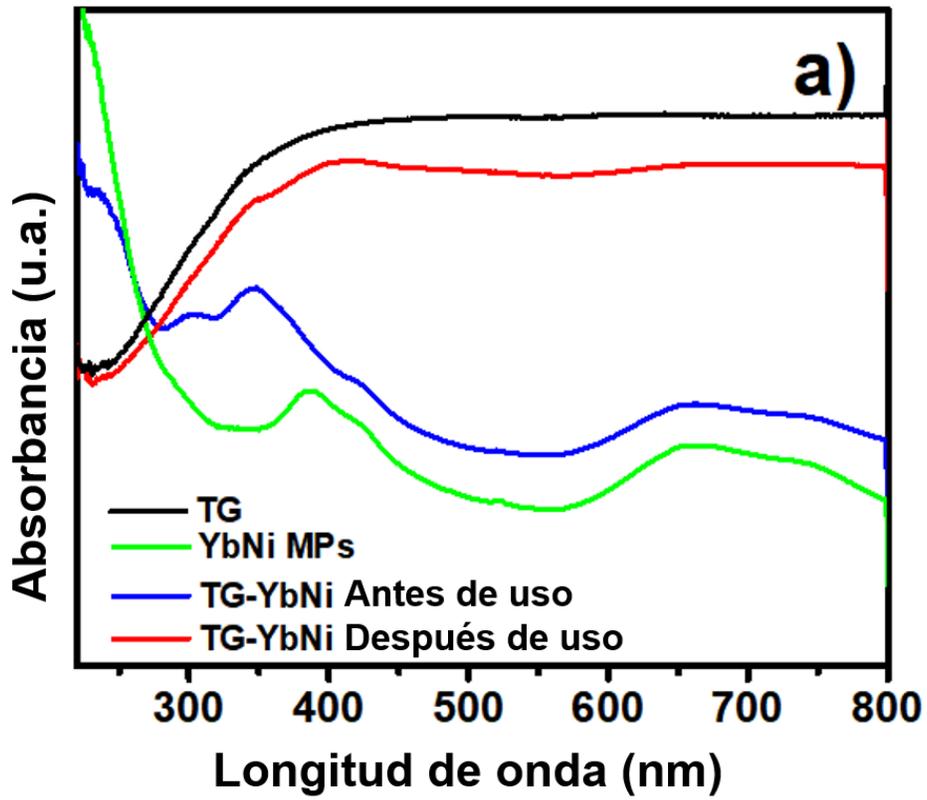


Figura 25 Diagrama de Nyquist para los dispositivos G-SC, YbNi-S y YbNi-S-SC.

#### 5.1.4 Espectroscopia (UV-Vis, Raman y XPS)

Para identificar los diferentes tipos de centros redox, se realizó un estudio de absorbancia en la **figura 26a**. Se nota una meseta que se consolida en 386 nm y continua hasta los 800 nm. La banda en la región UV se asocia a la banda de absorción de las MPs de NiO, mientras que la banda en la región visible se atribuye a defectos estructurales como lo pudieran ser vacancias de oxígeno.

Con espectroscopía Raman en la **figura 26b**, se aprecia la banda D aportada por el modo vibracional  $A_{1g}$  usualmente encontrada entre  $1200-1470\text{ cm}^{-1}$ . Así como la banda G adscrita a al modo vibracional degenerativo  $E_{2g}$  de los carbonos  $sp^2$  y se encuentra en el rango de  $1500-1700\text{ cm}^{-1}$ . A partir de las intensidades de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) [35] se puede calcular la cantidad de defectos en el electrodo TG-YbNi antes y después de su uso en el SC, en este caso de 0.15 y 0.71 respectivamente.



*Figura 26 a) Espectro de absorbanza de MPs YbNi, electrodo TG y electrodo TG-YbNi (antes y después de su uso en el SC) y b) el espectro Raman del electrodo TG-YbNi (antes y después de su uso en el SC).*

Continuando con el análisis XPS del electrodo YbNi-SC es útil para conocer otros tipos de centros redox responsables del almacenamiento de carga en los dispositivos con MPs YbNi. La **figura 27a** muestra el espectro XPS deconvolucionado de O orbital 1s del electrodo TG-YbNi antes de su uso en el SC. La banda centrada en 532.7 eV se adscribe a C-O y C=O. En la **figura 27b** se aprecia el espectro después de usarlo en el SC, con bandas en 533.4 y 531.9 eV correspondientes a C-O/O-C=O y vacancias de oxígeno respectivamente [36,37]. Por otra parte, en la **figura 27c** se muestra el espectro XPS para Ni orbital 2p del electrodo TG-YbNi antes de su uso en el dispositivo, cuyas bandas en 856.2, 862.4, 874.6 y 881.2 eV son atribuidas a los estados de valencia Ni<sup>2+</sup> y Ni<sup>3+</sup>[38-39]. El espectro del electrodo TG-YbNi mostró las mismas cuatro bandas, pero con menor intensidad para Ni<sup>2+</sup> en comparación a la de Ni<sup>3+</sup> en 856.2 eV de las **figuras 27c-d**. Aparte la banda para Ni<sup>3+</sup> en 874.6 de la **figura 27d** aumenta con respecto al de la **figura 27c**, indicando que NiO se convirtió en Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Finalmente, las **figuras 27e-f**, muestra el espectro XPS del electrodo TG-YbNi para Yb orbital 4d antes y después de su uso en el SC respectivamente, donde los picos en 192.2 y 211.4 eV son atribuidos a estados de valencia Yb<sup>3+</sup> y Yb<sup>2+</sup>. Después de su uso, la intensidad de la banda Yb<sup>2+</sup> disminuyó un ~35%, sugiriendo la reducción de Yb<sup>3+</sup> a Yb<sup>2+</sup>.

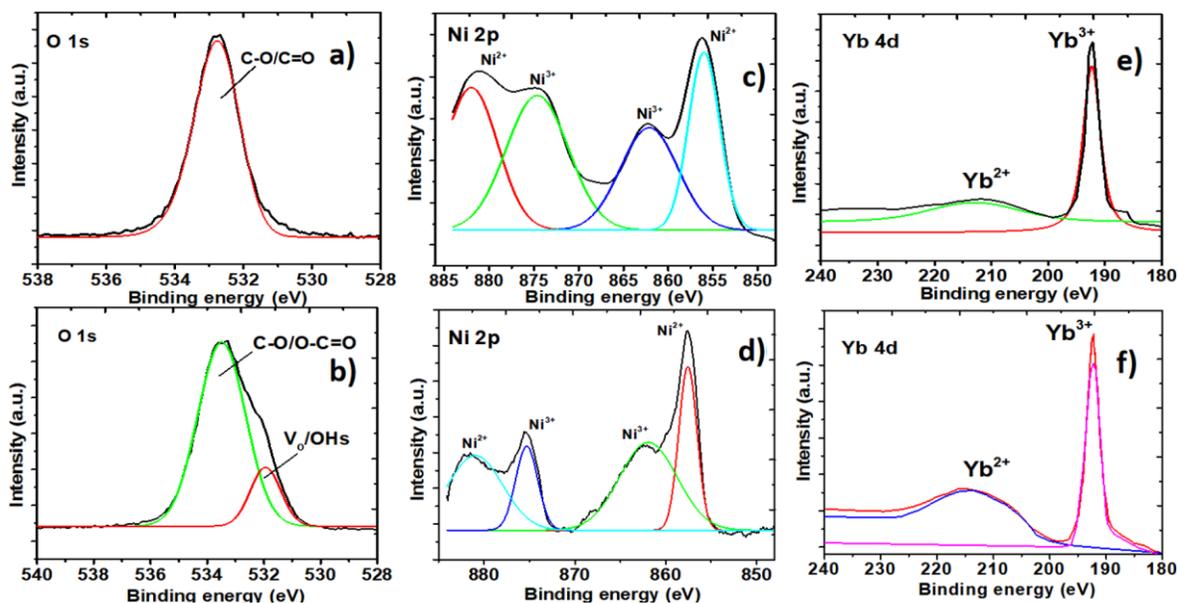
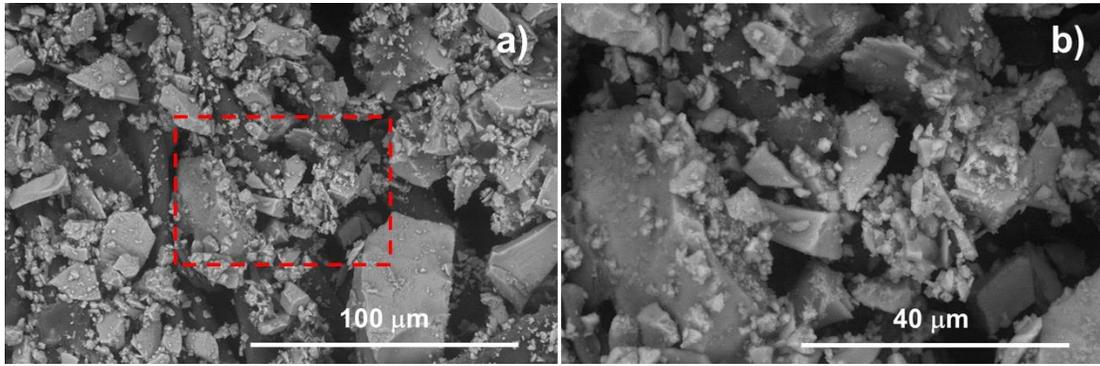


Figura 27 Espectro XPS del electrodo TG-YbNi a,c,e) antes y b, d, f) después de su uso en el SC, (a-b) O orbital 1s, (c-d) Ni orbital 2p y (e-f) Yb orbital 4d.

## 5.2 Supercapacitores hechos a base de BaFeO

### 5.2.1 Caracterización estructural y morfológica

De la micrografía SEM a las MPs de BaFeO en la figura **28a)** se tomó un aumento a la zona delimitada por el rectángulo rojo que corresponde a la figura **28b)**, donde se nota que las MPs de BaFeO presentan formas irregulares con diámetro entre 5-15  $\mu\text{m}$ , aunque también se encontraron estructuras mayores de 15-40  $\mu\text{m}$ . La aglomeración presente se debe a la propiedad magnética de las micropartículas.



*Figura 28 Micrografía SEM de las micropartículas de BaFeO.*

Un estudio EDS al electrodo TG-BaFeO es mostrado en la **figura 29a)**, donde se observa que la muestra únicamente contiene los elementos esperados; Ba, Fe, O y C, donde los primeros 3 provienen de las MPs de BaFeO y el carbono junto con el oxígeno conforman al electrodo a base de algodón.

Por parte la difracción de rayos-X, el polvo de BaFeO mostrado en la **figura 29b)**, se relaciona congruentemente a la carta de difracción (JCPDS no.84-0757) [64] correspondiente al BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> tipo M, lo que indica una alta pureza de fase para esta hexaferrita de bario [66]. En la **figura 29c)** se presenta el difractograma del electrodo a base de tela con grafeno, así como el mismo electrodo junto con las MPs de BaFeO. Haciendo una comparación con las MPs discutidas en la **figura 29b)**, se distingue claramente la aportación del grafeno cerca del ángulo  $2\theta=27^\circ$  correspondiente al plano de difracción (002) así como el patrón de difracción típico de la celulosa (ver línea gris) [24,25], resultando en el difractograma que contiene los tres componentes (ver línea marrón).

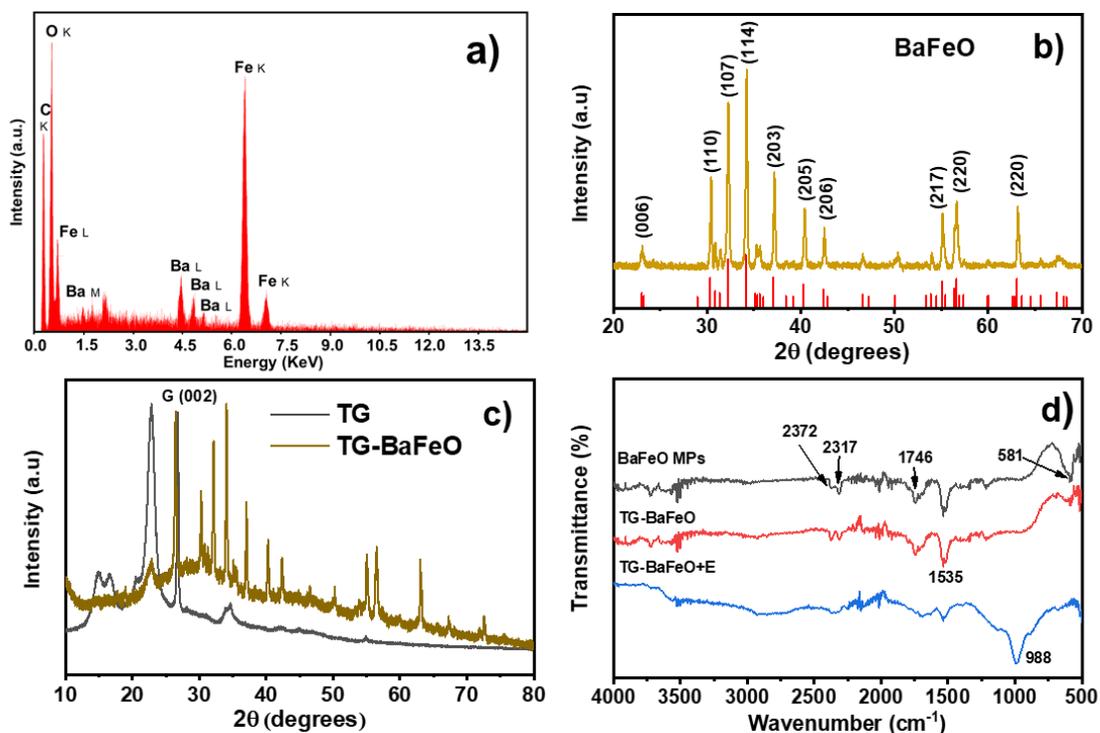


Figura 29 a) Espectro EDS de las MPs de BaFeO, b) patrón de difracción de MPs de BaFeO, c) difractograma del electrodo TG y el electrodo TG con MPs de BaFeO, d) espectro FT-IR de MPs de BaFeO, electrodo TG con MPs de BaFeO y electrodo TG con MPs de BaFeO y electrolito.

### 5.2.2 Análisis superficial

Por medio del estudio FT-IR se obtuvieron los espectros para las MPs de BaFeO, electrodo con grafeno + MPs de BaFeO y electrodo con grafeno + MPs + electrolito, presentados en la figura **29d**). Del espectro de las hexaferritas puras (ver línea roja) se nota la señal cerca de  $3500\text{ cm}^{-1}$  asignada al modo de vibración O-H, así como el pico en  $581\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al modo de estiramiento Fe-O [64]. El espectro que contiene el electrolito es sutilmente diferente en sentido que se atenúan la mayoría de los picos y aparte surge una banda bien definida en  $968\text{ cm}^{-1}$  atribuida a grupos carboxílicos C-O [65], esto indica un grado de oxidación en

la superficie del electrodo debido a la interacción con ácido fosfórico del electrolito usado.

### **5.2.3 Análisis electroquímico**

El sistema BaFeO se midió por voltamperometría a tres velocidades de barrido (50, 70 y 100 mV/s) así como por cronopotenciometría, y se ilustra en la **figura 30**. Con fines de comparación, se agregó en la figura **31 a)** el supercapacitor sin MPs, del cual se perciben ligeros cambios entre las diferentes velocidades de barrido. Al incorporar MPs de BaFeO se nota que, al aumentar la tasa de medición, el ancho de la curva aumenta debido a que estas micropartículas son susceptibles bajo mayor carga eléctrica. El mismo efecto se observa en la figura **30 c)**, pero para el caso de 70 y 100 mV/s el área para las curvas incrementa notablemente y esto resultaría en un mejor comportamiento capacitivo.

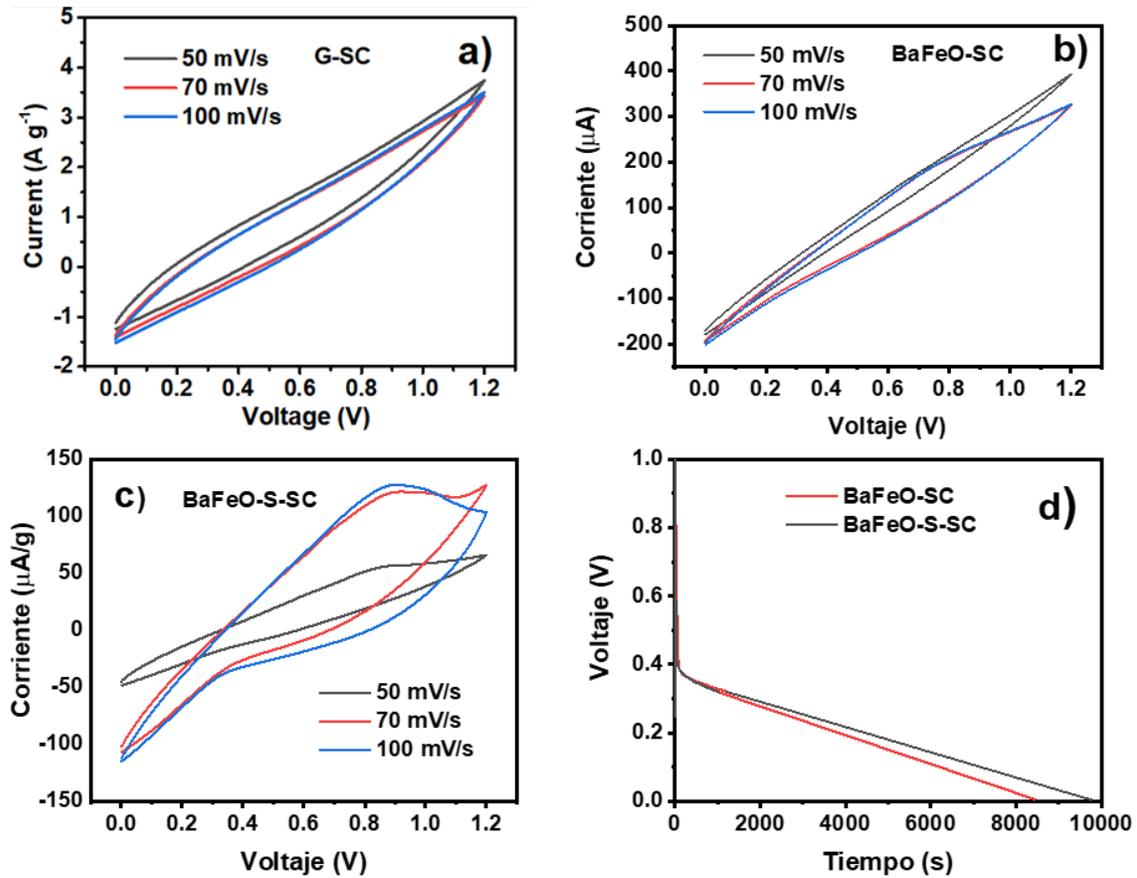


Figura 30 Curvas CV para a) supercapacitor pristino, b) BaFeO-SC, c) BaFeO-S-SC y d) curva CP para BaFeO-SC y BaFeO-S-SC.

Los tiempos de descarga para los supercapacitores del sistema BaFeO mostrados en la figura 30d), son ambos mas largos que los 1683 s que le toma al SC sin MPs presentado en la figura 22d). Con 8419 y 9785 s para BaFeO-SC y BaFeO-S-SC respectivamente, el supercapacitor con esponja como separador logra retener mayor carga que el que tiene papel de arroz.

De las dos configuraciones con BaFeO estudiadas, se obtuvieron y tabularon en la tabla 3 parámetros importantes para el desempeño electroquímico de un supercapacitor como capacitancia y densidad de energía, donde el supercapacitor con esponja como separador consiguió los valores mas altos del sistema, con

617.5 F/g y 123.6 Wh/Kg. Seguido del supercapacitor que empleó papel de arroz como separador, entregando 284.2 F/g y 56.8 Wh/Kg. Con fines de comparación, también se agregó el supercapacitor sin MPs de BaFeO, resultando en 11.1 F/g y 22.2 Wh/Kg, lo que presume que la incorporación de micropartículas pseudocapacitoras con propiedades magnéticas como las hexaferrita de bario mejora el valor de capacitancia ~25 veces y la densidad de energía 255%. Aparte, el separador con esponja incrementó 217% la capacitancia y la densidad de energía en comparación con el supercapacitor con papel de arroz como separador.

<b>Dispositivo</b>	<b>Capacitancia (F/g)</b>	<b>Densidad de energía (Wh/Kg)</b>
G-SC	11.1	22.2
BaFeO-SC	284.2	56.8
BaFeO-S-SC	617.5	123.6

*Tabla 3 Concentrado de desempeño electroquímico del sistema BaFeO.*

#### **5.2.4. Espectroscopía UV-vis**

En la **figura 31** se presentan los espectros para las micropartículas de BaFeO, el electrodo TG (TG), el electrodo TG con MPs de BaFeO (TG+BaFeO), así como para el electrodo TG con MPs de BaFeO y electrolito (TG+BaFeO+e). Una meseta de absorción se nota desde los 380 nm aproximadamente para todas las muestras. Se distingue en las tres mediciones que contienen MPs de BaFeO un decaimiento de absorción cerca de los 490 nm y esta relacionado defectos

estructurales, específicamente vacancias de oxígeno, lo cual es contribuye durante el almacenamiento de carga en los supercapacitores. [63,64].

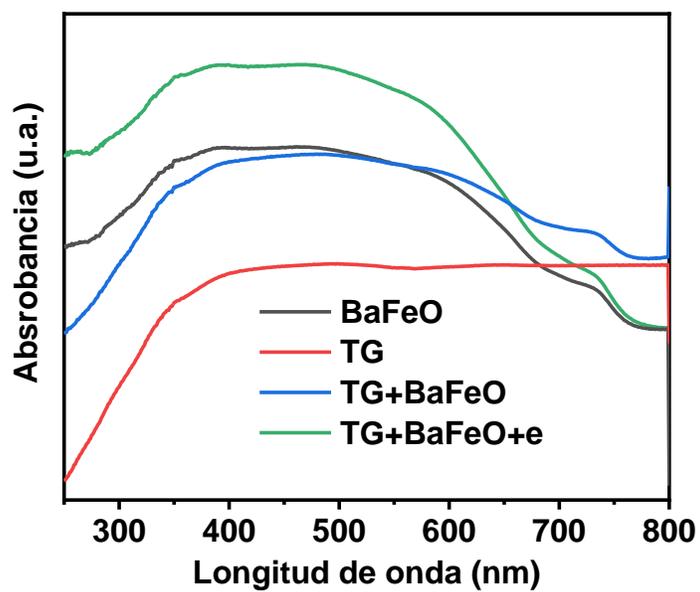


Figura 31 Espectros UV-vis de sistema BaFeO.

## 6 Conclusión

### 6.1 Conclusiones

Se desarrollaron supercapacitores textiles con tela de algodón, nanoplatos de grafeno y MPs de NiO:Yb o MPs de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> sin impurezas detectadas. Se observó que las MPs de NiO:Yb son capaces de adherirse tanto a las fibras de tela de algodón como a los nanoplatos de grafeno. Al añadir el electrolito a los electrodos, se generan los grupos funcionales que promueven la reacciones redox responsables de almacenar carga por mecanismo farádico.

La introducción de las MPs de NiO:Yb mejora la capacitancia y densidad de energía ~101 y ~10 veces respectivamente. Los valores máximos de capacitancia y densidad de energía fueron entregados por el supercapacitor con esponja como separador (NiO:Yb-S-SC) tan altos como 1153.1 F/g y 230.6 Wh/Kg respectivamente. Semejantemente, la adición de MPs de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> incrementa la capacitancia del supercapacitor pristino ~25 veces y la densidad de energía ~2.5 veces. En ambos sistemas, el material separador influyó en el almacenamiento de cargas y finalmente en el comportamiento electroquímico de los supercapacitores.

### 6.2 Perspectivas

- Con micrografías SEM de un corte transversal de los electrodos se podría conocer la absorción de tinta grafenica.

- Un estudio de fisisorción ayudaría a medir la porosidad de los soportes y su capacidad adsorber los componentes activos (grafeno y MPs NiO:Yb).
- Considerar la funcionalización de electrodos con el fin de asegurar la formación de compuestos.
- De los estímulos con presión se podría controlar la capacidad de almacenamiento de carga de estos supercapacitores textiles para su aplicación como interruptores.
- A partir de las variables estudiadas, se podrían variar los materiales y configuraciones para incrementar el desempeño electroquímico.

## 7 Referencias

1. S. Chu, Y. Cui, N. Liu, The path towards sustainable energy, *Nature Materials* 16 (2017) 16-22.
2. S. K. Tiwari, A. K. Thakur, A. D. Adhikari, Y. Zhu, N. Wang, Current research of graphene-based nanocomposites and their application for supercapacitors, *Nanomaterials* 10 (2020) 2026-2094.
3. A. H. Siddique, R. Butt, S. W. Bokhari, D. V. Raj, X. Zhou, Z. Liu, All graphene electrode for high-performance asymmetric supercapacitor *Int. J. Energy. Res.* 44 (2019) 1244-1255.
4. W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood, E. E. Kwon, Recent advancements in supercapacitor technology, *Nano energy* 52 (2018) 441-473.
5. S. Huang, X. Zhu, S. Sarkar, Y. Zhao, Challenges and opportunities for supercapacitors, *APL Materials* 7 (2019) 100901.
6. H. Lv, Q. Pan, Y. Song, X. X. Liu, Tianyu Liu, A review on nano-microstructured materials constructed by electrochemical technologies for supercapacitors, *Nano-Micro Lett.* 12 (2020) 1-56.
7. P. Veerakumar, A. Sangili, S. Manavalan, P. Thanasekaran, Research progress on porous carbon supported metal/metal oxide nanomaterials for supercapacitor electrode applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 6347-6374.
8. P. K. Panda, A. Grigoriev, Y. K. Mishra, Progress in supercapacitors: roles of two dimensional nanotubular materials, *Nanoscale Adv.* 2 (2020) 70-108.
9. C. Pereira, A. M. Pereira, Functional Carbon-based nanomaterials for energy storage: towards smart textile supercapacitors, *Bol. Grupo Español Carbón* 40 (2016) 42-48.
10. W. K. Chee, H. N. Lim, Z. Zainal, N. M. Huang, I. Harrison, Y. Andou, Flexible graphene-based supercapacitors: A review, *J. Phys. Chem.* 120 (2016) 4153-4172.
11. Y. Shao, M. F. El-Kady, J. Sun, Y. Li, Q. Zhang, M. Zhu, H. Wang, B. Dunn, R. B. Kaner, Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors, *Chem. Rev.* 118 (2018) 9233-9280.
12. Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, Progress of electrochemical capacitor electrode, *International J. of Hydrogen* 34 (2009) 4889-4899.
13. W. Ma, S. Chen, S. Yang, W. Chen, Y. Cheng, M. Zhu, Flexible all-solid-state asymmetric supercapacitor based on transition metal oxide nanorods/reduced graphene oxide hybrid with high energy density, *Carbon* 113 (2017) 151-158.

14. Z. Li, Y. Mi, X. Liu, S. Liu, S. Yang, J. Wang, Flexible graphene/MnO<sub>2</sub> composite papers for supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 14706-14711.
15. L. Xu, M. Jia, Y. Li, X. Jin, Fan Zhang, High-performance MnO<sub>2</sub>-deposited Graphene/activated carbon film electrodes for flexible solid-state supercapacitor, *Sci. Rep.* 7 (2017) 11267.
16. W. Lan, Y. Sun, Y. Chen, J. Wang, G. Tang, W. Dou, Q. Su, E. Xie, Ultralight and flexible supercapacitor electrodes made from the Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets doped with Ag nanoparticles/3D graphene composite, *RSC Adv.* 5 (2015) 20878-20883.
17. S. Cho, J. Kim, Y. Jo, A. T. A. Ahmed, H. S. Chavan, H. Woo, A. I. Inamdar, J. L. Gunjekar, S.M. Pawar, Y. Park, H. Kim, H. Im, *J. of Alloys and Compounds* 725 (2017) 108-114.
18. Y. Li, Y. Zhang, H. Zhang, T. Xing, G. Chen, A facile approach to prepare a flexible sandwich-structured supercapacitor with rGo-coated cotton fabric as electrodes, *RSC Adv.* 9 (2019) 4180.
19. R. Yuksel, H. Emrah, Textile supercapacitors-based on MnO<sub>2</sub>/SWNT/conducting polymer ternary composites, *International J. of Energy* 39 (2015) 2042-2052.
20. Z. Gao, N. Song, Y. Zhang, X. Li, Cotton textile enabled, all-solid-state flexible supercapacitors, *RSC Adv.* 5 (2015) 15438-15447.
21. Y. Li, Y. Zhang, H. Zhang, T. Xing, G. Chen, A facile approach to prepare a flexible sandwich-structured supercapacitor with rGO-coated cotton fabric as electrodes, *RSC Adv.* 9 (2019) 4180-4189.
22. R. S. Costa, A. Guede, A. M. Pereira, C. Pereira, Fabrication of all-solid-state textile supercapacitors based on industrial-grade multi-walled carbon nanotubes for enhanced energy storage, *Energy Materials* 55 (2020) 10121-12141.
23. L. Hu, M. Pasta, F. La Mantia, L. F. Cui, S. Jeong, H. D. Deshazer, J. W. Choi, S. M. Han, Y. Cui, Stretchable, porous, and conductive energy textiles, *Nano Lett.* 10 (2010) 708-714.
24. T. Saravanan, P. Anandan, M. Shanmugam, M. Azhagurajan, M. Mohamed Ismail, M. Arivanandhan, Y. Hayakawa and R. Jayavel, Facile synthesis of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-graphene nanocomposites for enhanced energy and environmental applications, *Polymer Bulletin* 77 (2020) 3891-3906.
25. X. Xia, J. Tu, Y. Mai, R. Chen, X. Wang, G. Gu, X. Zhao, Graphene sheet/porous NiO hybrid film for supercapacitor applications, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 10898-10905.
26. F. Liu, X. Wang, J. Hao, S. Han, J. Lian, Q. Jiang, High density arrayed Ni/NiO core-shell nanospheres evenly distributed on Graphene for ultrahigh performance supercapacitor, *Sci. Rep.* 7 (2017) 17899.
27. Y. Zhang, Y. Shen, X. Xie, W. Du, L. Kang, Y. Wang, Z. Li, Bing Wang, One-step synthesis of the reduced Graphene oxide@NiO composites for supercapacitor electrodes by electrode-assisted plasma electrolysis, *Materials and Design* 196 (2020) 109111.
28. A. Majeed, P. X. Hou, S. Jiang, J. C. Li, L. Q. Ping, G. X. Li, F. Zhang, C. Liu, H. M. Cheng, Carbon-encapsulated NiO nanoparticle decorated sinfle-

- walled carbon nanotube electrodes of supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 24813-24819.
29. M. Osman, A. A. Khalil, M. H. El-SHRBINI, L. M. Reda, A. F. Shaaban, Characterization and evaluation of phosphorous/nitrogen-containing polymer as a durable flame retardant for cotton fabrics, *J. of Appl. Chem. Sci. Int.* 3 (2015) 39-52,
  30. [A. Manivannan, N. Wu, Single-Crystalline Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO Nanoplatelet Arrays as Supercapacitor Electrodes, *Nanoscale* 3 (2011) 5103-5109.
  31. Y. J. Mai, S. J. Shi, D. Zhang, Y. Lu, C. D. Gu, J. P. Tu, NiO-graphene hybrid as an anode material for lithium ion batteries, *J. of Power Sources* 204 (2011) 155-161.
  32. A. W. Morawski, E. Kusiak-Nejman, J. Przepiorski, R. Kordala, J. Pernak, Cellulose-TiO<sub>2</sub> nanocomposite with enhanced UV-Vis light absorption, *Cellulose* 20 (2013) 1293-1300.
  33. M. N. Costa, B. Veigas, J. M. Jacob, D. S. Santos, J. Gomes, P. V. Baptista, R. Martins, J. Inácio, E. Fortunato, A low cost, safe, disposable, rapid and self-sustainable paper-based platform for diagnostic testing: lab-on-paper, *Nanotechnology* 25 (2014) 94006.
  34. H. M. Mohaideen, S. S. Fareed, N. Mythili, B. Natarajan, Studies on the synthesis and characterization of nanostructured NiO for Biomedical Application, *Surface Review and Letters* (2018).
  35. M. N. Siddique, A. Ahmed, T. Ali P. Tripathi, Investigation of optical properties of nickel oxide nanostructures using photoluminescence and diffuse reflectance spectroscopy, *Chemical Physics Reviews* 1953 (2018) 30027.
  36. M. S. Vidhya, G. Ravi, R. Yuvakkumar, D. Velauthapillai, M. Thambidurai, C. Dang, Saravanakumar, Nickel-cobalt hydroxide: a positive electrode for supercapacitor applications, *RSC Adv.* 10 (2020) 19410-19418.
  37. Y. L. T. Ngo, S. H. Hur, Low-temperature NO<sub>2</sub> gas sensor fabricated with NiO and reduced Graphene oxide hybrid structure, *Materials Research Bulletin* 84 (2016) 168-176.
  38. Sudesh, N. Kumar, S. Das, C. Bernhard, G. D. Varma, Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB<sub>2</sub>, *Supercond. Sci. Technol.* 26 (2013)
  39. L. Xu, M. Guo, S. Liu, S. Bian, Graphene/cotton composite fabrics as flexible electrode materials for electrochemical capacitors, *RSC Adv.* 5 (2015) 25244-25249.
  40. S. J. Doh, J. Y. Lee, D. Y. Lim, J. N. Im, Manufacturing and analyses of wet-laid nonwoven consisting of carboxymethyl cellulose fibers, *Fiber and Polymers* 14 (2013) 2176-2184.
  41. G. Huang, X. Zhu, H. Li, L. Wang, X. Chi, J. Chen, X. Wang, Z. Chen, J. Goa, Facile integration of multiple magnetite nanoparticles for theranostics combining efficient MRI and thermal therapy, *Nanoscale* 14 (2015) 2667-2675.
  42. L. Tian, T. Yang, W. Pu, J. Zhang, Synthesis of cubic Ni(OH)<sub>2</sub> nanocages through coordinating etching and precipitating route for high-performance supercapacitors, *Nanoscale Research Letters* 14 (2019) 264-273.

43. K. Lu, J. Zhang, Y. Wang, J. Ma, B. Song, H. Ma, Interfacial deposition of three-dimensional nickel hydroxide nanosheet-graphene aerogel on Ni wire for flexible fiber asymmetric supercapacitors, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (2017) 821-827.
44. D. Das, L. J. Borthakur, B. C. Nath, B. J. Saikia, K. J. Mohan, S. K. Dolui, Designing of hierarchical NiO/PANI-MWCNT core-shell nanocomposites for high performance super capacitor electrode, *RSC Adv.* 6 (2016) 44878-44887.
45. W. Yan, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen, Supercapacitor devices based on graphene materials, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 13103-13107.
46. T. Liu, C. Jiang, B. Cheng, W. You, J. Yu, Hierarchical flower-like C/NiO composite hollow microspheres and its excellent supercapacitor performance, *Journal of Power Sources* 359, (2017) 371-378.
47. F. Chen, W. Zhou, H. Yao, P. Fan, J. Yang, Z. Fei, M. Zhong, Self-assembly of NiO nanoparticles in lignin-derived mesoporous carbons for supercapacitor applications, *Green Chem.* 15 (2013) 3057-3063.
48. D. Xiang, X. Liu, X. Dong, A facile synthetic method and electrochemical performances of nickel oxide/carbon fibers composites, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 7709-7718.
49. J. Lv, Z. Wang, H. Miura, Facile synthesis of mesoporous NiO nanoflakes on graphene foam and its electrochemical properties for supercapacitor application, *Solid State Communications* 269 (2018) 45-49.
50. Q. Li, Q. Wei, L. Xie, C. Chen, C. Lu, F. Y. Su, P. Zhou, Layered NiO/reduced graphene oxide composites by heterogeneous assembly with enhanced performance as high-performance asymmetric supercapacitor cathode, *RSC Adv.* 6 (2016) 46548-46557.
51. A. K. Singh, D. Sarkar, G. G. Khan, and K. Manda, Designing one dimensional Co-Ni/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NiO core/shell nano-heterostructure electrodes for high-performance pseudocapacitor, *Applied Physics Letters* 104(2014).
52. M. Aghazadeh, A. Rashidi, M. R. Ganjali, M. G. Maragheh, Nickel oxide nano-rods/plates as a high performance electrode materials for supercapacitors; electrosynthesis and evolution of charge storage ability, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 11002-11015
53. Z. Lu, Z. Chang, J. Liu, and X. Sun, Stable Ultrahigh Specific Capacitance of NiO Nanorod Arrays, *Nano Res.* 4 (2011) 658-665.
54. H. Y. Wu, H. Wen, Electrochemical synthesis of nickel oxide nanoparticulate films on nickel foils for high-performance electrode materials of supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 4405-4417.
55. X. Hui, L. Quian, G. Harris, T. Wang, J. Che, Fast fabrication of NiO@graphene composites for supercapacitor electrodes: Combination of reduction and deposition, *Materials and Design*, 109 (2016) 242-250
56. Q. Liu, F. Wang, H. Lin, Y. Xie, N. Tong, J. Lin, X. Zhang, Z. Zhang, X. Wang, Surface oxygen vacancy and defect engineering of WO<sub>3</sub> for

- improved visible light photocatalytic performance, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 4399–4406.
57. Y. Yang, Y. Wang, S. Yin, Oxygen vacancies confined in SnO<sub>2</sub> nanoparticles for desirable electronic structure and enhanced visible light photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 420 (2017) 399–406.
58. Y. Sun, Z. Xie, Y. Li, Enhanced lithium storage performance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with oxygen vacancy, *RSC Adv.* 8 (2018) 39371–39376.
59. R. Gottam, P. Srinivasan, B. Keloth, Improving the performance of PANI-SA-TiO<sub>2</sub> supercapacitor active electrode material via emulsion polymerization of aniline with MWCNT, *Chemistry Select* 5 (2020) 10098–10105.
60. Y. Wu, Y. Lin, and J. Xu, Synthesis of Ag–Ho, Ag–Sm, Ag–Zn, Ag–Cu, Ag–Cs, Ag–Zr, Ag–Er, Ag–Y and Ag–Co metal organic nanoparticles for UV-Vis-NIR wide-range bio-tissue imaging, *Photochem. Photobiol. Sci.* 18 (2019) 1081-1091.
61. R. Sadri, M. Hosseini, S.N. Kazi, S. Bagheri, N. Zubir, K.H. Solangi, T. Zaharinie, A. Badarudin, A bio-based, facile approach for the preparation of covalently functionalized carbon nanotubes aqueous suspensions and their potential as heat transfer fluids, *J. Colloid Interface Sci.* 504 (2017) 115–123.
62. L. Hyunbok, C. S. Wan, Effect of Ar ion sputtering on the surface electronic structure of indium tin oxide, *Applied Science and Convergence Technology* 26 (2016) 128-132.
63. J. Y. Y. Loh, N. P. Kherani, X-ray photospectroscopy and electronic studies of reactor parameters on photocatalytic hydrogenation of carbon dioxide by Defect-Laden indium oxide hydroxide nanorods, *Molecules* 24 (2019) 3818.
64. R. Tatara, P. Karayaylali, Y. Yu, Y. Zhang, L. Giordan, F. Maglia, R. Jung, J. P. Schmidt, I. Lund, Y. S. Horn, The effect of electrode-electrolyte interface on the electrochemical impedance spectra for positive electrode in Li-Ion battery, *JES* 166 (2019) 5090-5098.