



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

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Mejorando el desempeño electroquímico de  
supercapacitores biodegradables utilizando titanato  
de magnesio, ferrita de bario magnética y grafeno.**

Tesis que presenta  
**Esteban Figueroa González**

Para obtener el grado de  
**Maestro en Nanociencias y Materiales**

**Director de la Tesis:  
Dr. Jorge Roberto Oliva Uc**

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



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Mejorando el desempeño electroquímico de supercapacitores biodegradables utilizando titanato de magnesio, ferrita de bario magnética y grafeno**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Esteban Figueroa González** y aprobada el **día de mes de año** 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. Nombre**

Director/Codirectores de la tesis

---

**Dr. Nombre**

Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. Nombre**

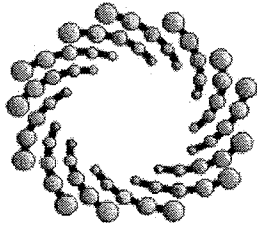
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de (Nombre del Laboratorio) de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección (codirección) del Dr. (los doctores) Nombre(s).

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



**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 069 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 15 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**  
**Dr. Jorge Roberto Oliva Uc**

**Presidente**  
**Secretario**

**IPICYT**  
**IPICYT**

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

**MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó el C.

**Esteban Figueroa González**

sobre la Tesis intitulada:

*Mejorando el desempeño electroquímico de supercapacitores biodegradables utilizando titanato de magnesio, ferrita de bario magnética 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 18:20 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 15 días del mes de julio de 2021.

  
**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico

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



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

## **Agradecimientos**

Este trabajo fue posible con ayuda de ...

Mi hermano, Julio César, sin su constante apoyo esto nunca hubiera pasado.

Andrea, Fabiola, Roberto y Vero, por hacer más claros los conceptos y los días menos pesados.

Al Dr. Martin Oswaldo, gracias por su confianza.

A los doctores Christian Gómez y Sergio Diaz y sus grupos de trabajo por los materiales proporcionados.

Ernesto Valadez y Ricardo Mendoza, gracias por su apoyo en el laboratorio y ayuda con las muestras.

Ivonne, Teresa, Edith, Gerson y todo el departamento administrativo, mil gracias por su apoyo y orientación. Sobre todo, a la hora de los corajes con el Conacyt.

Al Dr. Jorge Oliva por su asesoría y darme la oportunidad de llevar a cabo este trabajo.

A mis padres, gracias por su paciencia y apoyo en esta decisión de volver a la escuela.

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Contenido	vi
Lista de tablas	vii
Lista de figuras	viii
Resumen	ix
Abstract	x
Capítulo 1 Conceptos generales y estado del arte	1
Capítulo 2 Metodología y técnicas de caracterización de materiales	19
Capítulo 3 Resultados y Discusión	37
Capítulo 4 Conclusiones	66
Capítulo 5 Referencias	68

## Lista de tablas

Tabla 1. Comparación de resultados entre trabajos similares.	12
Tabla 2. Comparación entre electrodos y las características de sus capacitores.	16
Tabla 3. Nomenclaturas de las distintas configuraciones de los supercapacitores construidos.	22
Tabla 4. Valores resultantes de los dispositivos creados, capacitancia y densidad energética.	49
Tabla 5. Características electroquímicas de los dispositivos reportados en la literatura.	50

## Lista de figuras

Figura 1.1	03
Figura 1.2	04
Figura 1.3	05
Figura 1.4	06
Figura 1.5	07
Figura 2.1	20
Figura 2.2	23
Figura 2.3	25
Figura 2.4	26
Figura 2.5	28
Figura 2.6	30
Figura 2.7	32
Figura 2.8	33
Figura 2.9	35
Figura 3.1	38
Figura 3.2	40
Figura 3.3	42
Figura 3.4	45
Figura 3.5	48
Figura 3.6	50
Figura 3.7	52
Figura 3.8	53
Figura 3.9	55
Figura 3.10	57
Figura 3.11	59
Figura 3.12	60
Figura 3.13	62
Figura 3.14	64
Figura 3.15	65



## Resumen

Mejorando el desempeño electroquímico de supercapacitores biodegradables utilizando titanato de magnesio, ferrita de bario magnética y grafeno.

En este trabajo se llevó a cabo la construcción de supercapacitores (SCs) a base de electrodos fabricados a partir de fibra de coco reciclada y recubiertos con hojuelas de grafeno como agente conductor de corriente. También se utilizó papel de arroz como separador y una solución de electrólitos orales (OES). El encapsulado biodegradable se logró a través de una mezcla de polvo para gelatina y pectina. Las pruebas electroquímicas arrojaron valores de capacitancia máxima y de energía específica de  $670.8 \text{ Fg}^{-1}$  y  $134.2 \text{ Whkg}^{-1}$ , respectivamente. Al añadir nanopartículas (NPs) de  $\text{MgTiO}_3$  estos valores se incrementaron  $\approx 37 \%$  y  $\approx 20 \%$  respectivamente. Con el fin de comparar los resultados aquí obtenidos con otros reportados en la literatura, también se analizó una segunda serie de dispositivos a base de electrolito ácido ( $\text{PVA}/\text{H}_3\text{PO}_4$ ), con esta configuración se obtuvo una capacitancia de solo  $175.9 \text{ Fg}^{-1}$  y energía específica de  $35.2 \text{ Whkg}^{-1}$ . En los dispositivos que se emplearon nanopartículas de  $\text{MgTiO}_3$  se logró obtener mejores resultados debido a las vacancias de oxígeno que actuaron como centros de oxido-reducción,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$  y  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ , confirmados mediante análisis de absorbancia, Raman y XPS. Para el caso de los SCs hechos con nanopartículas de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (BAFEO) la capacitancia resultante fue de  $374 \text{ Fg}^{-1}$ . Lo cual se traduce en un aumento del 112 % en la capacitancia a comparación con los dispositivos hechos sin ningún tipo de óxidos. Estos dispositivos también alcanzaron un 55% más de capacitancia que aquellos fabricados con nanopartículas de  $\text{MgTiO}_3$ . El estudio demostró que los materiales biodegradables utilizados, fibras de coco y electrolitos orales son una alternativa para construir supercapacitores que puedan sustituir el uso de componentes tóxicos y corrosivos presentes en supercapacitores actuales.

**PALABRAS CLAVE:** Supercapacitor, biodegradable, electrolito ecológico, hojuelas de grafeno, fibras de coco, dispositivo electroquímico, sustentable.

## Abstract

Improving the electrochemical performance of biodegradable supercapacitors utilizing magnesium titanate, magnetic barium ferrite and graphene.

In this work the fabrication and electrochemical performance of biodegradable and flexible supercapacitors (SCs) is reported. The conductive electrodes of these SCs were pieces of compacted coconut fibers coated by graphene nanoplates. An oral electrolyte solution (OES) and rice paper were used as electrolyte and separator, respectively. The SCs encapsulation was made from a mixture of gelatin/pectin. According to the electrochemical tests, the maximum capacitance and specific energy of the cell made with the biodegradable components were  $670.8 \text{ F g}^{-1}$  and  $134.2 \text{ Wh kg}^{-1}$ , respectively. After adding  $\text{MgTiO}_3$  nanoparticles (NPs) to the anode, both, the capacitance and specific energy were enhanced by  $\approx 37\%$  and by  $\approx 20\%$ , respectively. For comparison purposes, the OES electrolyte was substituted by a conventional acidic electrolyte ( $\text{PVA}/\text{H}_3\text{PO}_4$ ) in the SCs, but the capacitance and specific energy obtained were lower ( $175.9 \text{ F g}^{-1}$  and  $35.2 \text{ Wh kg}^{-1}$ ). The SCs made with  $\text{MgTiO}_3$  nanoparticles stored charge by redox reactions and the redox centers were oxygen vacancies (defects),  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$  and  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^4$  (the presence of such centers was confirmed by XPS, Raman and absorbance measurements). In the case of the  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $\text{BaFeO}$ ) NPs devices we achieved a capacitance of  $374 \text{ Fg}^{-1}$ . Which translates to an increase of 112 % compared to the SC which only employed fibers + graphene, while for the devices with  $\text{MgTiO}_3$  NPs the increased was only of 55 %. In general, it is here demonstrated that the biodegradable supercapacitors are sustainable/eco-friendly energy sources that are promising to substitute the conventional technologies of Li or alkaline batteries made with toxic/corrosive components that contaminate the environment.

**KEY WORDS:** Graphene flakes, coconut fibers, supercapacitor, biodegradable, environmentally friendly, organic electrolyte, sustainable, rice paper, energy storage.

## Capítulo 1

### Conceptos generales y estado del arte

#### 1.1 Introducción

En los últimos años la diversificación y sofisticación de los dispositivos electrónicos, el auge de los vehículos eléctricos; carros, aviones y drones por nombrar algunos, necesitan de una fuente de energía de gran capacidad, fiabilidad y una respuesta instantánea. Con un número de personas cada vez mayor adquiriendo estos dispositivos, la demanda de energía para alimentarlos está en aumento [1], paradójicamente los recursos naturales del planeta están en declive y la contaminación producida por la generación eléctrica y el desecho de la basura electrónica, la cual contiene elementos tóxicos son factores altamente demandantes para el medio ambiente [2]. Los recursos son finitos y la reclamación de estos para volver a darles uso es difícil y poco costeable. La energía renovable como la solar, eólica, biomasa, geotérmica o mareomotriz, las cuales se obtienen de fuentes que no contaminan y son virtualmente inagotables representan un alivio para el medio ambiente y una solución para la crisis energética.

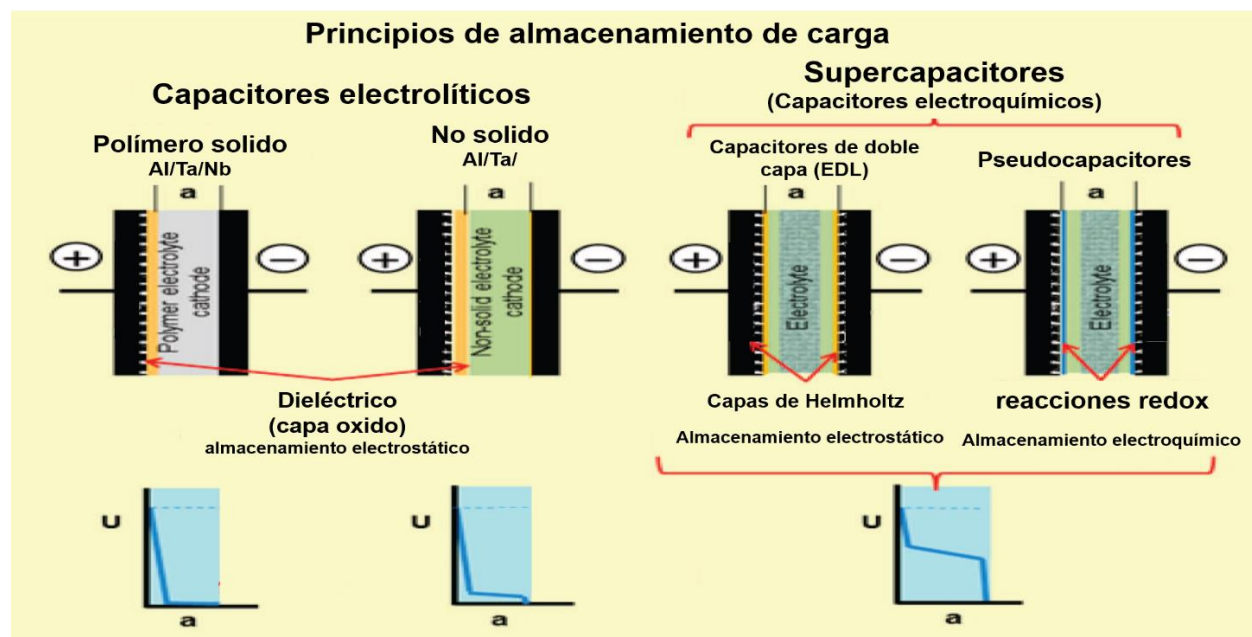
A pesar de estos avances a gran escala, en términos cotidianos, los dispositivos electrónicos son una gran fuente de contaminación al ser desechados, lo cual ocurre cada vez más rápido debido a la tendencia de obtener el modelo reciente. La nueva economía empieza a girar en torno a la información, los datos personales son ahora la moneda de cambio para las grandes empresas digitales [3]. Los dispositivos electrónicos se han vuelto indispensables, se utilizan para el trabajo, compras, medicina, y entretenimiento por nombrar algunos. Pero toda esta modernidad requiere de una infraestructura que exige cantidades enormes de energía. Los centros de datos, repletos de servidores y aires acondicionados, trabajan las 24 horas, durante todo el año la energía fluye, alimentando el intercambio de la información [4]. Rápidamente salen a la venta estilos distintos, más avanzados y modernos que hace unos meses. La preocupación por el consumo irresponsable y aún más por el desecho imprudente de estos aparatos (435,000 toneladas en 2016) [2] ha llevado al desarrollo de componentes electrónicos a base de recursos naturales, renovables y sobre todo biodegradables [5]. Estos deben ser equivalentes a los tradicionales tanto en precio como en desempeño.

Las baterías y los capacitores son las maneras por excelencia en las que se almacena la energía eléctrica. En ambos casos la carga se acumula en un medio químico, la diferencia entre las interacciones moleculares y las reacciones químicas que conforman los dispositivos determinan el tiempo de carga y descarga, la capacidad de almacenaje, tiempo de vida. En las baterías la descarga de energía se lleva a cabo durante un periodo largo, esto las vuelve ideales para aplicaciones de larga duración como celulares, automóviles, lámparas y en sistemas de respaldo. En contraste, los capacitores o condensadores entregan toda su carga en una fracción de segundo de ser necesario. Esta respuesta inmediata los vuelve indispensables en la electrónica moderna, filtrado de señales, almacenamiento de datos, compensación de cargas, flashes y otros dispositivos que requieren una descarga en corto tiempo. Los materiales biodegradables presentan una gran ventaja para el desarrollo sostenible, estos son capaces de disolverse después de un tiempo y no dejan residuos tóxicos, los materiales utilizados en su construcción están ampliamente disponibles, provienen de fuentes naturales y renovables, esto ayuda a reducir el impacto ambiental. Al no tener que invertir en reciclar y reclamar elementos pesados y valiosos se produce un ahorro en los costos de producción [5][6].

El hecho de que la materia prima sea biocompatible también los vuelve apropiados para la medicina. En el campo de la bio-electrónica se requiere de materiales que no sean rechazados por el cuerpo ni generen reacciones adversas. Un capacitor biodegradable y biocompatible sería capaz de permanecer dentro del cuerpo proveyendo de energía algún implante, una vez terminada su vida útil este puede ser absorbido por el cuerpo sin riesgo de intoxicación. Este mismo principio también se aplicaría en una vez que los dispositivos electrónicos sean desechados sin riesgo al medioambiente [7]. Con el medio ambiente y el desarrollo sostenible en mente se están llevando a cabo investigaciones para reemplazar los componentes de estos dispositivos, entre los que se encuentran, los electrodos, el electrolito, separador y encapsulado. Los retos persisten en incrementar la capacidad de almacenaje de carga y estabilidad de los componentes, así como eliminar reacciones adversas que afectan el desempeño y degradan los materiales. Ahora más que nunca existen intereses comunes tanto de la sociedad, academia y sobre todo de la industria para el desarrollo de tecnologías biodegradables [7].

## 1.2 Capacitores y su clasificación

Satisfacer las demandas de energía de la sociedad moderna requiere no solamente de una infraestructura que suministre la electricidad de forma constante y confiable sino también de una manera de seguir contando con la energía cuando fallan los sistemas de generación. Para este fin se emplean dos principales formas de almacenamiento. Las baterías, que son capaces de guardar y entregar su energía durante un periodo prolongado de tiempo, minutos u horas de ser necesario. El segundo método implementado son los condensadores, o popularmente conocidos como capacitores. Estos entregan su carga en segundos e inclusive en fracciones de segundo de ser necesario, algo muy útil en la electrónica moderna que utiliza señales digitales que deben ser filtradas y limpiadas de cualquier señal externa, también conocido como ruido eléctrico. Los capacitores protegen los equipos de sobre voltajes, ayudan a corregir el factor de potencia en equipos industriales de alto consumo eléctrico, debido a la ventaja de los capacitores de entregar alta potencia en poco tiempo. La combinación entre baterías y capacitores provee una forma confiable de tener energía cuando no hay acceso a la fuente de producción. Según la manera en que almacenan su carga es como se clasifican los capacitores, electrostáticos, electrolíticos, doble capa eléctrica y pseudocapacitores, esto se puede observar a grandes rasgos en la figura 1.1.

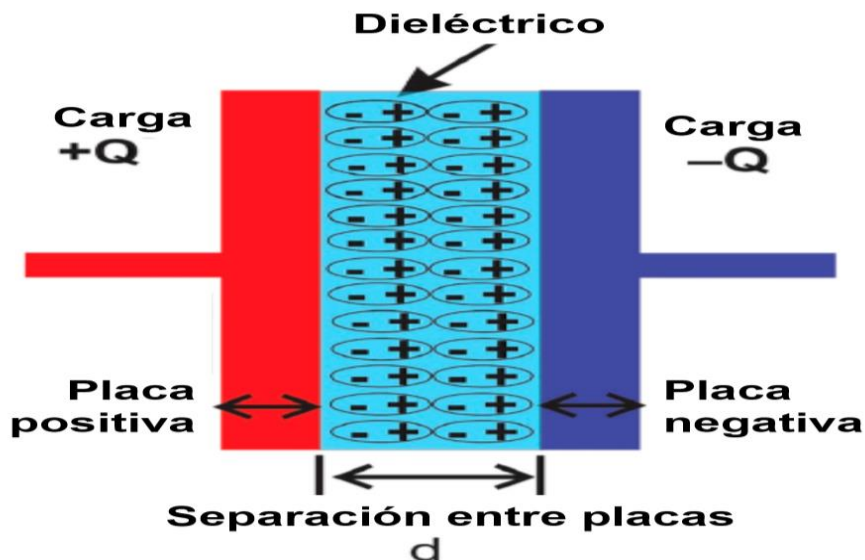


**Figura 1.1** Principios de almacenamiento de carga en distintos tipos de capacitores [8].

### 1.2.1 Electrostáticos

Estos fueron los primeros que se inventaron hace más de 300 años. Hoy consisten de dos placas metálicas separadas por un medio dieléctrico (vidrio, aire, papel, cerámica), entre la separación de las placas se genera un campo electrostático, este es la carga que el capacitor almacena. Derivado de la ley de Coulomb, al conectar una fuente externa de voltaje la carga en una placa induce una fuerza en los portadores de carga de la placa opuesta, los de polaridad idéntica son repelidos y los opuestos atraídos, esquema de la figura 1.2. Esta distribución de cargas genera un potencial de voltaje entre las placas y un campo eléctrico en el material dieléctrico. Si la fuente externa es de corriente constante (D.C.) al cargarse por completo la polaridad de las placas rechazará más corriente subsecuente y el capacitor se comportará como un circuito abierto, La carga que puede almacenar un capacitor se conoce como su capacitancia ( $C$ ), medida en faradios ( $F$ ) y depende de factores como el área de las placas ( $A$ ), distancia entre placas ( $d$ ) y la permeabilidad del material dieléctrico ( $\epsilon$ ).

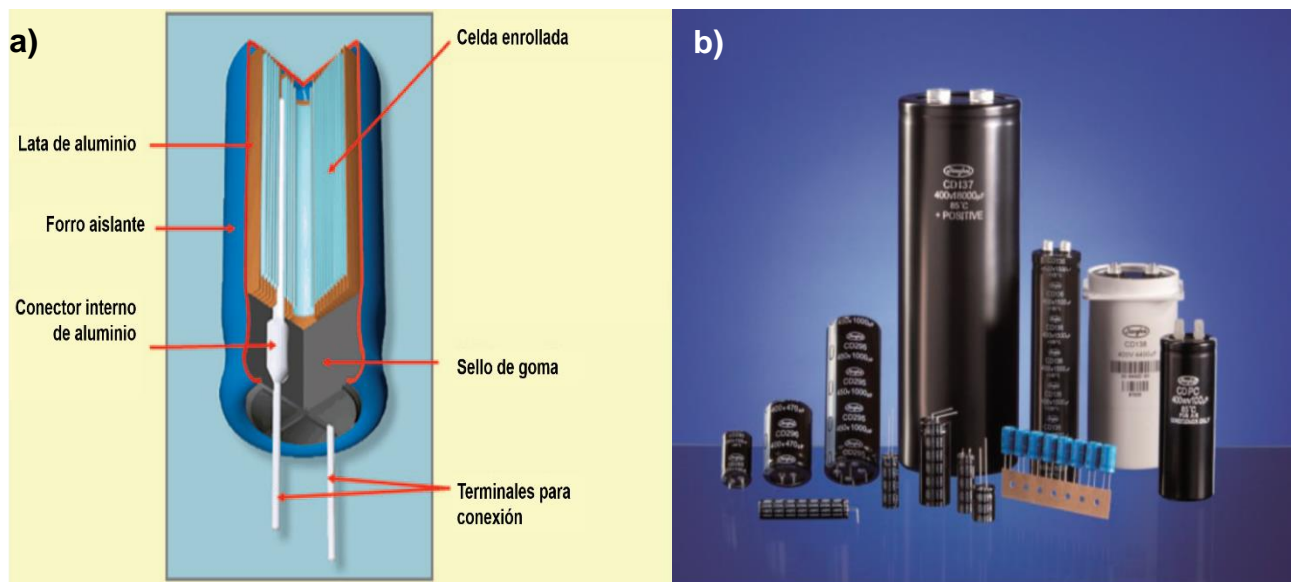
$$C = \frac{\epsilon A}{d} \dots \dots (1)$$



**Figura 1.2** Esquema del principio de almacenamiento de carga en los capacitores electrostáticos [9].

## 1.2.2 Electrolíticos

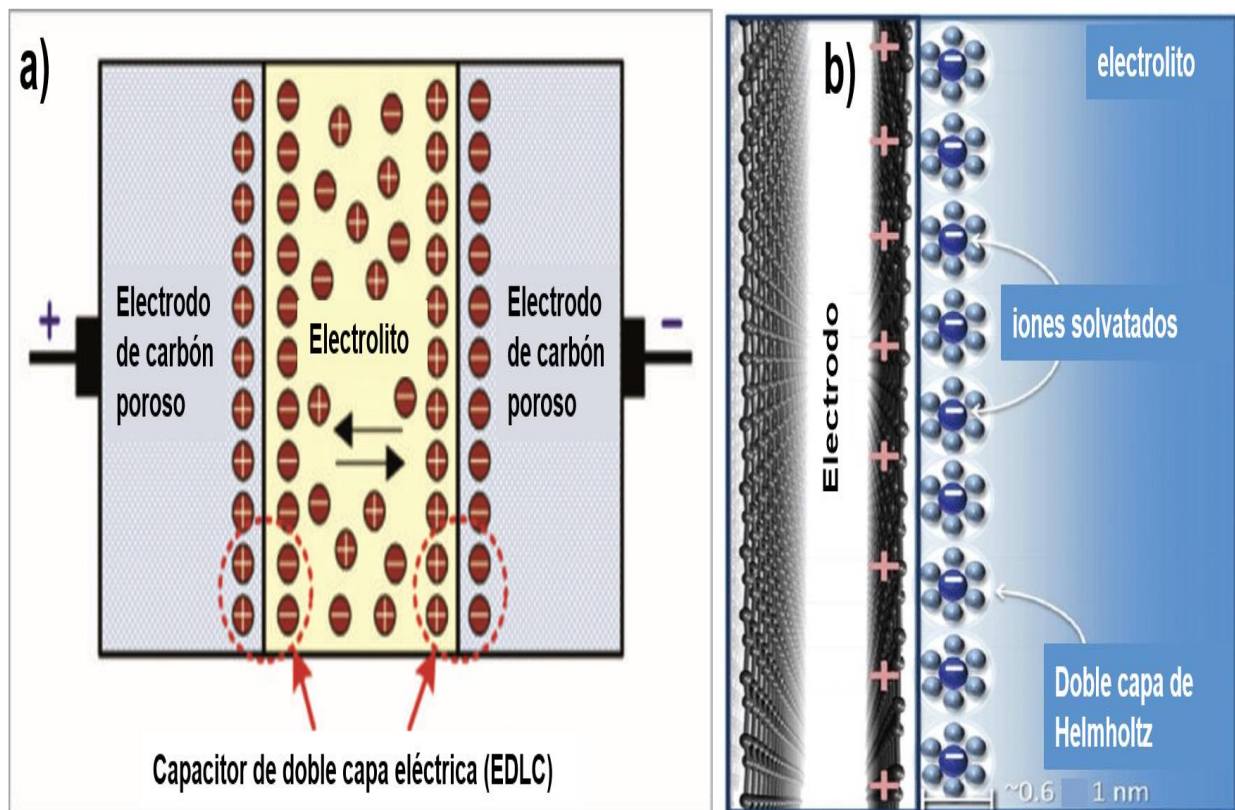
En esta variación de capacitores el ánodo es recubierto con una capa de óxido que actúa como dieléctrico, el otro electrodo (cátodo) es un electrolito sólido, en la figura 1.3 (a) se puede visualizar los componentes internos de este tipo de capacitores. Como la superficie del ánodo es mayor y la capa de dieléctrico es muy delgada, este tipo de capacitores permiten obtener capacitancias más altas comparadas con los capacitores electrostáticos. La modificación de un sólo electrodo resulta en que los capacitores electrolíticos sean polarizados, tienen que ser conectados con sus terminales positivas y negativas adecuadamente, en la figura 1.3 (b) se muestran distintos tipos de capacitores electrolíticos de venta comercial.



**Figura 1.3** (a) Esquema interno de un capacitor electrolítico [8]. (b) Varios tipos de capacitores electrolíticos comerciales [8].

### 1.2.3 Doble Capa Eléctrica

Esta clase de capacitores pertenecen a la familia de capacitores electroquímicos. Esto se deriva del tipo de mecanismos empleados para generar la carga dentro del dispositivo. Cada capacitor consiste de dos electrodos inmersos en un electrolito líquido el cual conduce las cargas entre ambos electrodos, esto se aprecia en la figura 1.4 (a), a diferencia del dieléctrico del primer caso, y separados por una membrana permeable. En la frontera entre el electrodo sólido y el electrolito líquido es donde se almacenan las cargas, mediante atracción electrostática, como indica el esquema de la figura 1.4 (b). El nombre del capacitor proviene del hecho de que, al aplicar un voltaje en los electrodos, las cargas de polaridad opuesta en el electrolito son adsorbidas sobre el electrodo y se forma una capa doble sobre cada electrodo. Esta configuración requiere de electrodos contruidos de materiales con gran área superficial.

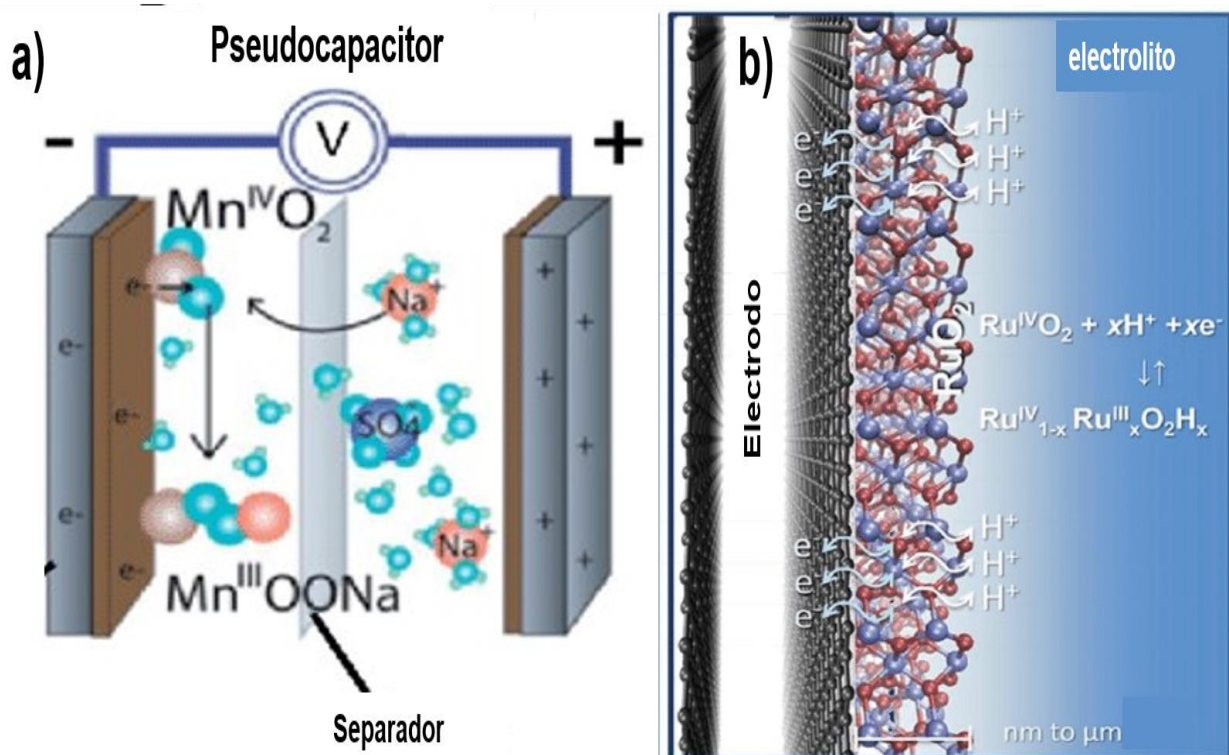


**Figura 1.4** (a) Esquema de un capacitor de doble capa eléctrica [10]. (b) Esquema de la interacción entre electrodo y electrolito [11].



## 1.2.4 Pseudocapacitores

Los pseudocapacitores también pertenecen a los capacitores electroquímicos. Tienen la misma configuración de un capacitor de doble capa eléctrica, dos electrodos separados por una membrana permeable, todo inmerso en un electrolito. El esquema de la figura 1.5 (a) muestra el mecanismo de interacción de cargas. La energía se almacena de manera farádica, mediante la transferencia de electrones entre el electrolito y el electrodo a través de mecanismos de óxido-reducción y de intercalación de cargas. No se llevan a cabo reacciones químicas entre los átomos del electrodo más que la transferencia de cargas entre los iones adsorbidos y los electrones, como se aprecia en la figura 1.5 (b). Estos procesos son similares a los que se llevan a cabo en las baterías, la diferencia está en las interacciones entre electrodo y cargas. Éstas solamente se adhieren a la estructura atómica del electrodo y se separan fácilmente, así las reacciones redox de carga y descarga son más rápidas que en las baterías.



**Figura 1.5** (a) Esquema del intercambio de cargas en un pseudocapacitor [12]. (b) Esquema de la interacción entre electrodo y electrolito [11].

### **1.3 Antecedentes (estado del arte)**

El impacto que ha dejado la explotación de los recursos naturales ha sido devastadora para el ecosistema, resultando en un incremento de la temperatura del planeta que ha causado fenómenos climáticos cada vez más devastadores. La electrónica verde tiene como objetivo aliviar el problema de la contaminación derivada de los desechos electrónicos y la sobreexplotación de los minerales asociados a su elaboración. La gravedad de la situación ha llevado a un esfuerzo mundial para encontrar materiales biodegradables, biocompatibles y amistosos con el ecosistema. Así como también técnicas de manufactura que sean económicamente viables y respeten los principios verdes. Universidades, gobiernos y empresas están invirtiendo recursos en el desarrollo de dispositivos que puedan ser degradados por el cuerpo o el ambiente sin contaminar. En este estudio se abordará un tipo de componente electrónico en específico, el capacitor.

En la universidad de Arizona desarrollaron un capacitor biodegradable construido a partir de materiales comestibles. Utilizaron carbón activado como electrodos, electrolitos del Gatorade, algas marinas de separador, la corriente se acumuló en hojas de oro, las cuales también son comestibles, al igual que el queso utilizado para aislarlo del encapsulado a base de gelatina. Los investigadores desarrollaron a la par un sistema para recargar el capacitor inalámbricamente. Demostraron la viabilidad de su invento al encender un LED para posteriormente sumergir el capacitor dentro de una solución hasta que se disolvió después de 1 h. Al final de las pruebas los autores comieron una parte del capacitor [13]. Investigadores Coreanos fabricaron un supercapacitor (SC) flexible y biodegradable. Un alambre de Mo soluble en agua como electrodo, electrolito a base de un gel polímero biodegradable y un elastómero también biodegradable. Sobre la varilla de Mo se creció una capa de óxido para inducir pseudocapacitancia y mejorar la capacitancia electroquímica. El diseño de serpentina del filamento le confiere estabilidad mecánica al momento de ser doblado y evita la deformación del encapsulado. Para verificar la degradación, los componentes se sumergieron en agua desionizada y se monitoreo la pérdida de masa de los materiales constituyentes. La respuesta del capacitor flexible se midió a distintos ciclos de carga/descarga y estrés mecánico [14]. En otra publicación se muestra un micro-supercapacitor biodegradable a base de

metales solubles en agua. Esta vez trabajaron con electrodos a base de Fe, Mo y W, los cuales también sirven de colectores de corriente. El electrolito a base de gel de agarosa, un sustrato biodegradable y encapsulado con polianhídrido. A partir de la interface del electrolito y los metales surge una corrosión electroquímica la cual ocasiona pseudocapacitancia, esto llevó al incremento en el desempeño de los micro-supercapacitores. El estudio comparó las distintas respuestas de los capacitores contruidos de cada uno de los tres metales indicados. Utilizando una solución tampón fosfato salino, pH 7.4, como medio para disolver los electrodos de Mo, los cuales desaparecieron al cabo de 9 días. En contraste el electrolito NaCl/Agarosa se disolvió en 24 h. Utilizaron un arreglo de NFC (Near Field Communication) para recargar inalámbricamente tres capacitores en serie, los cuales se descargaban alimentando un LED para verificar la viabilidad del diseño [15]. Para ayudar a los implantes médicos, se desarrolló un capacitor completamente bioabsorbible. El sustrato es de ácido poliláctico, sobre el cual se fabricaron nanopilares para adherir una película de Fe, una capa nanoporosa de óxido de zinc sirvió para almacenar los iones. Hidrogel de alcohol polivinílico se usó como electrolito y capa separadora. El voltaje obtenido fue de 1.5 V y un tiempo de operación de 30 días en tampón fosfato salino y 50 días dentro de ratas de prueba, los tiempos de vida se modifican según el encapsulado. 15 LEDs se encendieron con tres capacitores en serie [16]. Un diseño novedoso e interesante de los que se han reportado es el de un supercapacitor asimétrico a base de madera. El ánodo fue compuesto a base de carbón activado de madera, el separador consistió en una membrana de madera y un compuesto de  $MnO_2$ /carbón madera formo el cátodo. Los materiales al ser derivados de madera, contienen numerosos canales abiertos a lo largo de la dirección de crecimiento, esto ayuda al movimiento de los iones. Los valores obtenidos fueron capacitancia de área de  $3.6 \text{ F/cm}^2$ , densidad de energía y potencia de  $1.6 \text{ mWh/cm}^2$  y  $1,044 \text{ mW/cm}^2$  respectivamente. La naturaleza de los materiales asegura la biocompatibilidad, bajo costo y también son biodegradables [17]. Siguiendo con la línea de dispositivos comestibles, han creado un nano-generador triboeléctrico. Algas recubiertas con hojas comestibles de plata fueron la capa activa y una hoja de arroz como sustrato. Se probó utilizando láminas de papel, PVC y etileno propileno fluorado FEP, de los cuales este último obtuvo el mejor desempeño (23 V y 315 nA). Una vez

más, solución de tampón fosfato salino y otra de ácido gástrico sirvieron para disolver el dispositivo, 28 días en la solución salina. Se utilizó para alimentar LEDs y un reloj digital de pulso [18]. Si bien éste último diseño no es un capacitor, el hecho de que se fabricara con elementos biodegradables y sobre todo comestibles, sirve como prueba de la viabilidad de estas tecnologías y de su potencial. Aquí solamente se dio una breve introducción a los distintos avances en electrónica verde de un capacitor funcional, sin embargo, existen innumerables artículos sobre los componentes individuales: electrodos, electrolito, colectores, separadores y el encapsulado. Que han sido fabricados a base de materiales naturales, absorbibles y flexibles. Haría falta un estudio más extenso para englobar todo esto. En el primer estudio [13] el carbón activado y las láminas de oro utilizadas tienen alta estabilidad química y son productos comestibles, así como el Gatorade contiene alta cantidad de conductividad iónica. La cual aumento la capacitancia de 78.8 a 129 F/g al introducir glutamato monosódico. La retención del 92.3 % está a la par de otros capacitores de carbono activado, en este caso debido a las rebanadas de queso que evitan la absorción de electrolitos por el encapsulado y estabilizan la degradación, comparado con una capa de polietileno de aluminio la retención es de 96.9 %, sin capa separadora la capacitancia específica disminuye a 4.4 F/g. Carbón activado proveniente de minas también se ha utilizado para la construcción de supercapacitores: Boujibar et al. [19] convirtieron el mineral antracita en carbón activado y probaron su comportamiento como electrodo, obteniendo una capacitancia máxima y energía específica de 198.15 F/g y 82.93 Wh/kg, respectivamente. Utilizando zanahorias podridas, Ahmed et al. lograron obtener carbón activado altamente poroso. Empleando un líquido iónico como electrolito lograron obtener una capacitancia máxima de 135.5 F/g y energía específica de 29.1 Wh/kg [20]. Aprovechando cascara desechadas de cacahuates para generar carbón activado, Wu et al. [21] crearon electrodos para supercapacitores flexibles. Los dispositivos emplearon un separador de  $H_2SO_4/PVA$  para obtener una capacitancia de 289.4 F/g con retención del 92.8 % al cabo de 5,000 ciclos. Los electrodos de Mo del segundo estudio [14] los cuales fueron anodizados, mostraron una mayor capacitancia, 18.2 mF/cm, que los no anodizados, ~1.5 mF/cm, ambos a una densidad de corriente de 1 mA/cm. Esto se le atribuye al efecto de la pseudocapacitancia a causa de la capa de óxido sobre los electrodos de Mo, ésta

capa se disolvía después de seis minutos, lo cual coincidía con la disminución de la capacitancia. El tercer estudio también se llevó a cabo con electrodos solubles (W, Fe, Mo) y un electrolito a base de NaCl dentro de un gel de agarosa. Con  $0.05 \text{ mA/cm}^2$  se observaron valores de  $0.01$ ,  $0.02$ ,  $0.18$  y  $0.061 \text{ mF/cm}^2$  para celdas de Au, W, Fe y Mo respectivamente. Siendo este último el de mayor valor. Como se muestra en la tabla 1, la capacitancia del estudio anterior resultó mayor que la de este electrodo [15]. Dentro de un capacitor biodegradable, a base de ZnO y Fe también se dan estas reacciones redox entre las capas de hierro y óxido de zinc. Aunque su valor de capacitancia de área es bajo comparado con otros, hay que tener en cuenta que fue el único que logro absorberse por completo al cabo de cuatro meses y funcionar sin problemas [16]. Con grafeno como material activo, Li et al. [22] desarrollaron electrodos flexibles para capacitores de estado sólido. Los electrodos de Grafeno/ $\text{Ni(OH)}_2$  obtuvieron una capacitancia de  $573 \text{ F/g}$  y energía específica de  $9 \text{ Wh/kg}$ . La retención de la capacitancia fue del  $89 \%$  después de  $2,000$  ciclos y pérdidas  $<5 \%$  con dobleces de  $180^\circ$ . Un grupo distinto reportó el uso de electrodos a base de óxido de grafeno reducido (rGO). Estos supercapacitores con rGO/polianilina-aerogel lograron alcanzar valores de capacitancia de  $432 \text{ F/g}$ , retención del  $85 \%$  después de  $10,000$  ciclos y energía específica de  $25 \text{ Wh/kg}$  [23]. Para el último caso se creó un capacitor asimétrico, el ánodo a base de madera carbonizada (AWC), exhibió una capacidad de  $3,204 \text{ mF/cm}^2$  a  $1 \text{ mA/cm}^2$ . Mientras que el cátodo, construido de madera con  $\text{MnO}_2(\text{MnO}_2@\text{WC})$  alcanzó un valor de  $4,155 \text{ mF/cm}^2$  a  $1 \text{ mA/cm}^2$ . Estos valores son de los más altos reportados para capacitores a base de  $\text{MnO}_2$ , y se deben en mayor parte a la porosidad y estructura de los canales naturales de la madera que facilitan el transporte, permeabilidad y almacenaje de los iones. El hecho de que el cátodo y ánodo sean de distintos materiales causa que estos funcionen en ventanas de potencial opuestas y extienden el rango de voltaje del capacitor, obteniendo una alta capacitancia [17]. En la siguiente tabla se pueden comparar distintos valores de la capacitancia, densidad de energía y de potencias para algunos casos citados anteriormente. Los cuales fueron caracterizados en condiciones distintas de unos a otros, por lo cual no es posible homologar las unidades ya que los autores no proporcionaron datos de área o masa para la conversión de los valores obtenidos.

**Tabla 1.** Comparación de resultados entre trabajos similares.

Electrodo	Electrolito	Capacidad	Energía	Potencia	Retención/ Ciclos	Ref
Carbón activado	Gatorade	78.8 F/g	-	-	92.3% 1,000	13
Carbón activado	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	198.15 F/g	82.93 Wh/kg	3,487 W/kg	-	19
Carbón activado	Líquido iónico	135.5 F/g	29.1 Wh/kg	142.5 kW/kg	-	20
Carbón activado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PV A	289.4 F/g	-	-	92.8% 5,000	21
Mo anodizado	NaCl/PVA Gel	4.15 mF/cm <sup>2</sup>	0.37 μWh/cm <sup>2</sup>	0.8 mW/cm <sup>2</sup>	82% 5,000	14
Mo/MoO <sub>3</sub>	NaCl/agaro sa	1.6 mF/cm <sup>2</sup>	0.14 μWh/cm <sup>2</sup>	1.0 mW/cm <sup>2</sup>	-	15
ZnO/Fe	PVA/PBS	1.1 mF/cm <sup>2</sup>	0.15 μWh/cm <sup>2</sup>	0.53 mW/cm <sup>2</sup>	70% 3,000	16
Grafeno/Ni(OH) <sub>2</sub>	Gel- (PVA/KOH )	573 F/g	9 Wh/kg	-	89.0% 2,000	22
rGO- Polianilina/ aerogel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	432 F/g	25 Wh/kg	681 W/kg	85% 10,000	23
Carbon/Mn O <sub>2</sub> carbón	Gel Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.6 F/cm <sup>2</sup>	1.6 mWh/cm <sup>2</sup>	1,044 mW/cm <sup>2</sup>	93% 10,000	17

Los capacitores electroquímicos también son conocidos como supercapacitores, tienen dos mecanismos para almacenar energía; doble capa eléctrica y pseudocapacitancia. El primero simplemente consiste en la acumulación de carga electrostática entre el electrolito y electrodo. La pseudocapacitancia se debe a reacciones Farádicas redox reversibles entre el electrolito y la superficie del electrodo. Este último sirve como el medio de transporte de las cargas eléctricas, por lo tanto, es crucial un diseño con gran conductividad y un material de gran área superficial para las interacciones electroquímicas, así como tamaño de poros suficientemente grandes para almacenar los iones del electrolito. Hay que tener en cuenta la geometría y características de los electrodos al momento de diseñar dispositivos para el almacenamiento de energía. Utilizando el polímero biodegradable quitosano y el óxido de grafeno como precursor sintetizaron un compuesto quitosano-grafeno/polianilina. Este electrodo CS-G/PANI, puede servir para incrementar la capacitancia al evitar la aglomeración del grafeno. La publicación muestra que la mezcla preparada con CS-G/PANI 0.2M, mostró la capacitancia efectiva de 340 F/g y retención de 74 % después de 1,000 ciclos. El quitosano es un polímero biodegradable obtenido de los crustáceos y representa una manera ecológica para la síntesis del grafeno dispersado [24]. Las propiedades eléctricas y mecánicas de los nanotubos de carbono los ha vuelto el foco de investigación para los supercapacitores. El óxido de Zinc ( $ZnO_2$ ) posee características electroquímicas y semiconductoras útiles para utilizarse en el almacenamiento de energía electroquímica. Utilizando una técnica de ensamble capa por capa para hacer películas con nanopartículas de  $ZnO_2$  y nanotubos de carbono de pared múltiple. La alta concentración de las partículas e interconexión de los nanotubos sobre las multicapas causan alta porosidad y una elevada área superficial. Con una película de 10 capas se obtuvo una capacitancia de  $1000 \mu F/cm^2$  con una retención del 96 % en 1,000 ciclos. Esto los hace un candidato prometedor para el uso en capacitores [25]. La construcción de un capacitor híbrido de ion de sodio fue reportada en otro estudio [26], los materiales para el cátodo fueron de carbón activado y utilizaron un compuesto de  $Na_2FeSiO_4$  para el ánodo. Los enlaces de Si-O mejoraron la estabilidad y conductividad, la naturaleza porosa del material de carbono facilita el acceso y difusión de los iones. Los valores máximos reportados son de 70 Wh/kg para densidad de energía y potencia de 5,400 W/kg con una

retención del 94 % con 30,000 ciclos de carga y descarga. Con estos materiales amigables con el ambiente se pueden construir electrodos y contenedores de energía de alta capacidad y relativamente económicos [26]. Las fibras naturales como la nano-celulosa son una excelente opción para fabricar materiales biodegradables. Su estructura porosa y flexible los convierte en candidatos perfectos para supercapacitores. Se ha reportado el uso de fibras de nano-celulosa con superficie modificadas utilizadas como sustrato para la síntesis de electrodos para supercapacitores. Al introducir grupos amina cuaternarios sobre la superficie de la nano-celulosa, antes de la polimerización polipirrol, el volumen de los macroporos del compuesto formado se minimiza mientras que el volumen de los micro y meso poros se mantiene. Con estos compuestos orgánicos se fabricaron electrodos de papel y los implementaron en un supercapacitor flexible obteniendo una capacitancia de 127 F/g, 3.1 mWh/cm<sup>3</sup> y 3 W/cm<sup>3</sup> como densidad de energía y potencia respectivamente [27]. Otro estudio por el mismo grupo utilizó algas para extraer la nano-celulosa y preparar electrodos. La novedad de este trabajo fue el hecho de comprimir las láminas y así eliminar los macroporos mientras se mantienen los mesoporos con tal de incrementar la densidad de energía volumétrica. Esto lo llevaron a cabo simplemente aplicando una prensa a los electrodos. Estos se colocaron a los costados de un filtro de papel con NaCl de electrolito. Se obtuvo una capacitancia de área de 5.66 F/cm<sup>2</sup>, capacidad volumétrica de 236 F/cm<sup>3</sup> y densidad de energía volumétrica de 3.7 Wh/L [28]. En el caso de los capacitores flexibles, los nanotubos de carbono son una excelente opción como material de electrodo. La estructura facilita el recubrimiento sobre superficies, alta conductividad eléctrica, excelentes propiedades electroquímicas y estructura porosa manipulable. Estas características son muy deseadas en los capacitores. Utilizando láminas de papel a base nano-celulosa de bacterias y nanotubos de carbono como electrodos construyeron un capacitor flexible con una alta tasa de tolerancia. La capacitancia específica fue de 20.2 mF/cm<sup>2</sup>, densidades de energía y potencia de 15.5 mWh/g y 1.5 W/g respectivamente. Esto durante 5,000 ciclos de carga y descarga y 200 de doblez [29]. La modificación con quitosano de las láminas de grafeno permitió el crecimiento de nano-bastones de polianilina entre las hojas de grafeno. Esto acortó las vías de difusión para los iones e incrementó la tasa de transferencia de los electrones y la capacitancia del compuesto,



234 F/g con grafeno/PANI contra 340 F/g usando quitosano-G/PANI éste último también sirve como soporte y evita la contracción y expansión de la polianilina [24]. En el segundo caso, usaron nanotubos de carbono combinado con óxido de Zinc. La película resultante tenía un área superficial y porosidad alta, atribuidas a los grupos de nanotubos de carbono de pared múltiple unidos a las láminas de ZnO, esto le permitió obtener una capacitancia de  $1,000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  con 10 capas [25] ya que al incrementar las capas aumentaba el material con el que interactúan los iones. La tercera publicación habla del sodio, una alternativa ecológica al litio. Crearon una celda de  $\text{Na}_2\text{FeSiO}_4$  recubierta de carbono (CNFS). Las nanopartículas resultantes eran uniformes y ayudan al fácil transporte de iones, mientras que la red porosa de carbono reduce el estrés de inserción/extracción de los iones Na. Al compararlo con otras celdas a base de sodio, este resulto ser muy estable en ciclos elevados [26],  $\text{Na}_2\text{CoSiO}_4$  42 F/g 84%/1,500 ciclos,  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2/\text{AC}$ , 42.3 F/g, 93%/3,000 ciclos,  $\text{Na}_{0.66}\text{MnO}_2/\text{AC}$ , 38 F/g, 97%/10,000 ciclos. Con fibras de nano-celulosa naturales se crearon dos electrodos biodegradables de papel. Introduciendo grupos de carboxilos o aminas cuaternarios fueron funcionalizados con cargas superficiales catiónicas o aniónicas. Las pruebas de los electrodos se llevaron a cabo como un capacitor simétrico. El otro estudio basado en nano-celulosa simplemente buscaba remover los macroporos del material con una simple reducción del volumen, de  $650 \mu\text{m}$  a  $240 \mu\text{m}$ . Al comprimir la celda, el espacio entre las fibras se reduce, las vías de difusión se acortan y se incrementa el desempeño electroquímico. Esto se observa al comparar los valores de capacitancia volumétrica entre ambos estudios del mismo grupo [27][28]. La tabla 2 muestra un resumen de los electrodos y sus características principales de los escritos referenciados.

**Tabla 2.** Comparación entre electrodos y las características de sus capacitores.

Material	Capacitancia	Retención/ciclos	Biodegradable	Ref
CS-G/PANI	340 F/g	74% / 1,000	Sí	24
ZnO	1,000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	96% / 1,000	Sí	25
$\text{Na}_2\text{FeSiO}_4$	49 F/g	94% / 30,000	Sí	26
PPy-NCF	122 F/cm <sup>3</sup>	93% / 5,000	Sí	27
Polímero/papel	236 F/cm <sup>3</sup>	84% / 8,500	Sí	28
Nanotubos carbono	20.2 mF/cm <sup>2</sup>	-	No	29

#### 1.4 Justificación de la tesis

Como ya hemos mencionado en los párrafos anteriores, el progreso tecnológico ha dejado muy por detrás al uso responsable y aprovechamiento balanceado de los recursos naturales. Mucho se ha hablado de las tecnologías verdes, provenientes de fuentes renovables de energía. El sol y el viento, las grandes esperanzas no están disponibles las 24 horas del día ni con la misma abundancia en todas las regiones. Inclusive si las fuentes no generan contaminación, la extracción y procesamiento dejan un impacto negativo y duradero en el ecosistema. Las baterías, condensadores y demás formas de almacenaje son esenciales para aprovechar al máximo los paneles solares y aerogeneradores. El cambio de vehículos de combustión interna a eléctricos requerirá una cantidad inmensa de baterías recargables, tierras raras para los motores y generadores. El litio y el neodimio, son solo dos ejemplos de elementos cuya extracción mineral y procesos de refinamiento tienen como consecuencia una inmensa cantidad de residuos tóxicos. Este estudio propone una alternativa para poder aprovechar y desarrollar dispositivos de almacenaje de energía que toman ventaja de materiales ampliamente disponibles en la naturaleza.

### **1.5 Novedad de la tesis**

Se propone el uso de fibras de coco amarillo el cual es un material renovable y biodegradable, hojuelas de grafeno fueron utilizadas para conferir propiedades de conducción eléctrica a las fibras, también se emplea un electrólito no tóxico el cual además es comestible. La naturaleza biológica de los materiales implicados en la construcción de los supercapacitores le confiere propiedades compatibles con el organismo y constituido a partir de componentes comestibles los vuelve biodegradables. Algo muy útil en dispositivos médicos, se eliminaría la necesidad de cirugías recurrentes para reemplazar la fuente de energía, las reacciones de rechazo del cuerpo disminuirían e inclusive el propio aparato sería absorbido por el cuerpo una vez cumplida su labor. La flexibilidad le otorga la cualidad de conformarse a la forma que requieran los diseños. El hecho de que sean materiales de fácil acceso y no requieran procesos de manufactura complejos significaría un impacto mínimo y su materia prima sería devuelta a la naturaleza inclusive al ser desechados. El titanio y magnesio que son fácilmente reducibles fueron seleccionados por sus aplicaciones en estudios de fotocátalisis [30][88] y por el hecho de no haber sido reportados en otros estudios de almacenamiento de energía se decidió utilizar titanato de magnesio  $\text{MgTiO}_3$  ( $\text{MgTiO}$ ). Por esta última razón también se optó por elegir ferrita de bario magnética  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $\text{BaFeO}$ ), los óxidos a base de hierro son económicos y fáciles de sintetizar. Así como altamente reactivos a ciertos grupos orgánicos, lo cual facilitaría su funcionalización [31]. Ninguna de estas sustancias ha sido reportadas en estudios de dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica.

### **1.6 Objetivo principal de la tesis**

Evaluar la viabilidad del uso de las fibras de coco con hojuelas de grafeno como electrodos para la fabricación de supercapacitores a base de materiales orgánicos y biodegradables.

### **1.6.1 Objetivos específicos**

- Construir y caracterizar supercapacitores con materiales biodegradables.
- Construir y caracterizar supercapacitores con materiales biodegradables y partículas de MgTiO.
- Construir y caracterizar supercapacitores con materiales biodegradables y partículas de BaFeO.
- Contrastar el desempeño electroquímico de los dispositivos anteriormente mencionados a fin de determinar el de mejor resultados.

## Capítulo 2

### Metodología y técnicas de caracterización de materiales

#### 2.1 Metodología

##### 2.1.1 Síntesis de las nanopartículas de $\text{MgTiO}_3$

El titanato de magnesio ( $\text{MgTiO}$ ), fue sintetizado mediante un método de sol-gel similar al publicado en [32]. Los precursores utilizados fueron cloruro de magnesio hexahidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Karal México, 99% de pureza), isopropoxido de titanio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ , Sigma Aldrich, 97% de pureza), etanol absoluto ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Karal México, 99.5% de pureza) y por último anhídrido acético ( $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , Sigma Aldrich, 99% de pureza). Siguiendo un procedimiento estándar: 2.4 ml de isopropoxido de titanio y 2.4 ml de anhídrido acético fueron añadidos a 50 ml de etanol absoluto + agua desionizada y se mezclaron durante 1 h. Posteriormente, 1.7 g de cloruro de magnesio se agregaron en la solución y se calentó a 80 °C por 1 h hasta que se obtuvo un gel blanco y viscoso. Se prosiguió a insertar esta pasta en un horno a 100 °C y se dejó secar 12 h. Obteniendo así un polvo blanco el cual fue molido y lavado con etanol y agua en repetidas ocasiones. En seguida, el polvo fue templado por 12 h a 600 °C y finalmente se sometió a un nuevo proceso de molienda. Este óxido fue sintetizado y proporcionado por el Dr. Christian Gómez de la universidad de Guanajuato y su grupo de trabajo, los difractogramas de este compuesto concuerdan con los que se han visto reportados por Ferri et al. [49].

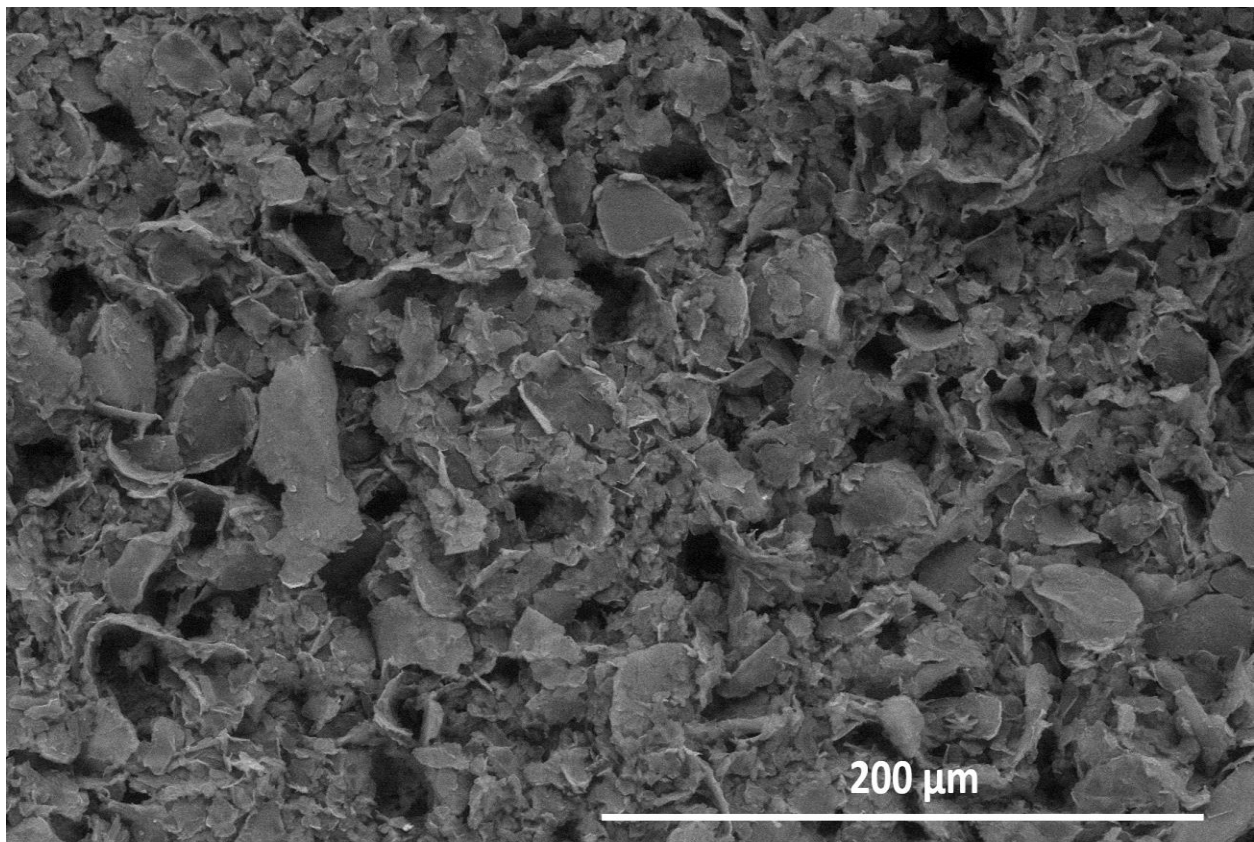
##### 2.1.2 Síntesis del polvo de ferrita de bario $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

El polvo de ferrita de bario ( $\text{BaFeO}$ ), se logró sintetizar mediante el método de coprecipitación, ya publicado [33]. Primeramente, se preparó una solución acuosa añadiendo nitratos de  $\text{Ba}(\text{NO})_3$  y  $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 50 ml de agua destilada, la estequiometría de esta mezcla denominada A, fue una proporción de Ba/Fe 1/12. Posteriormente, la solución A fue combinada con 70 ml de una mezcla acuosa, llamada B, la cual contenía NaOH y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , el pH inicial de B fue de 10.5. En seguida se formó un precipitado de color café, el cual fue lavado en varias ocasiones con agua destilada. El precipitado se dejó secar durante 10 h a 60 °C. Finalmente, el polvo obtenido fue

templado a 920 °C por 2 h para obtener la ferrita de bario. Este oxido fue sintetizado y proporcionado por el Dr. Sergio Diaz y su grupo de trabajo del IPICyT.

### **2.1.3 Síntesis de la solución conductora a base de hojuelas de grafeno**

La solución de grafeno se preparó a partir de un polvo de hojuelas de grafeno comerciales de la empresa American Materials Co. Tienen dimensiones en promedio de 8  $\mu\text{m}$  por 15  $\mu\text{m}$  y están compuestas de entre 8-12 capas de grafeno. El polvo se mezcló con un surfactante de CTAB, acetona y alcohol isopropílico. La relación de peso usada fue de 0.4:0.1:1:1. Finalmente, la mezcla se agitó magnéticamente durante 60 min a 70 °C. La figura 2.1 muestra la micrografía SEM de las hojuelas de grafeno.



**Figura 2.1** Imagen por microscopio electrónico de barrido (SEM) de las hojuelas de grafeno utilizadas para fabricar la solución de grafeno.

#### **2.1.4 Construcción de las placas de coco**

Estas fueron extraídas de la cascara del coco amarillo, después se lavaron con jabón y enjuagaron con agua destilada, el lavado se repitió tres veces. Se utilizó etanol para enjuagar las fibras en dos ocasiones y se dejaron secando a una temperatura de 100 °C durante 1 h. Posteriormente, las fibras fueron compactadas por una prensa mecánica con una presión de una tonelada para obtener las láminas de coco.

#### **2.1.5 Método de construcción del supercapacitor**

A continuación, se describe el método por el cual se construyeron los dispositivos supercapacitores (SC) biodegradables y flexibles. De las placas de coco compactado obtenidas del procedimiento descrito anteriormente se recortaron pedazos más pequeños para ser utilizados como electrodos del dispositivo. Los rectángulos tenían medidas de 1.5 cm de largo, 0.8 cm de ancho y 0.3 cm de grosor. Cada una de estas piezas se dividió en dos para tener un par de electrodos de 1.5 x 0.8 cm, estos a su vez, fueron recubiertos por 200  $\mu$ l de la solución de tinta de grafeno con el fin de convertir a las fibras de coco en conductores eléctricos. Una vez que las fibras habían sido completamente cubiertas por la solución de grafeno, fueron puestas sobre una plancha por 1 h a 120 °C para secar el exceso de líquido y se obtuvieron láminas de coco de un color negro claro, estos serían los electrodos finales, los cuales se denominaron como fibra/grafeno (FG). Utilizando 60 mg del polvo de titanato de magnesio ( $MgTiO$ ), polimetilmetacrilato, acetona y alcohol isopropílico con relación de peso, 0.5:0.1:1:1 se elaboró una mezcla que se aplicó con una espátula sobre la superficie de uno de los electrodos, obteniendo así un electrodo de fibra de coco/grafeno + polvo de  $MgTiO$  denominado (FGT). Posteriormente, papel de arroz, el cual es comestible, fue sumergido en una solución de electrolito a base de PMMA, acetona, agua y ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ , 70% conc.) mezclados con relación de peso 0.4:1:1:0.8. Subsecuentemente, el aglomerado de electrodo FG/papel de arroz + electrolito/electrodo FGT fue colocado dentro de un molde suave y se adhirieron, con pintura de plata, alambres de cobre a cada electrodo, estos serían los colectores de corriente. Inmediatamente después, una solución viscosa preparada a base de polvo para gelatina, agua y pectina se calentó a

150° C durante 30 min. Toda esta mezcla fue depositada dentro del molde con el fin de encapsular ambos electrodos, separador de papel de arroz y los alambres de cobre. Se dejó enfriar a temperatura ambiente por 10 min y el dispositivo completado fue removido de su molde. Con el método antes mencionado se fabricaron otros dispositivos, solamente se sustituyó el electrolito. Se seleccionó una solución de electrolitos orales (OES), de venta comercial, la cual contiene iones de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Zn<sup>2+</sup>. Esto para reemplazar el electrolito tóxico original PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> denominado (AC) por una alternativa ecológica y segura. La solución OES es biodegradable y de uso común en el tratamiento de la deshidratación por infecciones estomacales. Una parte del estudio se llevó a cabo empleando cuatro configuraciones distintas, las cuales se enlistan en la siguiente tabla.

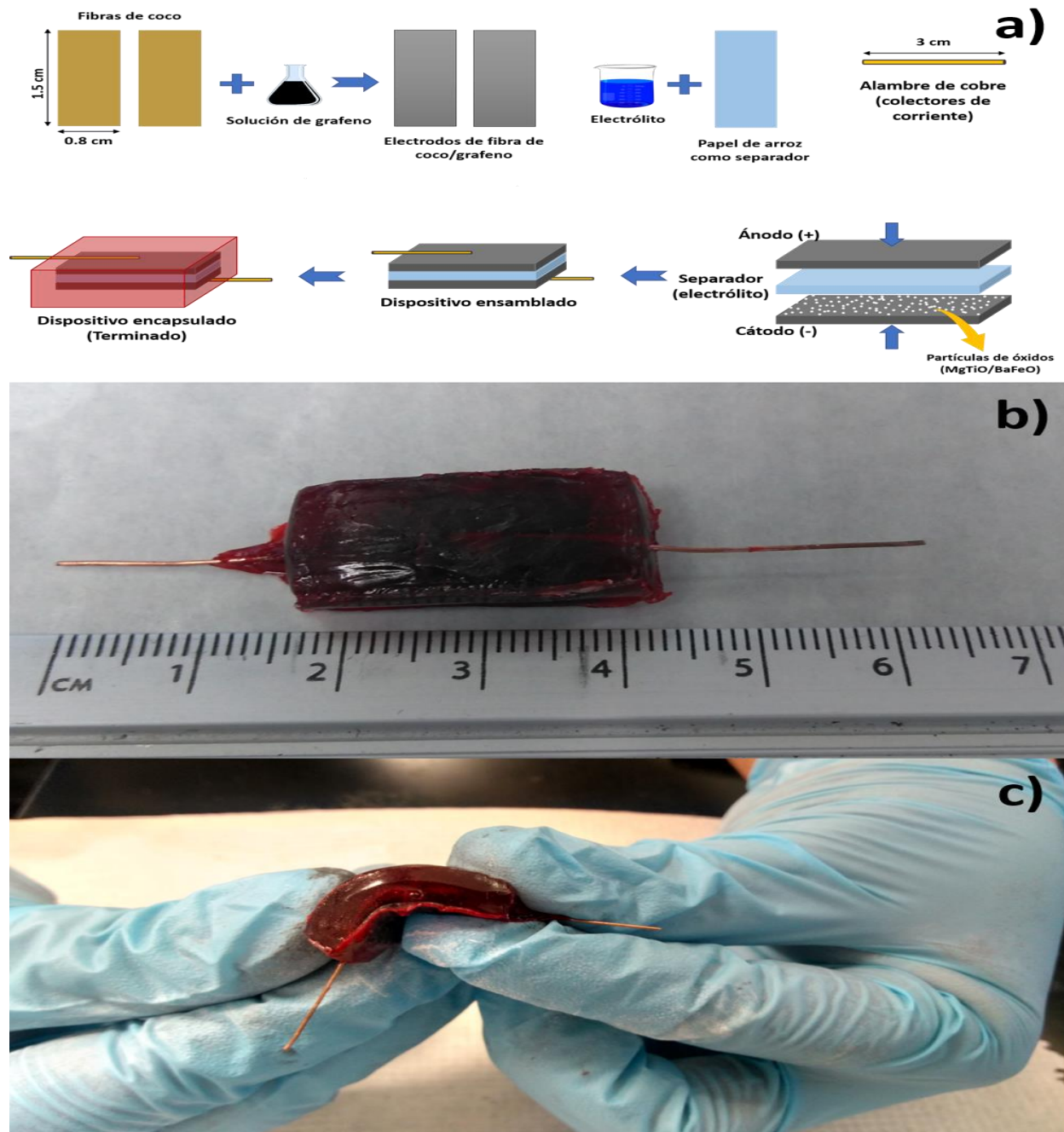
**Tabla 3.** Nomenclaturas de las distintas configuraciones de los supercapacitores construidos.

Configuración del supercapacitor	Nombre corto
fibra de coco + grafeno / PVA+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / fibra de coco + grafeno	(FG/AC/FG)
fibra de coco + grafeno / PVA+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / fibra de coco + grafeno + MgTiO	(FG/AC/FGT)
fibra de coco + grafeno / electrolito oral / fibra de coco + grafeno	(FG/OES/FG)
fibra de coco + grafeno / electrolito oral / fibra de coco + grafeno + MgTiO	(FG/OES/FGT)
fibra de coco + grafeno / PVA+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / fibra de coco + grafeno + BaFeO	(FG/AC/FGBa)

Fueron construidos siete dispositivos por cada configuración, obteniendo en total 35 supercapacitores para las pruebas. En todos los dispositivos el electrodo recubierto con los óxidos ya sea de MgTiO o BaFeO se utilizaron como el ánodo, el electrodo de fibra de coco + grafeno se empleó como el cátodo. De la misma forma como se ha descrito aquí, fue como se llevó a cabo la construcción de los siete dispositivos con ferrita de



bario (BaFeO) que se aborda en la sección 3.2. Con la diferencia de que solamente emplearon el electrolito PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para esta configuración. En la figura 2.2 (a) se presenta un diagrama de los componentes y las etapas de la construcción del dispositivo. En 2.2 b) y c) se observan dos vistas cercanas de un dispositivo terminado.

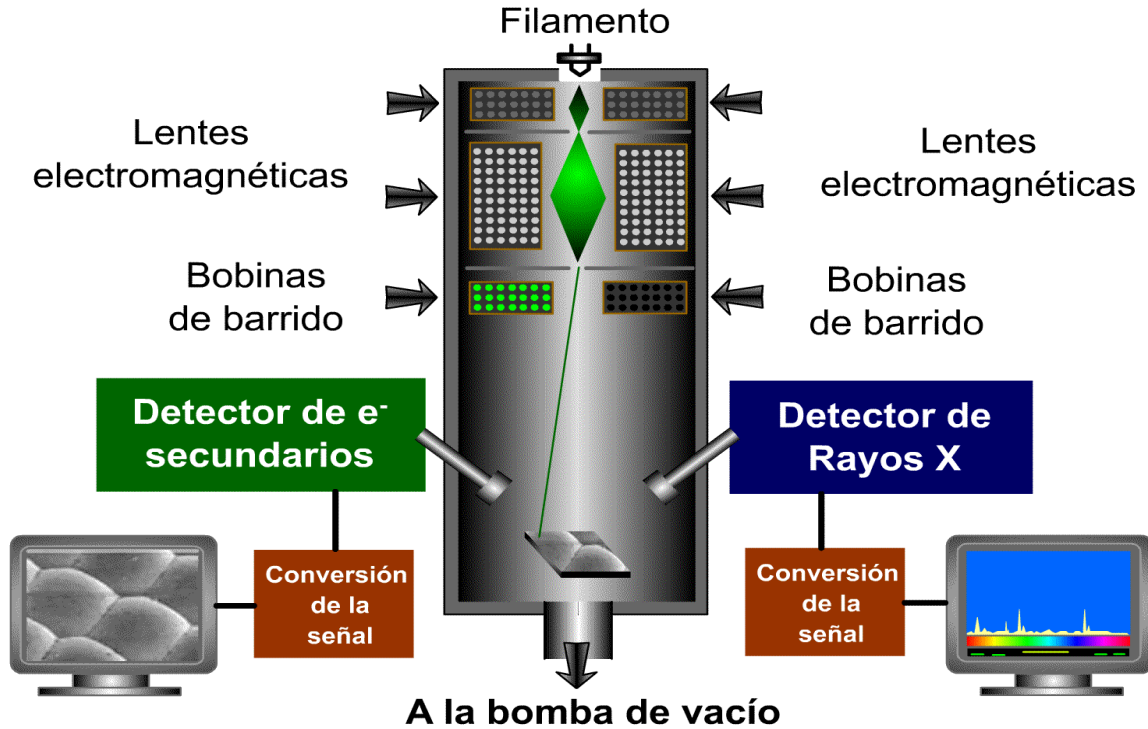


**Figura 2.2** Esquema de construcción y dispositivos completos. a) Esquema de construcción del supercapacitor. b) y c) Dispositivos finales terminados.

## **2.2 Técnicas de caracterización**

### **2.2.1 S.E.M.**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz de electrones en lugar de un rayo de luz para iluminar las muestras. Los microscopios ópticos tienen un límite de 200 micras, especímenes menores a esta escala necesitan equipo más sofisticado para poder visualizarlos. La interacción entre los electrones y los átomos en las muestras genera una respuesta que es captada por distintos detectores acomodados alrededor del objetivo. Los electrones primarios son los responsables de proporcionar la información sobre la topografía y morfología de las muestras. Estos electrones tienen poca energía y solo pueden escapar dentro de unos pocos nanómetros de la superficie del material cuando el haz principal impacta. Con mayores energías es posible influenciar más dispersión y los electrones escapan con mayor energía. Las imágenes de estos eventos tienen una brillantez distinta, la cual depende de la composición química de los elementos constituyentes. También es posible obtener rayos-X y realizar tanto análisis cualitativos como semicuantitativos de los elementos químicos sobre la superficie de la muestra. Todos estos análisis sólo son de la superficie de los materiales. Ésta es una de las principales desventajas de esta clase de microscopios, no pueden ver más allá de unos pocos nanómetros dentro de la superficie. Las muestras deben ser conductoras a fin de evitar la acumulación de carga en zonas, lo cual genera una imagen borrosa. Para muestras orgánicas, se deben someter a un recubrimiento de oro antes de introducirlas. Hay que tener cuidado con ejemplares magnéticos ya que pueden ser atraídos por los electroimanes del microscopio y dañar el mecanismo interno sino se han fijado bien. Los electrones son emitidos por un filamento y acelerados hacia la muestra a través de un arreglo de electroimanes que actúan como las “lentes” para enfocar el haz de electrones. Al final de la columna, justo encima del objetivo hay un arreglo de electroimanes encargados de dirigir el haz cuando se lleva a cabo el barrido de la muestra. Esto se muestra a grandes rasgos en la imagen inferior [34].

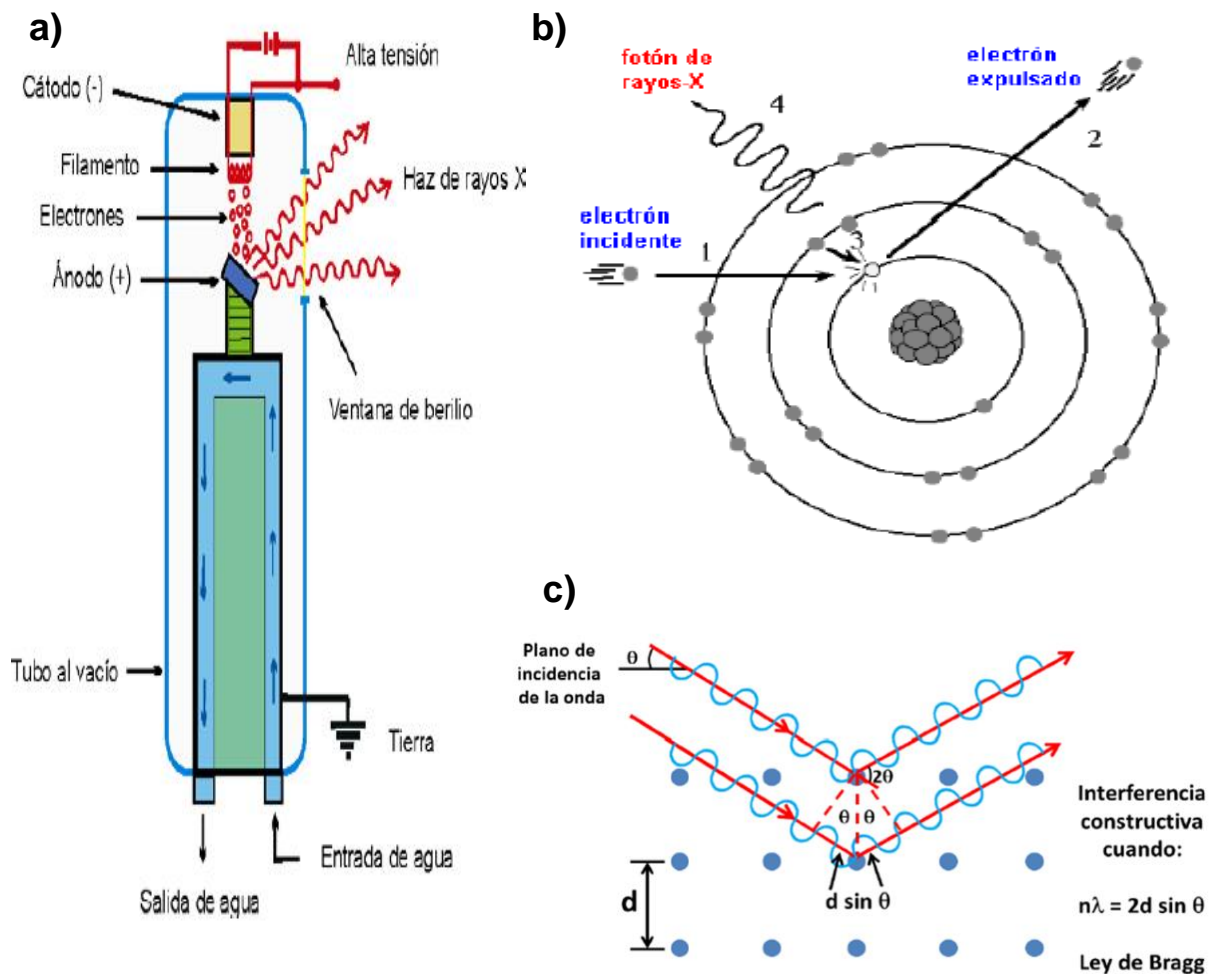


**Figura 2.3** Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. Reproducido de [35].

### 2.2.2 X.R.D.

La difracción por rayos-X (XRD por sus siglas en inglés) permite la determinación de la estructura cristalina de los materiales mediante el análisis de los patrones de difracción resultado de la interacción entre un haz de rayos-X y los átomos que conforman la materia. Los materiales cristalinos están conformados por planos de átomos ordenados de una manera específica, esta configuración es única de cada material y se repite por toda la estructura. Cuando un haz de rayos X atraviesa la muestra los planos atómicos difractan los rayos en varias direcciones y con distintas intensidades, estos datos son recolectados por el equipo y se obtiene información sobre su estructura, fases cristalinas y fisicoquímica elemental. La ley de Bragg (figura 2.4 (c)), es el principio matemático utilizado para relacionar el ángulo de difracción con los planos detectados,  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

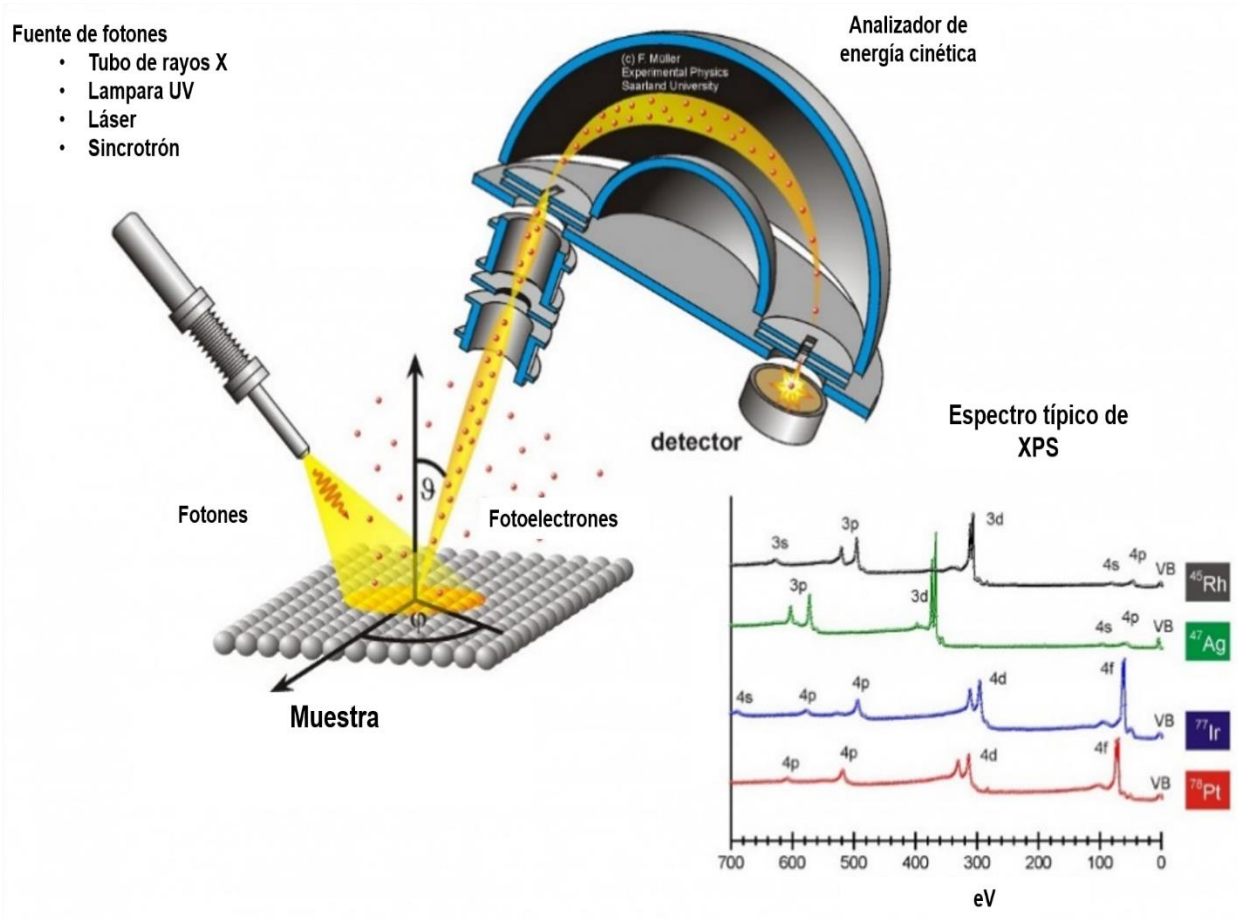
Para producir los rayos-X se aceleran electrones que impactan sobre un metal. Al impactar con los átomos del metal desprenden electrones de capas internas, los de niveles superiores bajan a ocupar los lugares vacantes y en el proceso emitan rayos-X (figura 2.4 (a) y (b)). Éstos son usados para bombardear una muestra en polvo, la cual contiene infinidad de cristales en distintas posiciones, así se puede cubrir la mayoría de las orientaciones y obtener un patrón más completo y exacto mientras el emisor y detector giran alrededor de la muestra, midiendo la intensidad y ángulos de difracción. La siguiente figura muestra un esquema simplificado [36].



**Figura 2.4** Esquema de los principios en difracción de rayos-X. Reproducido de [37].

### 2.2.3 X.P.S.

Otra técnica de análisis que toma ventaja de la alta energía de los rayos-X se conoce como espectroscopia de fotoemisión de rayos-X (XPS por sus siglas en inglés). Utilizando el efecto fotoeléctrico como principio de operación, un haz de alta energía impacta sobre la superficie de la muestra, los electrones de esta absorben la energía y expulsan fotoelectrones con una energía cinética que se puede utilizar para determinar la energía de enlace del electrón expulsado y la energía de fotones. Las energías involucradas en estas interacciones son características de cada átomo y nivel electrónico. Por lo tanto, la intensidad con la que escapan es específica del elemento químico emisor. Los espectros resultantes permiten discernir distintas características en la muestra como: la concentración de distintos átomos, así como a cuáles otros átomos están ligados, estados de oxidación, estructura y densidad de estados electrónicos (figura 2.5). La superficie de un material es el primer sitio de interacción entre distintos compuestos y el ambiente. Esto vuelve de suma importancia conocer las reacciones que se llevan a cabo sobre la superficie: corrosión, reacciones catalíticas, conductividad y propiedades aditivas son parte de algunos procesos que comienzan sobre la capa externa. Las modificaciones de estas áreas son usadas para mejorar las características y procesos químicos que se llevan a cabo con el fin de obtener propiedades deseadas en los materiales, como sartenes antiadherentes, superficies antibacteriales o electrónicos flexibles [38].



**Figura 2.5** Esquema del equipo XPS, espectro obtenido y efecto fotoeléctrico. Reproducido de [39].

#### 2.2.4 FTIR

Entre las técnicas de análisis químicos más populares se encuentran las de espectrometría de absorción. Estas toman ventaja de que las sustancias a estudiar pueden ser en estado gaseoso, líquido o sólido ya sean cristalinas o amorfas, orgánicas e inorgánicas. Al ser un análisis no destructivo permite conservar la cantidad de material usada para el estudio. La espectrometría infrarroja, estudia la interacción entre los átomos y la radiación infrarroja. Se basa en el principio elástico de Hooke, a mayor fuerza, mayor deformación. Los fotones del haz láser excitan la nube de electrones que orbitan los átomos de la muestra, si la frecuencia de la radiación concuerda con la frecuencia de vibración natural de la molécula hay un cambio en la amplitud de la vibración molecular y se absorbe la radiación. La energía promueve los electrones a un estado excitado y emiten energía en forma de luz cuando regresan a su estado basal. Debido a que la frecuencia de vibración depende de la masa de los átomos, rigidez de los enlaces (energía) y estructura física de las moléculas, estos análisis son muy útiles para determinar la composición de los compuestos moleculares y su concentración. Los espectros de absorción y transmisión obtenidos sirven para identificar cualitativa y cuantitativamente la presencia de grupos funcionales, especies químicas y estructura molecular. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, calcula el espectro obtenido de los datos a partir del uso de múltiples longitudes de onda, obtenidos por un interferómetro, (figura 2.6) y al medir la energía absorbida de cada haz usado. El proceso se repite varias veces con distintas longitudes de onda para obtener el siguiente dato. Usando el algoritmo de la transformada de Fourier el equipo procesa los puntos de información y reconstruye el espectro de la muestra [40].

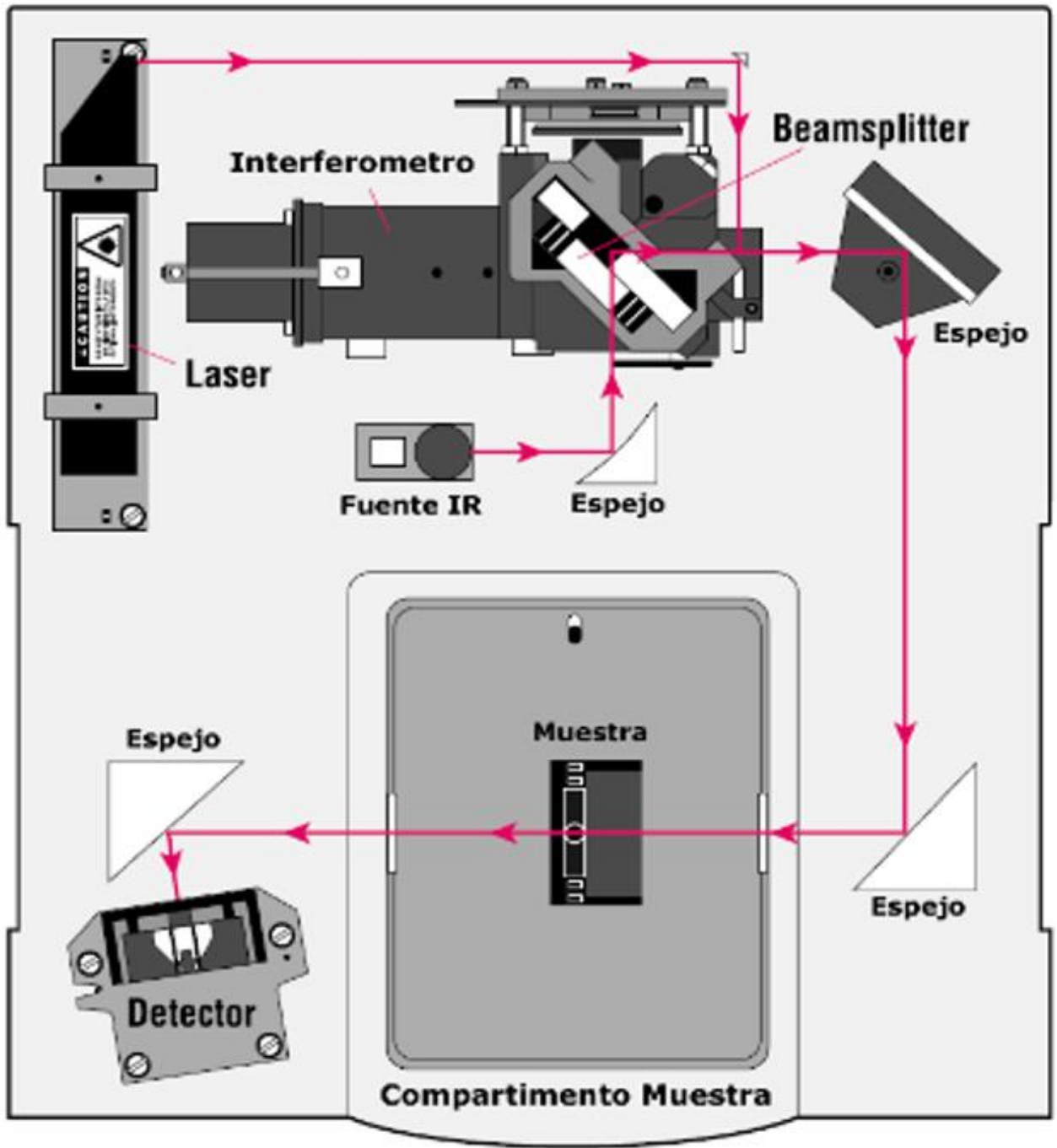
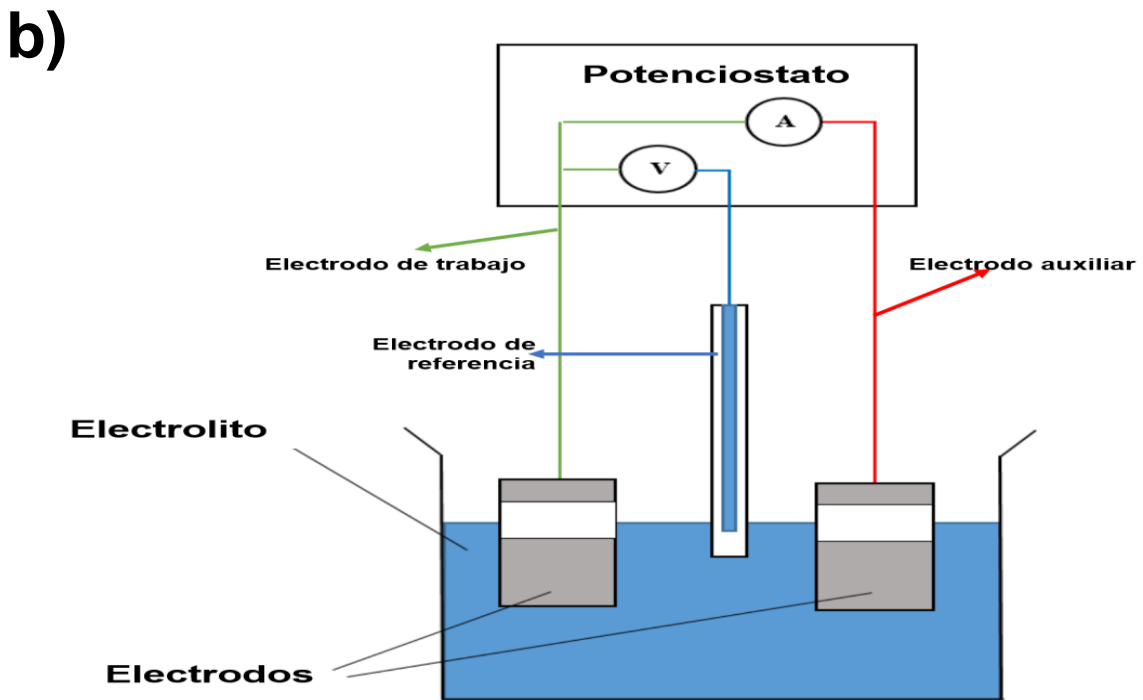
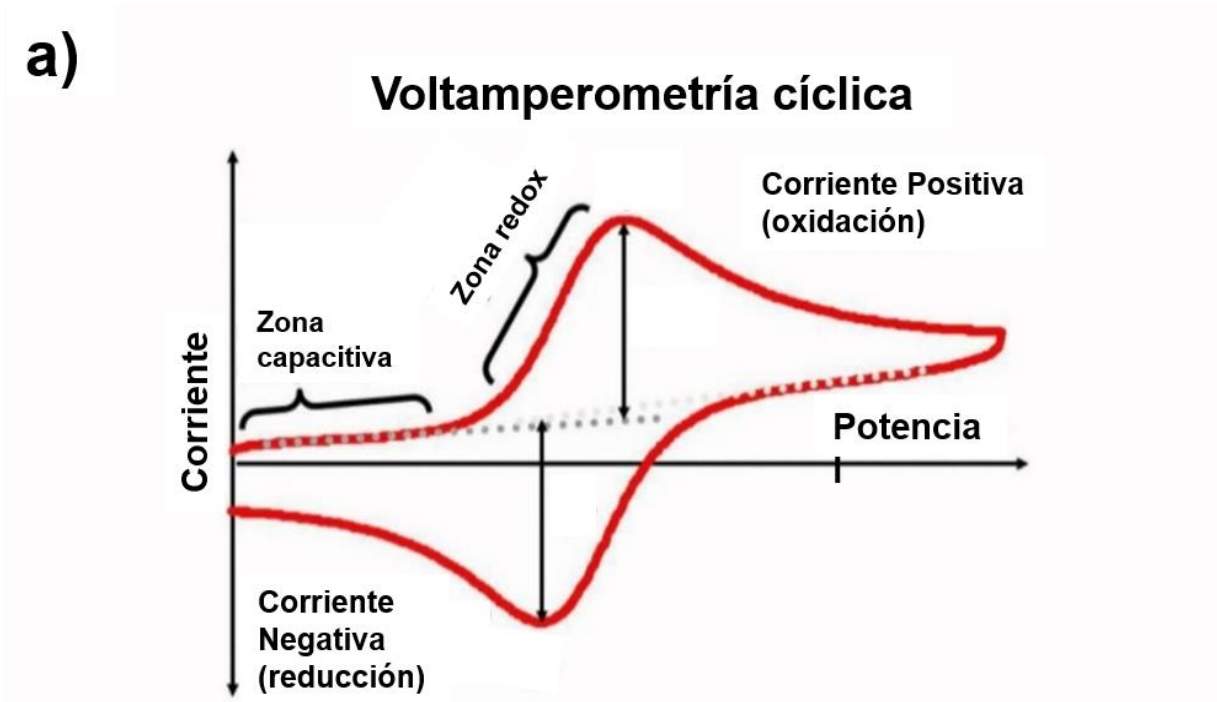


Figura 2.6 Esquema interno de un equipo FTIR. Reproducido de [41].



### 2.2.5 Voltamperometría cíclica

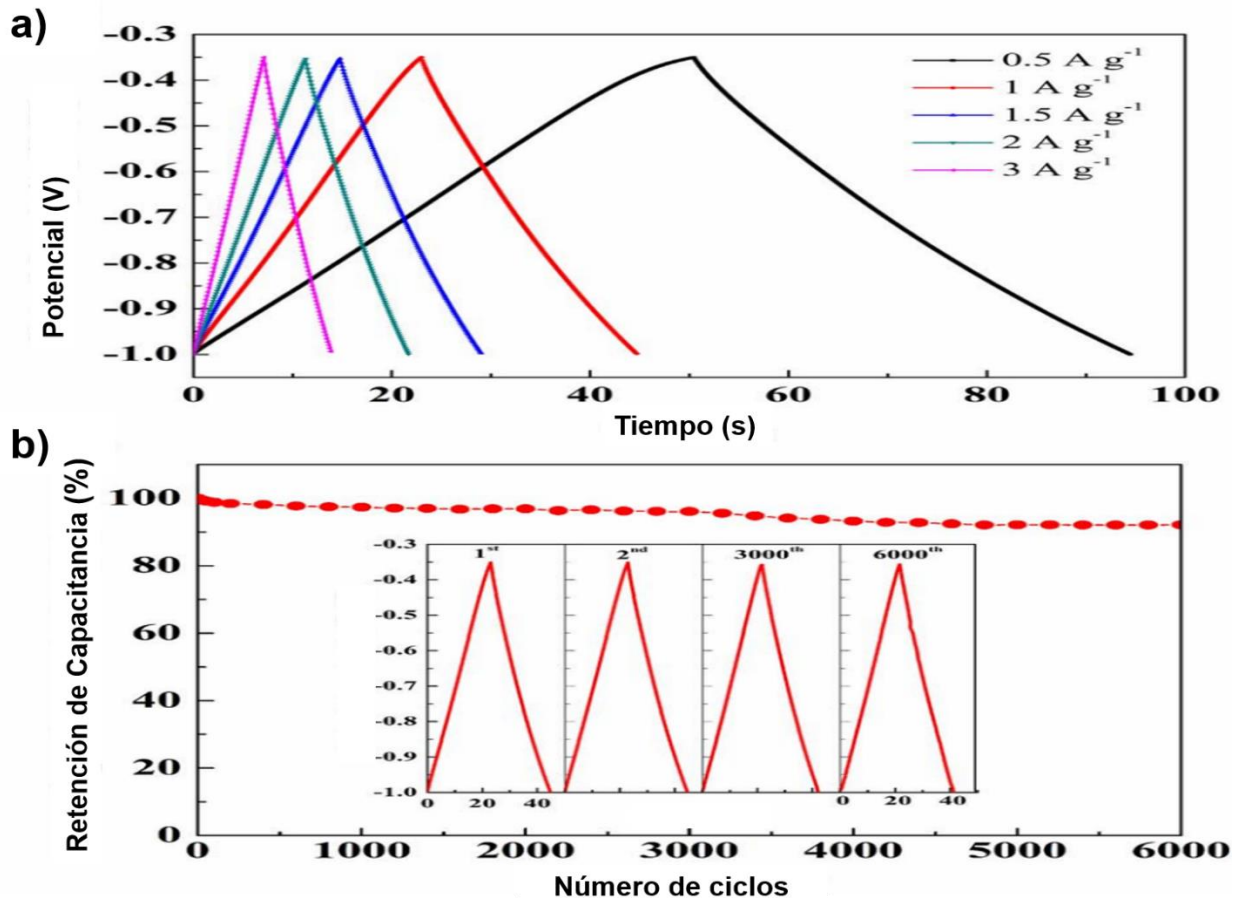
La electroquímica es una herramienta muy útil para estudiar los cambios químicos relacionados con el flujo de electrones, generalmente reacciones de oxidación o reducción. La voltamperometría cíclica (CV) es una de las técnicas más usadas para determinar la cinética de las reacciones de transferencia de electrones, la termodinámica de los procesos redox y los niveles de energía de especies moleculares. Las mediciones se llevan a cabo al aplicar un voltaje y medir los cambios de corriente que suceden a medida que el voltaje se incrementa de forma lineal y la reacción de oxidación sucede. Cuando el valor preestablecido es alcanzado se invierte la polaridad del voltaje y se registran los cambios de reducción, esto se puede observar de forma gráfica en la figura 2.7 (a). La corriente generada es resultado de la transferencia de electrones entre las especies del analito y los electrodos que se encuentran sumergidos dentro de una solución iónica que sirve como transporte de cargas. La configuración del equipo requiere de tres electrodos (figura 2.7 (b)). El de trabajo el cual se encarga de aplicar el potencial de forma variada y controlada, el electrodo de referencia que siempre mantiene el mismo potencial definido y el electrodo auxiliar para mantener la corriente del electrodo de trabajo en equilibrio [42].



**Figura 2.7** (a) Curvas de respuesta de voltamperometría cíclica [43] y (b) Esquema típico de una celda de tres electrodos [44].

### 2.2.6 Ciclado galvanostático

Utilizando un principio similar al anterior, dentro de una celda de prueba electrolíticas se colocan los electrodos a analizar. A diferencia de la voltamperometría cíclica, en esta prueba se hace circular una corriente directa (d.c.) positiva a través de la celda y se mide la respuesta en voltaje, cuando se llega al máximo se invierte la polaridad de la corriente y se registra la descarga del dispositivo de prueba. Con las curvas de carga y descarga se obtiene la velocidad de respuesta al cambio de polaridad, capacidad máxima de carga a un tiempo dado y estabilidad electroquímica, reversibilidad, de los materiales a distintas densidades de corriente durante los ciclos de pruebas. La figura 2.8 muestra estas curvas (GCD por sus siglas en inglés) [45].



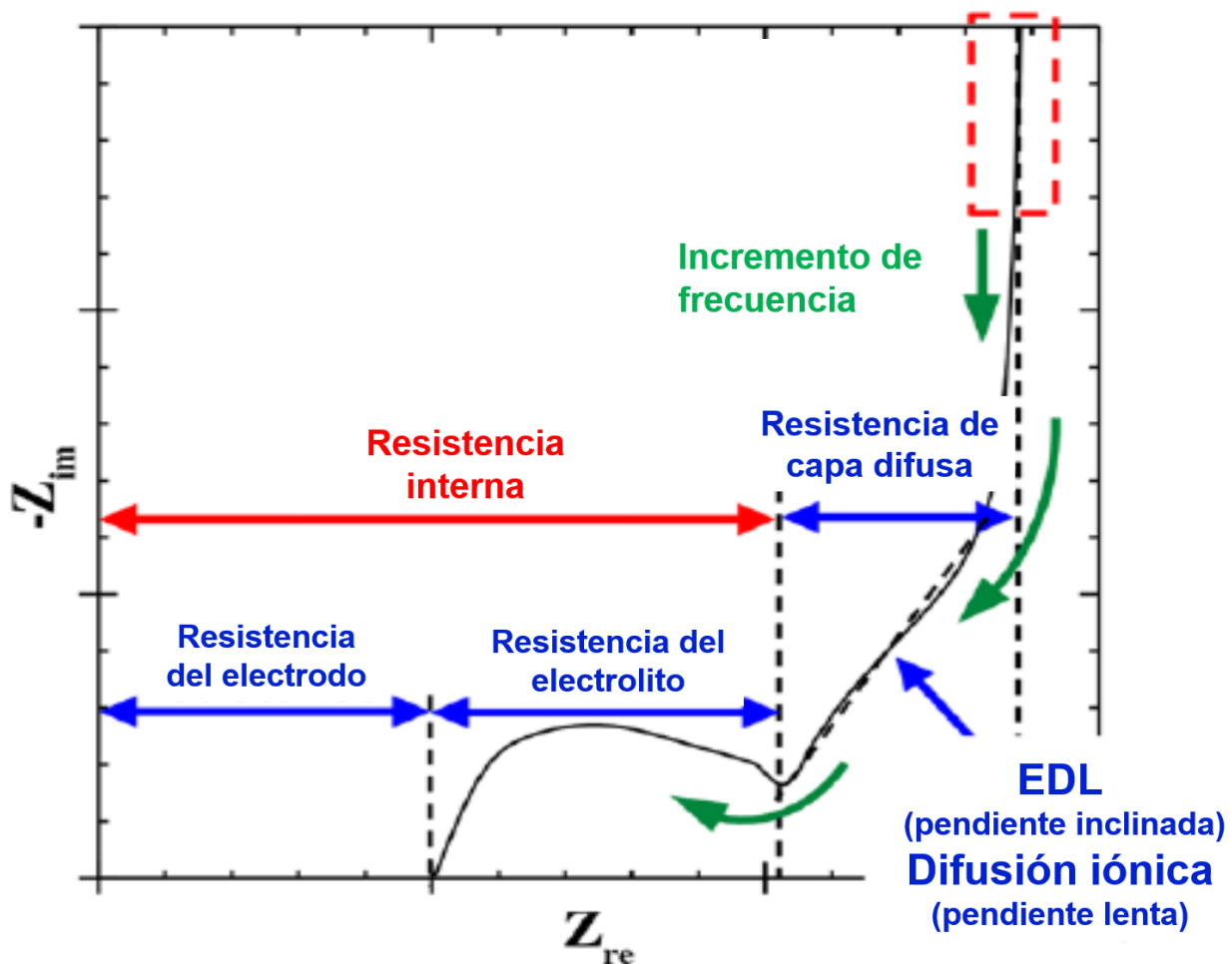
**Figura 2.8** Curvas de carga y descarga galvanostática (GCD) típicas. a) Con distintas densidades de energía, b) retención al cabo de múltiples ciclos de carga y descarga. Reproducido de [46].

### 2.2.7 Espectroscopia de impedancia

Es otro de los métodos electroquímicos utilizados en caracterización de celdas de combustible, baterías, capacitores y demás dispositivos para almacenaje de energía. La ventaja de EIS radica en que con una sola técnica es posible determinar las contribuciones de los procesos químicos individuales dentro del dispositivo analizado a través de su impedancia. Los varios componentes que constituyen una batería o capacitor (electrodo, electrolito, separador, colector) al no ser del mismo material tienen un comportamiento distinto al paso de la carga entre ellos e impedirán de manera diferente el trayecto de los electrones ante las reacciones químicas. Al no poder ver dentro de los dispositivos cuando se llevan a cabo las pruebas es necesario modelar nuestro SC con componentes eléctricos conocidos que presenten las características de impedancia vistas en las pruebas, es decir: resistencia, inductancia, capacitancia. Para esto se crea un circuito equivalente que se aproxime lo más posible al comportamiento de los componentes internos de los dispositivos. Este circuito equivalente permite observar las etapas individuales de los procesos químicos al separar las zonas que actúan como resistencias de las que se comportan como capacitancia o inductancias. Para una resistencia, su impedancia es simplemente su valor de resistencia medido en ohmios, para un capacitor la impedancia debe tomar en cuenta la frecuencia y capacitancia, así como un componente imaginario.

Para obtener estos valores se inyecta una señal de corriente alterna (a.c.) del orden de mV y se varía de alta a baja frecuencia. Estos cambios de frecuencia generan un movimiento rápido o lento de los iones dentro de la celda, la migración de éstos del electrolito al electrodo, del electrodo al colector y viceversa se da mediante fenómenos electroquímicos, los cuales necesitan tiempo para llevarse a cabo, por esto mismo la frecuencia de la señal permite establecer cuál mecanismo de reacción y región del dispositivo se está analizando [46]. Estas variaciones se observan en las gráficas de Nyquist, las curvas se dividen en las etapas que representa el proceso electroquímico que se está llevando a cabo según la región de la frecuencia. El diagrama de la figura 2.9 muestra las distintas partes típicas de un estudio EIS. El eje vertical es la impedancia imaginaria ( $Z_{im}$ ) mientras que el eje x es de la impedancia real ( $Z_{re}$ ) la cual se incrementa

de izquierda a derecha. Sobre este último se observan procesos de baja frecuencia en la parte izquierda, mientras los de alta frecuencia se ubican en la parte derecha de la gráfica, reacciones químicas y procesos de difusión respectivamente. Las áreas claves de la curva son tres, del origen a donde empieza el semicírculo, el semicírculo y donde intercepta el eje x y por último la pendiente a la derecha. La primera parte se denomina resistencia en serie ( $R_s$ ), equivalente al electrodo, interface electrodo/electrolito. La segunda, el semicírculo es la resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) asociada a la resistencia del electrodo. Finalmente, la pendiente se denomina como impedancia de Warburg y se da con los procesos de difusión iónica o formación de doble capa eléctrica según el grado de la inclinación.



**Figura 2.9** Grafica de Nyquist con las regiones correspondientes a los distintos procesos físicos de las reacciones químicas [46].

### 2.2.8 Caracterización electroquímica

Los experimentos electroquímicos, voltamperometría cíclica (CV) y carga/descarga galvanostática (GDC), se investigaron utilizando una estación electroquímica potenciostato/galvanostato WaveNow. En la configuración de dos electrodos, con tasas de muestreo de 5, 10, 20, 50, 70 y 100 mV/s y un rango de potencial de 0-1.2 V. Las curvas GDC se obtienen como sigue: Primero, una corriente positiva de 10 mA se aplica a las muestras estudiadas durante 10 segundos, tiempo de carga. Al alcanzar un voltaje máximo de carga entre 1.2-2.2 V, se aplica una corriente negativa de -10 mA para descargar las muestras que se estén analizando. Los análisis de impedancia electroquímica se realizaron en un equipo distinto, (Biologic SP-300), aplicando un voltaje de corriente alterna (a.c.) con 30 mV de amplitud y frecuencias de 10 Hz a 100 kHz bajo condiciones de circuito abierto. Para calcular la capacitancia específica ( $C_s$ , F/g) empleamos las curvas GDC y la siguiente ecuación:

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

Donde  $I$  es la corriente de descarga,  $\int V(t)dt$  es el área total bajo la curva de descarga,  $m$  es la masa activa y  $\Delta V$  es la caída de voltaje tras una descarga completa. La densidad de energía específica ( $E$ , Wh/kg) de los supercapacitores se obtuvo con la ecuación:

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

La densidad de potencia de los dispositivos (W/kg) la calculamos con la ecuación:

$$P = \frac{3600 \cdot E}{\Delta t} \dots \dots (4)$$

Con  $\Delta t$  como el tiempo de descarga de la curva en segundos (seg).

Todas las curvas de los análisis electroquímicos (CV, GDC) presentadas se obtuvieron como un promedio representativo de siete curvas por cada tipo de configuración descrita en la tabla 3.

## Capítulo 3

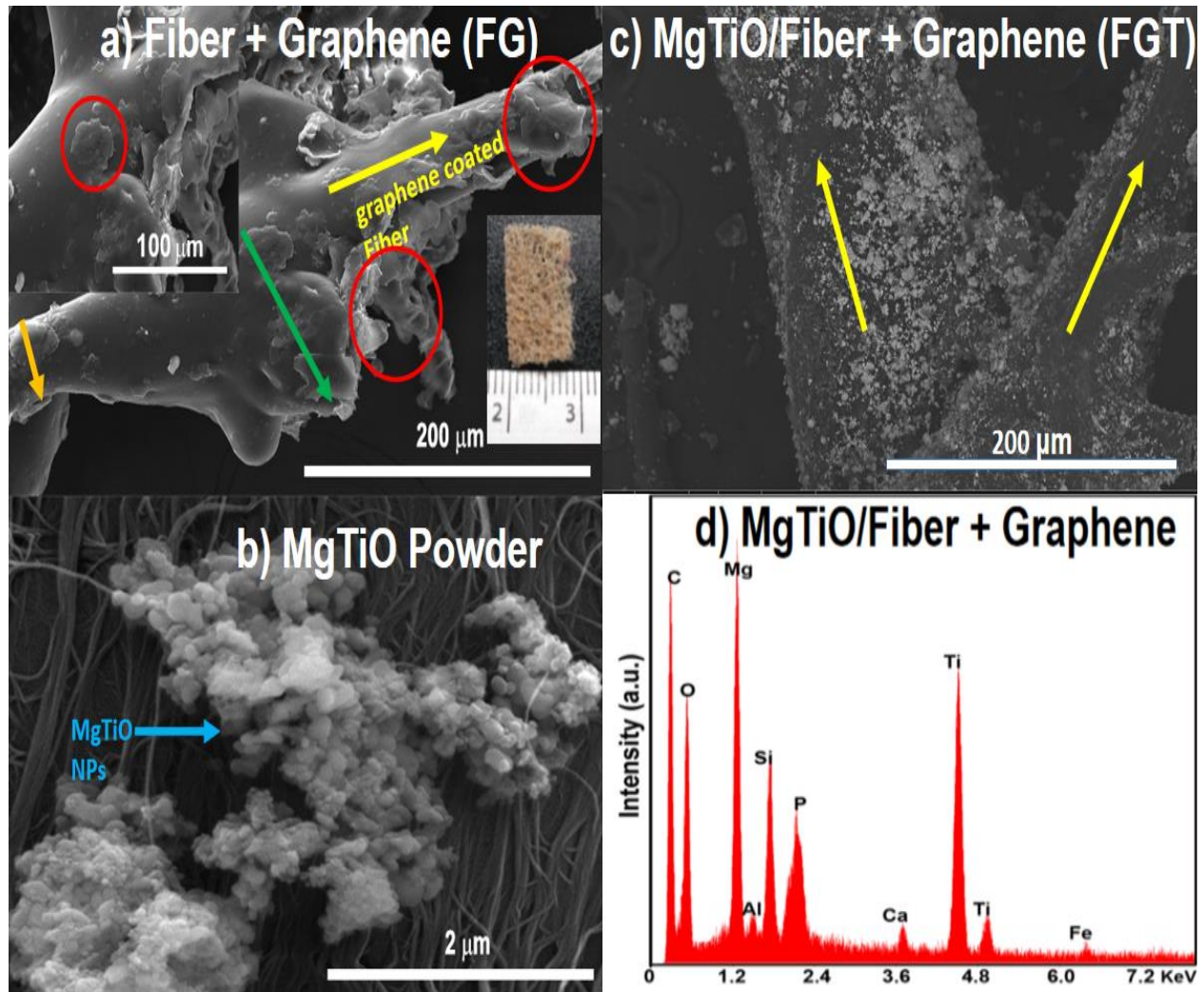
### Resultados y Discusión

#### 3.1 Supercapacitor hecho a base de fibra de coco y titanato de magnesio

##### 3.1.1 Caracterización morfológica y estructural de los electrodos FG y FGT

Los electrodos de los dispositivos se analizaron bajo un microscopio electrónico de barrido (SEM Quanta 250) con una energía de 15kV y un microscopio electrónico de alta resolución (HRTEM JEOL JEM-2010). La espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva (EDS) se llevó a cabo utilizando un detector Thermo Scientific acoplado al equipo del microscopio electrónico SEM. Las fibras de coco empleadas en los electrodos tienen un diámetro entre 50-70  $\mu\text{m}$  y son de color amarillo-naranja (recuadro figura 3.1 (a)). Mientras que las fibras de coco recubiertas con las hojuelas de grafeno tienen una dimensión promedio de 10 x 18  $\mu\text{m}$ , esto se puede visualizar en la micrografía del SEM (figura 3.1 (a)). El tamaño entre las flechas verde y naranja en la misma figura ayuda a visualizar una diferencia en el grosor del recubrimiento de grafeno, el cual no resulto uniforme. Adicionalmente, varias de las hojuelas de grafeno adheridas a la fibra tienen una distribución completamente aleatoria y sobresalen de la superficie de las fibras (círculos rojos, figura 3.1 (a)). Las nanopartículas (NPs) del polvo MgTiO con el que se decoraron los electrodos FG se muestran en la micrografía de la figura 3.1 (b). El tamaño de las partículas abarca un rango entre 60-120 nm y como se ve en la imagen del SEM (figura 3.1 (b)) tienden a formar cúmulos. En la figura 3.1 (c) se aprecia cómo se distribuyen las NPs del polvo MgTiO sobre las fibras de los electrodos FG. La fibra de la izquierda tiene un diámetro promedio de 116  $\mu\text{m}$  mientras que el diámetro de la derecha es de 78  $\mu\text{m}$ , a partir del análisis de varias imágenes SEM se estimó que solamente el 63 % de la superficie cubierta con grafeno fue recubierta con polvo de titanato. El análisis elemental (EDS) de la composición de los electrodos FGT, figura 3.1 (d), indica la presencia de los elementos Mg, Ti, C y O. Estos resultados eran esperados debido a la presencia de las NPs de MgTiO y de las hojuelas de grafeno. En contraste, la observación de picos asociados a contaminantes como el Fe, P, Si y Ca se asociaron a la fibra de coco, la cual se obtiene del reciclaje y no bajo un proceso de producción limpio.

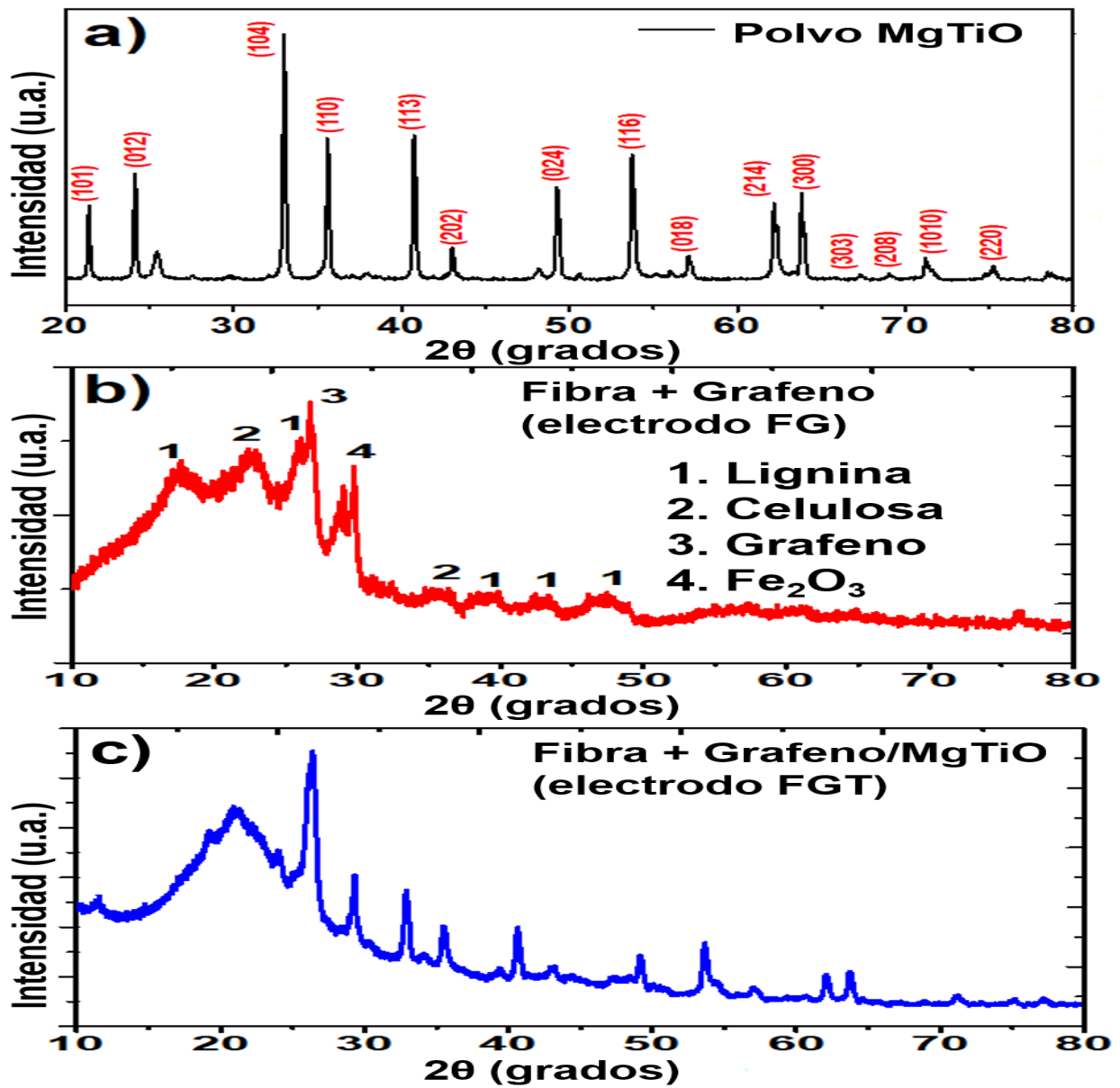
Adicionalmente, un estudio anterior reportó la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$  en fibras de coco [47] y elementos como Si, Na y Al se han encontrado en otros análisis [48]. De cualquier forma, la cantidad de estos elementos contaminantes es muy pequeña a comparación de los elementos más prominentes como el Mg, Ti y O, por lo tanto, no afectan el desempeño electroquímico de los dispositivos.



**Figura 3.1** Micrográficas SEM y espectro EDS de las fibras. a) Fibra + grafeno (FG). b) Polvo MgTiO. c) Fibra + grafeno con polvo MgTiO<sub>3</sub> añadido (FGT). d) Espectro EDS del electrodo FGT.



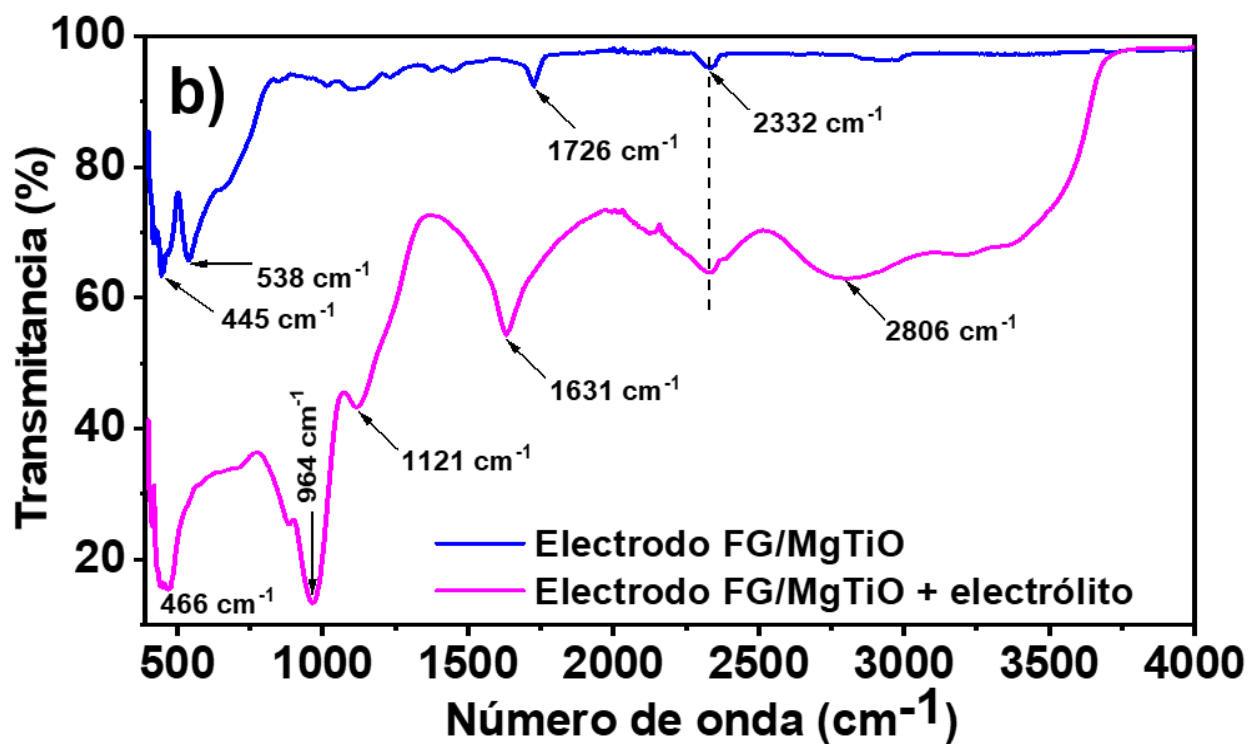
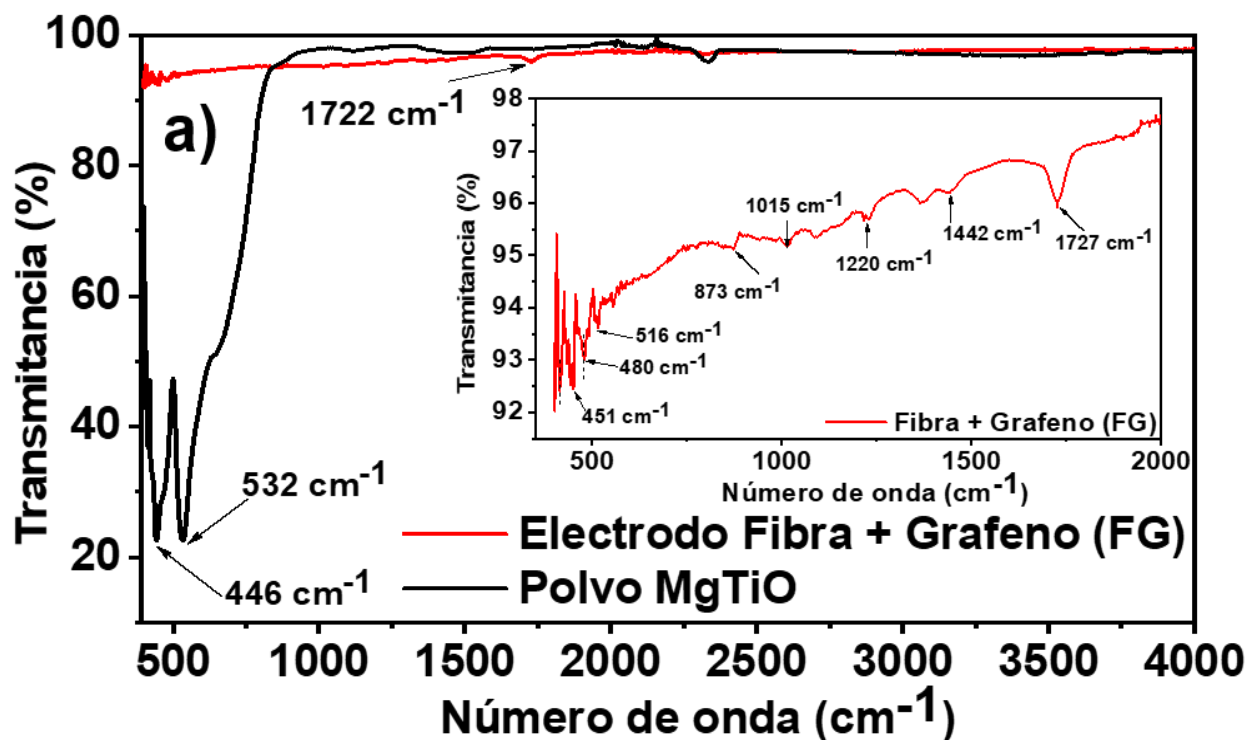
La difracción de rayos-X (XRD) de todas las muestras se obtuvo con un equipo Bruker D8 con radiación Cu-K ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) con un intervalo  $2\theta$  de  $10-80^\circ$ . Los difractogramas de los polvos MgTiO en la figura 3.2 (a) muestran los picos de difracción principales centrados en  $32.9$ ,  $35.5$ ,  $40.7$  y  $53.7^\circ$  estos valores de  $2\theta$  corresponden a los planos (104), (110), (113) y (116) respectivamente. Con base en la carta JCPDS-06-0494, la estructura de este material es romboédrica, esto lo confirmamos con los índices de difracción reportados en otros estudios [49]. En la figura 3.2 (b) se muestra el patrón XRD de la fibra de coco cubierta con grafeno. Aquí se aprecian bandas amplias en  $17.4$ ,  $22.3$ ,  $26.7$  y  $29.9^\circ$  las cuales han sido atribuidas a la lignina, celulosa, grafeno y al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  respectivamente [48][50-52]. Debido a que la celulosa y lignina son los componentes principales de las fibras de coco, los picos de difracción anchos atribuidas a estas son previsible [48] al igual que las bandas menores entre  $30-50^\circ$  de la celulosa y lignina [48][51][52]. En la literatura se ha reportado la presencia del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las fibras de coco naturales [47], añadiendo al hecho de que el espectro EDS detectó el Fe, la presencia de picos asociados al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el difractograma es razonable. El último patrón XRD (figura 3.2 (c)), corresponde al electrodo FGT. Se observan fácilmente los picos asociados a la lignina y celulosa entre  $15-30^\circ$ , las señales correspondientes a las NPs de MgTiO también son visibles y el pico de  $26.7^\circ$  atribuido al grafeno se aprecia claramente [53]. La presencia de los varios picos asociados a los distintos materiales que componen los electrodos demuestra su naturaleza compuesta.



**Figura 3.2** Difractogramas de los materiales que conforman los electrodos. a) Polvo MgTiO<sub>3</sub>. b) Electrodo fibra + grafeno (FG). c) Electrodo MgTiO<sub>3</sub>/fibra + grafeno.

### 3.1.2 Análisis superficial de los electrodos FG y FGT

Con el objetivo de determinar los grupos funcionales que pudiesen contribuir al desempeño de los SC, se analizó la superficie de los electrodos mediante la técnica FTIR. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), se registró con un analizador Thermo Scientific Nicole i50, configuración ATR ente los 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . En el caso del polvo  $\text{MgTiO}_3$  (figura 3.3 (a)) existen dos bandas en 446 y 532  $\text{cm}^{-1}$ , éstas corresponden a los enlaces Mg-O y Ti-O respectivamente [54]. El espectro del electrodo recubierto con grafeno (FG) muestra tres bandas en 451, 480 y 516  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a los enlaces Ca-O, Si-O y Fe-O, los cuales se encuentran en las fibras de coco [47]. También se observan picos en 873, 1015, 1220, 1371, 1449 y el más pronunciado en 1727  $\text{cm}^{-1}$  (recuadro figura 3.3 (a)), estos se han atribuido a cadenas C-H, C-O, C-O-C, C-O-H, O-H y finalmente C=O, combinaciones observadas característicamente en el óxido de grafeno [55][56][57]. Esto indica que el grafeno depositado sobre las fibras de coco está oxidado. Las bandas del electrodo FGT (figura 3.3 (b)) muestran los enlaces asignados a Mg-O y Ti-O en 445 y 538  $\text{cm}^{-1}$  y un par más en 1726 y 2332  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a una unión C=O de óxido de grafeno y  $\text{CO}_2$  adsorbido de la atmosfera respectivamente [57]. Al someter los electrodos FGT a un ataque de electrolito ya sea del ácido (PVA/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) o la solución oral (OES), se forman bandas en 466, 964, 1121, 1631, 2332, 2806 y en 3305  $\text{cm}^{-1}$  (curva rosa en la figura 3.3 (b)). Estos se atribuyen a los enlaces metálicos (Mg-O, Ti-O), vibraciones de estiramientos C-O provenientes de grupos COOH, estiramientos de C=C,  $\text{CO}_2$  adsorbido, enlaces C-H y grupos OH de grupos carboxílicos (COOH) [56][58][59]. Por ende, se asume que las interacciones entre los electrolitos y la superficie de los electrodos forman grupos carboxílicos. Al comparar ambas bandas (azul y magenta) en la figura 3.3 (b) se deduce que la adsorción del  $\text{CO}_2$  es mayor después de la interacción del electrolito.

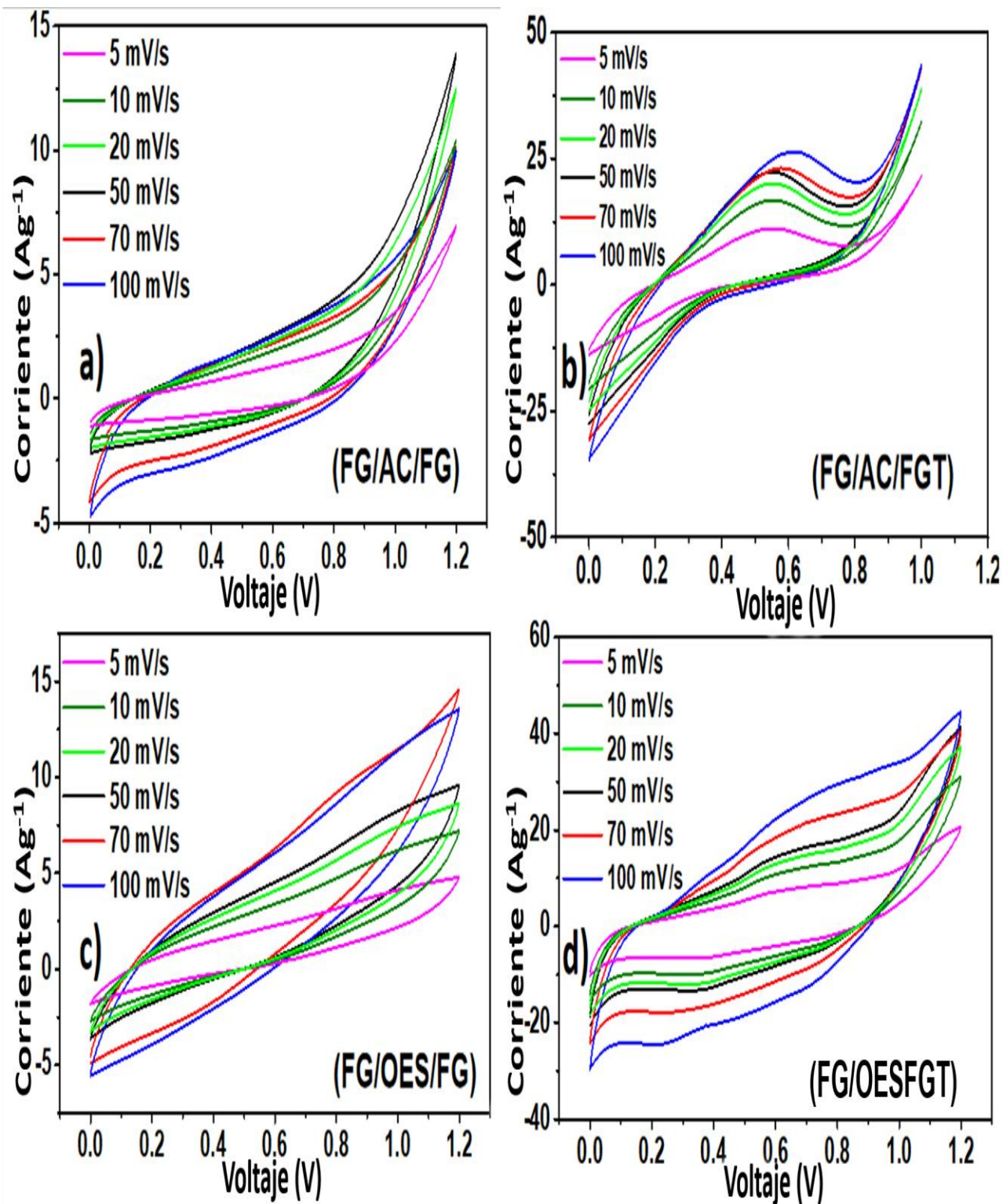


**Figura 3.3** Espectros FTIR. a) Polvo MgTiO y electrodo FG. b) Electrodo FGT y FGT tras interacción con el electrólito.

### 3.1.3 Análisis de voltamperometría cíclica, descarga galvanostática y retención de capacitancia.

Las curvas de voltamperometría cíclica (CV) que se muestran en la figura 3.4 permiten distinguir las respuestas de los dispositivos según su tipo de electrodo. Todas las pruebas se realizaron con tasas de muestreo a 5, 10, 20, 50, 70 y 100 mV/s. Conforme se incrementa el intervalo del barrido la forma de las curvas se mantiene mientras aumenta su grosor. Esto indica que los supercapacitores tienen un comportamiento capacitivo y electroquímicamente estable. La curva de CV de la celda simétrica FG/AC/FG (figura 3.4 (a)) tenía una forma ovalada sin regiones de oxidación-reducción, por lo cual creemos que almacena su carga mediante el método de doble capa eléctrica (EDL) [60]. En contraste, las curvas de la configuración FG/AC/FGT fabricada con las nanopartículas de MgTiO (figura 3.4 (b)) presentan picos redox en los 0.63 V, esto indica la presencia de reacciones de oxidación-reducción como manera de almacenar su carga. La inclusión de los polvos de MgTiO a los electrodos incrementa la densidad de corriente (en 0.63 V) de 2.7 a 23.4 A/g. Contraste las curvas azules en las figuras (a) y (b). Este incremento  $\approx 744$  % veces la corriente tras incorporar el titanato al ánodo. La figura 3.4 (c) presenta la respuesta de CV para la celda FG/OES/FG con el electrolito OES. Esta curva resultó con una amplitud mayor que su contraparte FG/AC/FG (midiendo en 0.6 V hay un incremento aproximado del 66 %), sugiriendo que el uso del electrolito OES produjo mayor almacenamiento de carga en los electrodos de fibra de grafeno (FG). Un análisis entre las curvas 3.4 (a) y (c) indica que la forma de la curva de voltamperometría cíclica de la celda FG/AC/FG se vuelve cerrada arriba de voltajes de 1 V, lo cual sugiere el comienzo de un comportamiento resistivo. Por lo tanto, el rango de trabajo óptimo para el dispositivo mencionado es de 0-1 V. En el caso del dispositivo FG/OES/FG no aparece esta región estrecha dentro del rango 0-1.2 V, sugiriendo un intervalo de trabajo más amplio. Asimismo, el dispositivo FG/OES/FGT, electrolito OES y ánodo con polvo de MgTiO, presenta una corriente mayor (24.1 A/g) que el supercapacitor FG/OES/FG (6.9 A/g) en la marca de los 0.6 V, también las curvas de CV a distintas tasas de muestreo son más amplias, figura 3.4 (d). Lo cual quiere decir que la capacitancia de la celda FG/OES/FGT es superior que la celda FG/OES/FG. La ventana de trabajo de la celda FG/OES/FGT es mayor (0-1.2 V) que la de la celda FG/AC/FGT (0-0.95 V), figura 3.4 (b).

El dispositivo FG/OES/FGT tiene centros de oxido-reducción claramente visibles en 0.22 y 0.63 V. Con esto es posible determinar que los dispositivos construidos con partículas de MgTiO presentan almacenaje de cargas a través de redox, mientras que los dispositivos sin estos óxidos utilizan el mecanismo de doble capa eléctrica (EDL) para almacenar su carga. Claramente, al utilizar el electrolito biodegradable (OES) incrementó la capacitancia y corriente de los dispositivos, con y sin las partículas de titanato (comparación entre las curvas azules en 3.4 b y d). Esto ocurrió debido a que el electrolito oral (OES) contiene una mayor cantidad de iones ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$ ) que su contraparte ácida PVA/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  (el cual solo contiene  $\text{H}^+$  and  $\text{PO}_3^{-4}$ ), por lo tanto, tiene una mayor cantidad de portadores de carga. Adicionalmente, los iones presentes en la solución OES son de un menor tamaño comparados con el ion de  $\text{PO}_3^{-4}$ , lo cual facilita la difusión dentro de los electrodos.

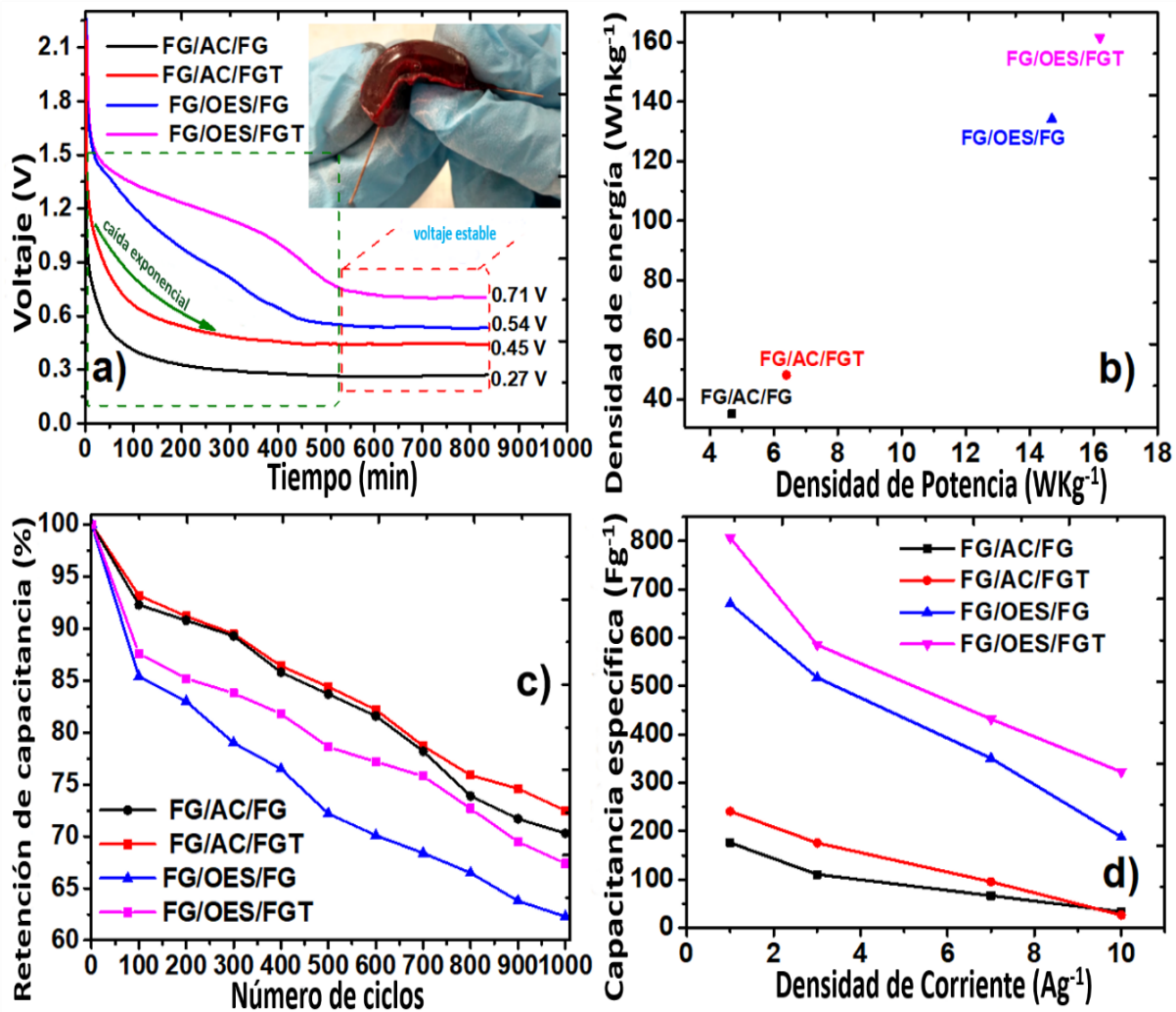


**Figura 3.4** Curvas de voltamperometría cíclica de varias configuraciones. a) Electrodo FG/AC/FG. b) FG/AC/FGT. c) FG/OES/FG. d) FGT/OES/FGT.

La figura 3.5 (a) presenta las curvas de descarga galvanostática (GDC) de los dispositivos. Todas las curvas presentan dos comportamientos: Primero, una caída exponencial típica de un comportamiento de supercapacitor [61] (recuadro verde) y en segundo lugar un componente asociado al comportamiento visto en baterías [62], un voltaje de salida estable (recuadro rojo). Los supercapacitores FG/AC/FG y el FG/AC/FGT descargaron su energía almacenada en  $\approx 400$  min y  $\approx 450$  min respectivamente. Al utilizar el electrolito OES, la caída de voltaje disminuye,  $\approx 550$  y  $\approx 600$  para las celdas de FG/OES/FG y FG/OES/FGT respectivamente. Una vez que el componente capacitivo se ha descargado, se observan voltajes de salida estables (componente tipo batería) de 0.27, 0.45, 0.54 y 0.71 V para las configuraciones de FG/AC/FG, FG/AC/FGT, FG/OES/FG y FG/OES/FGT respectivamente (figura 3.5 (a)). Las partículas de MgTiO incrementaron el voltaje de operación en 66 % y 31 % dentro las celdas con los electrolitos PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y OES respectivamente. Esta respuesta se acredita a la inestabilidad térmica en los electrodos, la cual genera una descomposición farádica continua [63]. El recuadro de la figura 3.5 (a) muestra una foto de un dispositivo. La capacitancia específica (con 1 A/g), la densidad de energía y densidad de potencia de la parte capacitiva (caída exponencial) se calcularon a partir de las curvas GDC y las ecuaciones en la sección 2.6.1, los datos se resumen en la tabla 3. Se observa que la capacitancia específica y densidad de energía se incrementaron  $\approx 37$  % y  $\approx 20$  %, después de añadir las partículas de MgTiO a los SC con los electrolitos de PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y OES respectivamente. La capacitancia y energía específica se incrementaron 234% y 281% respectivamente, tras cambiar del electrolito PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al OES, se observa al comparar los dispositivos FG/AC/FG y FG/OES/FG o FG/AC/FGT y FG/OES/FGT de la tabla 3. Los supercapacitores hechos con el electrolito OES obtuvieron capacitancias y densidades de energía mayores a los hechos con PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, debido al alto contenido y menor tamaño de los iones dentro de la solución OES. Los radios del Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Cl<sup>-</sup> son 120, 138, 74, 72 y 181 pm respectivamente, estos iones se mueven más rápido que los iones de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (238 pm) y permite una difusión más fácil y por lo tanto mejor almacenamiento dentro de la estructura porosa de las fibras de coco. En la figura 3.5 (b) se muestra las gráficas de Ragone de los dispositivos anteriormente estudiados. Una vez más, al utilizar el óxido de titanato se incrementó sus densidades de energía y



potencia, esto se ve en la comparación de las posiciones entre las puntos negros y rojos o los puntos rosa y azul en 3.5 (b). De esta figura se infiere que al pasar del electrolito PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al OES se incrementó la densidad de energía de 4-7 W/kg a 14-17 W/kg, como era de esperarse, ya que se ha visto que el cambio de electrolitos aumenta la capacitancia y demás características electroquímicas asociadas. La capacidad específica también se calcula a partir del comportamiento tipo batería (voltaje estable). Según la tabla 3, las capacidades máximas fueron 229.6 y 316.5 mAh/g para los dispositivos FG/OES/FG y FG/OES/FGT respectivamente. Estos valores de capacidad son comparables a otros resultados reportados en sistemas no biodegradables a base de MnO<sub>2</sub>, Zn/MnO<sub>2</sub> y MnO<sub>2</sub>/grafeno (210-308 mAh/g) [64-67]. Sin embargo, estos resultados son más bajos que los obtenidos de otros sistemas de grafeno tales como: grafeno/Ni, grafeno/Ni(OH)<sub>2</sub> y grafeno/Li (550-1400 mAh/g) [68-71]. Para determinar la estabilidad de los dispositivos también se calculó la retención de capacitancia al cabo de 1,000 ciclos de carga y descarga. Esto se muestra en la figura 3.5 (c), los valores más bajos de retención se dieron en los dispositivos a base de electrolito OES (62-68 %) mientras que los más altos se detectaron en las celdas con PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (70-73 %). Estas últimas muestran una retención de capacitancia entre 8-11 % mayor que sus contrapartes con solución OES, lo cual indica mejor estabilidad en los supercapacitores a base de electrolito ácido. La inestabilidad entre las celdas con OES pudiera deberse a los enlaces formados sobre la superficie de los electrodos entre los aniones/cationes. Si se forma un enlace en lugar de que los iones transiten libremente hacia su estado original durante la descarga, esto limitaría la extracción de la carga. La figura 3.5 (d) muestra las respuestas de capacitancia específica como función de la densidad de corriente de los dispositivos en nuestro estudio. Después de incrementar la densidad de corriente de 1 a 10 A/g, la capacitancia disminuye 81 %, 89 %, 72 %, y 59 % para el caso de las celdas FG/AC/FG, FG/AC/FGT, FG/OES/FG y FG/OES/FGT respectivamente. Esto muestra que la retención de capacitancia a altas corrientes es mayor para los dispositivos a base de electrolito OES.



**Figura 3.5** a) Curvas de carga y descarga (GDC) de los distintos SC creados. b) Curva de Ragone. c) Retención de capacitancia. d) Capacitancia específica al aumentar corriente.

El valor más alto de capacitancia y densidad de energía del mejor dispositivo (FG/OES/FGT) se comparó con otros reportados anteriormente de electrodos a base de fibra de coco. La comparación entre los resultados de la literatura y este trabajo se muestran en la tabla 4. Es posible observar que los valores obtenidos (807 F/g, 161.4 Wh/kg) son los más altos reportados para supercapacitores flexibles que contengan componentes biodegradables, hay que enfatizar que los electrodos a base coco antes mencionados no son flexibles y se probaron en una configuración de tres electrodos con

electrólitos líquidos de (1M) KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aquí presentamos un capacitor de estado sólido, flexible y hecho con electrodos de fibra de coco, tampoco se carbonizaron las fibras, sino que fueron sumergidas en una solución de grafeno para volverlas conductoras. Esto ahorra costos, tiempo y energía al no tener que utilizar hornos de altas temperaturas ni atmosferas especiales. Con la masa total de los distintos componentes del SC FG/OES/FGT (electrodos de coco, recubrimiento de grafeno, polvo de MgTiO, papel de arroz, OES y colectores de cobre) se determinó que aproximadamente el 95 % del dispositivo era biodegradable (salvo por el cobre y polvo de MgTiO). De la literatura citada, solamente una referencia [18] reporta ser 100 % biodegradable y comestible.

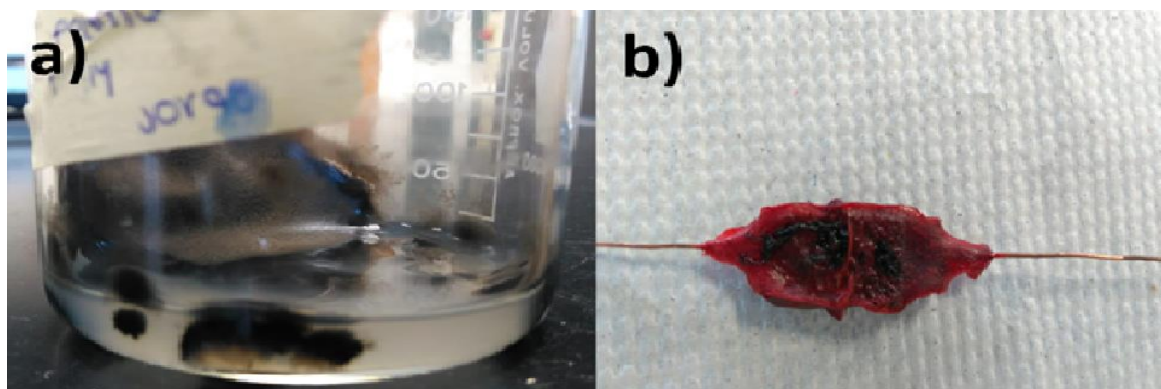
**Tabla 4.** Valores resultantes de los dispositivos creados, capacitancia y densidad energética.

Dispositivo	Capacitancia (F/g)	Energía específica (Wh/kg)	Densidad de Potencia (W/kg)	Capacidad Específica (mAh/g)
FG/AC/FG	175.9	35.2	4.7	22.8
FG/AC/FGT	240.9	48.2	6.4	37.2
FG/OES/FG	670.8	134.2	14.7	229.6
FG/OES/FGT	807	161.4	16.2	316.5

**Tabla 5.** Características electroquímicas de los dispositivos reportados en la literatura.

Material	Capacitancia (F/g)	Energía específica (Wh/kg)	Tipo de dispositivo	Ref.
Fibras de coco carbonizadas	236	--	electrodo	72
Fibras de coco carbonizadas	184	6.4	electrodo	73
Medula de coco carbonizada	232.2	--	electrodo	74
Grafeno poroso, base cascara de coco	148.2	--	electrodo	75
Carbón activado, cascara de coco	157.5	--	electrodo	76
Micro/meso-poroso cascara de coco	228	38.5	electrodo	77
Carbón activado jerárquico, fibra de coco	266	53	electrodo	78
Nanoesferas de carbón activado, sobrantes de coco	236	53	electrodo	79

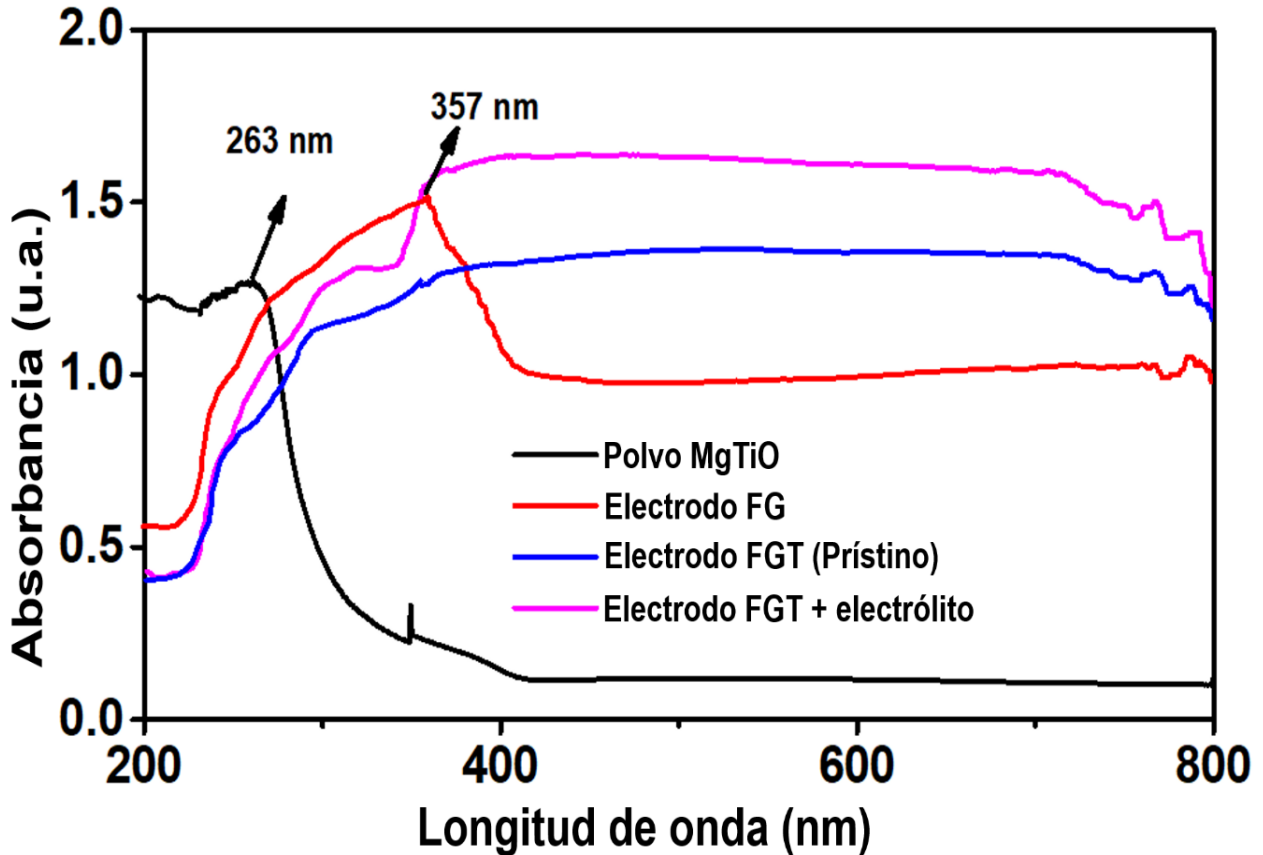
Con el fin de verificar las propiedades de biodegradación de los componentes, la solución de pectina (usada en el encapsulado) y uno de los capacitores se mantuvieron al aire libre durante cuatro meses (temperatura ambiente 28 °C y humedad del 65 %). Al cabo de este tiempo aparecieron manchas negras de moho sobre el encapsulado rojo y sobre la mezcla de pectina, esto indica que la pectina y el encapsulado (polvo para gelatina + pectina) eran biodegradables (figura 3.6).



**Figura 3.6** a) Solución de pectina al cabo de 4 meses, partes negras son crecimientos de moho. b) Supercapacitor al cabo de 4 meses con rastros de moho en la superficie.

### 3.1.4 Estudios ópticos de los electrodos FG y FGT

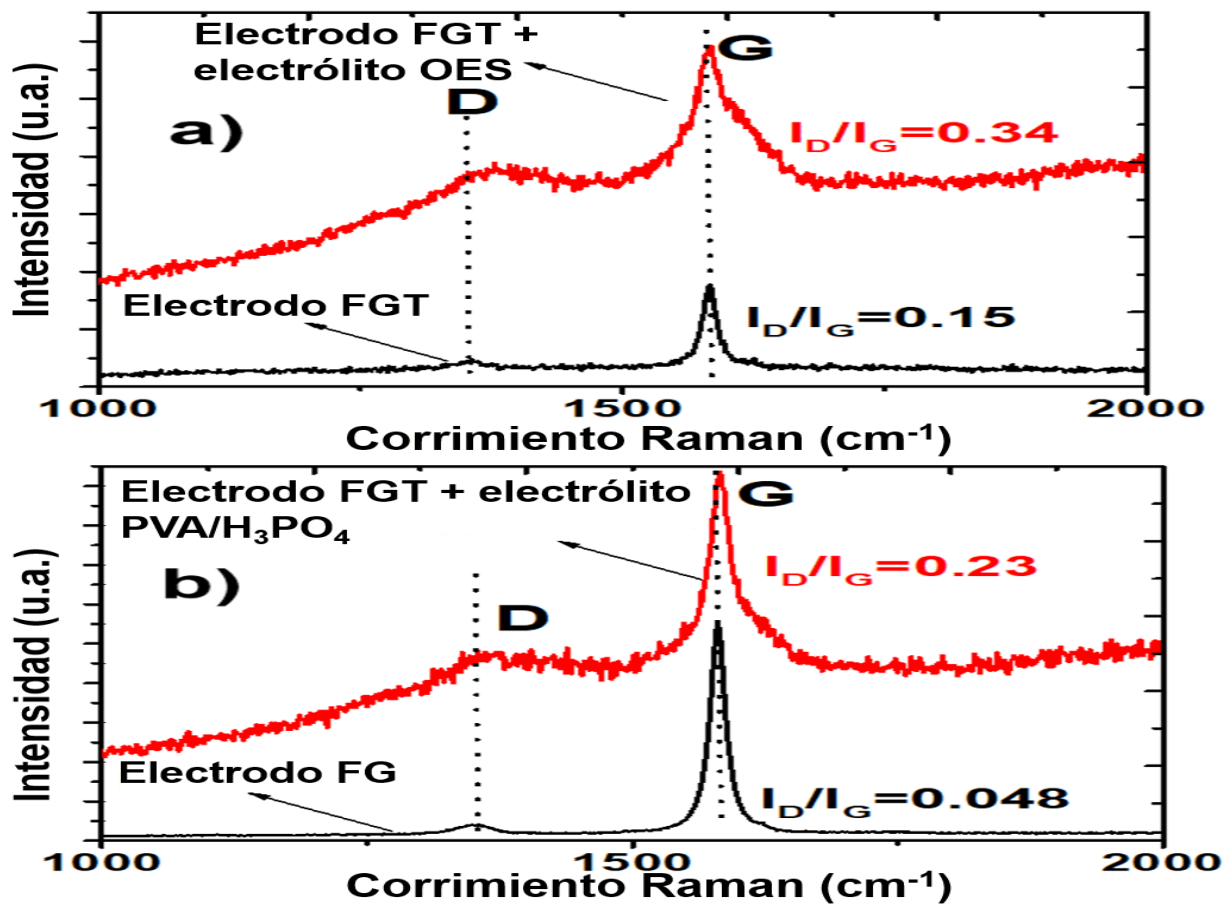
Debido a que las curvas de CV de los dispositivos FG/AC/FG y FG/OES/FG no muestran picos de óxido-reducción (redox) se concluyó que la carga se almacena mediante una doble capa eléctrica (EDL). En comparación con los dispositivos que se decoraron con MgTiO (FG/AC/FGT y FG/OES/FGT) los cuales sí muestran zonas redox en 0.63 y 0.22 V, indicando que su componente capacitiva (caída exponencial en la figura 3.5 (a)) almacena la carga mediante reacciones óxido-reducción. Para conocer cuáles son los centros redox involucrados en estas reacciones se llevaron a cabo pruebas de absorbancia sobre los electrodos FG, FGT y las NPs de MgTiO. Los espectros de absorbancia de los electrodos se midieron dentro del rango 200-800 nm con un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 900 UV-VIS-NIR. La figura 3.7 muestra los espectros de absorbancia del polvo MgTiO en 263 nm [80], para el electrodo FG está en 357 nm proveniente de las fibras de coco y una banda que abarca de los 400-800 nm, esta región se atribuye al grafeno. Una vez que se añade el polvo de titanato (MgTiO) a los electrodos (FGT), se observa un incremento en la intensidad de la absorción en la región de 400-800 nm, este aumento en la absorción se atribuye a la formación de vacancias de oxígeno (defectos) cuando se depositan las NPs de MgTiO sobre los electrodos de fibra de coco + grafeno (FG), la literatura refiere que estas vacancias de oxígeno dentro de la estructura de nanocompuestos/óxidos incrementa la absorción de la luz visible [81]. Este comportamiento ha sido observado en los óxidos de estaño y germinados amorfos de Zinc [82][83]. El espectro de absorbancia del electrodo FGT usado en el supercapacitor (expuesto al electrolito OES o PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) mostró una mayor absorción de luz en contraste con el electrodo FGT prístino, esta distinción se observa fácilmente al comparar las curvas azul y rosa de la figura 3.7, la interacción con el electrolito genera la formación de una mayor cantidad de defectos sobre la superficie. Estas vacancias actúan como centros redox, los cuales donarán o captarán electrones durante los procesos de carga-descarga [84] y son los responsables del mecanismo de almacenamiento de energía.



**Figura 3.7** Espectros de absorción de: (negro) polvo MgTiO, (rojo) electrodo FG, (azul) electrodo FGT prístino y (rosa) electrodo FGT usado en el SC.

Para ayudar a verificar esta formación, también se realizaron mediciones de espectroscopía Raman (figura 3.8). Los espectros Raman por su parte fueron obtenidos con el equipo micro-Raman Renishaw, intervalo de  $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ , la longitud de onda del láser fue de  $532\text{ nm}$  y se promediaron cinco curvas representativas medidas en distintos puntos de los electrodos. Dentro del rango  $1250\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda D, atribuida al modo vibracional  $A_{1g}$  y es asociada a defectos del tipo sustitución hetero atómica en el plano, vacancias o fronteras de grano [85] a su vez, la banda G, entre  $1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  se relaciona al modo vibracional degenerativo  $E_{2g}$  observado en carbonos  $sp^2$  [86]. Estudios anteriores han empleado la relación entre las intensidades de las bandas D y G ( $I_d/I_g$ ) para cuantificar la cantidad de defectos en el grafeno [86]. Esta proporción fue calculada para el electrodo FGT antes de usarse en el SC, para el

mismo tipo de electrodo después de usarse en el SC utilizando ambos electrolitos, OES y PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. La tasa  $I_D/I_G$  obtenida en cada caso fue de 0.15, 0.34 y 0.23 respectivamente (figuras 3.8 (a) y (b)). La comparativa entre estos tres resultados muestran que la interacción de los electrodos FGT con cualquiera de los electrolitos OES o PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ocasiona la formación de vacancias de oxígeno para el almacenamiento de cargas, esto se aprecia al contrastar las curvas color rojo de la figura 3.8 (a) - 3.8 (b) contra la curva negra en la figura 3.8 (a). Para el caso de los electrodos FG antes de usarse en el SC, su relación  $I_D/I_G$  (0.048) es muy baja comparado con el electrodo FGT (curvas negras), lo cual sugiere una mayor presencia de centros redox en el electrodo decorado con MgTiO. Esta abundancia mayor de centros de óxido reducción es la razón por la cual los dispositivos fabricados con electrodos FGT presentan una capacitancia superior que los SCs a base de electrodos FG.



**Figura 3.8** Espectros Raman para los electrodos antes y después de usarse en a) electrodo FGT utilizado con electrolito OES. b) FGT + electrolito ácido y electrodo FG.

Los electrodos FGT también fueron analizados mediante XPS para confirmar la presencia de otros centros redox. La espectroscopia foto-electrónica de rayos-X (XPS) se logró a través de un equipo Thermo Scientific K-Alpha Spectrometer. La fuente de Al-K $\alpha$  produce rayos-X con energía de 1486.7 eV enfocados en un área de 200 x 200  $\mu\text{m}^2$  (densidad de potencia = 66  $\text{Wm}^2$ ). En la figura 3.9 (a) se encuentran los espectros XPS del orbital Mg 2p del electrodo FGT antes de usarse en el supercapacitor (curva negra). La banda se encuentra centrada en los 50.8 eV atribuida al Mg<sup>+</sup> proveniente del MgO [87][88]. La curva roja (electrodo después de usarse) muestra la banda centrada en 50.2 eV atribuida al magnesio metálico (Mg<sup>0</sup>). Las gráficas XPS del titanio se muestran en la figura 3.9 (b) (orbital Ti 2p) para el electrodo FGT antes de usarse (curva negra). Aquí se observan dos bandas distintivas en 458.8 y 464.5 eV, estas son relacionadas al Ti<sup>3+</sup> [89][90]. La curva roja presenta las bandas obtenidas después de usarse en el SC, las señales son más amplias y están centradas en 459.3 y 465.1 eV, estos cambios se deben a la aparición de Ti<sup>4+</sup> [89][90]. Los análisis XPS demostraron los cambios en los estados de valencia de Mg<sup>2+</sup>/Mg<sup>0</sup> y de Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> en los electrodos FGT, este tipo de cambios en estados de valencia es un comportamiento reportado como mecanismos de óxido-reducción utilizados para el almacenamiento de cargas en dispositivos basados en titania [91], la reducción de Ti<sup>4+</sup> Ti<sup>3+</sup> provoca la formación de defectos por vacancias de oxígeno [82] cuya presencia fue confirmada mediante espectroscopia Raman. Las técnicas de análisis ópticas, FTIR, UVVIS, Raman y XPS ayudaron en la confirmar la presencia de los centros redox (vacancias de oxígeno, Mg<sup>2+</sup>/Mg<sup>0</sup> y Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup>) en el electrodo FGT, por lo que se concluyó que los supercapacitores con la configuración FG/AC/FGT y FG/OES/FGT almacenan su carga mediante reacciones de óxido-reducción, lo cual concuerda con las áreas redox vistas en las figuras de voltamperometría cíclica de la sección 3.1.3.



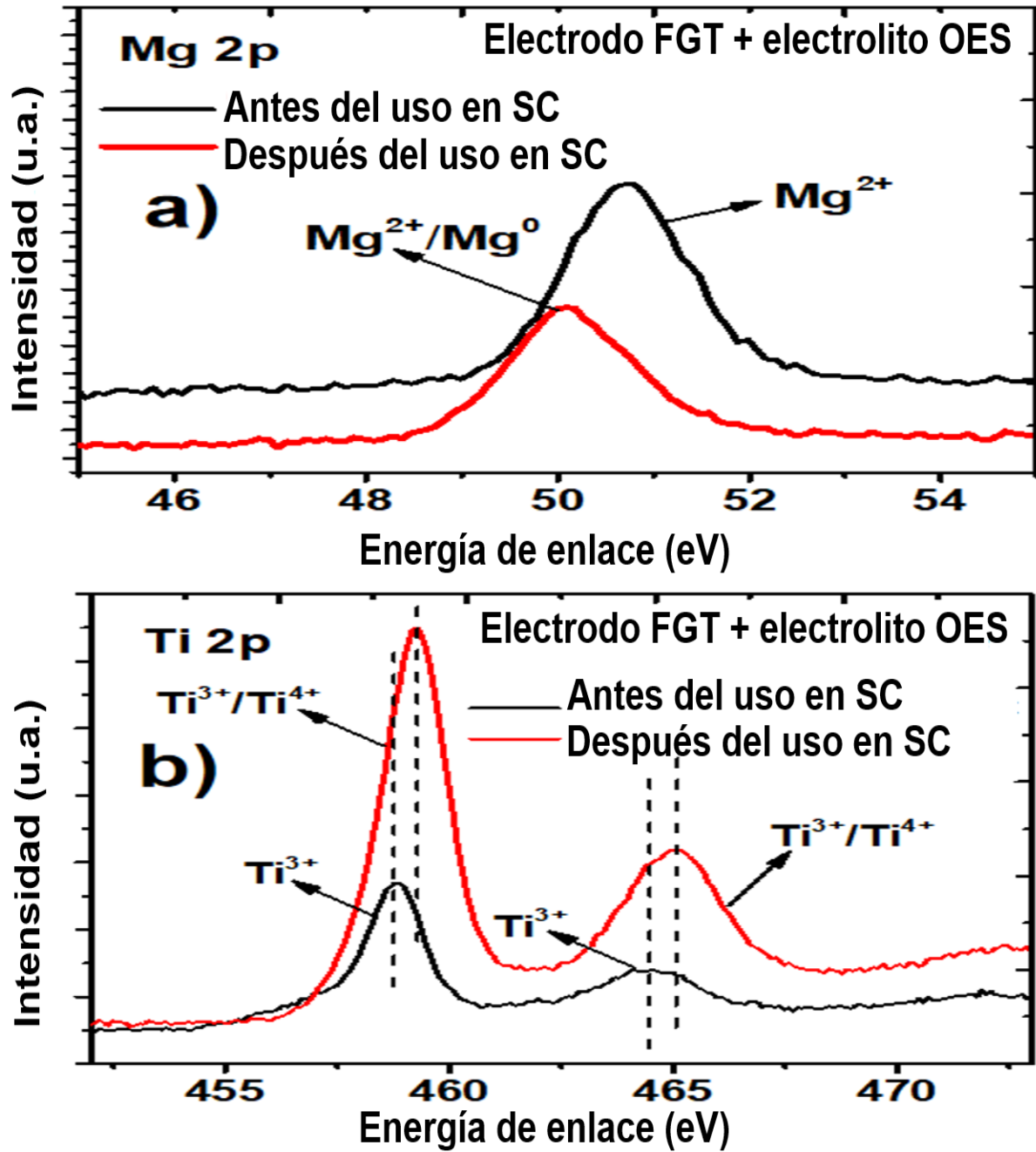
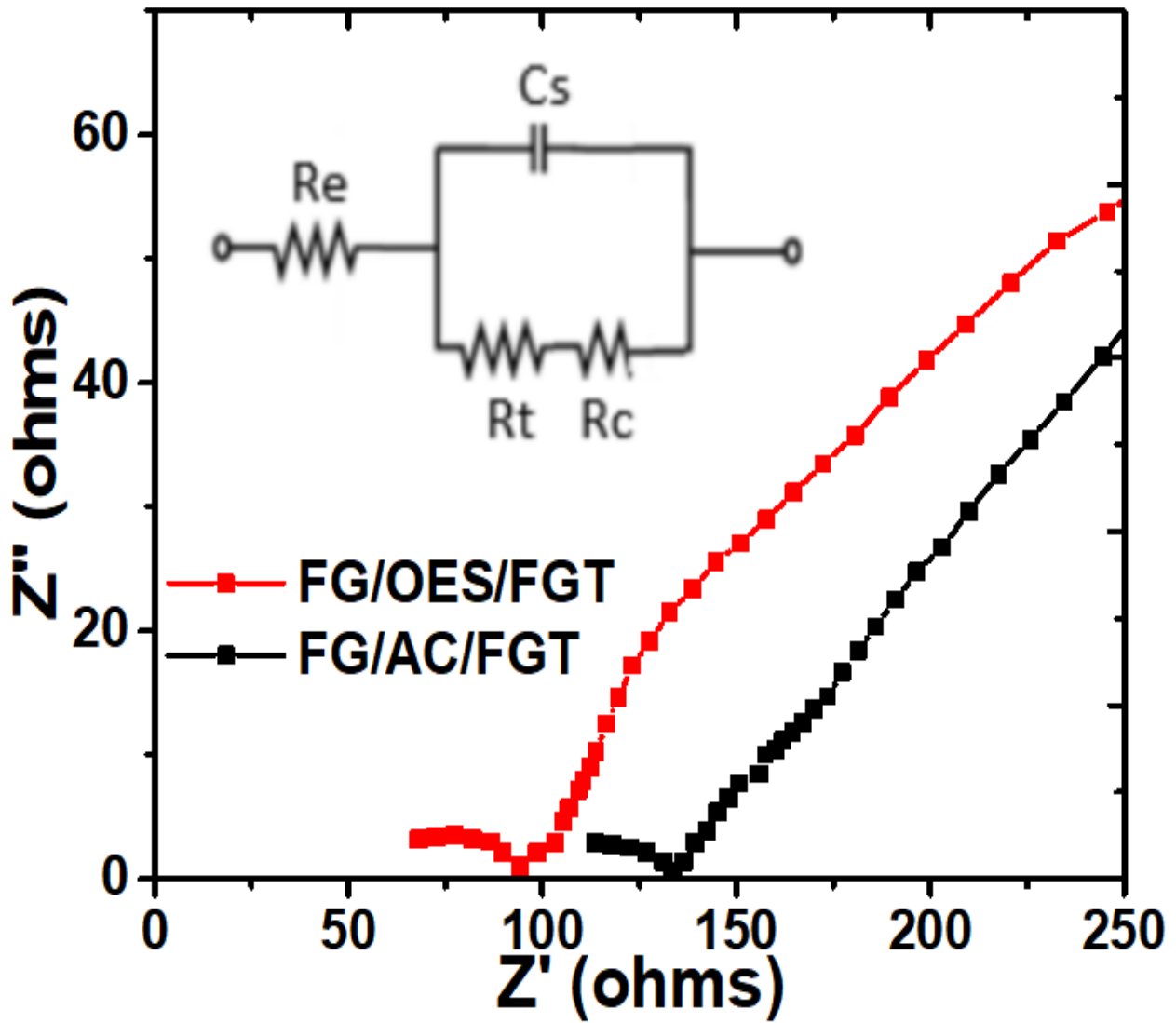


Figura 3.9 Espectros XPS pertenecientes a centros redox, a) Mg 2p y b) Ti 2p.

### 3.1.5 Análisis de Impedancia

Los dispositivos que presentaron mayor capacitancia en cada configuración, FG/AC/FGT y FG/OES/FGT, fueron seleccionados para estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica como se ha descrito en la sección 2.2.7. La resistencia eléctrica entre los componentes internos del SCs se calcula a partir de las gráficas de Nyquist (figura 3.10) y un circuito equivalente. Trabajos anteriores reportan que al ajustar las curvas de Nyquist con un circuito simulado equivalente (recuadro figura 3.10) se obtiene la resistencia en serie  $R_s$  (electrodos, electrolito y resistencia de contacto) y la resistencia de la transferencia de carga  $R_{ct}$  (interfase electrodo/electrolito) [92]. Los valores obtenidos de  $R_s$  y  $R_{ct}$  fueron  $94.5 \Omega$  y  $17.2 \Omega$  respectivamente para el supercapacitor FG/OES/FGT, con la configuración FG/AC/FGT se obtuvo  $133.4 \Omega$  y  $21.9 \Omega$  para  $R_s$  y  $R_{ct}$  respectivamente. La baja resistencia con el electrolito OES confirman que este es mejor para reducir la resistencia interna entre los elementos, lo cual se traduce en una mejor difusión iónica y transporte hacia los electrodos para el almacenamiento de cargas. Aunado al menor tamaño de los iones de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Zn}^{2+}$  del electrolito oral (OES), comparados con los del  $\text{PO}_4^{3-}$ , favorecen la difusión dentro de la red de grafeno y su almacenaje, mejorando así la conductividad y por lo tanto se reduce la resistencia  $R_{ct}$ . Esta fue otra de las razones por las cuales el supercapacitor FG/OES/FGT presentó una capacitancia más grande entre los estudiados. En otro trabajo que reportaron componentes biodegradables con electrolito comestible observaron valores de impedancia de  $9 \Omega$  y  $11 \Omega$  en  $R_s$  y  $R_{ct}$  respectivamente [18]. En contraste con un SC a base de un alambre de Mo y electrolito de gel resultó con resistencia  $R_{ct}$  de  $237 \Omega$  [15].

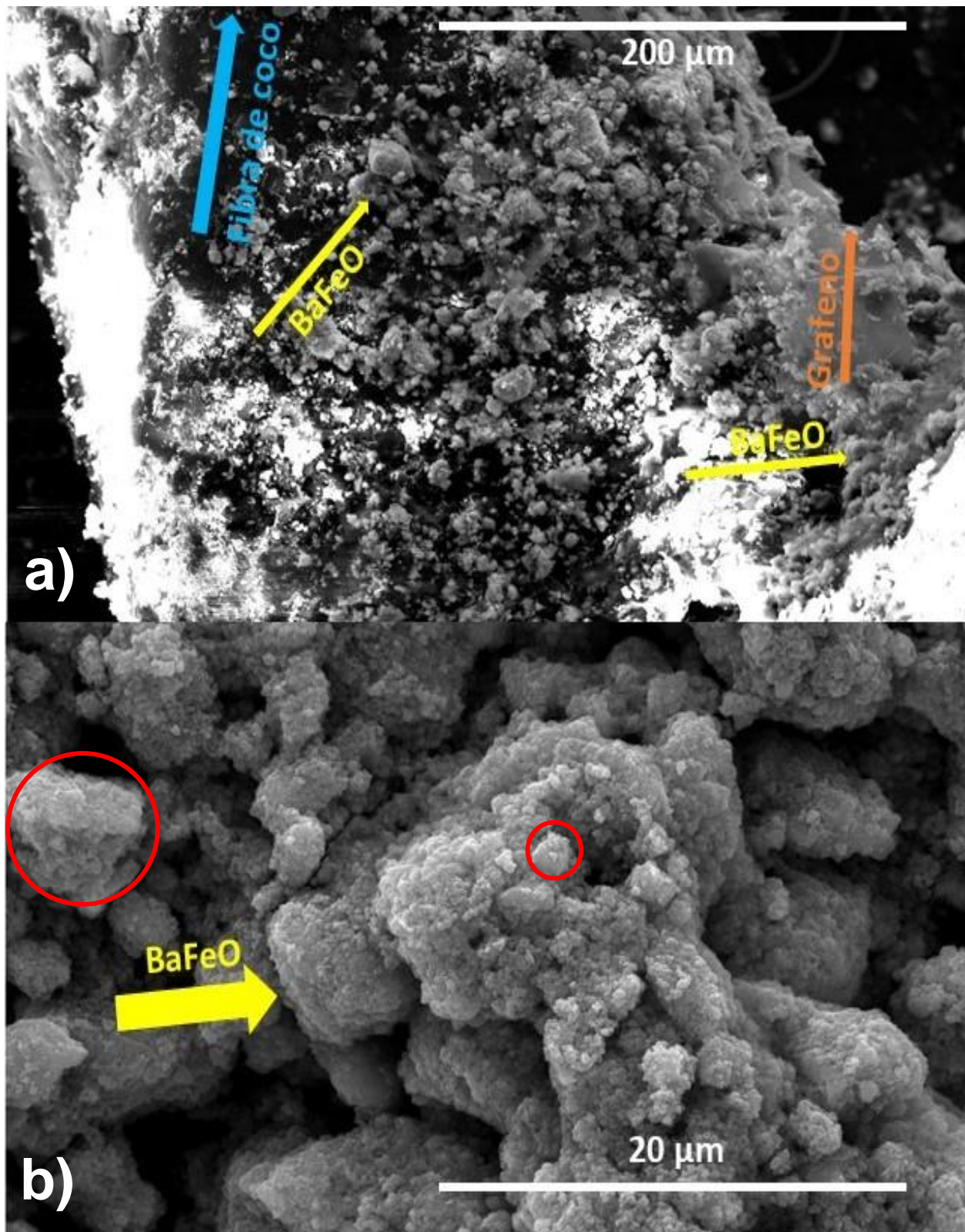


**Figura 3.10** Gráficas de los análisis de impedancia electroquímica (EIS) en los electrodos FG y FGT.

## 3.2 Supercapacitor hecho a base de fibra de coco y ferrita de bario magnética

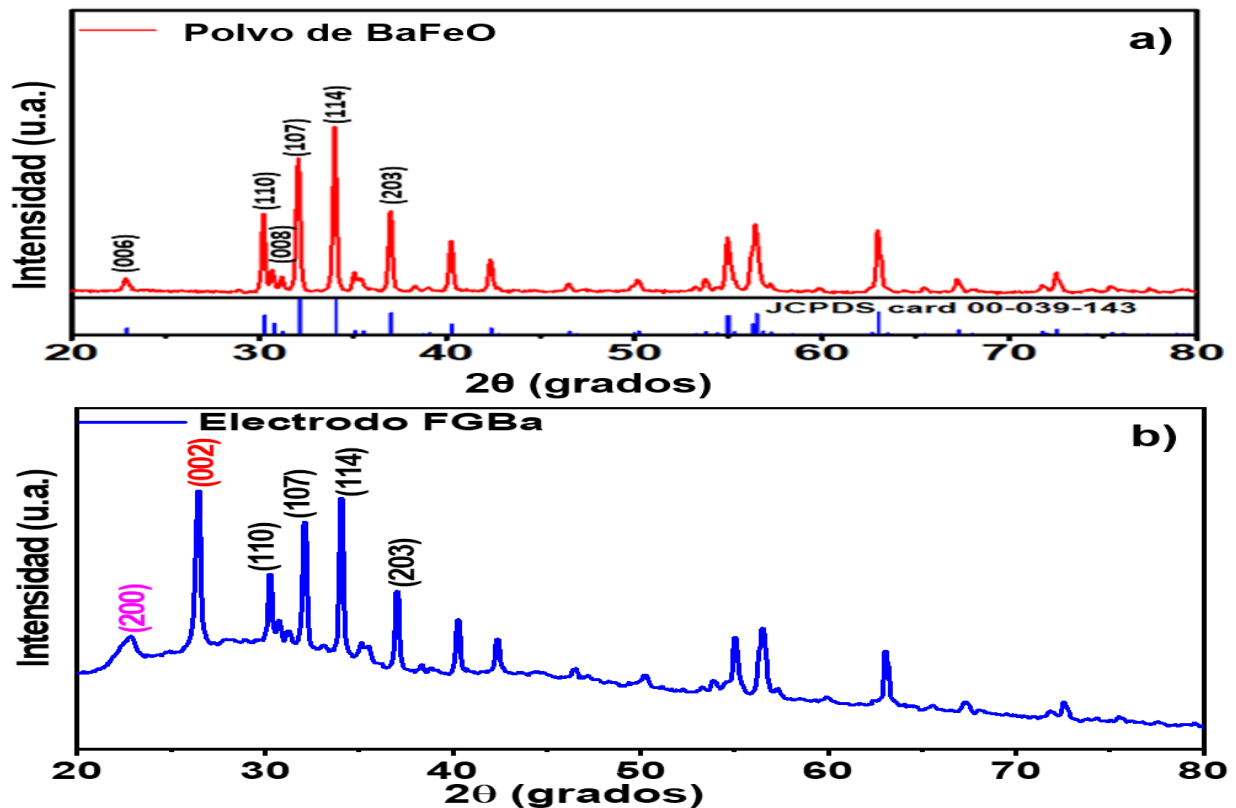
### 3.2.1 Caracterización morfológica y estructural de los electrodos con ferrita de bario

Las micrografías SEM de la figura 3.11 muestran el polvo de ferrita de bario ( $\text{BaFeO}$ ) sobre los electrodos de fibra de coco recubiertas con grafeno (FG). La magnificación a  $200\ \mu\text{m}$  en (figura 3.11 (a)) muestra una fibra, señalado por la flecha color azul. Sobre esta fibra se observan las hojuelas de grafeno adheridas principalmente a un costado de la fibra de coco, la flecha naranja muestra el ancho de una de las formaciones de grafeno, mientras que al centro de la fibra existen pocas hojuelas de grafeno y partículas de ferrita, ya que se muestra una mayor coloración negra, la cual corresponde a las fibras de coco. Las partículas de  $\text{BaFeO}$  (señaladas por la flecha amarilla) forman cúmulos con un tono gris, estos se distinguen con mayor facilidad contra el fondo oscuro de la fibra de coco en (figura 3.11 (a)), mientras que los aglomerados se ven sin problemas en la micrografía (figura 3.11 (b)). Los círculos rojos ayudan a contrastar los tamaños de las partículas, entre  $2\ \mu\text{m}$  y  $6\ \mu\text{m}$ , no existe una morfología definida más allá de los cúmulos que se forman, la distribución sobre las fibras tanto de las NPs de  $\text{BaFeO}$  y las hojuelas de grafeno no es uniforme y como se observa, hay zonas de la fibra que no se cubrieron del todo, muy similar al decorado hecho con el polvo de  $\text{MgTiO}$ .



**Figura 3.11** a) Fibras de coco cubiertas con grafeno y decoradas con ferrita de bario. b) aglomerados de BaFeO.

El difractograma de la imagen inferior (figura 3.12 (a)) muestra los picos característicos correspondientes al polvo de ferrita de bario ( $\text{BaFeO}$ ) con el que recubrió el electrodo FG. El análisis del polvo antes de ser usado en los experimentos da las posiciones que corresponden a los planos (006), (110), (008), (107), (114) y (203) respectivamente. Con la información de la carta cristalográfica JCPDS 00-039-143 la estructura corresponde a ferrita de bario de estructura hexagonal, este ordenamiento ha sido reportado en trabajos previos sobre crecimiento de estas NPs [93-95]. En la figura 3.12 (b) se encuentran los picos de los planos una vez que se ha depositado la ferrita de bario sobre los electrodos FG. Claramente se observan las señales correspondientes a la celulosa de las fibras y a la presencia del grafeno, planos (200) en  $22.8^\circ$  y (002) en  $26.5^\circ$  respectivamente, así como también los que pertenecen a la ferrita de bario depositada. Esto confirma la correcta integración de los distintos componentes en nuestro electrodo compuesto.



**Figura 3.12** Difractograma correspondiente al polvo de  $\text{BaFeO}$ . a) Planos correspondientes al  $\text{BaFeO}$ . b) Picos XRD de la estructura compuesta con fibra, grafeno y  $\text{BaFeO}$ .

### 3.2.2 Voltamperometría cíclica y descarga galvanostática de los electrodos con ferrita de bario

Los estudios electroquímicos muestran curvas de capacitancia amplias y estables. Las pruebas se realizaron de la misma manera que en los casos anteriores (FG y FGT), con tasas de muestreo 50, 70 y 100 mV. Únicamente se realizaron pruebas con el electrolito ácido PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (AC). En la (figura 3.13 (a)) se observan claramente las curvas obtenidas con las tres configuraciones. No existen zonas de óxido-reducción definidas, por ende, el método de almacenaje debe darse principalmente mediante el fenómeno de doble capa eléctrica (EDL). Sin embargo, sí existen reacciones del tipo redox, esto es evidente en la curva de descarga galvanostática (figura 3.13 (b)), aproximadamente cerca de los 300 y 400 min hay picos atribuidos a las fases óxido-reducción. La caída exponencial comienza cerca de 1.0 V y se mantiene por encima de los 0.5 V hasta los 450 min, cuando hay un declive y se mantiene hasta el final con un voltaje de 0.08 V. Esta clase de descarga se da típicamente en dispositivos tipo baterías [62] y de reacciones redox, lo cual se debe a la presencia de los centros de almacenaje en las NPs de BaFeO. La adición de estas partículas le permitió alcanzar los valores de capacitancia específica y densidad de energía más altos entre los dispositivos a base de PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 374 F/g y 155 Wh/kg respectivamente.

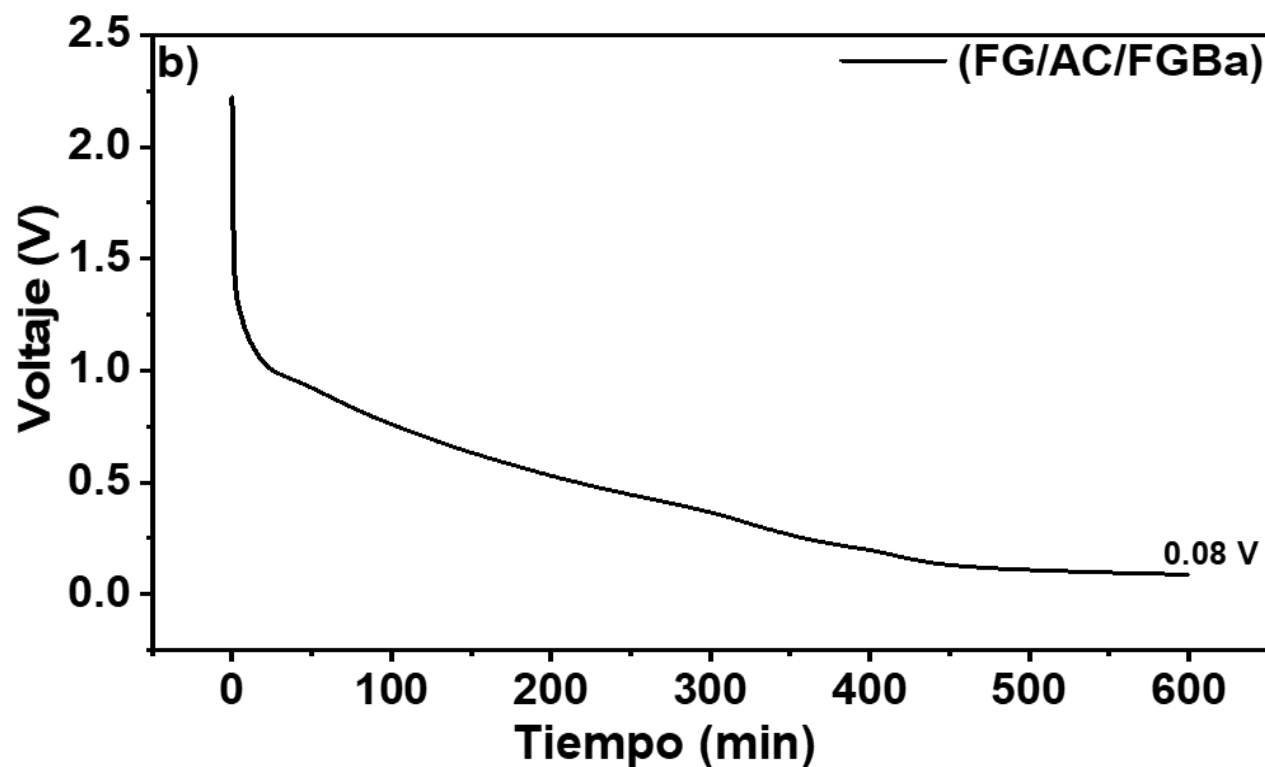
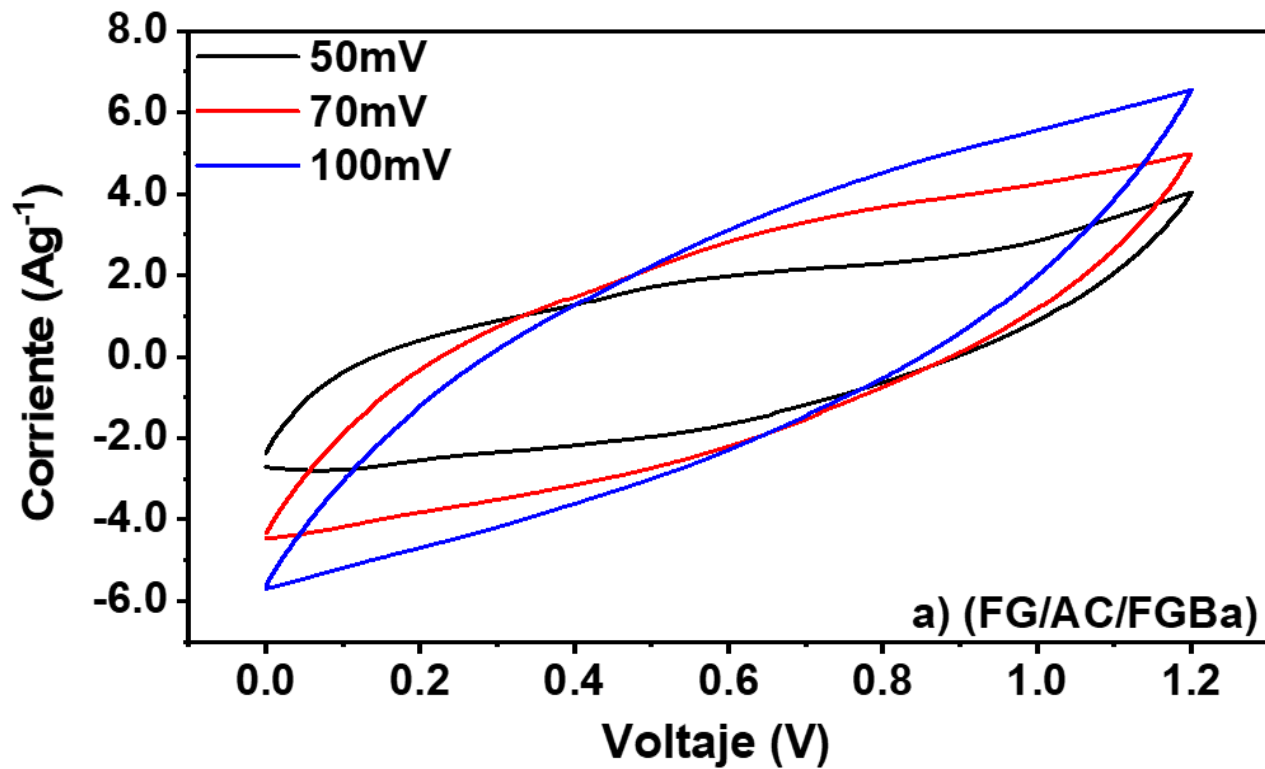
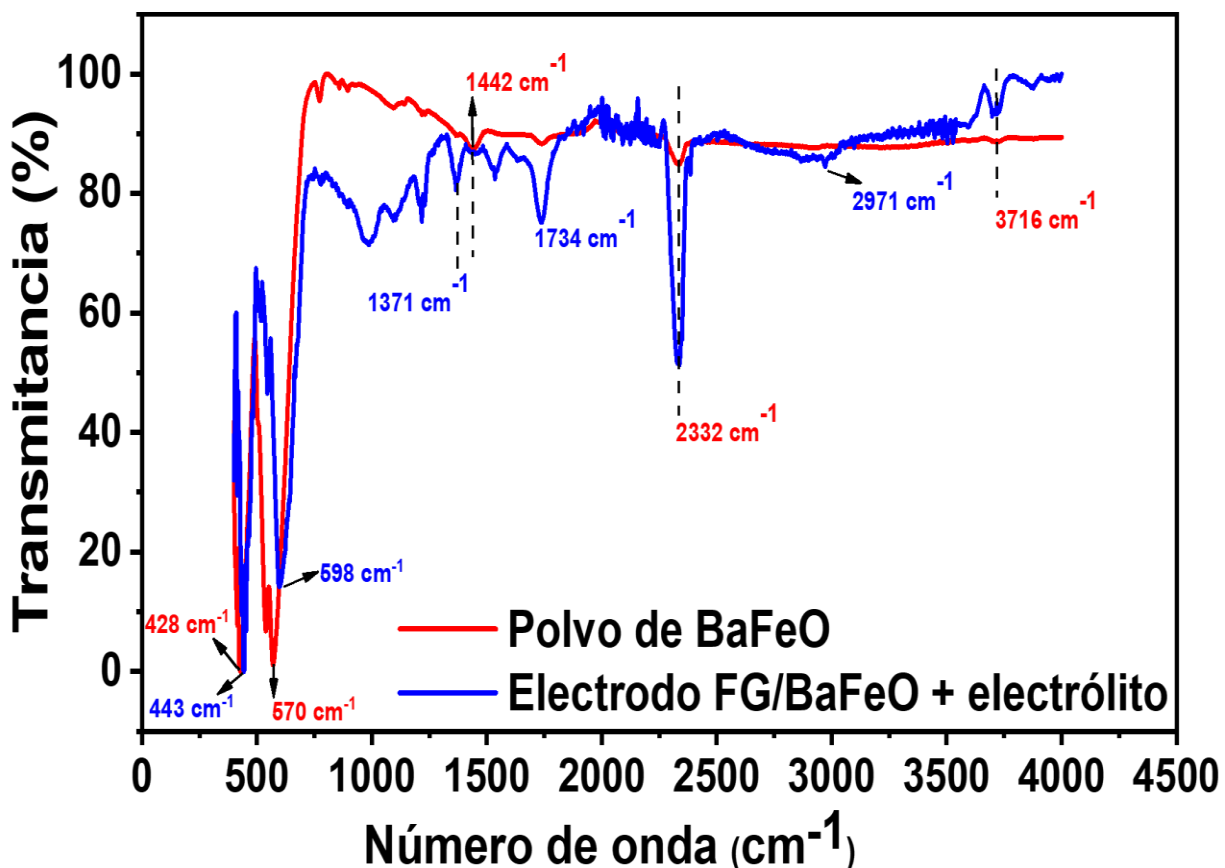


Figura 3.13 a) Curvas de voltamperometría cíclica del dispositivo decorado con BaFeO. b) Curva de descarga del mismo dispositivo.



### 3.2.3 Análisis superficial de los electrodos de fibra de grafeno con BaFeO

Para confirmar los tipos de reacciones que se llevaban a cabo entre los electrodos y el electrolito ácido PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, se sometieron los electrodos de fibra de coco y grafeno (FG) así como el polvo de ferrita de bario (BaFeO) a análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La figura 3.14 muestra los picos característicos del polvo de ferrita. La curva roja pertenece al polvo BaFeO prístino. La curva de color azul, se obtuvo después que el electrodo FG con ferrita de bario interacciona con el electrolito PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Las bandas de absorción están presentes entre 428 cm<sup>-1</sup> y 598 cm<sup>-1</sup>, estas se han atribuido a los enlaces Ba-O y Fe-O respectivamente [96-98], ambos análisis muestran las diferencias entre los índices de las bandas de absorción y como se van recorriendo sin perder su forma típica. En la muestra prístina se logran ver picos débiles aproximadamente en 1442, vibración asimétrica de C-O [99] y 1738 cm<sup>-1</sup> provenientes del grupo carboxílico C=O [100-103]. Este par de bandas se aprecian más pronunciadas en los análisis con el electrodo FG/PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, curva azul, así como una mayor inflexión del pico 1371 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a estiramientos C-N [103]. Una vez que el electrodo es usado y sometido a un ataque ácido aparecen distintas curvas en el espectro. Hay un incremento del pico en 1734 cm<sup>-1</sup>, C=O de la curva roja a la curva azul. Existe también un incremento sustancial de la banda en 2332 cm<sup>-1</sup>, asignado a CO<sub>2</sub> adsorbido [104]. La región donde se ubican la banda 2971 cm<sup>-1</sup> se ha atribuido a vibraciones de estiramiento C-H [104][101]. mientras que la región de 3716 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibraciones OH de grupos COOH [102][105]. Esto confirma la formación de grupos carboxílicos sobre la superficie de los electrodos FG/BaFeO cuando interaccionan con el PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Esto es sumamente importante debido a que el almacenamiento de cargas se ha atribuido a estos grupos que actúan como centros oxido-reducción [100].

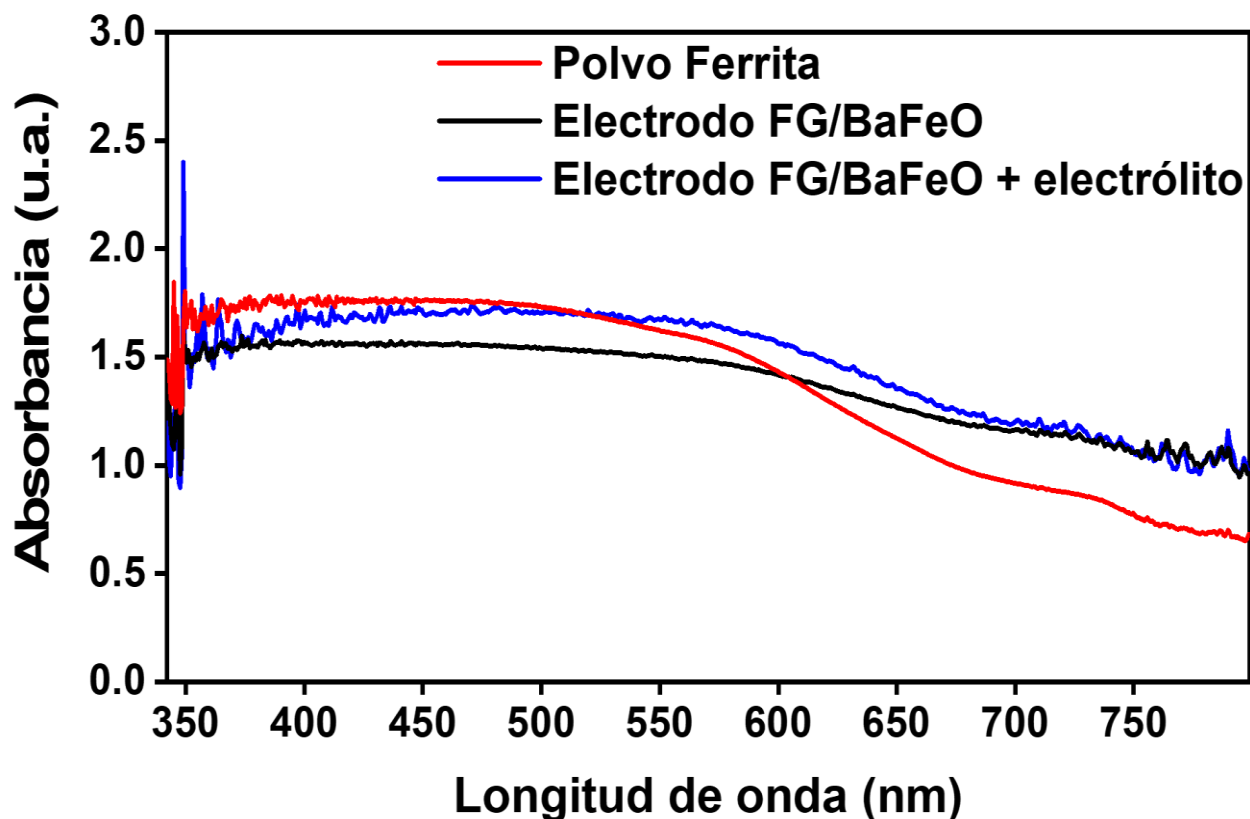


**Figura 3.14** Gráficas de los espectros FTIR con las pruebas de ferrita. Rojo) polvo de ferrita prístino. Azul) electrodo de fibra de coco con grafeno (FG) después de ser usado con electrolito ácido.

### 3.2.4 Análisis de absorción óptica mediante UV-VIS

En la figura 3.15 se presentan los resultados de las pruebas UV-Vis para los electrodos de fibra de coco y grafeno (FG), FG más ferrita de bario (BaFeO) con electrolito y para el polvo de BaFeO prístino. La banda para este último (roja) se extiende entre los 350 y 650 nm, a los 725 nm vuelve a crecer y decae por completo cerca de los 800 nm. Este comportamiento típico observado en las NPs de ferrita de bario se debe a la presencia de los defectos superficiales por vacancias de oxígeno [106][107]. El espectro negro es obtenido de los electrodos con fibra de coco con grafeno y la ferrita de bario (FGBa), antes de ser usados en el SC. La región de absorción es más prolongada que la ferrita

sola, se extiende hasta los 675 nm aproximadamente, pero tiene la menor absorción de las tres muestras. Una vez que el electrodo ha interactuado con el electrolito ácido, se obtiene el espectro azul. En este se aprecia una magnitud similar a la curva roja, pero con una región de absorción más prolongada, decae hasta los 700 nm. Como ya se había visto en la sección 3.1.4, el incremento en la absorción es causado por la formación de vacancias a través de la interacción entre el PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y el grafeno. Una vez más, electrodo con ácido tiene mayor absorción de la luz debido a los defectos. Igual de importante, los defectos actúan como centros de óxido-reducción y se encargan de donar y captar electrones durante la carga y descarga del SC [84]. Sin embargo, las curvas de CV no muestran regiones donde se observen reacciones redox, por lo tanto, sus contribuciones al almacenamiento de cargas dentro del supercapacitor se asumen que son en menor grado que las de doble capa eléctrica.



**Figura 3.15** Espectro de absorción UV-VIS de las pruebas con ferrita de bario (BaFeO). Rojo) polvo de ferrita prístino. Negro) electrodo FG decorado con ferrita antes de usarse en SC. Azul) electrodo FG con ferrita después del uso en SC.

## Capítulo 4

### Conclusiones

Los capacitores a base de componentes biodegradables y flexibles construidos en este trabajo demostraron la viabilidad de una técnica simple y de bajo costo, con materiales de fácil acceso. No hubo necesidad de carbonizar las fibras de coco, lo cual se traduce en un ahorro de tiempo, energía y recursos. El encapsulado a base de pectina/gelatina los vuelve sólidos, pero flexibles, capaces de ser manipulados sin equipos especiales. Si bien, los SCs fabricados aún no pueden emplearse a escala comercial, sirven como un punto de partida para buscar materiales y técnicas de fabricación enfocadas en la construcción de dispositivos y componentes completamente biodegradables. Los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas indican que el electrolito biodegradable (OES) puede ser utilizado como una alternativa a los químicos tóxicos presentes en distintos dispositivos de energía.

#### 4.1 Conclusiones generales del supercapacitor hecho con MgTiO

La adición de las nanopartículas de MgTiO incrementó la capacitancia y energía específica en un 20-37 %, esto era de esperarse al proveer centros de carga y descarga adicionales para la reacción. Algo inesperado fue la respuesta electroquímica obtenida al utilizar la solución de electrolito oral (OES). Al utilizarla en conjunto con las NPs de MgTiO lograron obtener una capacidad máxima de 807 F/g y energía específica de 164.1 Wh/kg, estos números resultaron mejores que los reportados en los trabajos citados, sobre todo por emplear un electrolito orgánico y biodegradable. Los supercapacitores fabricados a base de OES también mostraron mejores voltajes de salida (0.51 – 0.74 V) en comparación con los fabricados a base de electrolito ácido (PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (0.27 – 0.45 V). Las curvas de CV indican que los dispositivos sin el MgTiO almacenan su carga principalmente mediante mecanismos de doble capa eléctrica (EDL). Al contrario de los decorados con las NPs, los cuales presentan sitios de oxidación/reducción, específicamente, vacancias de oxígeno Mg<sup>2+</sup>/Mg<sup>0</sup> y Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup>.

## 4.2 Conclusiones generales del supercapacitor hecho con BaFeO

Los estudios con las partículas de BaFeO también demostraron un incremento en el almacenamiento de carga. A pesar de que no se realizaron análisis más amplios, las pruebas electroquímicas de voltamperometría cíclica (CV) y descarga galvanostática (GDC) proporcionaron información importante sobre el comportamiento de las reacciones internas del supercapacitor FG/AC/FGBa. Esta configuración obtuvo la capacitancia más alta entre los dispositivos a base de PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (374 F/g), aumentó 112 % en comparación al SC de FG/AC/FG mientras que con el de FG/AC/FGT la capacitancia se elevó en 55 %. La curva GDC (figura 3.13 (b)) tiene pequeñas regiones que pudieran ser de reacciones oxido-reducción alrededor de los 300-400 min, después de esto el voltaje se vuelve estable como de batería hasta terminar con 0.08 V, el valor más bajo de los dispositivos a base de ácido. Sin embargo, el mecanismo predominante de almacenamiento de cargas es mediante doble capa eléctrica (EDL), las reacciones de oxido reducción se llevan a cabo de manera muy lenta y quizás el equipo realiza su análisis demasiado rápido para ser detectadas. Por esto se aprecian solamente pequeñas zonas en la curva de descarga.

## Capítulo 5

### Referencias

- [1] T. C. Wanger, The Lithium future-resources, recycling and the environment, *Conservation Letters* 4 (2011), 202-206.
- [2] A new circular vision for electronics time for a global reboot, World Economic Forum, [http://www3.weforum.org/docs/WEF\\_A\\_New\\_Circular\\_Vision\\_for\\_Electronics.pdf](http://www3.weforum.org/docs/WEF_A_New_Circular_Vision_for_Electronics.pdf) (2019).
- [3] A. Opher, A. Chou, A. Onda, K. Sounderrajan, The rise of the data economy: driving value through internet of things data monetization. A perspective for chief digital officers and chief technology officers, <https://www.ibm.com/downloads/cas/4JROLDQ7> IBM Corporation (2016).
- [4] G. Cook, J. Lee, T. Tsai, A. Kong, J. Deans, B. Johnson, E. Jardim, Clicking clean: who is winning the race to build a green internet, <http://www.clickclean.org/usa/en/> Greenpeace Inc. (2017).
- [5] M. J. Tan, C. Owh, P. L. Chee, A. K. K. Kyaw, D. Kai, X. J. Loh, Biodegradable Electronics: Cornerstone for sustainable electronics and transient applications, *J. Mater. Chem.* 4 (2016), 5531-5558.
- [6] M. I. Vladu, E. D. Głowacki, G. Voss, S. Bauer, N. S. Sariciftci, Green and biodegradable electronics, *Materials Today* 15 (2012), 340–346.
- [7] R. Li, L. Wang, D. Kong, L. Yin, Recent progress on biodegradable materials and transient electronics, *Bioactive Materials* 3 (2017), 322-333.
- [8] J. Both, The modern era of aluminum electrolytic capacitors, *IEEE Electrical Insulation Magazine* 31 (2015), 24-34.
- [9] F. Ali, D. Zhou, N. Sun, H. W. Ali, A. Abbas, F. Iqbal, F. Dong, K. H. Kim, Fluorite-structured ferroelectric-/antiferroelectric-based electrostatic nanocapacitors for energy storage applications, *ACS App. Ener. Mat.* 3 (2020), 6036-6055.
- [10] M. Marcelo, Dynamic modeling and control design of advanced energy storage for power system applications, CONICET, Instituto de Energía eléctrica (2010), 49-92.
- [11] Z. Bi, Q. Kong, Y. Cao, G. Sun, F. Su, X. Wei, X. Li, A. Ahmad, L. Xie, C. M. Chen, Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review, *J. Mater. Chem.* 7 (2019), 16028.

- [12] Q. Z. Zhang, D. Zhang, Z. C. Miao, X. L. Zhang, S. L. Chou, Research progress in MnO<sub>2</sub> carbon based supercapacitor electrode materials, *Small* 14 (2018), 1702883.
- [13] X. Wang, W. Xu, P. Chatterjee, C. Lv, J. Popovich, Z. Song, L. Dai, M. Y. S. Kalani, S. E. Haydel, H. Jiang, Food-materials-based edible supercapacitors, *Adv. Mater. Technol.* 1 (2016), 1600059.
- [14] H. Lee, G. Lee, J. Yun, K. Keum, S. Y. Hong, C. Song, J. W. Kim, J. H. Lee, S. Y. Oh, D. S. Kim, M. S. Kim, J. S. Ha, Facile fabrication of a fully biodegradable serpentine-shaped wire supercapacitor, *Chemical Engineering Journal* 366 (2019), 62-71.
- [15] G. Lee, S. K. Kang, S. M. Won, P. Gutruf, Y. R. Jeong, J. Koo, S. S. Lee, J. A. Rogers, J. S. Ha, Fully biodegradable microsupercapacitor for power storage in transient electronics, *Adv. Energy. Mater.* 7 (2017), 1700157.
- [16] H. Li, C. Zhao, X. Wang, J. Meng, Y. Zou, S. Noreen, L. Zhao, Z. Liu, H. Ouyang, P. Tan, M. Yu, Y. Fan, Z. L. Wang, Z. Li, Fully bioabsorbable capacitor as an energy storage unit for implantable medical electronics, *Adv. Sci.* 6 (2019), 1801625.
- [17] C. Chen, Y. Zhang, Y. Li, J. Dai, J. Song, Y. Yao, Y. Gong, I. Kierzewski, J. Xie, L. Hu, All-wood, low tortuosity, aqueous, biodegradable supercapacitors with ultra-high capacitance, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017), 538-545.
- [18] G. Khandelwal, T. Minocha, S. K. Yadav, A. Chandrasekhar, N. P. M. J. Raj, S. C. Gupta, S. J. Kim, All edible materials derived biocompatible and biodegradable triboelectric nanogenerator, *Nano energy* 65 (2019), 104016.
- [19] O. Boujibar, F. Ghamouss, A. Ghosh, O. Achak, T. Chafik, Activated carbon with exceptionally high surface area and tailored nanoporosity obtained from natural anthracite and its use in supercapacitors, *J. Pwr. Sour.* 436 (2019), 226882.
- [20] S. Ahmed, A. Ahmed, M. Rafat, Supercapacitor performance of activated carbon derived from rotten carrot in aqueous, organic and ionic liquid based electrolytes, *J. Saudi. Chem. Soc.* 22 (2018), 993-1002.
- [21] M. F. Wu, C. H. Hsiao, C. Y. Lee, N. H. Tai, Flexible supercapacitors prepared using the peanut-shell-based carbon, *ACS Omega* 5 (2020), 14417-14426.
- [22] M. Li, Z. Tang, M. Leng, J. Xue, Flexible solid-state supercapacitor based on graphene-based hybrid films, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014), 7495-7502.
- [23] Y. Yang, Y. Xi, J. Li, G. Wei, N. I. Klyui, W. Han, Flexible supercapacitors based on polyaniline arrays coated graphene aerogel electrodes, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017).

- [24] K. Z. Htut, M. Kim, E. Lee, G. Lee, S. H. Baeck, S. E. Shim, Biodegradable polymer-modified graphene/polyaniline electrodes for supercapacitors, *Synthetic Metals* 227 (2017), 61-70.
- [25] V. O. Fávero, D. A. Oliveira, J. L. Lutkenhaus, J. R. Siqueira Jr, Layer-by layer nanostructured supercapacitor electrodes consisting of ZnO nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes, *J. Mater. Sci.* 53 (2018), 6719-6728.
- [26] K. Kaliyappan, M. A. Jauhar, L. Yang, Z. Bai, A. Yu, Z. Chen, Constructing a stable 3 V high-energy sodium ion capacitor using environmentally benign  $\text{Na}_2\text{FeSiO}_4$  anode and activated carbon cathode, *Electrochimica Acta* 327 (2019), 134959.
- [27] Z. Wang, D. O. Carlsson, P. Tammela, K. Hua, P. Zhang, L. Nyholm, M. Strømme, Surface modified nanocellulose fibers yield conducting polymer-based flexible supercapacitors with enhanced capacitance, *ACS Nano* 9 (2015), 7563-7571.
- [28] Z. Wang, P. Tammela, P. zhang, M. Strømme, L. Nyholm, High areal and volumetric capacity sustainable all-polymer paper-based supercapacitors, *J. Mater. Chem.* 2 (2014), 16761-16769.
- [29] Y. J. Kang, S. J. Chun, S.S. Lee, B.Y. Kim, J. H. Kim, H. Chung, S. Y. Lee, W. Kim, All-solid-state flexible supercapacitors fabricated with bacterial nanocellulose papers, carbon nanotubes, and triblock-copolymer ion gels, *ACS Nano* 6 (2012), 6400-6406.
- [30] U. O. Bhagwat, J. J. Wu, A. M. Asiri, S. Anandan, Synthesis of Mg-TiO<sub>3</sub> nanoparticles for photocatalytic applications, *Chem. Select* 4 (2019), 788-796.
- [31] P. V. Shinde, N. M. Shinde, R. S. Mane, K. H. Kim, Ferrites for electrochemical supercapacitors, *Spinel ferrite nanostructures for energy storage devices*, Elsevier, (2020), 83-122.
- [32] Y. M. Miao, Q. L. Zhang, H. Yang, H. P. Wang, Low-temperature synthesis of nanocrystalline magnesium titanate materials by the sol-gel method, *Mat. Sci. Eng.* 128 (2006), 103-106.
- [33] S. D. Castañón, J.L. Sanchez Ll., E. E. Rams, F. Leccabue, B.E. Watts, Magnetostructural properties of PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexaferrite powders prepared by decomposition of hydroxide-carbonate and metal-organic precipitates *J. of Mag. and Magn. Mat.* 185 (1998), 194-198.
- [34] An introduction to electron microscopy, <https://www.fei.com/WorkArea/DownloadAsset.aspx?id=15032385923>, FEI Corporation, (2010).



- [35] <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>
- [36] J. Kenkel, Analytical Chemistry for Technician, 3<sup>rd</sup> Ed. (2003), 275-279.
- [37] Manual de operación del difractor de rayos X D8 Advance Bruker AXS, LINAN, IPICYT, 4-6.
- [38] <https://xpssimplified.com/whatisxps.php>
- [39] <https://epm.univie.ac.at/research/low-dimensional-quantum-solids/methods/>
- [40] J. Kenkel, Analytical Chemistry for Technician, 3<sup>rd</sup> Ed. (2003), 219-224.
- [41] L. Sheikh, Study of novel nanomagnetic hydroxyapatite as a potent biomedical System, Department of Biotechnology North Orisa University (2015), 19.
- [42] J. Kenkel, Analytical Chemistry for Technician, 3<sup>rd</sup> Ed. 2003, 407.
- [43] M. S. Khan, A. Asif, S. Khawaldeh, A. Tekin, Dopamine detection using mercaptopropionic acid and cysteamine for electrodes surface modification J. Electr. Bioimp. 9 (2018), 3-9.
- [44] A. I. Nazri, Sudibyo, N. I. Basir, M. N. Murat, Application of electro analytical chemistry for the corrosion process on the stainless steel electrodes in the acidic thiourea, IOP Conference Series: Mat. Sci. Eng. 478 (2019).
- [45] J. F. Zhu, Y. Tiang, C. H. Yang, F. Wang, M. J. Cao, Composites of TiO<sub>2</sub> nanoparticles deposited on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Mxene nanosheets with enhanced electrochemical performance, J. Electrochem. Soc. 5 (2016), A785-A791.
- [46] B. A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, L. Pilon, Physical Interpretation of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices, J. Phys. Chem. 122 (2018), 194-206.
- [47] C. G. Mothé, I. C. de Miranda, Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR, J. Therm. Anal. Calorim. 97 (2009), 661-665.
- [48] H. C. O. Fonseca, R. H. L. Garcia, R. J. Ferreira, F. R. O. Silva, A. J. Potiens Jr., S. K. Sakata, XRD and SEM/EDS characterization of coconut fibers in raw and treated forms used in the treatment of strontium in aqueous solution, INAC, (2015).
- [49] E. A. V. Ferri, J. C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, E.C. Paris, J.W.M. Espinosa, A.T. de Figueiredo, P.S. Pizani, V.R. Mastelaro, J.A. Varela, E. Longo, Photoluminescence behavior in MgTiO<sub>3</sub> powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting, Materials Chemistry and Physics 117 (2009), 192-198.

- [50] R.S.S. Raju, G.S. Rao, Assessment of tribological performance of coconut shell ash particle reinforced Al-Si-Fe composites using grey-fuzzy approach, *Tribology in industry* 39 (2017), 364-377.
- [51] A. K. Gupta, S. Mohanty, S. K. Nayak, Preparation and characterization of lignin nanofiber by electrospinning technique, *IJSEAS* 1 (2015), 184-190.
- [52] J. Gong, J. Li, J. Xu, Z. Xiang, L. Mo, Research on cellulose nanocrystal produced from cellulose sources with various polymorphs, *RSC Adv.* 7 (2017), 33486-33493.
- [53] S. Gutić, A. S. Dobrota, N. Gavrilov, M. Baljzović, I. A. Pašti, S. V. Mentus, Surface charge storage properties of selected graphene samples in pH-neutral aqueous solutions of Alkali metal chlorides- particularities and universalities, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016), 8662-8682.
- [54] R. S. Yadav, Monika, E. Rai, L.P. Purohit, S.B. Rai, Realizing enhanced downconversion photoluminescence and high color purity in Dy<sup>3+</sup> doped MgTiO<sub>3</sub> phosphor in presence of Li<sup>+</sup> ion, *Journal of Luminescence* 217 (2020), 116810
- [55] B. D. Ossoinon, D. Bélanger, Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets, *RSC Adv.* 7 (2017), 27224-27234.
- [56] Z. Çiplak, N. Yildiz, A. Çalimli, Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 23 (2014), 361-370.
- [57] C. Galande, A. D. Mohite, A. V. Naumov, W. Gao, L. Ci, A. Ajayan, H. Gao, A. Srivastava, R. B. Weisman, P. M. Ajayan, Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide, *Sci Rep* 1 (2011), 85.
- [58] N. Sharma, V. Sharma, Y. Jain, M. Kumari, R. Gupta, S. K. Sharma, K. Sachdev, Synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) for gas sensing application, *Macromol. Symp.* 376 (2017), 17000006.
- [59] Sudesh, N. Kumar, S. Das, C. Bernhard, G. D. Varma, Effects of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB<sub>2</sub>, *Supercond. Sci. Technol.* 26 (2013), 095008.
- [60] R. Mendoza, C. Gomez-Solis, A.I Mtz-Enriquez, A.I. Oliva, C.R. Garcia, V. Rodriguez-Gonzalez, E. Viesca-Villanueva, J. Oliva. Enhancing the specific energy and discharge times of flexible graphene supercapacitors by introducing porous oxides on their anodes, *Synth. Met.* 268 (2020), 116500.

- [61] M. Y. Ho, P. S. Khiew, D. Isa, W. S. Chiu, Electrochemical studies on nanometal oxide-activated carbon composite electrodes for aqueous supercapacitors, *Functional Materials Letters* 7 (2014), 1–4.
- [62] J. Yang, L. Lian, P. Xiong, M. Wei, Pseudo-capacitive performance of titanate nanotubes as a supercapacitor electrode, *Chemistry Communication* 50 (2014), 5973-5975.
- [63] B. K. Kim, S. Sy, A. Yu, J. Zhang, Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion, *Handb. Clean Energy Syst.* (2015), 1–25.
- [64] G. G. Yadav, J. Cho, D. Turney, B. Hawkins, X. Wei, J. Huang, S. Banerjee, M. Nyce, Going beyond intercalation capacity of aqueous batteries by exploiting conversion reactions of Mn and Zn electrodes for energy-dense applications, *Adv. Ener. Mater.* 9 (2019), 1902270.
- [65] C. Ling, R. Zhang, Manganese dioxide as rechargeable magnesium battery cathode, *Front. Energy Res.* 5 (2017), 1-10.
- [66] Ş. Özcan, A. Güler, T. Cetinkaya, M. O. Guler, H. Akbulut, Freestanding graphene/MnO<sub>2</sub> cathodes for Li-ion batteries, *Beilstein J. Nanotechnol.* 8 (2017), 1932-1938.
- [67] L. Wang, J. Zheng, Recent advances in cathode materials of rechargeable aqueous zinc-ion batteries, *Materials Today Advances* 7 (2020), 100078.
- [68] Y.J. Mai, J.P. Tu, C.D. Gu, X.L. Wang, Graphene anchored with nickel nanoparticles as a high-performance anode material for lithium-ion batteries, *J. Pow. Sour.* 209 (2012), 1-6.
- [69] Y. Du, H. Ma, M. Guo, T. Gao, H. Li, Random oriented hexagonal nickel hydroxide nanoplates grown on graphene as binder free anode for lithium-ion battery with high capacity, *Chem. Phys. Letters* 699 (2018), 167-170.
- [70] Q. Cheng, Y. Okamoto, N. Tamura, M. Tsuji, S. Maruyama, Y. Matsuo, Graphene-like-graphite as fast-chargeable and high-capacity anode materials for lithium ion batteries, *Sci. Rep.* 7 (2017), 14782.
- [71] C. H. Wu, N. W. Pu, Y. M. Liu, C. Y. Chen, Y. Y. Peng, T. Y. Cheng, M. H. Lin, M. D. Ger, Improving rate capability of lithium-ion batteries using holey graphene as the anode material, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 80 (2017), 511-517.
- [72] A. Divyashree, S. A. B. A. Manaf, S. Yallappa, K. Chaitra, N. Kathyayini, G. Hegde, Low cost, high performance supercapacitor electrode using coconut wastes: eco-friendly approach, *J. Ener. Chem.* 25 (2016), 880-887.

- [73] E. Taer, R. Taslim, A. W. Putri, A. Apriwandi, A. Agustino, Activated carbon electrode made from coconut husk waste for supercapacitor application, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018), 12072-12084.
- [74] T. Sesuk, P. Tammawat, P. Jivaganont, K. Somton, P. Limthongkul, W. Kobsiriphat, Activated carbon derived from coconut coir pith as high performance supercapacitor electrode material, *J. Ener. storage* 25 (2019), 100910.
- [75] F. Fahmi, N. A. A. Dewayanti, W. Widiyastuti, H. Setyawan, Preparation of porous graphene-like material from coconut shell charcoals for supercapacitors, *Cogent Engineering* 7 (2020), 1748962.
- [76] X. Wang, X. Zhou, W. Chen, M. Chen, C. Liu, Enhancement of the electrochemical properties of commercial coconut shell-based activated carbon by H<sub>2</sub>O dielectric barrier discharge plasma, *R. Soc. Open Sci.* 6 (2019), 180872.
- [77] J. Mi, X. R. Wang, R. J. Fan, W. H. Qu, W. C. Li, Coconut-shell-based porous carbons with a tunable micro/mesopore ratio for high-performance supercapacitors, *ACS Energy Fuels* 26 (2012), 5321-5329.
- [78] L. Yin, Y. Chen, D. Li, X. Zhao, B. Hou, B. Cao, 3-Dimensional hierarchical porous activated carbon derived from coconut fibers with high-rate performance for symmetric supercapacitors, *Mat. and Design* 111 (2016), 44-50.
- [79] A. Divyashree, S. A. B. A. Manaf, S. Yallappa, K. Chaitra, N. Kathyayini, G. Hegde, Low cost, high performance supercapacitor electrode using coconut wastes: eco-friendly approach, *J. Ener. Chem.* 25 (2016), 880-887.
- [80] L. Borkovska, L. Khomenkova, I. Markevich, M. Osipyonok, T. Stara, O. Gudymenko, V. Kladko, M. Baran, S. Lavoryk, X. Portier, T. Kryshchak, Effect of Li<sup>+</sup> co-doping on structural and luminescence properties of Mn<sup>4+</sup> activated magnesium titanate films, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 29 (2018), 15613–15620.
- [81] S. K. Kuriechen, S. Murugesan, S. Paul Raj, Mineralization of AZO dye using combined photo-femton and photocatalytic processes under visible light, *Journal of Catalysis* 2013 (2013), 1-6.
- [82] B. Wang, X. Wang, L. Lu, C. Zhou, Z. Xin, J. Wang, X. Ke, G. Sheng, S. Yan, Z. Zou, Oxygen-Vacancy-Activated CO<sub>2</sub> Splitting over Amorphous Oxide Semiconductor Photocatalyst, *ACS Catal.* 8 (2018), 516–525.
- [83] 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.

- [84] Y. Sun, Z. Xie, Y. Li, Enhanced lithium storage performance of  $V_2O_5$  with oxygen vacancy, *RSC Advance* 8 (2018), 39371–39376.
- [85] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, *Nano Lett.* 10 (2010), 751–758.
- [86] G. J. H. Melvin, Q. Q. Ni, Y. Suzuki, T. Natsuki, Microwave-absorbing properties of silver nanoparticle/carbon nanotube hybrid nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 49 (2014), 5199–5207.
- [87] H. H. Huang, W. C. Shih, C. H. Lai, Nonpolar resistive switching in the Pt/MgO/Pt nonvolatile memory device, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010), 193505.
- [88] M. Bornapour, H. Mahjoubi, H. Vali, D. Shum-Tim, M. Cerruti, M. Pegguleryuz, Surface characterization, in vitro and in vivo biocompatibility of Mg-0.3Sr-0.3Ca for temporary cardiovascular implant, *Mat. Sci. Eng.* 67 (2016), 72-84.
- [89] B. Bharti, S. Kumar, H.N. Lee, R. Kumar, Formation of oxygen vacancies and  $Ti^{3+}$  state in  $TiO_2$  thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Sci. Rep.* 6 (2016), 32355.
- [90] Y. Yang, S. Liao, W. Shi, Y. Wu, R. Zhang, S. Leng, Nitrogen-doped  $TiO_2(B)$  nanorods as high-performance anode materials for rechargeable sodium-ion batteries, *RSC Adv.* 7 (2017), 10885-10890.
- [91] Q. Wang, M. Li, Z. Wang, Supercapacitive performance of  $TiO_2$  boosted by a unique porous  $TiO_2/Ti$  network and activated  $Ti^{3+}$ , *RSC Advance* 9 (2019), 7811–7817.
- [92] Y. Gonga, D. Li, Q. Fu, C. Pan, Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors, *Progr. in Nat. Sci.: Mat. Int.* 25 (2015), 379-385.
- [93] V. Annapureddy, J. H. Kang, H. Palneedi, J. W. Kim, C. W. Ahn, S. Y. Choi, S. D. Johnson, J. Ryu, Growth of self-textured barium hexaferrite ceramics by normal sintering process and their anisotropic magnetic properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017), 4701-4706.
- [94] C. X. Lin, Z. Li, S. Brumbley, L. Petrasovits, R. McQualter, C. Yu, G. Q. Lu, Synthesis of magnetic hollow periodic mesoporous organosilica with enhanced cellulose tissue penetration behaviour, *J. Mater. Chem.* 21 (2011), 7565-7571.
- [95] B. C. Brightlin, S. Balamurugan, Magnetic, micro-structural, and optical properties of hexaferrite,  $BaFe_{12}O_{19}$  materials synthesized by salt flux-assisted method, *J. Supercond. Nov. Magn.* 30 (2017), 215-225.

- [96] B. C. Brightlin, S. Balamurugan, The effect of post annealing treatment on the citrate sol-gel derived nanocrystalline BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder: structural, morphological, optical and magnetic properties. *Appl. Nanosci.* 6 (2016), 1199-1210.
- [97] A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu, B. Wei, X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 344 (2001), 13–17.
- [98] M. G. Shalini, A. Subha, B. Sahu, S. C. Sahoo, Phase evolution and temperature dependent magnetic properties of nanocrystalline barium hexaferrite, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 30 (2019), 13647-13654.
- [99] C. Qi, H. Chen, C. Xu, Z. Xu, H. Chen, S. Yang, S. Li, H. He, C. Sun, Synthesis and application of magnetic materials-barium ferrite nanomaterial as an effective microwave catalyst for degradation of brilliant green, *Chemosphere* 260 (2020), 127681
- [100] M. H. Yang, S. S. Yuan, T. W. Chung, S. B. Jong, C. Y. Lu, W. C. Tsai, W. C. Chen, P. C. Lin, P. W. Chiang, Y. C. Tyan, Characterization of Silk Fibroin Modified Surface: A Proteomic View of Cellular Response Proteins Induced by Biomaterials, *Biomed. Res. Int.* 2014 (2014), 209469.
- [101] L. Wang, T. Qi, M. Hu, S. Zhang, P. Xu, D. Qi, S. Wu, H. Xiao, Inhibiting Mercury Re-emission and Enhancing Magnesia Recovery by Cobalt-Loaded Carbon Nanotubes in a Novel Magnesia Desulfurization Process, *Environ Sci Technol.* 51 (2017), 11346-11353.
- [102] C. E. Pizzutto, J. Suavea, J. Bertholdia, S. H. Pezzina, L. A. Ferreira-Coelho, S. C. Amic, Study of Epoxy/CNT Nanocomposites Prepared Via Dispersion in the Hardener, *Mat. Res.* 14 (2011), 256-263.
- [103] B. P. Singh, V. Choudhary, S. Teotia, T. K. Gupta, V. N. Singh, S. R. Dhakate, R. B. Mathur, Solvent free, efficient, industrially viable, fast dispersion process-based amine modified MWCNT reinforced epoxy composites of superior mechanical properties, *Adv. Mater. Lett.* 6 (2015), 104-113.
- [104] N. Sudesh, 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), 095008.
- [105] B. R. C. de Menezes, F. V. Ferreira, B. C. Silva, E. A. N. Simonetti, T. M. Bastos, L. S. Cividanes, G. P. Thim, Effects of octadecylamine functionalization of carbon nanotubes on dispersion, polarity, and mechanical properties of CNT/HDPE nanocomposites, *J. of Mat. Sci.* 53 (2018), 14311–14327.

[106] C. Thirupath, S. C. Lims, S. J. Sundaram, A. H. Mahmoud, K. Kaviyarasu, Equilibrium synthesis and magnetic properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite prepared by co precipitation method, Journal of King Saud University–Science 32 (2020), 1612-1618.

[107] S. Wang, H. Gao, G. Sun, J. Zhang, Y. Xia, C. Xie, G. Yang, Y. Wang, L. Fang, M-type Barium Hexaferrite Nanoparticles Synthesized by  $\gamma$ -Ray Irradiation Assisted Polyacrylamide Gel Method and Its Optical, Magnetic and Supercapacitive Performances, J. Clust. Sci. 32 (2021), 569-578.