



IPICYT

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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

***Desarrollo de dispositivos para almacenamiento de
energía, utilizando materiales a base de
carbono, óxidos y polímeros***

Tesis que presenta

Mc. Rafael Leonides Pérez González

Para obtener el grado de

Doctor en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Jorge Roberto Oliva Uc

San Luis Potosí, S.L.P., 18 de mayo de 2022



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Desarrollo de dispositivos para almacenamiento de energía, utilizando materiales a base de carbono, óxidos y polímeros**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Rafael Leonides Pérez González** y aprobada el **día 18 de mayo de año 2022** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Jorge Roberto Oliva Uc
Director de la tesis

Dr. Armando Encinas Oropesa
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Miembro del Comité Tutorial

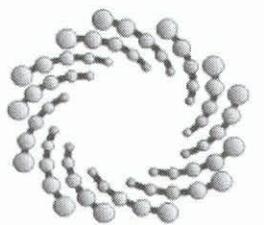
Dr. Carlos Rodríguez García
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

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

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 713618) 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

La Secretaría Académica del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 025 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 25 días del mes de mayo del año 2022, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Armando Encinas Oropesa	Presidente	IPICYT
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios	Secretario	IPICYT
Dr. Carlos Eduardo Rodríguez García	Sinodal externo	UAdeC
Dr. Jorge Roberto Oliva Uc	Sinodal	IPICYT

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

DOCTOR EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Rafael Leonides Pérez González

sobre la Tesis intitulada:

Desarrollo de dispositivos para almacenamiento de energía, utilizando materiales a base de carbono, óxidos y polímeros

que se desarrolló bajo la dirección de

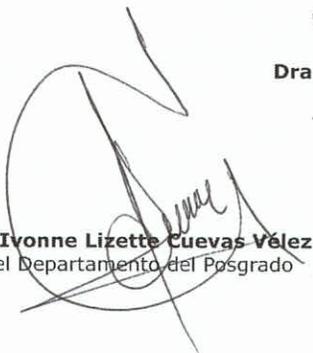
Dr. Jorge Roberto Oliva Uc

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 17:50 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe la Secretaría Académica 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 25 días del mes de mayo de 2022.


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dra. Lina Raquel Riego Ruiz
Secretaría Académica



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

Agradecimientos

Agradezco a mi asesor, Dr. Jorge Roberto Oliva Uc de la División de Materiales Avanzados (DMAv) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C, por su guía y ayuda. También agradecemos el apoyo técnico de Ana Peña y Beatriz Rivera para las mediciones SEM y XRD en LINAN IPICYT, así como a Z. Peng y al Prof. Pei en UCLA (soft materials laboratory) para la medición de ciclos de flexión. De igual manera al apoyo del Dr. Vicente Rodríguez en las mediciones FTIR de este trabajo, al Dr. Arturo Martínez del CINVESTAV de Saltillo por los análisis XPS y al Dr. Sergio Díaz Castañón por brindarnos la ferrita de bario utilizada en nuestro trabajo. Importante, el apoyo financiero del programa CONACYT-Cátedras y la beca CONACYT recibida den este periodo, por lo cual estamos agradecidos. También apreciamos mucho el apoyo financiero parcial de la subvención AT-1617 de la Fundación Welch de Texas y el Programa de Aumento de la Competitividad de NUST "MISiS" (No. K2-2017-007).

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Resumen	viii
Abstract	x
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes para dispositivos de almacenamiento de carga	1
1.2 Supercapacitores simétricos, asimétricos e híbridos	3
Capítulo 2. Métodos experimentales	9
2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	9
2.2 - Difracción de rayos X	11
2.3 Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS)	12
2.4 Espectroscopía infrarroja	14
2.5 Caracterización electroquímica	17
2.5.1 Voltamperometría cíclica	17
2.5.2 Ciclado Galvanostático	19
2.6 Espectroscopía de impedancia	20
Referencias	23
Capítulo 3. Resultados y discusión para SCs fabricados con CNT	30
3.1 Introducción	30
3.1.2 Fabricación de SCs flexibles-semitransparentes	34
3.1.3 Estructura y morfología de los electrodos CNT, CNT/Ag NW y CNT/Ag NWs /Ni(OH) ₂	36
3.1.4 Propiedades ópticas de los electrodos CNT, CNT/Ag NWs and CNT/Ag NWs/Ni(OH) ₂ NWs	38
3.1.5 Caracterización electroquímica de los SCs flexibles basados en CNT	40
3.1.6 Mecanismos de almacenamiento de carga	47
3.1.7. Conclusiones	54
Referencias	55
3.2 Introducción para dispositivos basados en perovskita	61
3.2.1 Fabricación de SC flexibles basados en CNT y perovskita	64
3.2.2 Estructura y morfología de los electrodos CNT y CaNCo/CNT	65
3.2.3 Análisis de superficie de los electrodos CNT y CaNCo/CNT	68
3.2.4 Rendimiento electroquímico de los dispositivos de almacenamiento de energía de estado sólido basados en CNT y perovskita	71
3.2.5 Mecanismos de almacenamiento de carga para los dispositivos CN y CaNCo	75
3.2.6 Medidas de impedancia electroquímica para los dispositivos CN y CaNCo	78
3.2.7 Conclusiones	80
Referencias	81
3.3 Introducción para dispositivos Biodegradables	87
3.3.1 Síntesis de polvos de BaFe ₁₂ O ₁₉ (BaFeO)	92

3.3.2 Fabricación de SC flexibles basados en CNT/BaFeO	91
3.3.3 Estructura y morfología del polvo BaFeO y electrodos CNT y BaFeO/CNT	93
3.3.4 Análisis FTIR de los electrodos CNT y CNT/BaFeO	95
3.3.6 Mecanismos para el almacenamiento de carga en SC flexibles basados en CNT/BaFeO	98
3.3.5 Caracterización electroquímica y rendimiento de los SC flexibles basados en CNT fabricados con y sin nanopartículas de BaFeO	98
3.3.6 Mecanismos para el almacenamiento de carga en SC flexibles basados en CNT/BaFeO	101
3.3.7 Mediciones EIS para los SC flexibles basados en CNT fabricados con y sin nanopartículas BaFeO	104
3.2.8 Conclusiones	107
Referencias	106
Anexos	116

Resumen

Los supercapacitores (SC) son dispositivos de almacenamiento de energía empleados en aplicaciones tales como vehículos eléctricos híbridos (HEV), teléfonos celulares, sistemas de cómputo, fuentes de energía de respaldo de emergencia [1], etc. En general, el mundo tecnológico que está a nuestro alrededor se soporta de una forma u otra sobre estos dispositivos. Las investigaciones en este campo apuntan al desarrollo de SCs versátiles, buscando además de mejorar sus propiedades eléctricas, incorporar características como flexibilidad, transparencia, reducción de sus dimensiones, así como el uso de materiales amigables con el medio ambiente. En relación a las baterías, los SCs se caracterizan por presentar mayor densidad de potencia ($>10^3$ W/kg) pero menor densidad de energía que estas ($< 10^2$ Wh/kg), por los que las investigaciones en este campo se enfocan en desarrollar supercapacitores que combinen alta densidad de potencia y energía, pesos ligeros, tiempos cortos de carga/descarga, alta ciclabilidad, flexibilidad mecánica, etc. Es decir, combinar las principales características de ambos grupos y añadir nuevas propiedades necesarias para las nuevas aplicaciones y dispositivos actuales.

Los SCs pueden ser simétricos o asimétricos según los materiales con los que se fabrican los electrodos [2]. Los dos principales mecanismos de almacenamiento de carga son EDLC (Electrochemical double-layer capacitance, por sus siglas en inglés) y la pseudocapacitancia. Por lo general, los SC se basan en materiales de carbono como el carbón activado, los nanotubos de carbono y grafeno, ya que estos materiales presentan un área de superficie muy alta, conductividad eléctrica y estabilidad química [1]. Los electrodos fabricados con estos materiales, principalmente manifiestan el mecanismo EDLC. En otras configuraciones, los SC pueden utilizar óxidos de metales de transición como el óxido de rutenio (RuO_2), óxido de manganeso (MnO_2), óxido de níquel (NiO), óxido de cobalto (Co_3O_4) y el óxido de vanadio (V_2O_5), para producir las reacciones redox faradaicas en los electrodos [3], lo cual constituye la base del mecanismo de pseudocapacitancia. En este trabajo reportamos la fabricación y caracterización de tres sistemas de supercapacitores flexibles y eficientes basados en nanotubos de carbono (CNTs): ***CNT/AgNW/Ni(OH)₂ // CNT, CNT/***

$\text{Ca}_{2.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ // CNT y **$\text{CNT}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ // CNT**; siendo este último un dispositivo biodegradable. Las caracterizaciones óptico-superficial mostraron la presencia de grupos funcionales y vacancias de oxígeno, así como especies de metales de transición, que constituyen centros redox para el almacenamiento de carga. Por otra parte, los estudios del desempeño electroquímico en estos tres sistemas de SCs, arrojaron valores de capacitancia específica y densidad de energía de (888.6 F/g y 177.3 Wh/kg), (620.4 F/g y 95 Wh/kg), (861.0 F/g y 172.3 Wh/kg), respectivamente. Además, las curvas de descarga para los tres casos, mostraron una caída exponencial típica de un capacitor, seguido de un comportamiento tipo batería con una estabilización del voltaje. Los valores obtenidos son competitivos y en sus casos específicos, mayores a los reportados en otros trabajos donde utilizan estos materiales. De aquí que estos supercapacitores mostraron ser una opción prometedora para su uso en dispositivos electrónicos portátiles.

Palabras claves: supercapacitores flexible, nanotubos de carbono, capacitancia específica, densidad de energía, dispositivo biodegradable.

Referencias

- [1] N. Phattharasupakun, J. Wutthiprom, N. Ma, P. Suktha, M. Sawangphruk, High-performance supercapacitors of N-doped graphene aerogel and its nanocomposites with manganese oxide and polyaniline, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A1430–A1439.
- [2] J. Yan, Z. Fan, W. Sun, G. Ning, T. Wei, and Q. Zhang, “Advanced Asymmetric Supercapacitors Based on Ni (OH)₂/Graphene and Porous Graphene Electrodes with High Energy Density,” pp. 2632–2641, 2012.
- [3] M. A. A. M. Abdah, N. H. N. Azman, S. Kulandaivalu, Y. Sulaiman, Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors, *Mater. Des.* 186 (2020) 108199.

Abstract

This work reports the fabrication and electrochemical properties of three flexible and efficient supercapacitor systems based on carbon nanotubes (CNTs): *CNT/AgNW/Ni(OH)₂ // CNT*, *CNT/Ca_{2.9}Nd_{0.1}Co₄O_{9+δ} // CNT* y *CNT/BaFe₁₂O₁₉ // CNT*; the latter being a 90% biodegradable device.

The SEM analysis of the CNTs showed that they are oriented in a preferential direction, which favors the transport of charge carriers. The first system is a semi-transparent SCs with an average transmittance of 46% in the visible region. Cyclic voltammetry curves in all devices showed the presence of redox peaks, suggesting that they store charge by redox reactions. In addition, the galvanostatic charge/discharge profiles of SCs demonstrate that they can release energy with a battery-type behavior. XPS, FTIR and absorbance curves confirmed the presence of oxygen vacancy defects, metal oxides and transition metal species. The presence of all these compounds act as redox centers that simultaneously contribute to charge storage. Studies of the electrochemical performance in these three SCs systems yielded specific capacitance and energy density values of (888.6 F/g and 177.3 Wh/kg), (620.4 F/g and 95 Wh/kg), (861.0 F/g and 172.3 Wh/kg), respectively. Hence, these supercapacitors show to be a promising option for use in portable electronic devices.

Keywords: carbon nanotubes, flexible supercapacitor, specific capacitance, energy density, biodegradable device.

1 Introducción

1.1 Antecedentes para dispositivos de almacenamiento de carga

El dramático cambio climático, las limitadas reservas de combustibles fósiles han estimulado el interés a nivel internacional en el desarrollo de tecnologías de energía renovable a partir de recursos sostenibles. De hecho, hay un rápido aumento en las producciones de energía renovable a partir de energía solar y eólica, los recursos más abundantes y fácilmente disponibles [1-3]. Dada la naturaleza intermitente de la energía solar y eólica, los sistemas de almacenamiento de energía eficientes son fundamentalmente necesarios para aprovechar al máximo la electricidad generada a partir de estas fuentes, promoviendo el uso eficaz de todo el sistema de energía (generación, transmisión y distribución) almacenando esta cuando está en exceso mientras la libera cuando está en alta demanda. Entre varios sistemas de almacenamiento, el más dominante es el sistema de almacenamiento de energía electroquímica (EES), incluyendo baterías, capacitores electroquímicos y/o supercapacitores (EC o SC) y pilas de combustible [4,5]. Estos tres sistemas de dispositivos comparten las "similitudes electroquímicas" y las características comunes de que los procesos de producción de energía tienen lugar en el límite de fase en la interfaz electrodo/electrolito. Para satisfacer los requisitos cada vez más elevados de los sistemas futuros, desde la electrónica de consumo portátil, los vehículos híbridos y eléctricos, hasta los sistemas industriales a gran escala, el rendimiento de los dispositivos EES debe mejorarse sustancialmente mediante el desarrollo de nuevos materiales y una mejor comprensión de los procesos electroquímicos fundamentales que tienen lugar en estos. Los parámetros clave para evaluar el rendimiento de los EES y su potencial para aplicaciones prácticas incluyen densidad de energía (Wh/Kg o Wh/L), densidad de potencia (W/kg o W/L), capacitancia específica (F/g), capacidad específica (mAh/g), ciclo de vida, así como el costo e impacto ambiental [6-8].

Entre el variado conjunto de dispositivos de almacenamiento de energía, las baterías y los EC son dos sistemas tecnológicos clave que se encuentran en una amplia gama de aplicaciones. Las diferencias básicas entre baterías y SCs se encuentran en sus diferentes mecanismos de almacenamiento de carga, sus

materiales y estructuras. Típicamente Las baterías están diseñadas para proporcionar alta densidad de energía a través del almacenamiento de carga en los electrodos mediante reacciones químicas. Sin embargo, debido a cambios físicos en materiales y/o estructuras durante la carga/descarga las tecnologías de batería actuales tienen limitaciones de rendimiento. Tales como ciclo de vida corto y tasas lentas de carga/descarga (densidad potencia limitada). En contraste, los SCs (basados en capacitancia electroquímica de doble capa y/o pseudocapacitancia redox) están diseñados para lograr una densidad de potencia mucho mayor (1-2 órdenes de magnitud mayor que la de las baterías) a costa de su densidad energética.

Aunque de energía específica limitadas ($< 10^2$ Wh/kg para SCs frente a 100-250 Wh/kg para baterías de iones de litio), los SCs pueden proporcionar la capacidad de almacenar la energía dentro del marco de tiempo de unos pocos segundos, en comparación con decenas de minutos o más necesarios para cargar/descargar las baterías. Además, los SCs exhiben ciclos de vida superior que es típicamente medido en cientos de miles a millones de ciclos, 2-3 órdenes de magnitud mayor que las baterías. Por último, pero no menos importante, los SCs también ofrecen una alta fiabilidad y una mejor seguridad frente a las baterías, lo que lleva a un menor costo de mantenimiento [4,9]. En la última década, la tecnología de los SCs ha experimentado un crecimiento impresionante en términos del aumento del rendimiento debido al descubrimiento de nuevos materiales de electrodos, especialmente nanomateriales, y al diseño de nuevos sistemas híbridos que combinan electrodos faradaicos y capacitivos [10]. Dadas las inusuales propiedades eléctricas, mecánicas y superficiales, los materiales nanoestructurados se vuelven cada vez más importantes para el almacenamiento de energía electroquímica [11,12]. Las principales ventajas incluyen trayecto corto de transporte de electrones e iones, gran superficie entre electrodo y electrolito y nuevas reacciones no posibles con materiales en bulto. Las principales desventajas incluyen el aumento de las reacciones indeseables en la interfaz de electrodo/electrolito debido a la alta superficie y la síntesis potencialmente más compleja con un mayor costo de fabricación. Aunque la investigación para mejorar el rendimiento de los electrodos ha aumentado drásticamente, todavía

no hay métodos de prueba estandarizados para determinar con precisión el rendimiento de un material para su uso como electrodo. Actualmente se están empleando diversas técnicas y procedimientos experimentales que conducen a amplias variaciones en los resultados.

1.2 Supercapacitores simétricos, asimétricos e híbridos

Dependiendo de los mecanismos de almacenamiento de energía, los supercapacitores se pueden clasificar en dos categorías generales: supercapacitores electroquímicos de doble capa (EDLCs) y pseudocapacitores. Los EDLCs, (Figura 1 A) que almacenan cargas electrostáticamente a través de la absorción de iones reversibles en la interfaz electrodo/electrolito, utilizan comúnmente materiales activos a base de carbono con alta superficie [6]. El mecanismo de doble capa eléctrica fue descrito un artículo publicado por H. Helmholtz [13]. Por su parte, los pseudocapacitores (Figura 1 B) presentan reacciones redox rápidas y reversibles en la superficie de los materiales electroactivos para el almacenamiento de carga. Los átomos o iones disueltos que forman parte del proceso de pseudocapacidad simplemente se distribuyen sobre la superficie de los electrodos, adhiriéndose a su estructura atómica. En otras palabras, los iones de electrolito absorbidos dentro de la doble capa de Helmholtz actúan como donantes y/o receptores de electrones entre los átomos de los electrodos y electrolito, dando como resultado una corriente farádica. La formación de la doble capa eléctrica es una propiedad universal de la superficie de un material polarizado y la pseudocapacidad es una propiedad adicional que depende tanto del tipo de material como del electrolito.

La gran pseudocapacitancia específica (300-1000 F/g) de los electrodos faradaicos supera a la de los materiales a base de carbono (100-250 F/g) que almacenan carga electrostáticamente mediante en mecanismos de doble capa. Los materiales pseudocapacitivos activos típicos incluyen óxidos metálicos de transición como RuO_2 , Fe_3O_4 , NiO , MnO_2 , etc. [14,15] y polímeros conductores redox como polianilinas, polipirroles y politiofenos [16]. De este modo, los SCs actuales sobre la base del material activo y el mecanismo de almacenamiento de carga en los electrodos positivo y negativo pueden clasificarse empleando a los términos: *simétrico*, *asimétrico* e *híbrido*.

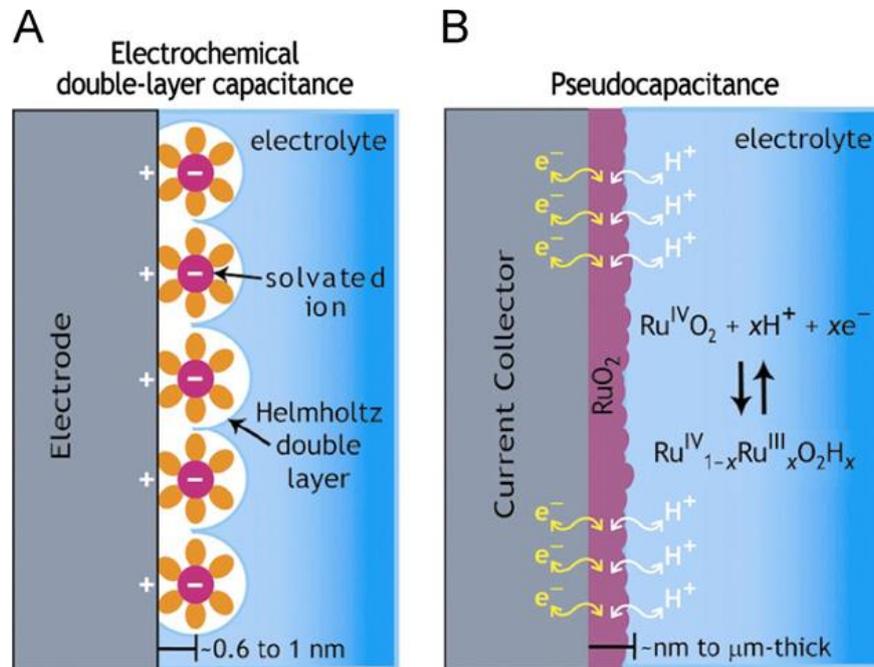


Figura 1. Esquema de los mecanismos principales de almacenamiento de carga. (A) capacitancia electroquímica de doble capa (EDLC) y (B) pseudocapacitancia basada en reacciones redox. [Ref 12].

El término *simétrico* se utiliza para referirse al sistema más simple, que se caracteriza por el uso del mismo material activo en ambos electrodos – ya sea de doble capa o un material pseudocapacitivo, que operan bajo los mismos principios fundamentales de almacenamiento de carga [17]. Además, en la configuración simétrica, los electrodos por lo general tienen el mismo peso. Los materiales de los electrodos más frecuentemente empleados en dispositivos simétricos son materiales de carbono, óxidos redox y polímeros conductores [10,18,19]. El SC de doble capa eléctrica (EDCL) que está construido con un material de carbono que tiene un mecanismo de almacenamiento de carga puramente electrostático es el más simple y el sistema más representativo de esta categoría [20,21] (Fig. 2). Dispositivos simétricos fabricados con óxidos redox o polímero conductores como material activo de electrodo se denominan "*dispositivos simétricos con material pseudocapacitivo*".

Los capacitores electroquímicos también se pueden construir diferente material activo en cada electrodo, con el fin de mejorar la densidad energética

de los capacitores simétricos con electrolitos acuosos aumentando la tensión de trabajo de la celda. Estos sistemas son referentes a los dispositivos asimétricos [22,23] y generalmente se construyen utilizando dos materiales de carbono diferentes o combinando un electrodo de carga/descarga tipo faradaico con otro electrodo en que la carga se almacena electrostáticamente. Por lo tanto, en los sistemas asimétricos, el mecanismo de almacenamiento de carga de los electrodos puede ser el mismo o puede ser diferente.

Para clasificar los capacitores electroquímicos, es importante tener presente que las configuraciones asimétricas pueden ser o no ser *híbrido*, dependiendo del mecanismo de almacenamiento de carga de cada electrodo. Por lo tanto, es necesario distinguir los *sistemas asimétricos sin carácter híbrido*, que generalmente se ensamblan utilizando dos materiales de carbono de naturaleza diferente [24-26] o dos polímeros conductores diferentes [27,28], de los *sistemas asimétrico-híbridos*, (Fig. 2). Estos últimos dispositivos mencionados se pueden construir ya sea mediante el uso de dos electrodos de naturaleza capacitiva (Fig. 1) (de la clase electrostática o faradaica) es decir, por combinación de un electrodo a base de carbono (almacenamiento de carga principalmente electrostático) con un electrodo pseudocapacitivo, que se puede utilizar como cátodo o ánodo en el dispositivo. El sistema más representativo con este tipo de configuración es el supercapacitor de carbón activado / MnO_2 [22,29-31], aunque otros sistemas que combinan un electrodo basado en carbono y otro basado en diferentes óxidos de metales de transición [32-34] o un polímero conductor [35,36], han sido también ampliamente estudiado. Alternativamente, los sistemas asimétricos-híbridos pueden incorporar un electrodo que presente una reacción de tipo batería recargable combinado con un electrodo de tipo capacitivo (Fig. 2). Esta configuración ha atraído considerable atención en los últimos años, ya que constituye una estrategia prometedora para mejorar la densidad de energía de los capacitores electroquímicos. Por último, es importante señalar que los sistemas simétricos pueden también tienen un carácter híbrido (denominados *dispositivos simétrico-híbridos*) debido a la reciente aparición de dispositivos simétricos construidos con dos electrodos idénticos hechos de material carbonáceo – por lo general un carbón activado – y una solución acuosa con un

moléculas activas como el electrolito, en la que reacciones redox ocurren en la superficie de uno de los electrodos, convirtiéndolo en una batería [37-39].

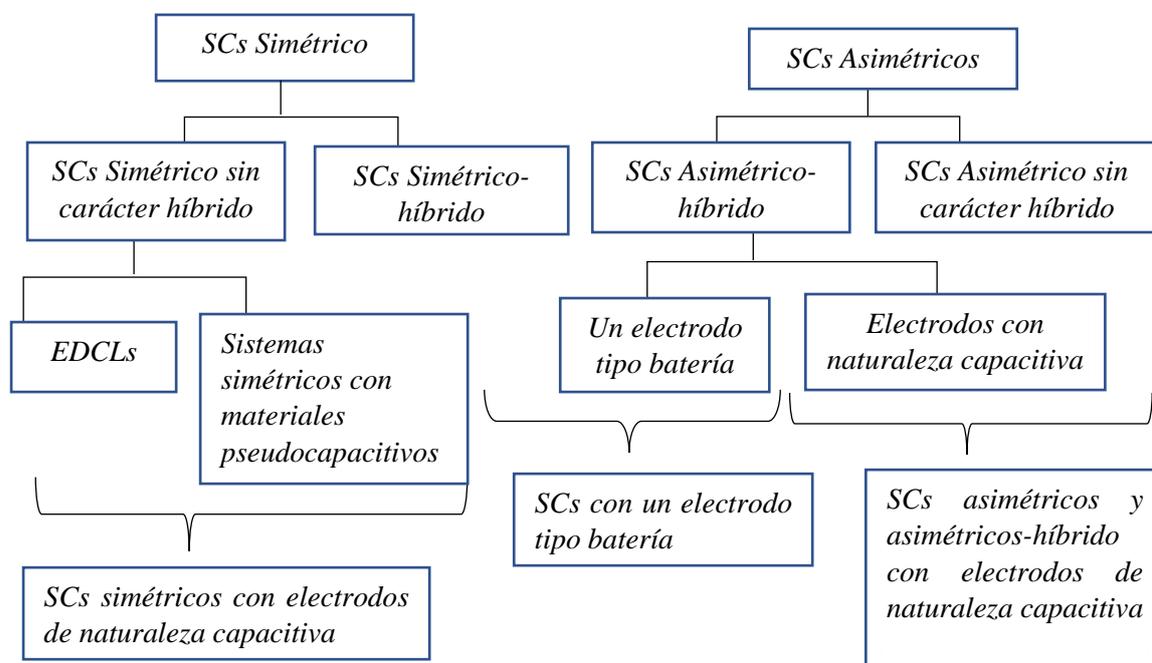


Figura 2. Clasificación de los capacitores electroquímicos teniendo en cuenta el mecanismo de almacenamiento de carga y el material activo en cada electrodo.

Teniendo en cuenta lo anterior, la Tabla 1 resume algunos los resultados obtenidos para SCs simétricos y asimétricos. Como puede observarse, en general los supercapacitores asimétrico (ASC) tienen superioridad sobre los SCs simétricos, ya que estos presentan electrodo activo faradaico, que contribuye significativamente a la pseudocapacitancia, además de aumentar la ventana de potencial, junto con el electrodo EDLC que suministra alta potencia [40]. Como los ASC combinan las ventajas tanto del electrodo pseudocapacitivo como del electrodo capacitivo, estos pueden proporcionar densidades de energías más altas que los simétrico manteniendo el rendimiento cíclico [41,42]. Además, de manera general los dispositivos que contienen materiales basados en carbono presentan los mayores valores de capacidad, así como densidad de energía y potencia, respectivamente.

Electrodes	C (F/g)	E (Wh/kg)	P(kW/kg)	Capacitance retention	Ref
MnO ₂ /OCN/PVDF//MnO ₂ /OCN/PVDF	363.28	64.39	3.87	-	43
Co ₂ AlO ₄ @MnO ₂ nanosheet//Fe ₃ O ₄	99.1	35.3	0.8001	92.4% after 5000 cycles	44
NiO-GF//HPN CNTs in 1M KOH	116 at 1 Ag ⁻¹	17	42	94% after 2000 cycles	45
Ni-Co oxide//AC	-	7.4	1.9	85% after 2000 cycles	46
V ₂ O ₅ NS//RGO	95 at 1 Ag ⁻¹	39	0.9	92% after 3000 cycles	47
rGO - V ₂ O ₅ NS//RGO	195 at 1 Ag ⁻¹	75.9	0.900	94% after 3000 cycles	47
Ni Co ₂ O ₄ //AC in 2M KOH	135 at 1 Ag ⁻¹	21.4	0.350	95.6% after 1000 cycles	48
ZnCo ₂ O ₄ @MnO ₂ // Fe ₂ O ₃ in 1M KOH	161 at 2.5 mAcm ⁻²	37.8	0.648	91% after 5000 cycles	49
Mn HCF//Fe ₃ O ₄ @rGO	96 at 1 mAcm ⁻¹	27.9	2.183	82.2% after 1000 cycles	50
CoWO ₄ /Co _{1-x} S ₄ //AC	103.1	22.5	4	87.27% after 5000 cycles	51
Cu ₂ O//AC by dealloying method	53 at 0.5 Ag ⁻¹	20.04	7.1	93.3% after 5000 cycles	52
Co ₃ O ₄ flakes//γ-Fe ₂ O ₃ nanoparticles	94.7 at 0.7 Ag ⁻¹	38.1	-	80.1% after 5000 cycles	53
CNT/graphene//Mn ₃ O ₄ /graphene	72.6 at 0.5 Ag ⁻¹	22.9	9	86% after 10,000 cycles	54
HPCNTs//HPCNTs in 1M LiPF ₆	139 at 1 Ag ⁻¹	37.9	0.700	90.6% after 4000 cycles	55
Cd(OH) ₂ //Cd(OH) ₂	51 at 5mVs ⁻¹	11.09	0.799	-	56
e-CMG/MnO ₂ //e-CMG in 1M Na ₂ SO ₄	-	44	11.2	95% after 1000 cycles	57
RGO//RGO		6.8	49.8		58

Tabla1. Resumen de algunos de los SCs asimétricos/simétricos reportados.

Motivación

En relación a lo antes expuesto nuestro trabajo está motivado en sumar esfuerzos en la investigación que alrededor del mundo realizan varios grupos de trabajo en relación al desarrollo de dispositivos para el almacenamiento de energía, esenciales para el desarrollo tecnológico.

Justificación

El desarrollo tecnológico demanda dispositivo cada vez más versátiles. En este sentido, el campo de investigación relacionado a los supercapacitores no solo ha estado dirigido al mejoramiento del desempeño eléctrico. Se ha ampliado el interés en obtener SCs con propiedades como elasticidad, flexibilidad, transparencia entre otras y así formar parte de la nueva generación de fuentes de energía compactas, portátiles y amigables con el medio ambiente. De esta manera puedan ser usadas en pantallas flexibles teléfonos celulares, computadoras y televisores etc. De aquí que nuestro trabajo está dirigido a la fabricación y caracterización de dispositivo de SCs flexibles basados en nanotubos de carbono óxidos, polímeros y materiales biodegradables.

Hipótesis

Los nanotubos de carbono (CNTs) han mostrado ser prometedores para su uso en supercapacitores, principalmente por una alta área superficial ($\sim 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$), además de su conductividad eléctrica, estabilidad química y resistencia mecánica. De aquí que nuestra hipótesis apunta en que, el desarrollo de SCs basados en CNTs junto con el aporte pseudocapacitivo de materiales basados en óxidos de metales de transición puede conducir a la obtención de SCs con altos valores de capacitancia ($> 300 \text{ F/g}$) y densidad de energía ($\sim 10^2 \text{ Wh/kg}$).

Objetivos

- Desarrollar electrodos para SCs basados en CNTs, óxidos de metales de transición y materiales biodegradables.
- Construir dispositivos SCs completos y funcionales, basados en CNTs y materiales novedosos reportados candidatos para su uso en supercapacitores.
- Caracterizar los diferentes sistemas estudiados con el objetivo de comprender los mecanismos que dan lugar al desempeño eléctrico de estos dispositivos.

Novedades de nuestro trabajo

- Desarrollamos SCs flexibles semitransparentes (transmitancia promedio del 46% en el rango visible) basados en los nanotubos de carbono los cuales no han sido reportados con anterioridad.
- Se estudiaron tres sistemas ($\text{CNT}/\text{AgNW}/\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{CNT}$, $\text{CNT}/\text{Ca}_{2.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}//\text{CNT}$ y $\text{CNT}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} // \text{CNT}$), los cuales arrojaron valores de capacitancia y densidad de energía mayores a los reportados en SCs con presencia de algunos de estos elementos en sus electrodos.
- Se construyó un SCs basado en CNT y ferrita de hierro 90% biodegradable.
- Los tres sistemas estudiados y publicados, mostraron curvas de descarga con un perfil de caída exponencial típica de un capacitor, seguido de un comportamiento tipo batería con una estabilización del voltaje; resultado novedoso en estos dispositivos.

2 Métodos experimentales

2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, o por sus siglas en inglés SEM (Scanning Electron Microscopy), se basa en un principio similar al de la microscopía óptica. Sin embargo, en este caso, en lugar de un haz de luz, se utiliza uno de electrones [59]. Esta técnica es ampliamente utilizada para observar la microestructura de minerales y materiales en general y genera imágenes y datos fisicoquímicos de la superficie de los materiales bajo estudio con una alta resolución y una apariencia tridimensional dentro de un amplio intervalo de aumentos [60]; esto permite el estudio morfológico y topográfico. Mediante esta técnica se puede realizar también microanálisis químico elemental para determinar la presencia cualitativa y/o semicuantitativa de elementos que forman las fases presentes en una muestra [61]. Con este fin se emplea la técnica de espectroscopia de dispersión de electrones, o por sus siglas en inglés (EDS). En la figura 2.1 se muestra una representación de los componentes de la óptica del SEM convencional.

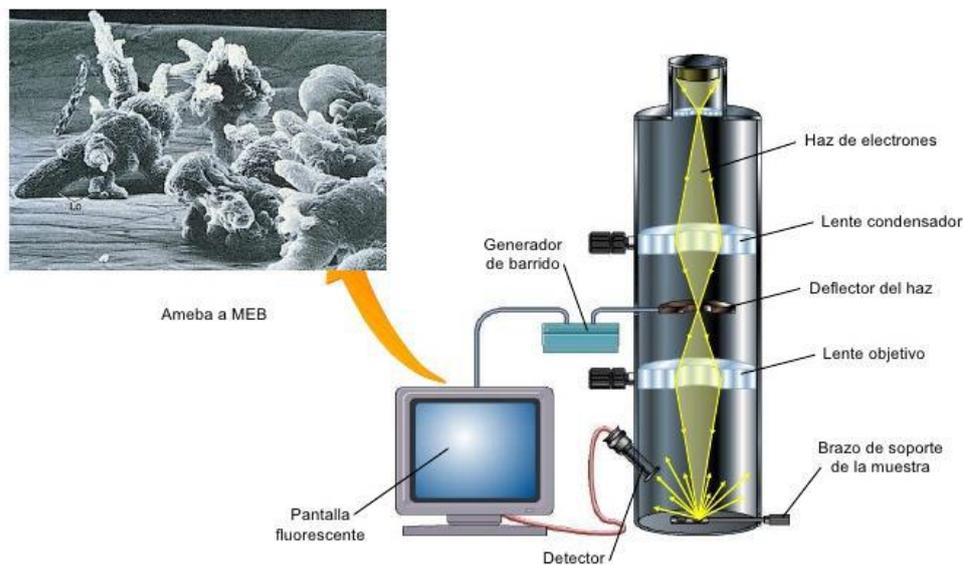


Figura 2.1. Componentes de la óptica de un microscopio electrónico de barrido convencional [59].

Los componentes básicos de un SEM son las siguientes:

- Cañón de electrones. Produce un haz con energía entre 5 keV y 30 keV con un diámetro efectivo entre 0.1 μm y 10 μm .
- Lentes capacitores. Disminuyen el diámetro del haz, de forma que en la superficie de la muestra se enfoque sobre diámetro adecuado al aumento de la imagen.
- Apertura final. Controla la desviación del haz incidente sobre la muestra.
- Lente objetivo. Enfoca el haz sobre la superficie de la muestra.
- Sistema de barrido. Permite obtener una imagen a partir del barrido del haz en la superficie de la muestra que se muestra en una pantalla.
- Detectores. Captan las señales emitidas por los electrones que emite la muestra.

Cuando electrones impactan en la superficie, pueden ocurrir varios sucesos: que reboten o se desvíen (electrones retrodispersados), que cedan su energía y parte de los electrones de la muestra sean expulsados (electrones secundarios) o que se emita radiación electromagnética de la muestra (rayos X). Todos estos eventos se pueden ser detectados y analizados. El microscopio puede poseer uno o más detectores, entre los que se suelen incluir un detector de electrones secundarios (SEI), mediante el cual se obtiene una imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada, que suele ser el más importante de los detectores, un detector de electrones retrodispersados (BEI), con el que se obtiene información referente peso atómico de los elementos presentes en la superficie de la muestra, mediante distintos contrastes presentes en las imágenes y un detector de energía dispersiva (EDS), sensible a los rayos X procedentes de la muestra, con el cual se puede realizar un microanálisis químico de la superficie, al ser la longitud de la onda diferente para cada elemento presente en la muestra.

Las micrografías que se presentan en la tesis se tomaron en los microscopios electrónicos de barrido “*QUANTA 250*”; este equipo es de la firma FEI y pertenece al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología

(LINAN), IPICyT. Las imágenes (SEM)) que se reportan corresponden a electrones retrodispersados obtenidos en la superficie de los electrodos., para diferentes magnificaciones, con el objetivo de observar las diferentes estructuras que se forman en la superficie la ser combinados los nanotubos de carbono con los nanoalambres de plata e hidróxido de níquel.

2.2 - Difracción de rayos X

La información que proporciona la difracción de rayos X es útil para determinar la simetría de un sólido cristalino. Esta técnica es muy utilizada también para la identificación y cuantificación de fases cristalinas y amorfas que existen en un material; la misma ha sido utilizada desde los años treinta [62]. La intensidad de los rayos difractados, están relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, de manera que su medida nos brinda información tridimensional necesaria para conocer la estructura cristalina interna del cristal.

En la figura 2.2 se representa el esquema básico del funcionamiento de un difractómetro de rayos X. Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, se difracta de modo que para determinadas direcciones la superposición será destructiva o constructiva dando lugar a un patrón de líneas o picos de difracción [63]. Las posiciones angulares de las líneas de difracción correspondientes a un plano cristalino hkl dado, se obtiene mediante la ley de Bragg: $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$. 2θ es el ángulo de dispersión, formado por los vectores de onda \mathbf{k} y \mathbf{K}' del haz incidente y difractado respectivamente. La distancia entre de los planos reticulares (hkl) está representado con la letra d y λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada [64].

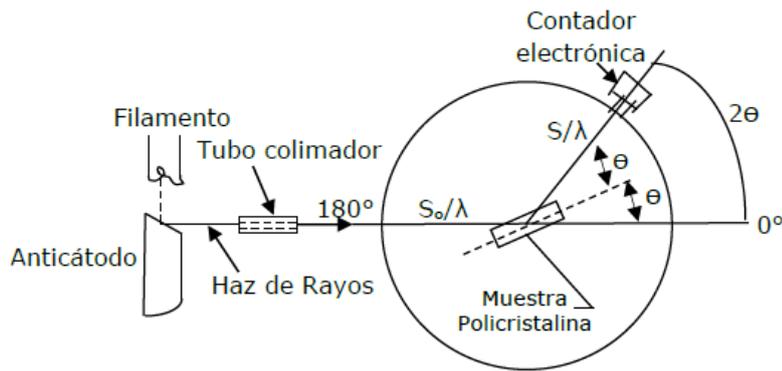


Figura 2.2. Representación esquemática de un difractómetro de rayos X [59].

Se realizó el análisis por difracción de rayos X a temperatura ambiente al electrodo de nanotubos de carbono, con el objetivo de obtener información estructural a través de su difractograma correspondiente. La radiación utilizada corresponde a la línea $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). El tiempo de escaneo por punto fue de 1 segundo, y el paso empleado para el ángulo (2θ), 0.01° . Estas mediciones se realizaron en un difractómetro modelo SmartLab R&D de la firma japonesa Rigaku.

2.3 Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS: X ray Photoelectron Spectroscopy) es una de las herramientas más poderosas para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos que conforman la superficie de un material. A través de esta se puede obtener la estequiometría, el estado químico y la estructura electrónica de los elementos que lo conforman; se dice que es una técnica superficial porque nos da información de las primeras 3 o 4 capas de átomos en la superficie de la muestra [65]. El principio básico de funcionamiento de esta técnica se basa en el bombardeo con una fuente de rayos X de un material; estos al interactuar con los átomos de la superficie, mediante el efecto fotoeléctrico, causa la emisión de electrones con una determinada energía. Los electrones emitidos alcanzan el detector para ser analizados. La relación matemática que involucra la energía de excitación de los rayos X ($h\nu$), la energía cinética del electrón emitido (K_E), la energía de ligadura del orbital atómico desde el cual se emite el electrón (E_B) y la función trabajo (ϕ_s), está dado por [66]:

$$E_B = K E - h\nu - \phi_s. \text{ (Eq. 2.3.1).}$$

Los componentes primarios de un instrumento XPS (Figura 2.3) son el sistema de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón y un sistema de datos. La parte central del equipo lo constituye la cámara principal de vacío en la que la muestra es analizada. La realización del experimento en condiciones de vacío se debe a que los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa. Además, la composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento. La fuente de rayos X más utilizadas son las que emplean ánodos de Al o Mg, otros ánodos son Si, Zr, Ag, Ti, Cr. La radiación X es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo. Esto permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente un ancho de 1 – 2 eV), evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos X, e impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra y la degraden. El sistema analizador está constituido por lentes eficaces de captación de radiación, analizador de energía y un sistema detector multicanal.

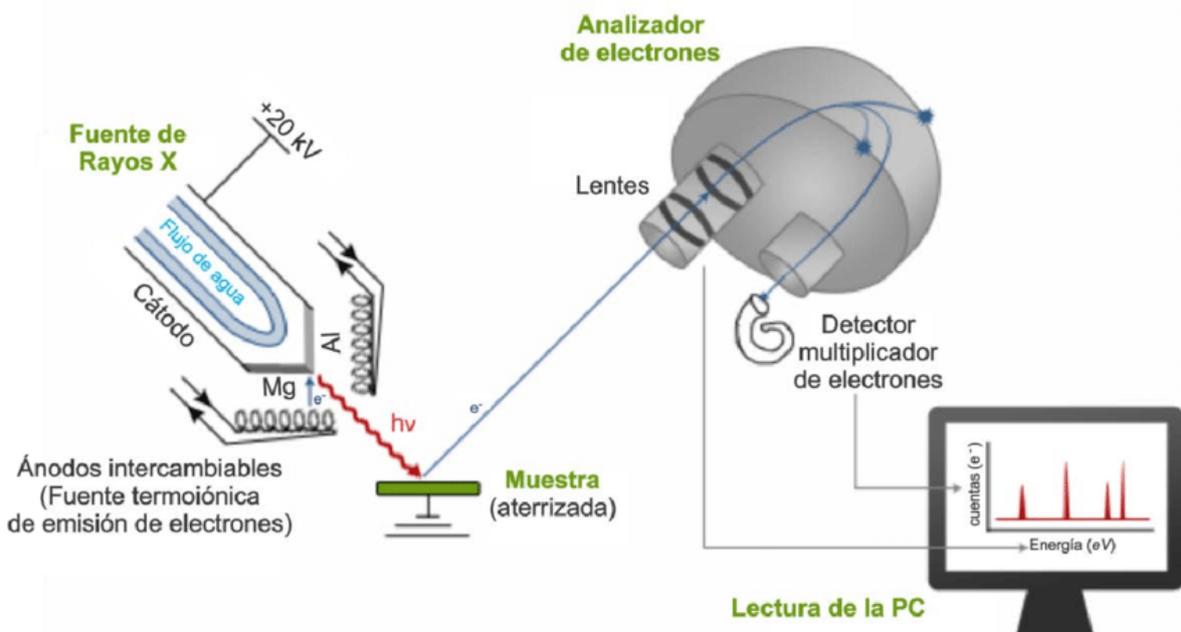


Figura 2.3 Esquema básico del sistema de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X [67].

La técnica XPS se usa en investigación, desarrollo de nuevos materiales y en controles de calidad en fabricación. Esta técnica es capaz de obtener la composición química de varias superficies materiales hasta 1-2 nm de profundidad. Es posible saber la composición superficial de un material e incluso el estado de oxidación y si contiene un determinado elemento [66]. Se pueden detectar todos los elementos, exceptuando el hidrógeno. La sensibilidad depende de cada elemento en particular. El objetivo principal de esta técnica consiste en dar la composición porcentual de una determinada capa, así como el estado de oxidación de los elementos que la forman. Las aplicaciones de la técnica se pueden encontrar en áreas como:

- Películas delgadas y recubrimientos.
- Funcionalización de superficies.
- Polímeros y adhesivos.
- Mineralogía, geoquímica y petroquímica.
- Metalurgia.
- Catálisis.
- Microelectrónica y semiconductores.
- Caracterización de superficie de sólidos.

Esta técnica se utilizó con el objetivo de identificar las especies presentes en la superficie de los electrodos construidos. Los espectros se obtuvieron usando un equipo de la marca Thermo Scientific K-Alpha.

2.4 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopia infrarroja es una técnica simple y confiable ampliamente utilizada en química orgánica e inorgánica, en investigación y en la industria. Es de tipo cualitativo y reside en la identificación de determinados grupos funcionales presentes en las muestras; a través de la interacción de la radiación con la materia en la región infrarroja del espectro es posible localizar picos de absorción específicos relacionados con enlaces químicos específicos [68].

Existen dos tipos de espectrómetros: dispersivo y con transformada de Fourier (FT). La obtención del espectro IR con un equipo dispersivo implica la dispersión de un haz de radiación procedente de una fuente mediante un prisma o una red de difracción. La longitud de onda de la radiación que atraviesa la muestra es seleccionada con un monocromador, que deja pasar una estrecha franja de radiación. Para obtener un espectro de absorción es necesario rotar el prisma o la red de difracción, de tal modo que la muestra reciba un estrecho haz de radiación de longitud de onda $\lambda_i \pm \Delta\lambda_i$ diferente para cada punto del espectro (que se corresponde con una posición fija del elemento dispersor) hasta completarlo. Este barrido de λ se traduce en unos tiempos de medida del orden de minutos para la adquisición de un único espectro IR [69]. En cambio, en un espectrómetro de FT la radiación de todas las longitudes de onda se mide simultáneamente, esto se consigue mediante el uso de un interferómetro y de la aplicación de la FT. De esta manera se necesitan tiempos de barrido tan pequeños como 1 s, lo que supone una excelente eficacia en la obtención de los espectros. [69]. En la Figura 2.4 se describe el esquema básico de los espectrómetros FT que utilizan el *interferómetro de Michelson*, que es el más común en estos equipos.

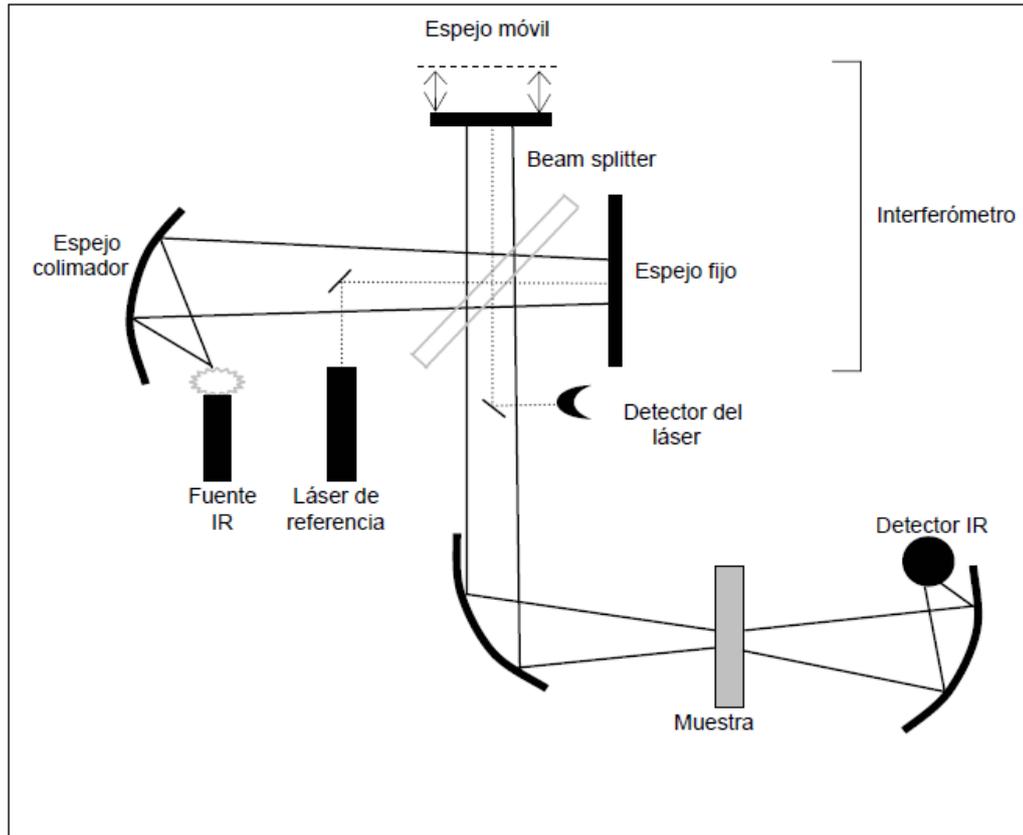


Figura 2.4. Diseño óptico básico de un espectrómetro FT con interferómetro de Michelson [70].

La radiación policromática procedente de la fuente alcanza el *beam splitter* (divisor de haz) del interferómetro y es dividida en dos haces de igual intensidad: uno se refleja en el espejo fijo y el otro en el espejo móvil, de tal manera que al unirse ambos haces de nuevo tras atravesar por segunda vez el *beam splitter*, se produce el fenómeno de interferencias constructivas y destructivas. Al variar la posición del espejo móvil varía la diferencia de camino óptico entre los dos haces de radiación policromática y se obtiene el interferograma. Éste es el registro de la señal que llega al detector frente a la diferencia de camino óptico (retardo). Una vez obtenido el interferograma, el equipo digitaliza los datos y realiza automáticamente la Transformada de Fourier.

El interferograma de una radiación monocromática es una función sinusoidal, que se puede expresar como coseno. Para una radiación policromática, equivale a la suma de las funciones de cada radiación monocromática que la compone. Mediante la FT se consigue convertir (transformar los dominios) estas funciones

sinusoidales de señal (absorción) frente a camino óptico en otra función sinusoidal de señal frente a longitud de onda o frecuencia. El algoritmo matemático FFT (*Fast Fourier Transform*) desarrollado por Cooley y Turkey en 1965 permite realizar la computación de la FT en un brevísimo lapso de tiempo [69].

Los espectros registrados mediante la técnica IR exhiben una serie de bandas o picos que nos proporcionan información relativa a la sustancia estudiada. La frecuencia a la que aparecen las bandas es característica de los diversos modos de vibración de las moléculas/enlaces contenidas en la sustancia. El modo de reconocer un espectro de un compuesto dado es fácilmente llevado a cabo por simple comparación con espectros patrones ya registrados del mismo compuesto. Los análisis por FTIR se realizaron con el objetivo de identificar los diferentes grupos funcionales presentes en los electrodos con el objetivo de describir el mecanismo de almacenamiento de carga en los mismos. Estos se registraron en el rango de 400-4000 cm^{-1} empleando un equipo Thermo Scientific Nicole i50.

2.5 Caracterización electroquímica

2.5.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroanalítica que se basa en el concepto de variar de manera continua el potencial que se aplica a través de la interfase electrodo-disolución y medir la corriente resultante en el electrodo de trabajo [71]. La señal de excitación aplicada es triangular, tal como se muestra en la Figura 2.5.1a, en la que el potencial se barre linealmente con el tiempo desde un valor inicial E_i hasta un valor E_λ , al cual se invierte la dirección de barrido hasta alcanzar un potencial final E_f . El análisis de la forma de los voltamperogramas permite discernir el tipo de fenómenos que contribuyen a la capacidad del SC. En concreto, es especialmente útil en el estudio de las contribuciones pseudocapacitivas inherentes al material de electrodo, así como en el análisis de las reacciones de óxido-reducción generadas por una molécula electroquímicamente activa presente en el electrolito; en otras palabras, esta es la técnica más adecuada para el estudio de cualquier contribución de origen faradaico presente en el sistema [72]. En la Figura 2.5.1 b aparecen diferentes

características que pueden ser observadas en los voltamperogramas de los supercapacitores electroquímicos, tales como la presencia de fenómenos pseudocapacitivos, resistencia en la celda o un comportamiento puramente electrostático. Como se observa en dicha figura, los perfiles voltamperométricos cambian sustancialmente con las características concretas de la celda. Mientras un capacitor de doble capa eléctrica ideal se caracteriza por dar lugar a voltamperogramas cíclicos de forma rectangular perfecta, la presencia de reacciones faradaicas causa la aparición de picos capacitivos que provocan una distorsión de los perfiles voltamperométricos rectangulares.

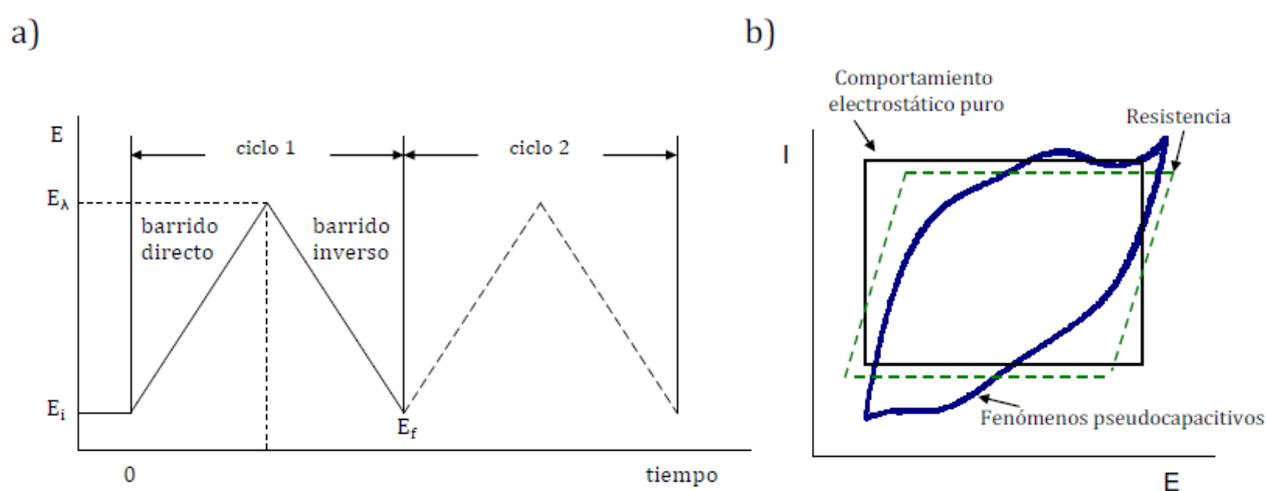


Figura 2.5.1 a) Señal de excitación potencial-tiempo en voltamperometría cíclica y b) ejemplos de curvas voltamperométrías de supercapacitores [73].

Los estudios voltamperométricos realizados en este trabajo se llevaron a cabo aplicando velocidades de barrido de 50 mV/s, 70 mV/s y 100 mV/s, con la finalidad de observar la dependencia del comportamiento electroquímico de los SCs con respecto a la velocidad, así como obtener información acerca de la existencia de reacciones redox que tienen lugar en los dispositivos. Para esta medición se utilizó una estación electroquímica (Galvanostat / Potentiostat Wavenow) en configuración de dos electrodos.

2.5.2 Ciclado Galvanostático

Es la técnica más usada en el campo de los dispositivos de almacenamiento de energía. Consiste en aplicar una corriente constante (Figura 2.5.2 a) para cargar el dispositivo e invertir el signo de la corriente para descargar, y así poder monitorear ciclos sucesivos de carga/descarga. En el caso de un capacitor puramente electrostático, los ciclos carga/descarga presentan perfiles de forma triangular [74], tal como se muestra en la Figura 2.5.2.b. Es frecuente observar desviaciones de la forma triangular ideal, las cuales suelen ser debidas a pérdidas óhmicas, a una distribución no uniforme del potencial a lo largo del electrodo poroso [75] o a la presencia de fenómenos de óxido-reducción [72]. En este último caso, la aparición de ondas de potencial constante revelaría un comportamiento de “tipo-batería” de los grupos funcionales superficiales o de los compuestos redox responsables de la contribución faradaica [76]. Los resultados de esta técnica nos permiten calcular distintos parámetros, tales como: capacitancia, resistencia, energía específica, potencia específica y ciclabilidad.

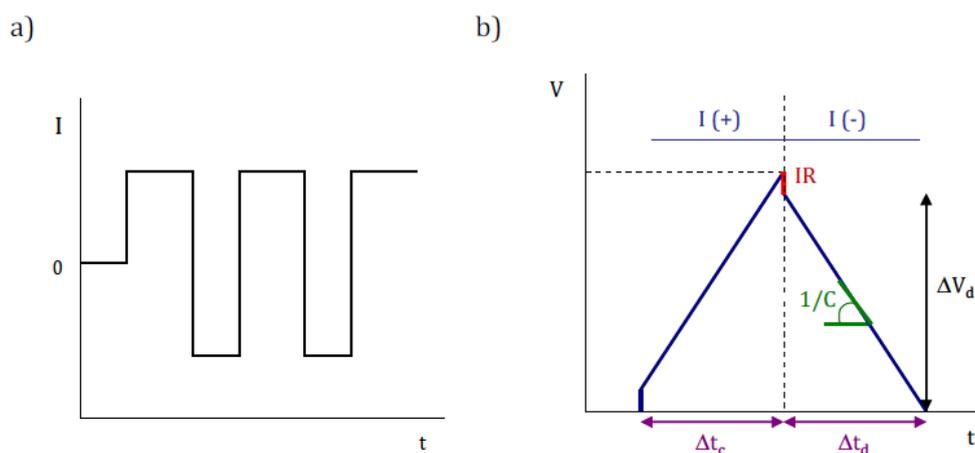


Figura 3.6. a) Señal de excitación de corriente en para ciclos carga/descarga y b) representación esquemática de un ciclo carga/descarga obtenida para un supercapacitor [73].

La capacidad específica se calculó a partir de las curvas de descarga galvanostática utilizando:

$$C_s = \frac{2I \int V(t) dt}{m (\Delta V^2)} \quad (1)$$

donde I es la corriente de descarga, $\int V(t)dt$ es el área total bajo la curva de descarga, y ΔV representa el cambio potencial después de una descarga completa.

La densidad de energía específica (E) en Wh/kg y la densidad de potencia específica (P) en W/kg de los supercapacitores flexibles se evaluaron a partir de las curvas de carga/descarga utilizando las ecuaciones:

$$E = \frac{1}{2} \left[\frac{C_s \cdot \Delta V^2}{3.6} \right] \quad (2) \quad P = \frac{3600 \cdot E}{\Delta t} \quad (3)$$

donde Δt es el tiempo de descarga (s).

Para este estudio se utilizó una estación electroquímica (Galvanostat / Potentiostat Wavenow) en configuración de dos electrodos con el cual obtuvimos las curvas de descargas, los estudios cíclicos de carga/descarga se realizaron con un equipo Biologic sp-300.

2.6 Espectroscopía de impedancia

La espectroscopía de impedancia es una técnica electroquímica que se basa en aplicar un potencial de frecuencia variable y medir la corriente alterna de respuesta a través de la celda. La principal ventaja de esta técnica es que permite distinguir y separar todos los procesos que tienen lugar en el sistema electroquímico. Las expresiones que definen las señales de excitación y respuesta aparecen detalladas en las ecuaciones 4 y 5, respectivamente, en las que ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$); ϕ , la fase; t , el tiempo; E , el potencial; f , la frecuencia e I , la intensidad.

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad (4)$$

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (5)$$

A partir de las señales de excitación y respuesta es posible calcular la impedancia del sistema (Z) para cada frecuencia mediante la aplicación de una expresión análoga a la ley de Ohm:

$$Z(\omega) = E/I = Z' + i Z'' \quad (6)$$

La expresión de $Z(\omega)$ está compuesta por una parte real (Z') y por otra imaginaria (Z''). De la representación de la parte imaginaria frente a la parte real ($-Z''$ vs Z') se obtiene el espectro de impedancia o “espectro Nyquist”, en el cual cada punto se corresponde con una frecuencia [73]. En la Figura 2.6.a se muestra la representación Nyquist de un capacitor ideal junto con los espectros de impedancia teórico y real de un capacitor electroquímico. Como se observa en esta figura, el comportamiento de los capacitores electroquímicos difiere en gran medida del comportamiento de un capacitor ideal. El capacitor ideal manifiesta un comportamiento totalmente vertical, tanto a altas como a bajas frecuencias; sin embargo, el espectro de impedancia de un SC puede ser dividido, en términos de frecuencias, en tres regiones: (I) zona de altas frecuencias, (II) zona de frecuencias medias-altas y (III) zona de bajas frecuencias (Figura 2.6.b). En la zona de frecuencias bajas (zona III) los datos de impedancia crecen bruscamente dando lugar a una línea casi vertical representativa del comportamiento capacitivo del material. Para un capacitor ideal esta rama es totalmente vertical, paralela al eje y. Sin embargo, los capacitores electroquímicos reales manifiestan cierta desviación respecto a los 90° ideales, presentado una pendiente finita en este tramo del espectro de impedancia. Este fenómeno se considera asociado a la existencia de una distribución ancha del tamaño de poro en el material de carbono [77]. En la zona de frecuencias medias-altas (zona II), también denominada “zona Warburg”, los capacitores electroquímicos reales presentan una inclinación de los valores de impedancia de unos 45° respecto al eje de abscisas. Según De Levi, este comportamiento está relacionado con la difusión de los iones dentro de la red porosa [78]. Finalmente, a valores altos de frecuencia la parte imaginaria de la impedancia tiende a cero, siendo en esta región donde se manifiesta principalmente el comportamiento resistivo del material.

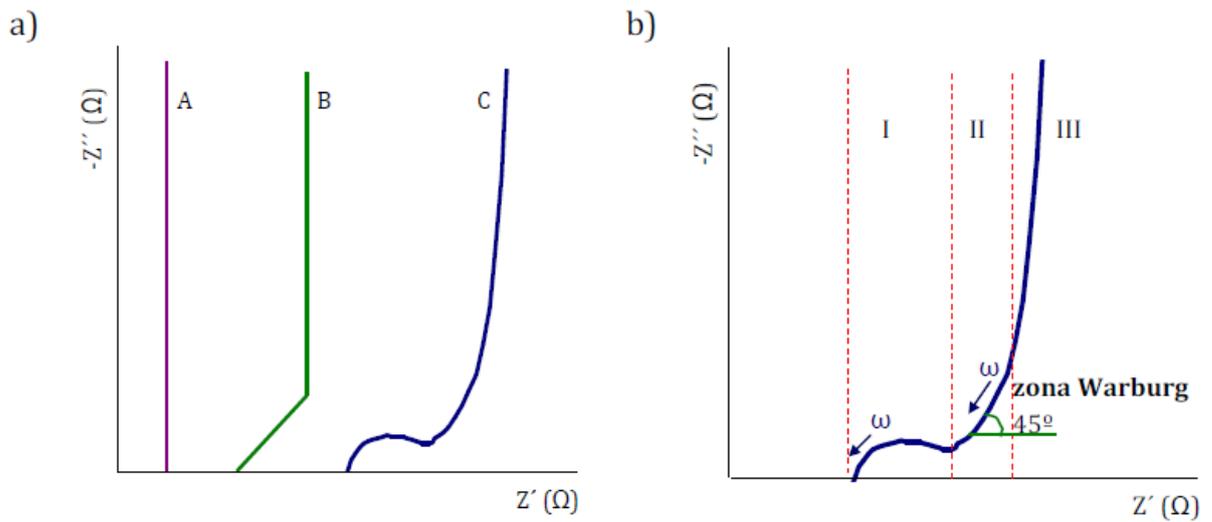


Figura 2.6. Espectro Nyquist de un capacitor ideal (A), de un capacitor electroquímico teórico (B) y de un capacitor electroquímico real (C). b) Representación de las diferentes regiones de frecuencia del espectro de impedancia de un capacitor real [73].

El análisis del espectro de impedancia permite cuantificar las diferentes resistencias de los SCs, siendo posible determinar la resistencia de transferencia de carga en la interfaz electrodo electrolito (R_{ct}), partir de la intersección de la curva de impedancia en el plano complejo con el eje real en la zona de frecuencias más altas, así como la resistencia interna en serie (R_s) mediante la intersección de la extrapolación de la curva de impedancia en su parte recta (que generalmente se corresponde con la zona de frecuencias medias-altas) hasta el eje de abscisas. [79]. Es posible además usar para el cálculo un circuito equivalente. Para nuestras mediciones se utilizó un equipo Biologic sp-300.

Referencias

- [1] D. Ginley, M.A. Green, R. Collins, MRS Bulletin 33 (2008) 355.
- [2] V.S. Arunachalam, E.L. Fleischer, MRS Bulletin 33 (2008) 264.
- [3] J.P. Holdren, Science 315 (2007) 737.
- [4] M. Winter, R.J. Brodd, Chemical Reviews 104 (2004) 4245.
- [5] Z. Yang, J. Zhang, M.C.W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, J. Liu, Chemical Reviews 111 (2011) 3577.
- [6] B.E. Conway, Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999.
- [7] A. Burke, Journal of Power Sources 91 (2000) 37.
- [8] D.R. Rolison, L.F. Nazar, MRS Bulletin 36 (2011) 486.
- [9] J.R. Miller, A.F. Burke, Electrochemical Society Interface 17 (2008) 53.
- [10] P. P. Simon and Y. Gogotsi, Nat. Mater., 2008, 7, 845–854. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors
- [11] L.F. Nazar, G. Goward, F. Leroux, M. Duncan, H. Huang, T. Kerr, J. Gaubicher, International Journal of Inorganic Materials 3 (2001) 191.
- [12] Huang, M., Li, F., Dong, F., Zhang, X. & Li, L. MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* **3**, 21380–21423 (2015).
- [13] Helmholtz H.: Studien über electrische Grenzschichten, Ann. Phys. (Leipzig), 243 (1879) 337.
- [14] T.Cottineau, M.Toupin, T.Delahaye, T.Brousse, D.B. Bélanger, Applied Physics A82 (2006) 599.
- [15] D.Bélanger, T.Brousse, J.W.Long, Electrochemical Society Interfaces 17(2008)49.
- [16] K.Naoi, M.Morita, Electrochemical Society Interfaces 17 (2008) 44.
- [17] 18 W.G.Pell and B. E. Conway, J. Power Sources, 2004, 136, 334–345.

- [18] R. Kötz and M. Carlen, *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 2483–2498.
- [19] B. E. Conway, V. Birss and J. Wojtowicz, *J. Power Sources*, 1997, 66, 1–14.
- [20] M. Conte, *Fuel Cells*, 2010, 10, 806–818.
- [21] A. G. Pandolfo and A. F. Hollekamp, *J. Power Sources*, 2006, 157, 11–27.
- [22] T. Brousse, P.-L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger and P. Simon, *J. Power Sources*, 2007, 173, 633–641.
- [23] D. Qu and H. Shi, *J. Power Sources*, 1998, 74, 99–107.
- [24] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero and F. Béguin, *J. Power Sources*, 2010, 195, 4234–4241.
- [25] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero and F. Béguin, *J. Power Sources*, 2008, 177, 643–651.
- [26] H. Wang, M. Yoshio, A. Kumar Thapa and H. Nakamura, *J. Power Sources*, 2007, 169, 375–380.
- [27] G. A. Snook, P. Kao and A. S. Best, *J. Power Sources*, 2011, 196, 1–12.
- [28] C. Arbizzani, M. Mastragostino and L. Meneghello, *Electrochim. Acta*, 1996, 41, 21–26.
- [29] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero and F. Béguin, *J. Power Sources*, 2006, 153, 183–190.
- [30] T. Brousse, M. Toupin and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151, A614–A622.
- [31] A. Yuan and Q. Zhang, *Electrochem. Commun.*, 2006, 8, 1173–1178.
- [32] S. Razoumov, A. Klementov, S. Litvinenko and A. I. Beliakov, *US Pat.*, 6222723, 2001.
- [33] X. Du, C. Wang, M. Chen, Y. Jiao and J. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 2643–2646.

- [34] J. H. Park, O. O. Park, K. H. Shin, C. S. Jin and J. H. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, 5, H7–H10.
- [35] A. Laforgue, P. Simon, J. F. Fauvarque, M. Mastragostino, F. Soavi, J. F. Sarrau, P. Lailier, M. Conte, E. Rossi and S. Saguatti, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150, A645–A651.
- [36] C. A. Di Fabio, A. Giorgi, M. Mastragostino and F. Soavi, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148, A845–A850.
- [37] S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez and R. Santamaría, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, 123, 1699–1701.
- [38] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría and C. Blanco, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 17606–17611
- [39] G. Lota, K. Fic and E. Frackowak, *Electrochem. Commun.*, 2011, 12, 38–41.
- [40] M. Rajkumar, C.–T. Hsu, T.–H. Wu, M.–G. Chen, C.–C. Hu, *Advanced materials for aqueous supercapacitors in the asymmetric design*, *Proc. Nat. Sci.-Mater.* 25 (2015) 527–544.
- [41] J. Lin, H. Liang, H. Jia, S. Chen, J. Guo, J. Qi, C. Qu, J. Cao, W. Fei, J. Feng, *In situ encapsulated Fe₃O₄ nanosheet arrays with Graphene layers as an anode for high performance asymmetric supercapacitors*, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017).24594–24601.
- [42] J. Li, J. Guo, X. Zhang, Y. Huang, L. Guo, *Asymmetric supercapacitors with high energy and power density fabricated using LiMn₂O₄ nano-rods and activated carbon electrodes*, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 1157–1166.
- [43] N. Phattharasupakun, J. Wutthiprom, P. Chiochan, P. Suktha, M. Suksomboon, S. Kalasina, M. Sawangphruk, *Turning conductive carbon nanospheres into nanosheets for high-performance supercapacitors of MnO₂ nanorods*, *Chem. Commun.* 52 (2016) 2585–2588.
- [44] F. Li, H. Chen, X.Y. Liu, S.J. Zhu, J.Q. Jia, C.H. Xu, F. Dong, Z.Q. Wend, Y.X. Zhang, *Low-cost high-performance asymmetric supercapacitors based on*

Co₂AlO₄@MnO₂ nanosheets and Fe₃O₄ nanoflakes, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016). 2096–2104.

[45] H. Wang, H. Yi, X. Chen, X. Wang, Asymmetric supercapacitors based on nanoarchitected nickel oxide/graphene foam and hierarchical porous nitrogen-doped carbon nanotubes with ultrahigh-rate performance, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 3223–3230.

[46] C.H. Tang, Z. Tang, H. Gong, Hierarchically porous Ni-Co oxide for high reversibility asymmetric full-cell supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A651–A656.

[47] D.H. Nagaraju, Q. Wang, P. Beaujuge, H.N. Alshareef, Two-dimensional heterostructures of V₂O₅ and reduced graphene oxide as electrodes for high energy density asymmetric supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 17146–17152.

[48] S. Wang, S. Sun, S. Li, F. Gong, Y. Li, Q. Wu, P. Song, S. Fang, P. Wang, Time and temperature dependent multiple hierarchical NiCo₂O₄ for high-performance supercapacitors, *Dalton Trans.* 45 (2016) 7469–7475.

[49] W. Ma, H. Nan, Z. Gu, B. Geng, X. Zhang, Superior performance asymmetric supercapacitors based on ZnCo₂O₄@MnO₂ core-shell electrode, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 5442–5448.

[50] K. Lu, D. Li, X. Gao, H. Dai, N. Wang, H. Ma, An advanced aqueous sodium-ion supercapacitor with a manganous hexacyanoferrate cathode and a Fe₃O₄/rGO anode, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 16013–16019.

[51] J. Ge, J. Wu, J. Dong, J. Jia, B. Ye, S. Jiang, J. Zeng, Q. Bao, A high energy density asymmetric supercapacitor utilizing a nickel phosphate/graphene foam composite as the cathode and carbonized iron cations adsorbed onto polyaniline as the anode, *Chem. Electro. Chem.* 5 (2018) 1–10.

[52] R. Wang, Y. Sui, F. Yang, J. Qi, F. Wei, Y. He, Q. Meng, Z. Sun, Synthesis of Cu₂O by oxidation-assisted dealloying method for flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 29 (2018) 2080–2090.

- [53] R. Wang, Y. Sui, S. Huang, Y. Pu, P. Cao, High-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors from nanostructured electrodes prepared by oxidation- assisted dealloying protocol, *Chem. Eng. J.* 331 (2018) 527–535.
- [54] H. Gao, F. Xiao, C. Ching, H. Duan, Flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors based on free-standing carbon nanotube/graphene and Mn_3O_4 nanoparticle/ graphene paper electrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 7020–7026.
- [55] L. Xie, G. Sun, F. Su, X. Guo, Q. Kong, X. Li, X. Huang, L. Wan, W. Song, K. Li, C. Lv, C.M. Chen, Hierarchical porous carbon microtubes derived from willow catkins for supercapacitor applications, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 1637–1646.
- [56] S. Patil, S. Raut, R. Gorea, B. Sankapal, One-dimensional cadmium hydroxide nanowires towards electrochemical supercapacitor, *New J. Chem.* 39 (2015) 9124–9131.
- [57] B.G. Choi, M.H. Yang, W.H. Hong, J.W. Choi, Y.S. Huh, 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities, *ACS Nano* 6 (2012) 4020–4028.
- [58] J.T. Zhang, J.W. Jiang, H.L. Li, X.S. Zhao, A high-performance asymmetric supercapacitor fabricated with graphene-based electrodes, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4009–4015.
- [59] R. Pérez González, Estudio de la transición magneto-elástica en aleaciones magnetocalóricas $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) obtenidas en bulto y por enfriamiento ultrarrápido. Tesis de maestría. IPICYT. (2017).
- [60] G. Vázquez Nin, O. Echeverría. Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias Biológicas. Pág. 95. México D.F (2000).
- [61] H. Hernández, E. Espejo Mora. Mecánica de fractura y análisis de falla, Univ. Nacional de Colombia. Bogotá (2002).
- [62] F. W. Billmeyer, Ciencia de los polímeros, Ed. Reverte, pág. 113, Barcelona (1975).

- [63] V. J. Esteve Cano, El método Rietveld, vol. 9, Ed. Pág. 172. Universitat Jaume (2006).
- [64] B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, John Wiley and Sons (1978).
- [65] J. C. Vickerman y I. S. Gilmore, Surface Analysis - The Principal Techniques, John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [66] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol y K. D. Bomben, Handbook of X - ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin -Elmer.
- [67] J. V. González-Fernández. “Espectroscopías ópticas y su aplicación para el estudio de nanoestructuras”. (2015). doi:10.13140/RG.2.1.3991.7288.
- [68] Ellis DI, Broadhurst D, Kell DB, Rowland JJ, Goodacre R. Rapid and quantitative detection of the microbial spoilage of meat by Fourier transform infrared spectroscopy and machine learning. Appl. Environ. Microbiol, 2002; 68: 2822-2828.
- [69] Academic Press, 1999, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, G. Tranten, J. Holmes, J. Lindon (Eds.), Elsevier, 2000, 1048-1057.
- [70] J.F. Ventura Gayete. “Desarrollo de métodos analíticos medioambientalmente sostenibles por espectrometría FTIR”. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia. 2007.
- [71] J. Wang, “Analytical Electrochemistry”, a John Wiley & sons, Inc., New Jersey, 1948.
- [72] B. E. Conway, “Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications”, Kluwer Academia/Plenum, New York, 1999.
- [73] S. M Roldán Luna “Supercapacitores basados en electrolitos redox activos” Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.2013.
- [74] S. Shiraishi, H. Kurihara, A. Oya, Carbon Science 1 (3&4) (2001) 133.
- [75] Y. M. Vol'fkovich, T. M. Serdyuk, Russian Journal of Electrochemistry 38 (2002) 935.
- [76] D. Qu, J. Power Sources, 109 (2002) 403.
- [77] H. K.Song, H. Y. Hwang, K. H. Lee, L. H. Dao, Electrochim. Acta 45 (2000) 2241.
- [78] R. Kotz, M. Carlen, Electrochim. Acta 45 (2000) 2483.

[79] J. R. Miller, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1703.

3 Resultados y discusión para SCs fabricados con CNTs

3.1 Introducción

Los supercapacitores (SC) son dispositivos de almacenamiento de energía / energía empleados en aplicaciones como vehículos eléctricos híbridos (HEVs), sistemas de alarma de seguridad y fuentes de respaldo de energía de emergencia [1]. Sin embargo, los supercapacitores comerciales son pesado y ocupa un gran espacio en los sistemas electrónicos. Por esta razón, los expertos en la electrónica flexible están desarrollando la próxima generación de dispositivos portátiles, compactos y fuentes de energía portátiles, que se pueden usar para pantallas flexibles en teléfonos celulares, dispositivos de rastreo, computadoras, etc [2]. Esas nuevas generaciones de supercapacitores con nuevas funcionalidades de flexibilidad, portabilidad y alta integración deberían presentar una densidad de energía (y / o potencia) superior, estabilidad eléctrica y mayor vida útil [3]. De hecho, las tecnologías de la electrónica impresa están facilitando la fabricación rápida de SCs muy compactos, ecológicos y de bajo costo [4]. Los supercapacitores flexible son más atractivos que las baterías de iones de litio (LIB) porque combinan las propiedades de alta densidad de potencia ($> 10 \text{ kW / kg}$), ligereza, cortos tiempos de carga / descarga, alta ciclabilidad y flexibilidad mecánica. Además, los SCs flexibles se pueden miniaturizar fácilmente para su uso en aplicaciones portátiles: por ejemplo, Cheng et al. Reportan micro-supercapacitores planos flexibles (MSCs) hechos con electrodos de MnO_2/Ag que tienen una estructura similar a la nanofibra. Los dispositivos hechos con dichos electrodos produjeron una excepcional capacidad por unidad de área de 46.6 mF/cm^2 [4]. La compactidad y la suavidad de los MSCs los hacen ideales como fuentes portátiles de energía. Como ha sido mencionado, los SCs pueden ser simétricos o asimétricos. La combinación de electrodos con diferentes mecanismos de almacenamiento de carga (electrostáticos, pseudocapacitivo y tipo batería) en SCs asimétricos ofrecen simultáneamente las ventajas de estos, aumentando su ventana de potencial operativo, la densidad de energía y su capacitancia general [5]. Típicamente, los SCs asimétricos están hechos con materiales de carbono como carbón activado, nanotubos de carbono y grafeno, porque estos materiales tienen una alta área superficial, alta conductividad eléctrica y alta estabilidad

química [1]. En otras configuraciones, los SCs asimétricos pueden utilizar óxidos de metales de transición como el óxido de rutenio (RuO_2), óxido de manganeso (MnO_2), óxido de níquel (NiO), óxido de cobalto (Co_3O_4) y óxido de vanadio (V_2O_5), para producir las reacciones redox faradaicas en los electrodos [6]. Entre estos óxidos, el hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), ha llamado la atención debido a su uso en baterías alcalinas recargables, dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos [7]. Este material también es abundante, no tóxico y se puede preparar fácilmente precipitación hidrotermal, solvotermal o métodos químicos húmedos, que producen varias morfologías como placas, tubos, flores, copos, fibras y esferas huecas. Este material también tiene una alta capacidad gravimétrica teórica de 2358 F/g [8]. Reportes anteriores han evaluado las propiedades capacitivas de los electrodos a base de Ni. Por ejemplo, los aerogeles de NiO presentan capacitancia máxima de 901 F/g (a 0.5 A/g) y una capacidad de retención del 93% después de 3000 ciclos [9] o nano láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que alcanzan capacitancia de 2064 F/g (a 2 A/g) [10]. Cuando estas nano láminas son usadas en un dispositivo asimétrico, se obtiene una capacitancia específica de 248 F/g (a 1 A/g). Sin embargo, la capacitancia se reduce a 166 F/g después de 4000 ciclos de uso [10]. Se han obtenido electrodos con altos valores de capacitancia mezclando hidróxido de níquel y grafeno, algunos ejemplos aquí son: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoplacas / láminas de grafeno (capacitancia de ~ 1335 F/g a 2.8 A/g) [11] y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / grafeno / espuma de níquel (2161 F/g a 3 A/g) [12]. En particular, los supercapacitores asimétricos han utilizado electrodos fabricados con $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para obtener un alto rendimiento. Por ejemplo, flores de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /grafeno y grafeno poroso se han empleado para fabricar SCs con una capacitancia específica máxima de 218.4 F/g y alta densidad de energía de 77.8 Wh/kg (este dispositivo retuvo el 93% de su capacidad después de 3000 ciclos) [5]. Otro SC empleando nano láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y carbón activado como electrodo positivo y alcanzó una capacidad específica de 311 F/g a 2 A/g [8]. Aunque los dispositivos fabricados con $\text{Ni}(\text{OH})_2$ han mostrado valores de capacitancia/densidad de energía altos, sus valores de capacitancia siguen siendo lejos del valor teórico para el $\text{Ni}(\text{OH})_2$; y esto es causado por su propiedad aislante, poca capacidad de retención y reacciones irreversibles de los electrodos [13]. Para superar estas dificultades, otros grupos han tratado de hacer supercapacitores asimétricos combinando nanotubos de

carbono (CNT) y Ni(OH)₂ [14,15]. Se prefieren los CNT debido a su alta conductividad eléctrica, alta área superficial, distancia entre capas y capacidad para crear redes enredadas con estructuras porosas [14,15]. Por ejemplo, electrodos de aerogel de CNT con una superficie específica de 1059 m²/g pueden producir una alta capacitancia de 524 F/g [16], el híbrido α-Ni(OH)₂/CNT, puede alcanzar 2325 F/g con 83.6% retención de capacitancia después de 10000 ciclos [17], o el electrodo basado en el nano compósito poroso de Ni (OH)₂ y CNT de pared múltiple (MWCNT), que puede producir 350 F/g (a 0.5 A / g), densidad de energía de ~ 43.75 Wh/kg y densidad de potencia de 1500 W/kg [7]. Además, se ha informado que los dispositivos fabricados con electrodos de CNT y /o Ni(OH)₂ pueden llegar a alcanzar valores competitivos de capacitancia y densidad de energía. Por ejemplo, el supercapacitores híbrido basados en película delgada de MWCNT como cátodos y el compósito de hematita (α-Fe₂O₃)/MWCNT como ánodos, que produjeron la capacidad máxima de 100 F/g, densidad de energía de 50 Wh/kg y densidad de potencia de 1000 W/kg [18]. Otro trabajo reporta supercapacitores flexibles hechos con esferas jerárquicas de Ni(OH)₂/CNT con alta capacidad específica (854 F/g) y densidad energética de 50,6 Wh/kg [19]. Sin embargo, los electrodos de Ni(OH)₂/CNT reportados hasta ahora se realizan con procedimientos de síntesis complejos porque implican el crecimiento de Ni(OH)₂ en los CNTs. En el caso de supercapacitores con electrodos de Ni(OH)₂/CNT o hematita (α-Fe₂O₃)/MWCNT, todavía tienen valores bajos de capacitancia/densidad de energía y esta limitación se debe principalmente al hecho de que emplean óxidos metálicos con morfologías esféricas de baja superficie; además, utilizan electrolitos líquidos corrosivos.

Por otro lado, los nanoalambres de plata (Ag NW) se han empleado para fabricación de sustratos conductores transparentes flexibles para aplicaciones de OLED flexibles y celdas solares [20]. La principal ventaja de estos NW es el hecho de que pueden producen sustratos con baja hoja de resistencia (5-10 Ω/sq) mientras mantienen su alta transmitancia óptica (superior al 85%) [21]. Ag NWs se han utilizado para crear un supercapacitor flexible basados en electrodos de Ag NW/PEDOT: PSS que pueden producir una capacitancia por unidad de área máxima de 8,58 mF/cm². Los dispositivos hechos con estos electrodos se pueden doblar en un ángulo de 180 ° mientras se mantiene una retención de

capacitancia del 90% sobre 2500 ciclos [22]. Del mismo modo, Cheng et al. desarrollaron un SC semitransparente utilizando electrodos de rejilla de Ag NW/PEDOT: PSS [23]. El dispositivo optimizado contenía electrodos con Ag NW y cuatro capas de PEDOT: PSS, este dispositivo alcanzó el máximo capacitancia de 1.84 mF/cm^2 pero es 56% menor (1.18 mF/cm^2) si los electrodos están hecho solo con cuatro capas de PEDOT: PSS [24] (es decir, sin AgNW). Este dispositivo semitransparente también tuvo una retención de capacitancia del 83.7% después de 5000 ciclos de carga / descarga. Además, Liu et al. empleó Ag NWs ultralargos con longitud promedio de $75 \mu\text{m}$ para hacer electrodos transparentes y conductores, que fueron empleados para hacer SC de estado sólido transparente [25]. Este dispositivo presenta una capacitancia por unidad de área máxima de 0.9 mF/cm^2 para el primer ciclo de carga / descarga, pero se redujo en 25% después de doblar el dispositivo 100 veces y disminuyó en un 15% después de 5000 ciclos de carga / descarga. Esas características de flexibilidad, y transparencia de los SCs basados en Ag los hacen adecuados para aplicaciones portátiles. El Ni(OH)_2 y los nanoalambres de Ag y también se han depositado en sustratos de tereftalato de polietileno (PET) para hacer electrodos flexibles capaces de alcanzar una capacitancia máxima de 1165 F/g (a 3 A/g) [26]. Estos electrodos mantuvieron una retención de capacitancia del 93% después de 3000 ciclos. También, electrodos fabricados de AgNW / MoO_2 demostraron una capacitancia específica de 500.7 F/g (a 0.25 A/g) y una retención de capacitancia superior al 80% después de 5000 ciclos [27]. El rendimiento capacitivo de los electrodos basados en Ag NW se mejoró debido a la presencia simultánea de Ag NW y Ni(OH)_2 facilitando el transporte de iones y electrones. Además, la presencia de Ag NWs disminuyó la hoja resistencia de los electrodos sin reducir la transmitancia óptica [27]. De manera adicional, supercapacitores de estado sólido con AgNW / Ni(OH)_2 como ánodo y papel de aluminio como cátodo han sido reportados; estos dispositivos muestran un máximo de capacitancia de 167 F/g y una retención de capacitancia de $\approx 45\%$ después de 1500 ciclos [28]. En general, todos los electrodos / dispositivos mencionados anteriormente están hechos de CNT, AgNW, Ni(OH)_2 o combinaciones de estos materiales, todavía tienen los siguientes problemas: 1) Similar tiempos de carga / descarga, es decir, el tiempo de carga es igual o casi igual al tiempo de descarga; 2) Sus tiempos de descarga están en el rango de

1–150 min (límite su uso como fuente constante de energía); 3) En particular, los SC de estado sólido mostraron capacitancias máximas y valores de densidad de energía por debajo de 200 F/g y 100 Wh/Kg, respectivamente. La baja densidad de energía de estos dispositivos reduce su competitividad con respecto a las baterías comerciales de iones de litio, que tienen valores de densidad de energía de 260– 500 Wh / Kg [29]; y 4) Todos estos dispositivos o electrodos no son transparentes durante su funcionamiento. Debido a estas desventajas, los SCs flexibles de estado sólido que emplean simultáneamente, CNT, Ag NW y Ni(OH)₂ siguen siendo una cuestión de investigación.

Agregar la propiedad de transparencia óptica a los supercapacitores flexibles podría ser una característica valiosa para otros tipos de aplicaciones o ahorrar espacio. Por ejemplo, se pueden adjuntar SC transparentes flexibles en ventanas; esto salvaría espacio para guardar el dispositivo mientras permite que la luz pase a la casa. Como un esfuerzo por agregar la propiedad de transparencia a los SCs y aumentar el rendimiento de los anteriores basados en CNT, fabricamos dispositivos con electrodos (ánodos) hechos con CNT desarrollados previamente por el grupo de R. Baughman et al. [30]. Estos CNT se comportan como un textil y pueden transferirse fácilmente manualmente a cualquier sustrato de plástico blando por simple proceso de laminación. Para aumentar la conductividad de los electrodos de CNT manteniendo una alta transparencia, agregamos Ag NW, y para mejorar las propiedades capacitivas faradaicas, agregamos Ni(OH)₂ NW al electrodo CNT / Ag NW. El uso simultáneo de los tres materiales - CNT, Ag NW y Ni(OH)₂ Nw – para la fabricación de SCs flexibles no se ha reportado hasta donde sabemos.

3.1.2 Fabricación de SCs flexibles-semi-transparentes

Los supercapacitores flexibles basados en CNT se fabricaron de la siguiente manera (ver Figura 1): Primero, se limpió un plástico de poliuretano transparente con agua, etanol y alcohol isopropílico por ultrasonido. Posteriormente, se extrajeron CNT de un “forest” de nanotubos (sintetizado por el método CVD [30, 31]) y transferido manualmente en el plástico de poliuretano (pasos 1 y 2) para formar una lámina de nanotubos de carbono sobre ese plástico. A continuación, 100 µl de una solución acuosa con Ag NW (sintetizada por método hidrotermal

[32]) se depositó en los CNT mediante recubrimiento por rotación (spin coating) a 2000 rpm y se secó durante 30 min a 100 °C (paso 3). Después de esto, 100 µl de una solución acuosa con Ni(OH)₂ NW fueron depositados en los CNT mediante spin coating a 2000 rpm y secado durante 30 minutos a 100 °C (paso 4). Más tarde, el electrodo CNT con Ag NW y Ni(OH)₂ NW se trató con ácido nítrico (HNO₃, 70%) a 60 °C (paso 5) utilizando el procedimiento reportado en la referencia [34]. Luego, una membrana acrílica semipermeable (SAM) se depositó sobre los electrodos CNT/Ag NW/Ni(OH)₂ NW (paso 6). Finalmente, se colocó otro electrodo fabricado exclusivamente con CNT en el SAM (paso 7), y el dispositivo se selló por temperatura. Como resultado, se obtuvo un dispositivo semitransparente y flexible (ver Figura 3.1). En este trabajo, todos los dispositivos contenían un gel electrolito hecho de PMMA, acetona, agua y ácido fosfórico (H₃PO₄, 70%). Este gel se incluyó entre el SAM y el cátodo. Cuatro SC basados en CNT fueron estudiados en este trabajo y sus cátodos eran CNT/plástico de poliuretano y sus ánodos contenían CNT y/o Ag NW y/o Ni(OH)₂ NW (ver Figura 1). Por lo tanto, los SC cuyos ánodos se fabricaron con CNT, CNT/Ag NW, CNT/Ni(OH)₂ NW y CNT/Ag NW/Ni(OH)₂ NW se denominaron CN, CN-Ag, CN-Ni y CN-Ag/Ni, respectivamente por simplicidad. En todos los dispositivos, el porcentaje en peso de Ag NW y Ni(OH)₂ NW (con respecto al plástico de poliuretano + CNT) fue 1-9%.

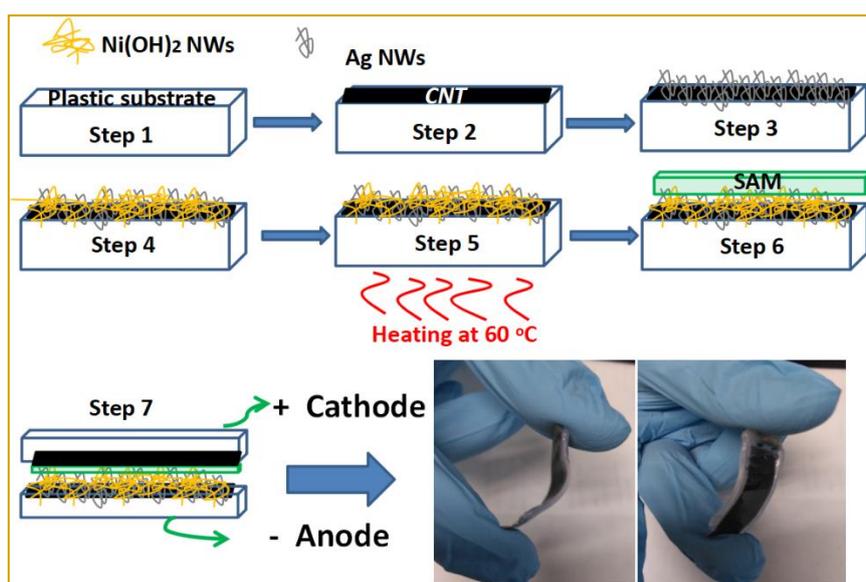


Figura 3.1. Esquema de fabricación de los SCs basados en CNT.

3.1.3 Estructura y morfología de los electrodos CNT, CNT/Ag NW y CNT/Ag NWs /Ni(OH)₂

La estructura y orientación de los CNT, Ag NW y Ni(OH)₂ NW en los electrodos son clave para el rendimiento electroquímico de los SCs. La Figura 3.2a muestra una imagen SEM de los CNT depositados sobre el plástico de poliuretano. Como se observa, tienen apariencia de "cables eléctricos" orientados en una dirección preferencial (ver flecha amarilla). Tales CNT son de paredes múltiples (5 capas) y tienen un diámetro promedio de 12 nm. El recuadro en La figura 3.2b muestra una imagen de un electrodo flexible hecho solo con CNT, como se observa; los CNT (que parecen una fibra textil) están orientadas hacia la dirección Y (ver flecha amarilla). Esta figura también muestra imágenes SEM de los Ag NWs depositados los CNT, formando una red porosa nanoestructurada o "forma de nido de pájaro" (ver círculos rojos). El diámetro de los Ag NWs está en el rango de 180-300 nm. En el caso de los delgados Ni(OH)₂ NW, tenían espesores de 600-800 nm y se ven más orientados/separados (ver flecha amarilla) y menos desordenados/unido que los Ag NWs (ver figura 3.2c). Además, la figura 3.2d muestra una imagen SEM de los nanoalambres de Ag y Ni(OH)₂ depositados en los CNT, está claro que ambos materiales forman una red porosa nanoestructurada incrustada sobre los CNT. Las flechas rojas indican la orientación de los CNT, que están ubicados debajo de la red formada por los nanoalambres.

Otra vista de la red similar a un "nido" formada por Ag NWs/ Ni(OH)₂ NWs (dispuestos aleatoriamente) se observa en el recuadro de la Figura 3.2d. Dichos nanoalambres están integrados en los CNT debido a que sus formas "puntiagudas" penetran los nanotubos (vea la imagen SEM en el recuadro de la figura 3.2a). Deberíamos mencionar que los Ag NW empleados en este trabajo crecieron en la dirección [111], y sus patrones XRD en la Figura 3.3 corresponden a una fase cristalina cúbica según la tarjeta JCPDS 04-0783 [32]. Con respecto a los NW de Ni(OH)₂, se obtuvieron sus patrones de DRX (ver Figura 3.4) pero solo se observaron picos asociados a la fase monoclinica de Ni metálico, lo que sugiere que el Ni(OH)₂ podría estar formando una capa muy delgada en los NW o podría ser amorfo [33,35].

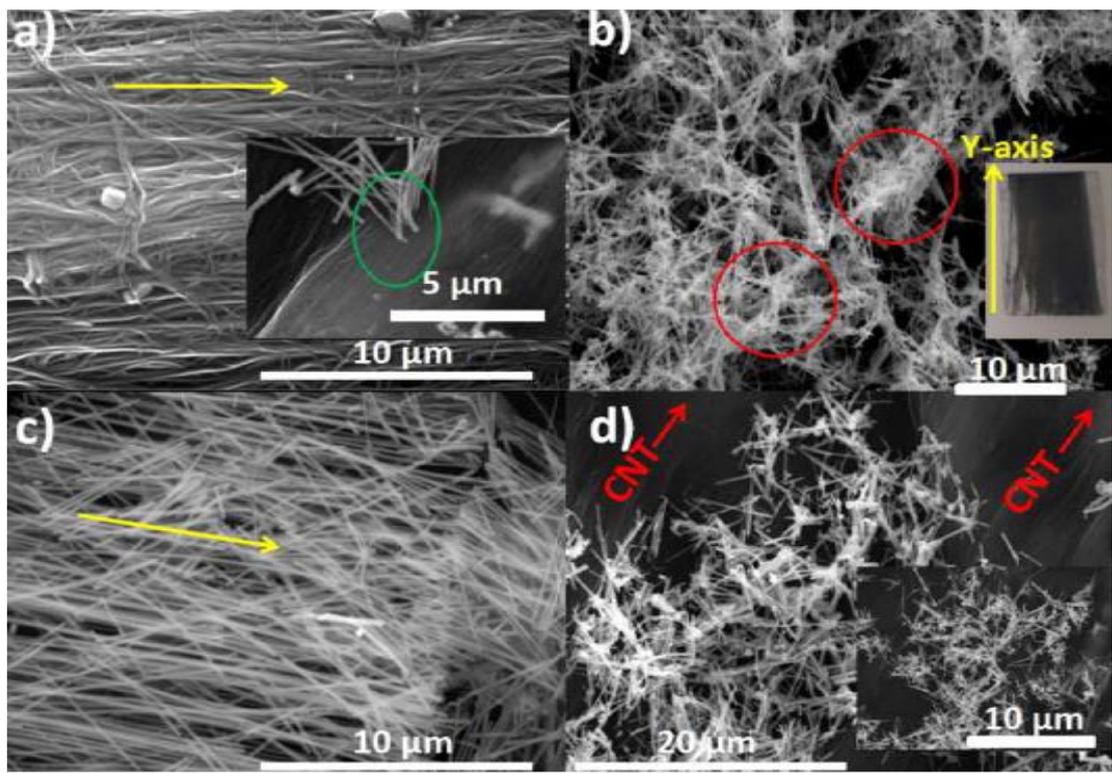


Figura 3.2. Imágenes SEM realizadas sobre los electrodos compuestos de CNT (a), CNT/Ag NWs (b), CNT/ Ni (OH)₂ NWz (c) y CNT/ Ag/ Ni (OH)₂ NWs.

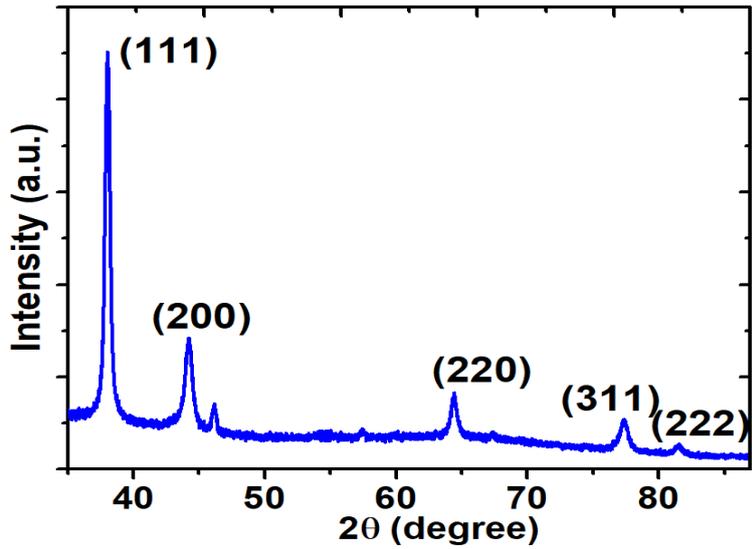


Figura 3.3. Patrones XRD de Ag NW depositados en el electrodo de CNT.

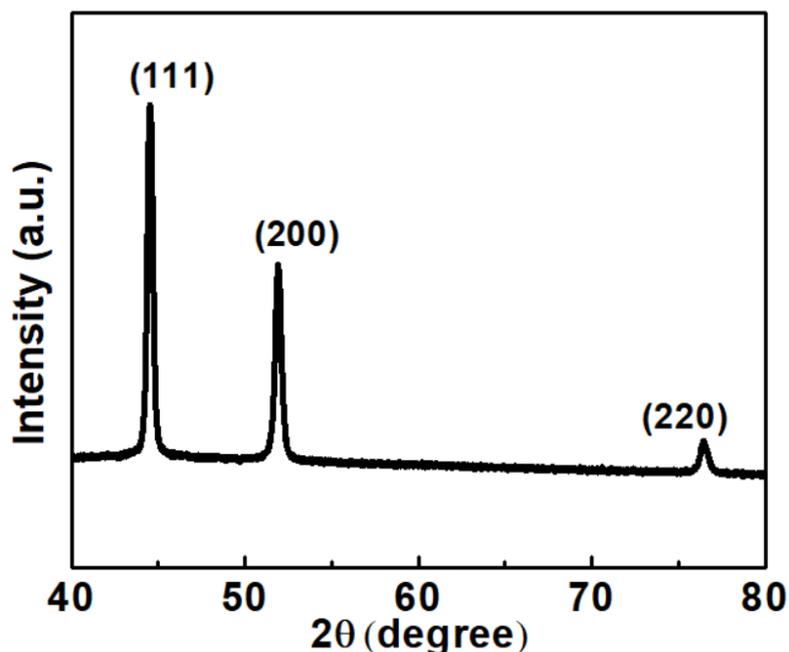


Figura 3.4. Patrones XRD de Ni(OH)₂ depositados en el electrodo de CNT.

3.1.4 Propiedades ópticas de los electrodos CNT, CNT/Ag NWs and CNT/Ag NWs/Ni(OH)₂ NWs

Como se mencionó en la sección de introducción, la propiedad de transparencia podría ser importante en las baterías, ya que podrían colocarse en espacios como ventanas. Teniendo en cuenta este propósito, el espectro de transmitancia fue obtenido en el rango visible (400-800 nm) para un par de electrodos superpuestos del mismo tipo (más membrana SAM) para considerar la transmisión completa de la luz a través del dispositivo. Primero, se midió la transmitancia del dispositivo que contenía dos electrodos CNT sin NWs (ver curva negra) y su transmitancia fue del 80% a 550 nm (Ver Figura 3.5a). Después de agregar Ni(OH)₂ NW o Ag NW al ánodo de los dispositivos, la transmitancia se reduce al 64% (curva verde) y al 56% (curva azul), respectivamente. Si el ánodo del dispositivo contiene Ag NW y Ni(OH)₂ NW, la transmitancia disminuye al 46% (curva roja), ver Figura 3.5a. Por lo tanto, agregar los NWs disminuye la transmitancia total de los dispositivos a pesar de que aumentan su conductividad eléctrica y las propiedades capacitivas.

Los espectros de FTIR se midieron para demostrar los enlaces químicos entre los componentes CNT, Ag NW y Ni(OH)₂ NW en los electrodos. La Figura 3b muestra los espectros de FTIR de los electrodos, CNT/Ag NW y CNT/Ag NW/Ni

(OH)₂ NW sin tratamiento ácido y su inserción muestra el espectro FTIR del electrodo CNT/Ag NW/Ni(OH)₂ NW con tratamiento ácido. Los espectros de FTIR para el electrodo CNT sin NWs (curva negra) muestra dos bandas a 873 y 1541 cm⁻¹ que corresponde a los enlaces Si-C y C = C [36,37], respectivamente. El enlace Si-C apareció debido a la contaminación de los CNT por átomos de Si. Esto es posible debido a que el crecimiento de los CNT por CVD se realiza sobre un sustrato de oblea de Si [30]. El espectro FTIR del electrodo CNT/Ag NWs (curva roja) mostró el mismo pico de 1541 cm⁻¹ relacionado con CNT y dos picos adicionales en 1066 y 680 cm⁻¹ que corresponden a los Ag NWs [38,39]. Además, hay dos picos centrados en 2323 y 2984 cm⁻¹ que se asignan a las vibraciones de estiramiento O-H y C-H. Para mayor claridad y para evitar superposición de las curvas en la Figura 3.5b, el espectro FTIR del electrodo CNT/Ni(OH)₂ NW se trazó por separado y se presentó en la Figura 3.6 (en información de apoyo). Este espectro mostró principalmente la presencia de la banda ancha centrada en 473 y 3308 cm⁻¹ que se atribuye a vibraciones de estiramiento de grupos hidroxilo O-H / Ni-O y estiramiento O-H del grupo hidroxilo intercalado [40], respectivamente. El pico agudo observado (en la figura 3.6) a 1635 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de flexión de H-O-H de absorción de agua. Además, el espectro FTIR del electrodo CNT/Ag NWs / Ni(OH)₂ NWs (curva azul) representa bandas en 2984, 3500 y 1404 cm⁻¹, que se atribuyen a C-H, Enlaces O-H y Ni-O [41], respectivamente. Este último espectro también mostró las bandas relacionado con CNT (1514 cm⁻¹) y Ag NW (1066 y 680 cm⁻¹), confirmando la presencia de los tres compuestos en el electrodo. El espectro del electrodo CNT/Ag NWs/Ni(OH)₂ NWs sometido a tratamiento con ácido en el recuadro de la figura 3.5b representa una banda ancha que incluye los picos en 3280, 2808 y 2330 cm⁻¹, que se atribuyen a enlaces C-H y grupos OH de los grupos carboxilo [28,42,43]. Las bandas en 459, 966 y 1.222 cm⁻¹ se atribuyen a los enlaces Ni-O, Ag-O y H-C-O [34,41,44,45], respectivamente. La banda ancha de 1370 a 2010 cm⁻¹ debe contener los picos en 1625, 1427 y 1057 cm⁻¹, que se atribuyen a las bandas C = C, C-O-H y C-O [46], respectivamente. Por lo tanto, los espectros de FTIR demostraron que el tratamiento con ácido: 1) creó un alto contenido de grupos carboxílicos (-COOH) en la superficie de los electrodos, 2)

produjo oxidación de lo Ag NWs, y 3) demostraron el enlace químico entre CNT y Ag/Ni(OH)₂ a través de enlaces de oxígeno.

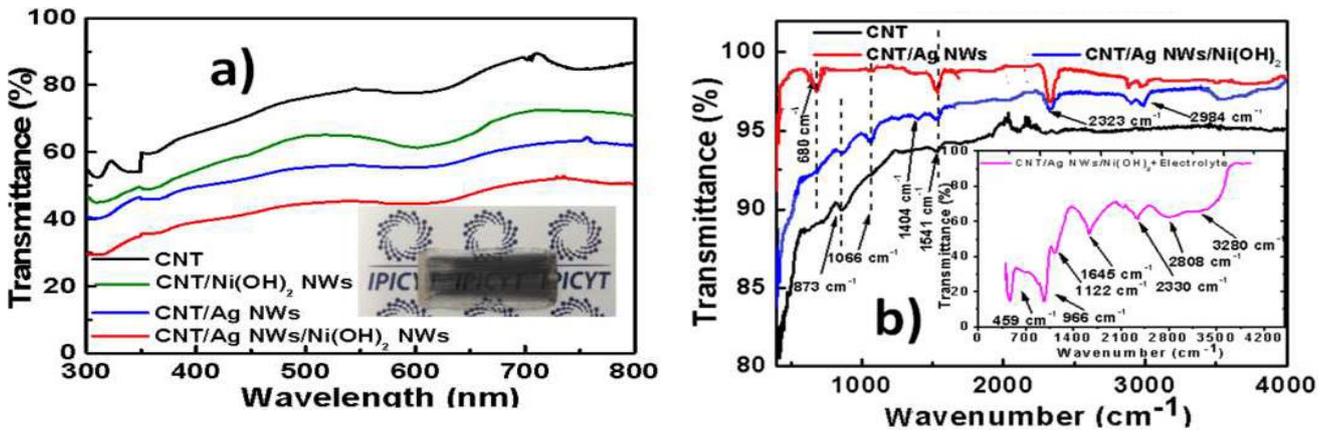


Figura 3.5. Curvas de transmitancia (a) y FTIR (b) obtenidas para los electrodos CNT, CNT/Ag NWs, y CNT/ Ag/ Ni (OH)₂ NWs.

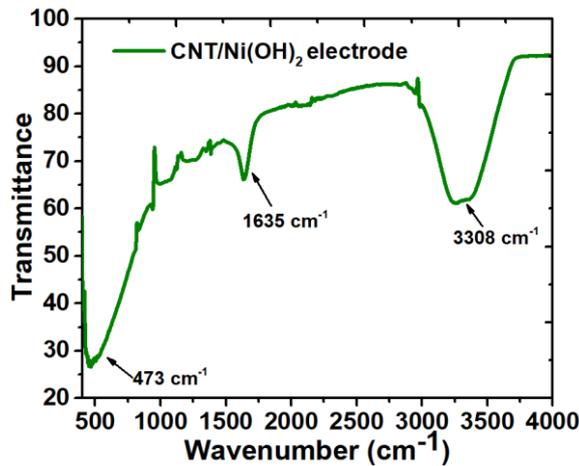


Figura 3.6. Espectro FTIR del electrodo CNT / Ni(OH)₂ NWs.

3.1.5 Caracterización electroquímica de los SCs flexibles basados en CNT

La comunidad científica que trabaja en SCs centra sus esfuerzos en la optimización de los materiales que conforman los electrolitos o electrodos. Sin embargo, muy pocos grupos han estudiado el papel de la interfaz electrodo / electrolito o defectos, en las propiedades electroquímicas de los dispositivos. Como un esfuerzo por estudiar cómo la presencia de defectos en los electrodos afecta el rendimiento electroquímico de SCs asimétricos, modificamos la

superficie de ambos electrodos (ánodo y cátodo) mediante un tratamiento con ácido nítrico. Después de esto, los electrodos hechos con CNT, Ag NW y Ni(OH)₂ NW contenían grupos COOH, que a su vez, produjo oxidación de la superficie de los NWs y creó defectos en ellas. Luego, los dispositivos se caracterizaron por métodos electroquímicos. El recuadro en la Figura 3.5a muestra una imagen de la batería semitransparente estudiada en este trabajo. La Figura 3.7 muestra las curvas CV para los cuatro dispositivos estudiados a velocidades de escaneo de 50, 70 y 100 mV/s. En todos los casos, se observaron picos de oxidación y / o reducción, lo que indica que los dispositivos almacenan carga por reacciones faradaicas. Además, al aumentar la velocidad de escaneo, las curvas CV se amplían y la presencia de picos de oxidación / reducción a 0.45 V es más evidente. En general, las curvas CV de los dispositivos flexibles medidas a diferentes velocidades de escaneo se vuelven más simétricas sin distorsión, sugiriendo buena reversibilidad y propiedades rápidas de carga y descarga. Este comportamiento tiene también se ha observado en SCs de estado sólido basados en Ag NWs/Ni(OH)₂ [28]. Además, la corriente general (a 1.2 V) y la capacitancia aumentan cuando los diferentes tipos de NWs se introducen en los electrodos (ánodos). La corriente aumentó de ≈ 3.2 a ≈ 4.5 A/g después de agregar Ag NW a los electrodos CNT (compare las curvas azules en las Figuras 3.7a y 3.7b para dispositivos CN y CN-Ag). Si se introducen Ni(OH)₂ NWs en los electrodos CNT en lugar de Ag NW, la corriente se mantiene a 4.5 A/g (a 4.5 V) pero la curva CV (dispositivo CN-Ni) se vuelve más amplia (compare las curvas azules en las figuras 3.7b y 3.7c) debido a la mayor contribución de Ni(OH)₂ NW a la capacitancia en comparación con la de Ag NWs. Si el ánodo contiene los tres compuestos (CNT, Ag NWs y Ni(OH)₂ NWs), la corriente aumenta drásticamente (de 4.5 a 9.2 A/g); comparar curvas azules en figuras 3.7c y 3.7d.

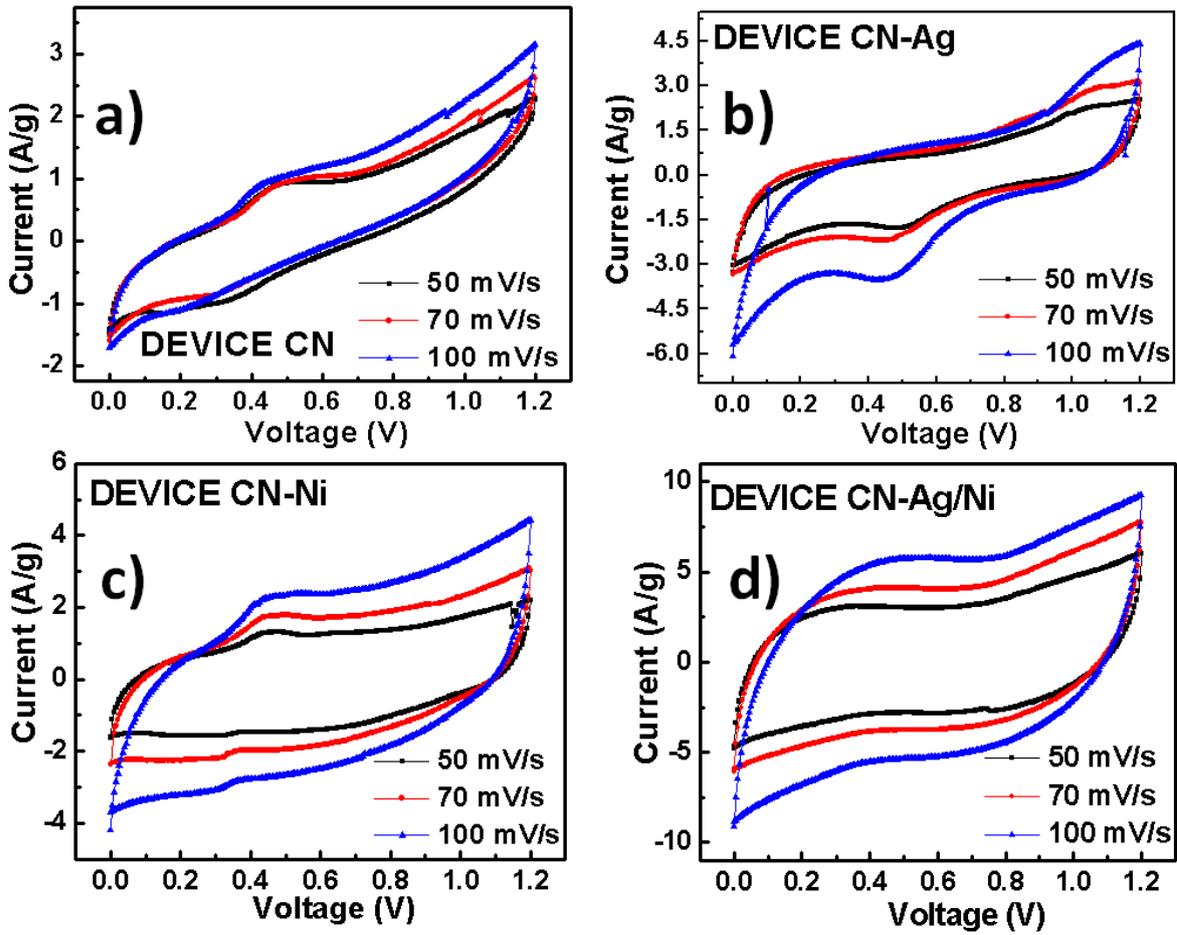


Figura 3.7. Curvas CV medidas en los dispositivos CN (a), CN-Ag (b), CN-Ni (c) y CN-Ag/Ni (d), respectivamente para velocidades de escaneo de 50, 70 y 100 mV/s.

De hecho, la capacitancia aumenta cuando el ánodo contiene los tres compuestos porque se obtuvo la curva CV más amplia para el dispositivo CN-Ag / Ni (ver curva azul en la Figura 3.7d). En general, la capacitancia aumenta después de introducir los NWs en los ánodos y alcanza un máximo cuando se introducen ambos tipos de NWs en los dispositivos (vea la evolución de las curvas azules en las figuras 3.7a – 3.7d). Por otro lado, publicaciones anteriores mostraron que los tiempos de carga / descarga en SCs son muy similares. Por lo tanto, se producen curvas GCD con formas triangulares [1,5]. En nuestro caso, se observaron dos componentes en el perfil de descarga para los dispositivos CN, CN-Ag, CN-Ni y CN-Ag/Ni (ver figura 3.8a. La primera es capacitiva (ver el decaimiento exponencial en la curva de voltaje versus tiempo), y la segunda (la parte plana o meseta) se asoció con la liberación de carga por reacciones redox continuas (comportamiento faradaico tipo batería). Tal voltaje constante ha sido

previamente observado en los electrodos compuestos CNT/Ni(OH)₂, pero solo ha durado 150-300 s [47]. Los valores de capacitancia, densidad de energía y densidad de potencia de los dispositivos fueron calculado utilizando las ecuaciones (1) - (3) en la sección 2.5.2, así como las curvas GCD en Figura 3.8a. Para tales cálculos, empleamos la masa total de ambos electrodos (masa de ánodo + masa de cátodo), que se presentan en la tabla 3.1. Como resultado, valores de 584.5, 424,2, 683.1 y 888,6 F/g, fueron obtenidos para los dispositivos CN, CN-Ag, CN-Ni y CN-Ag/Ni, respectivamente. Además, los valores de densidad de energía fueron 116.9, 21.2, 136.6 y 177.3 Wh/kg para los dispositivos para cada uno de ellos. Los valores de densidad de potencia en la Tabla 1 (8-28 W / kg) son mucho más bajas que para un SC de electrodo compuesto de CNT/fibra de grafito (686 W / Kg) [14], ya que nuestros dispositivos liberan la energía lentamente por horas.

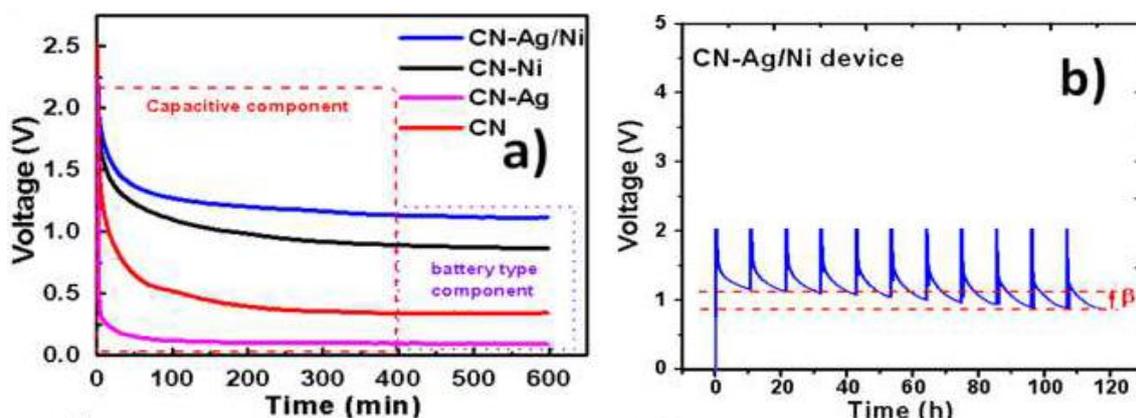


Figura 3.8. (a): curvas carga/descarga galvanostática (GCD) medidas en los dispositivos CN, CN-Ag, CN-Ni y CN-Ag/Ni, respectivamente; (b): ciclos carga/descarga para el dispositivo CN-Ag/Ni.

Con respecto al voltaje de salida estable observado en la Figura 3.85a, este aumentó de 0.34 (dispositivo CN) a 0,87 V después de introducir los nanoalambres de Ni(OH)₂ (dispositivo CN-Ni) pero disminuyó de 0.34 a 0.1 V después de introducir los NW Ag (dispositivo CN-Ag). Además, se observó el voltaje máximo (1.1 V) para el dispositivo CN-Ag/Ni. Sorprendentemente, el voltaje de todos los dispositivos no disminuyó después de 10 h de descarga continua. Aunque el dispositivo CN-Ag / Ni no se descargó completamente, decidimos analizar su estabilidad midiendo ciclos de carga/descarga. La Figura

3.8b muestra 11 ciclos de carga/descarga para el dispositivo CN-Ag/Ni. Se alcanzó un máximo de voltaje (2.0 V) después de cargar el dispositivo con una corriente de 10 mA durante 40 segundos. Esta figura también muestra que la componente de descarga duró al menos 10 h durante cada uno de los 11 ciclos de carga/descarga, lo que indica una buena estabilidad para la componente de descarga, ya que los 11 ciclos duraron 120 h (5 días). Sin embargo, el voltaje constante de salida se reduce de 1.1 V a 0.85 V (una pérdida del 22%) del ciclo 1 al ciclo 11 (vea la diferencia de voltaje " β " marcada por las líneas discontinuas en la Figura 3.8b). El resultado es relevante porque demuestra que cargar el dispositivo solo durante 40 segundos pueden producir tiempos de descarga prolongados que duran hasta 10 h, y esto puede ser repetido varias veces. Además, la retención de capacitancia del mejor dispositivo CN-Ag / Ni (Figura 3.9) se redujo del 100% al 97.5% (una pérdida de solo 2.5%) después de los 11 ciclos de carga / descarga. Esta pequeña disminución de capacitancia es aceptable teniendo en cuenta que el dispositivo estuvo funcionando continuamente durante 5 días.

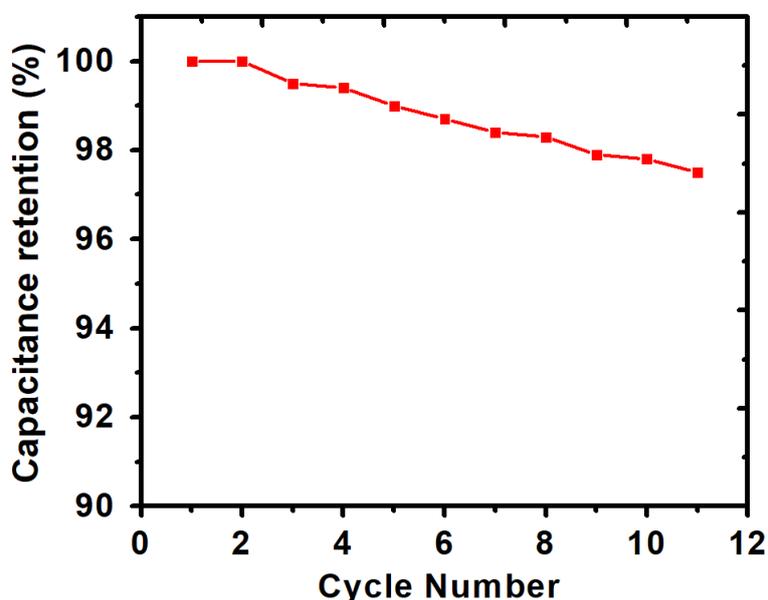


Figura 3.9. Retención de capacitancia en función de los ciclos de carga / descarga (dispositivo CN-Ag / Ni).

El dispositivo CN-Ag/Ni también se evaluó en condiciones de flexión. Para este experimento, el dispositivo se dobló primero 100 veces, luego, se registró la curva GCD y la capacidad se calculó a partir de esta curva. Este procedimiento se repitió cada 100 ciclos de flexión hasta llegar a 500 ciclos. Figuras 3.10a y 3.10b muestran imágenes del dispositivo CN-Ag/Ni para los estados no doblado y doblado, respectivamente. Antes del primer ciclo de flexión (Figura 3.10a), la capacitancia fue de 888,6 F/g. Después de 500 ciclos de flexión (Figura 3.10b), la capacitancia se reduce a 549.7 f/g. La figura 3.10c muestra cómo la retención de capacitancia se ve afectada por los ciclos de doblado. La retención de capacitancia se reduce de 100% a 97.7% después de 100 ciclos y de 97.7% a 62% después de 500 ciclos. La disminución de capacitancia se produjo porque los CNT interconectados depositados en los electrodos seguramente se rompieron durante los ciclos de flexión, lo que limita la extracción de carga.

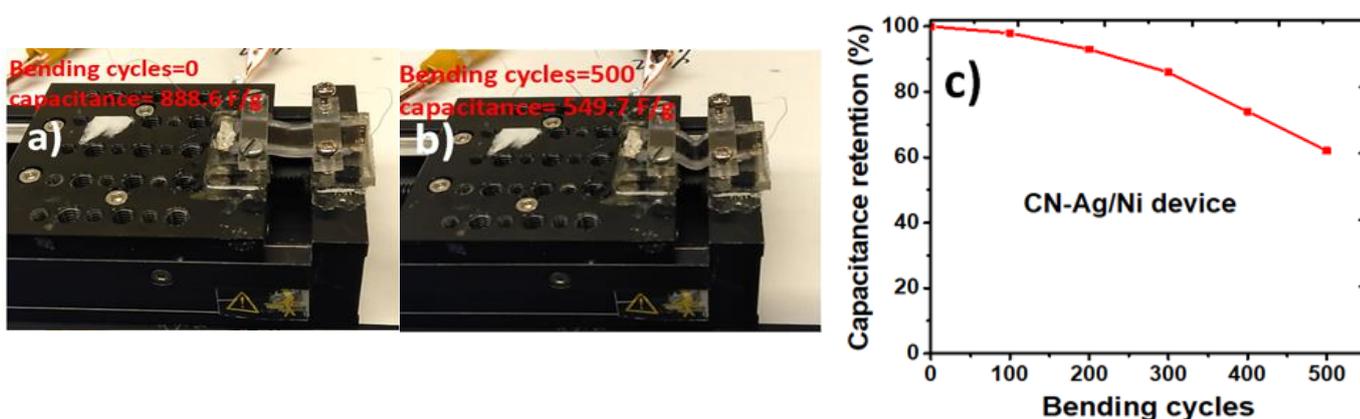


Figura 3.10. a) y b) son imágenes del dispositivo CN-Ag/Ni en estado no doblado y doblado. c): curva de retención de capacitancia frente a los ciclos de doblado.

Debemos enfatizar que el voltaje de salida se estabilizó completamente después de $t = 400$ min en todos los dispositivos (ver Figura 3.8a), y duró hasta $t = 600$ min. Esto es un resultado relevante ya que la estabilización del voltaje después de una disminución exponencial (componente capacitiva marcado con un cuadrado rojo punteado en la figura 3.8a) no se ha observado el previamente en SCs. Este voltaje de salida constante indica un comportamiento de tipo batería. Una razón de esta descarga prolongada podría ser la inestabilidad termodinámica en el estado cargado, lo que implica que el potencial cargado

superaría el límite termodinámico del electrodo, causando su descomposición faradaica [48]. Este efecto fue beneficioso porque puede producirse corriente adicional después de la descarga de la parte capacitiva. Debido a este comportamiento, la capacidad específica (mAh/g) se calculó para el mejor dispositivo (CN-Ag/Ni) utilizando esta segunda componente del perfil de descarga (vea un cuadrado violeta punteado en la Figura 3.8a). Para esto, utilizamos la fórmula $\text{Capacidad} = [\text{corriente (I)} * \text{tiempo (t)}] / \text{masa de los dos electrodos (g)}$. La corriente fue obtenida de una curva cronoamperométrica (no mostrada aquí) para el dispositivo CN-Ag/Ni y se obtuvo un valor de 540 mAh/g. Este valor es mayor que el obtenido para un supercapacitor/batería híbrida similar (166 mAh / g), que se fabricó utilizando Ni/Ni(OH)₂ mesoporoso como electrodo positivo y Pd mesoporoso como electrodo negativo [49]. Los valores de capacitancia y densidad de energía para dispositivos CN-Ni y CN-Ag / Ni (mostrados en la tabla 3.1) son 97-448% más altos que los reportados en supercapacitores de estado sólido anteriores, cuyos electrodos fueron hechos con compuestos de grafeno tales como: Aerogeles de grafeno 3D N-dopado (450 F/g y 42 Wh/kg) [1] y compuestos de grafeno/Si (162 F/g y 24.8 Wh/kg) [50]. La capacidad de los dispositivos CN-Ni y CN-Ag/Ni es también 2-8 veces mayor que para SCs de estado sólido (simétrico o asimétrico) hecho con CNT, Ag NW y Ni(OH)₂ NW o sus combinaciones: CNT / nanofibras gráficas (simétrica, 270 F/g y 72,2 Wh/kg) [14], Ag NWs/lámina de Al (asimétrico, 164 F/g) [28] y ITO / SWCNT (asimétrico, 184 F/g y 25.5 Wh/kg) [51] o incluso más que esto, para electrodos de supercapacitores como Ag NWS/MoO₂ (500.7 F/g) [27] o Ni(OH)₂ /nanocopos de CNT (720 F/g) [47]. Sin embargo, nuestros valores de capacitancia son más bajos que los reportados para electrodos compuestos de MWNT/ Ni(OH)₂ - amorfo (1495 F/g) [52] y Ag NW/Ni(OH)₂ / PET (1165 F/g) [20]. Finalmente, debemos mencionar que los valores de densidad de energía obtenidos para los dispositivos CN, CN-Ni y CN-Ag/Ni (100-174 Wh/Kg) son similares a los reportados para LIBs [29], lo que hace que nuestros dispositivos sean competitivos para aplicaciones de almacenamiento de energía.

Dispositivo	Capacitancia específica (F/g)	Densidad de energía (Wh/kg)	Densidad de potencia (W/kg)	Masa total de electrodos (mg)
CN	584.5	116.9	21.3	82±1 mg
CN-Ag	424.2	21.2	8.8	85±1 mg
CN-Ni	683.1	136.6	21.4	86±1 mg
CN-Ag/Ni	888.6	177.3	27.1	90±1 mg

Tabla 3.1. Características electroquímicas de los SCs flexibles basados en CNT estudiados en este trabajo.

3.1.6 Mecanismos de almacenamiento de carga.

Las curvas CV de la Figura 3.7 demuestran que la capacitancia máxima (la curva CV más amplia) se obtiene cuando el dispositivo basado en CNT contiene Ni(OH)₂ NW y Ag NW al mismo tiempo. Estas curvas CV también muestran picos redox faradaicos, lo que sugiere el almacenamiento de carga por reacciones redox en todos los dispositivos. El mecanismo para el almacenamiento de carga en el dispositivo CN sería el siguiente: los pico redox a 0,35 V y 0.45 V observados en su curva CV (ver Figura 3.7a) se deben a reacciones redox de defectos presentes en los CNTs. La presencia de estos defectos en los electrodos CNT utilizados para hacer el dispositivo CN fue confirmado por el amplio espectro de absorbancia observado en el rango de 300 a 800 nm (ver la curva negra en la Figura 3.11). Normalmente, el espectro de absorbancia de CNT sin defectos se extiende de 200 a 600 nm [53], pero esta vez, la absorbancia de los electrodos CNT se extiende hasta 800 nm, lo que sugiere la presencia de defectos. Tales defectos son vacantes de oxígeno (Vo), ya que pueden extender la absorción de luz en la región visible como se demostró anteriormente para defectos en muestras de SnO₂ [54]. Además, el espectro de absorbancia del electrodo CNT mostró un hombro a 307 nm, que es asociado con las características de transiciones π - π en los CNTs y un hombro centrado en 600 nm que se atribuyó a la presencia de SiC [55,56].

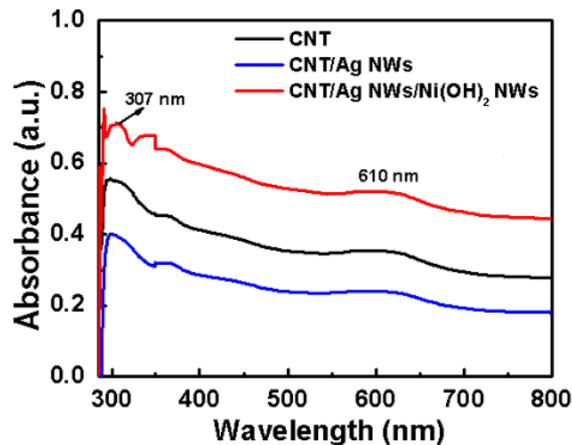


Figura3.11. Espectro de absorbancia observado en el rango de 300 a 800 nm, realizados para los electrodos estudiados en este trabajo.

La figura 3.12a muestra el espectro XPS (orbital C 1s) para los electrodos CNT con y sin tratamiento con ácido nítrico. El espectro XPS del electrodo CNT sin tratamiento con ácido (curva negra) muestra un pico agudo centrado a 282.8 eV que corresponde al enlace Si-C [57]. Este último resultado es de acuerdo con la presencia de la banda observada a 600 nm en la absorbancia espectro de la figura 3.11. La presencia de SiC es posible porque los CNT usado para la fabricación de electrodos, crecieron sobre un sustrato de Si utilizando la técnica CVD [30, 31]. Después del tratamiento con ácido, el espectro XPS (curva azul en 3.12a) muestra dos picos centrados en 284.4 y 285.2 eV, que se atribuyen a los enlaces C = C y C-C/C-OH [58,59], respectivamente. Los enlaces C-OH indican la presencia de grupos carboxílicos en el electrodo CNT. Dichos grupos también se detectaron a partir del espectro XPS (O1sorbital) para el electrodo CNT (ver Figura 3.12b1), ya que los enlaces C-O, C = O y C-OH son encontrados en la banda ancha centrada a 533.3 eV (ver deconvoluciones o curvas verdes) [58,59]. Los grupos carboxílicos son importantes porque promueven la formación de vacantes de oxígeno [60], que funcionan como centros redox para reacciones de oxidación/reducción en la superficie de los CNTs [61]. Además, las vacantes de oxígeno podrían donar electrones que pueden transferirse a lo largo de los CNTs [62], contribuyendo a la propiedad capacitiva. Por lo tanto, la presencia de defectos en los electrodos CNT permite el almacenamiento de carga por reacciones redox, en el dispositivo CN.

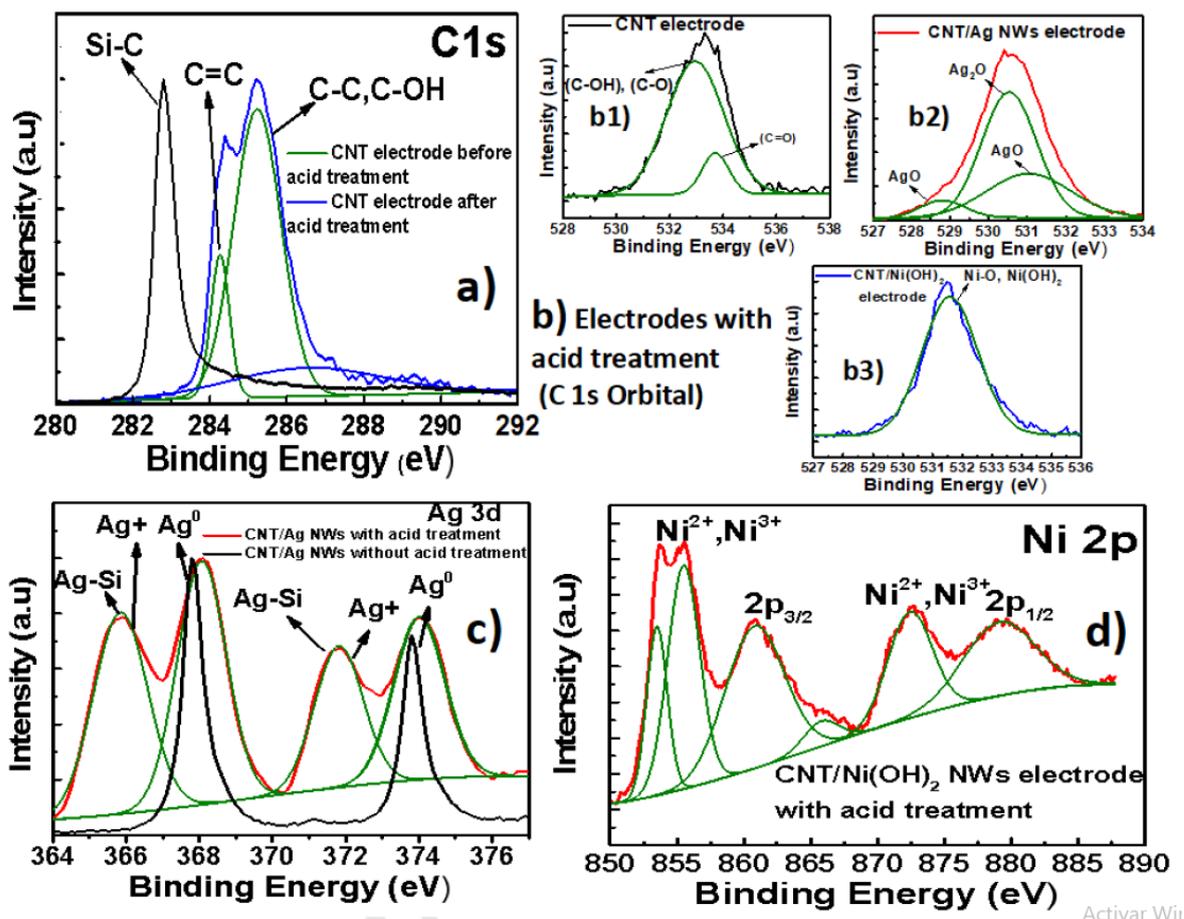


Figura 3.12. XPS obtenidas en los electrodos compuestos de CNT, CNT/Ag NWs, y CNT/Ni (OH)₂ antes y después de un tratamiento ácido. Las curvas son obtenidas para los orbitales C1s (a), 3d (c) y 2p (d), respectivamente.

Con respecto al dispositivo CN-Ag, su curva CV representaba un pico intenso de reducción a 0.5 V y un pico de oxidación débil a 1.05 V (ver Figura 3.7b). Este dispositivo presentó un mayor valor corriente (≈ 4.6 A/g a 1.2V) que el dispositivo CN porque la conductividad en su ánodo era aumentada por la introducción de los Ag NWs, es decir, un aumento de la conductividad del electrodo facilitó la extracción de corriente del dispositivo. Sin embargo, su capacitancia fue menor que para el dispositivo CN (ver Tabla 3.1). Esta reducción de capacitancia posiblemente ocurrió debido a tres razones: i) la superficie de los NW Ag no tenía sitios activos para almacenar carga por reacciones redox en comparación con las CNTs, es decir, los Ag NWs simplemente actuaron como un medio eficiente

para transportar rápidamente electrones hacia los electrodos CNT pero no para almacenar carga; ii) La alta densidad de corriente que pasa a través del dispositivo CN-Ag durante el tiempo de carga saturó la superficie del electrodo muy rápido con iones, esto a su vez, no permitió suficiente difusión de iones en la porosidad del electrodo CNT, que contenía más sitios activos para el almacenamiento de carga [63]. Por lo tanto, el dispositivo con Ag NWs almacena menos carga que el dispositivo CN; y iii) el electrodo CN-Ag contenía menos defectos que el electrodo CNT. Por lo tanto, hay menos sitios activos disponibles para el almacenamiento de carga (ver en la Figura 3.11 que los espectros de absorbancia del electrodo CNT/Ag NW tenía una intensidad de absorbancia más débil que la del electrodo CNT, sugiriendo un menor contenido de defectos).

Una comparación entre los espectros XPS (Ag orbital 3d) obtenido para el electrodo CN-Ag con y sin tratamiento con ácido indica que los Ag NWs se oxidaron después del tratamiento, ya que el espectro XPS para el electrodo CN-Ag sin tratamiento ácido (curva negra en la Figura 3.12c) mostró solo la presencia de picos (367.8 y 373.8 eV) asociados a plata metálica (Ag^0) [64]. Después del ácido tratamiento, se produjo un cambio y ampliación para los picos y ahora se encuentran en 368 y 374 eV (ver deconvoluciones de la curva roja en la figura 3.12c), lo que sugiere una interacción química con los CNTs [65]. En consecuencia, la nueva posición de los picos es ahora asociada con Ag +, es decir, a la presencia de óxido de plata (AgO) [66]. También fue detectada la presencia de óxidos de plata (AgO / Ag_2O) en el espectro XPS (orbital O 1s) para el electrodo CN-Ag (ver los picos de la deconvolución de picos en 528.8, 530.5 y 531.1 eV en la Figura 3.12b2). Además, aparecieron dos picos adicionales a 365.9 y 371.9 eV y fueron adscritos a los enlaces Ag-Si [20]. La presencia de este último enlace es posible porque los CNTs contenían trazas de Si de su síntesis como se explicó anteriormente. Según la literatura, la capa de óxido en los Ag NWs tiene una pseudocapacidad reversible, resultante de la reacción redox faradaica entre el metal Ag y Óxidos de AgO / Ag_2O [27]. Por esta razón, observamos picos faradaicos en la Figura 3.7b. Sin embargo, la propiedad pseudocapacitiva de los Ag NWs fue menos significativa que en los CNTs y, por lo tanto, la capacitancia general del dispositivo CN-Ag fue menor que para el dispositivo CN. La capacitancia del dispositivo CN-Ni hecho con ánodo de

CNT+Ni(OH)₂ es un 34% y 125% mayor que los dispositivos CN y CN-Ag, respectivamente. Esto se debió al hecho de que su electrodo anódico contenía más sitios activos (defectos para el almacenamiento de carga) que los ánodos de los otros dos dispositivos. Figura 3.11 corroboró la mayor presencia de defectos en el ánodo del CN-Ni dispositivo. Esta figura mostró que los electrodos CNT/Ag NW y CNT presentan un nivel de absorbancia más débil que el electrodo CNT/Ni(OH)₂ NWs en el rango UV-VIS 300- 800 nm, lo que sugiere un mayor contenido de defectos en el electrodo CNT/Ni(OH)₂ NWs utilizado para hacer el dispositivo CN-Ni. Además, el espectro XPS para el electrodo CNT/Ni(OH)₂ NWs fue obtenido para confirmar los estados de oxidación de los Ni(OH)₂ NWs depositados en el electrodos CNT. La Figura 3.12d muestra el espectro XPS deconvolucionado para el orbital Ni 2p. Hay picos a 879.5 y 860.8 eV que se atribuyen a las señales de satélite Ni 2p_{1/2} y 2p_{3/2} [67], respectivamente. Los picos en 872.8, 855.6 y 853.8 eV están asociados con Ni²⁺ y Ni³⁺ [67], respectivamente. Debido a la presencia de Ni²⁺, la presencia de NiO es también esperada. Los espectros XPS (orbital O1s para el electrodo CNT/Ni(OH)₂ NWs en figura 3.12b3) demostró efectivamente la presencia de los compuestos de NiO y Ni(OH)₂ debido al pico centrado en 531.5 eV [67, 58]. Por lo tanto, tenemos una mezcla de NiO y Ni(OH)₂ en el electrodo CN/Ni(OH)₂ NWs que probablemente fue causado por el tratamiento ácido. Los compuestos NiO/Ni(OH)₂ están unidos químicamente a los CNTs a través del grupos funcionales que contienen oxígeno [12], lo que aumenta el área superficial efectiva de los electrodos para almacenamiento de carga. Además, la fuerte interacción entre los Ni(OH)₂ NWs y los CNTs produce una rápida separación de carga y transferencia de electrones, que mejora la capacitancia del dispositivo CN-Ni con respecto a los dispositivos CN y CN-Ag. El pico anódico (a 0,45 V) mostrado para el dispositivo CN-Ni en la figura 3.7c se debe a la oxidación de Ni(OH)₂ a NiOOH, y el pico catódico (a 0.3 V) es para el proceso inverso. Las reacciones faradaicas para Ni(OH)₂ son bien conocidas y han sido reportadas en la referencia [15]. Debido a que la forma de la curva CV para el dispositivo CN-Ni en la Figura 3.7c no es rectangular (como se observa típicamente para la capacitancia EDL), inferimos que las reacciones redox del hidróxido de níquel fueron una reacción de difusión limitada [15].

El dispositivo CN-Ag/Ni presenta las mejores propiedades capacitivas porque su ánodo contenía tanto Ag NWs como Ni(OH)₂ NWs. Los Ag NWs mejoraron la conductividad eléctrica de los electrodos CNT y los NWs de Ni(OH)₂ proporcionaron sitios activos para reacciones redox. El ánodo con tres componentes CNT, Ag NWs y Ni(OH)₂ NW proporcionó más defectos para reacciones redox que los ánodos hechos con solo CNT/ Ag NWs o CNT/Ni(OH)₂ NWs, por lo tanto, el dispositivo CN-Ag/Ni tiene una capacidad más alta que los dispositivos CN-Ag y CN-Ni. Esto se ve respaldado por el hecho de que el electrodo CNT / Ag NWs/Ni(OH)₂ NWs presenta una absorbancia más alta en relación a los otros electrodos, lo que sugiere un mayor contenido de defectos (ver la curva roja en la figura 3.11). La curva CV del dispositivo CN-Ag/Ni en la figura 3.7d fue mucho más amplia en comparación con el resto de los dispositivos. Esta curva también mostró que el dispositivo CN-Ag/Ni alcanzó una corriente máxima de 9.3 A/g (a 1.2 V), que es \approx 2.1 veces mayor que la observada en los dispositivos CN-Ag y CN-Ni (Figuras 3.7b y 3.7c). Los picos anódicos y catódicos para el dispositivo CN-Ag/Ni se encuentra a 0,43 y 0,8 V, respectivamente. Por lo tanto, el alto contenido de sitios redox de los CNTs y Ni(OH)₂ NWs y el transporte de carga rápida proporcionado por los Ag NWs, provocó un incremento de capacitancia de 424-684 F/g a 888.6 F/g en el dispositivo CN-Ag/Ni con respecto a los dispositivos CN, CN-Ag y CN-Ni. Estos valores de capacitancia y densidad de energía del dispositivo CN-Ag/Ni son más altos que los valores anteriores reportados para SCs de estado sólido fabricados con el mismo tipo de materiales (ver comparaciones con otros sistemas en la sección 3.1). La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se realizó para comprender el proceso de transferencia de carga en los dispositivos y determinar la resistencia asociada con el almacenamiento de carga en la interfaz electrodo electrolito. Las gráficas Nyquist en la Figura 3.13 exhiben dos partes: una línea recta en la región de baja frecuencia y un semicírculo en la región de alta frecuencia. Según la literatura [68,69], las curvas EIS se puede ajustar usando un circuito equivalente (ver recuadro en la Figura 3.13) para obtener la resistencia en serie R_s (resistencia total que incluye electrodos, electrolitos y resistencia en los contactos) y la resistencia de transferencia de carga R_{tc} (en la interfaz electrodo/electrolito). Después de ajustar con el circuito equivalente, los valores calculados para (R_s , R_{tc}) fueron (143 Ω , 191 Ω), (62.5 Ω , 4.5 Ω), (57.3 Ω ,

3.6 Ω) y (60.3 Ω , 4.2 Ω) para los dispositivos CN, CN-Ni, CN-Ag y CN-Ag/Ni, respectivamente. Como se observó, la introducción de los Ni(OH)₂ NWs en el electrodo CNT disminuye la resistencia interna en serie de 143 Ω a 60-63 Ω , y la resistencia de transferencia de carga de 191 Ω a 4.2-4.5 Ω . El dispositivo CN-Ag presenta valores más bajos de R_s y R_{tc} que el dispositivo CN-Ni, esto se debió a la mayor conductividad de los Ag NWs. Disminuir ambas resistencias fue un factor clave para que los dispositivos aumentaran su rendimiento ya que se favorece la difusión de iones a través de la interfaz electrodo / electrolito y aumenta la extracción de carga en los dispositivos.

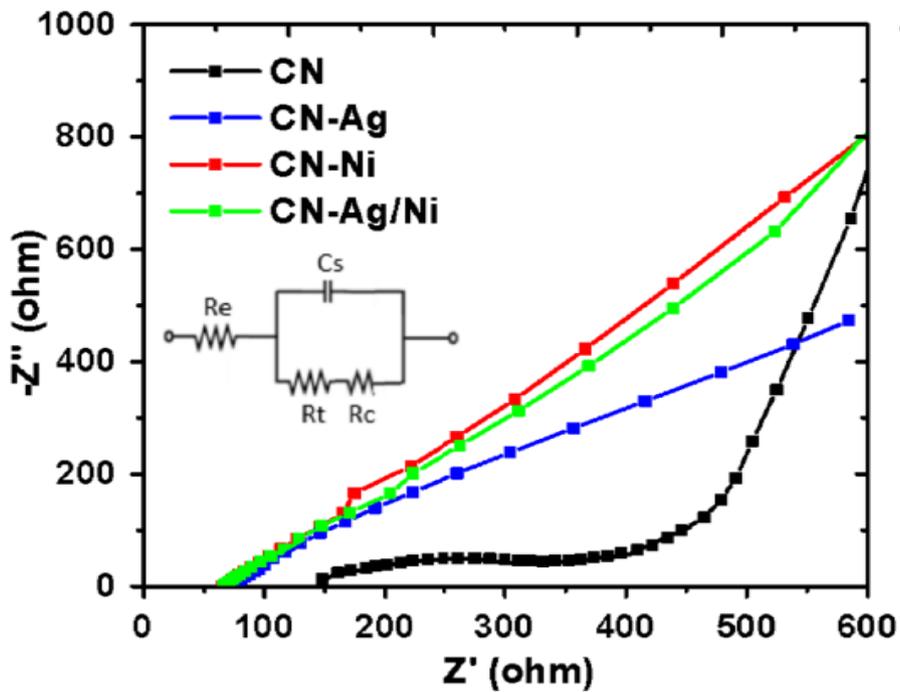


Figura 3.13. Curvas obtenidas por espectroscopía de impedancia para los dispositivos CN, CN-Ni y CN-Ag/Ni, respectivamente.

3.1.7. Conclusiones

Este trabajo muestra un método simple para la fabricación de SCs flexibles semitransparentes con CNT. El mejor SC tuvo valores de capacitancia y densidad de energía de 888,6 F/g y 177,3 Wh/Kg, respectivamente. Este dispositivo también proporcionó una capacidad de 54 mAh/g. En general, el desempeño del dispositivo CN-Ag-N se atribuyó a las siguientes razones: 1) Los NW de Ag y los NW de Ni (OH)₂ formaron una "red entrelazada" en los electrodos CNT utilizados para hacer los SC, proporcionando así una mayor superficie para el almacenamiento de iones en nuestros SC en comparación con los dispositivos anteriores que emplearon los mismos materiales en sus electrodos con morfologías de placas, escamas, varillas o esferas (que tienen un área de superficie menor que los NW); 2) Los tres materiales— CNT, Ag NW y Ni (OH)₂ NW: contribuyeron a la capacitancia con sitios activos para el almacenamiento de carga por reacciones redox; 3) Los defectos de los CNT actuaron como centros redox, donando electrones adicionales que pueden ser transportados rápidamente por los CNT y aumentando la tasa de transferencia de carga; 4) los Ag NW actuaron como una red de alta conductividad que rápidamente transporta los electrones disponibles fuera del dispositivo, es decir, facilita la extracción de carga; y 5) la presencia de Ni(OH)₂ redujo la resistencia de transferencia de carga en el interfaz electrodo/electrolito, lo que beneficia el almacenamiento de iones en los electrodos. Debido a la alta capacitancia, alta densidad de energía y semitransparencia mostrada por el SC flexibles, podrían usarse como dispositivos de almacenamiento de energía para uso portátil o para futuras aplicaciones de baterías en ventanas.

Referencias

- [1] N. Phattharasupakun, J. Wutthiprom, N. Ma, P. Suktha, M. Sawangphruk, High-performance supercapacitors of N-doped graphene aerogel and its nanocomposites with manganese oxide and polyaniline, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A1430 A1439.
- [2] S. Palchoudhury, K. Ramasamy, R. K. Gupta, A. Gupta, Flexible Supercapacitors: A Materials Perspective, *Front. Mater.* 5 (2019) 1–9.
- [3] Y. Z. Zhang, Y. Wang, T. Cheng, L. Q. Yao, X. Li, W. Y. Lai, W. Huang *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 3229.
- [4] T. Cheng, Y. W. Wu, Y. L. Chen, Y. Z. Zhang, W. Y. Lai, W. Huang, Inkjet-Printed High- Performance Flexible Micro- Supercapacitors with Porous Nanofiber-Like Electrode Structures *Small* 15 (2019) 1901830.
- [5] J. Yan, Z. Fan, W. Sun, G. Ning, T. Wei, Q. Zhang, R. Zhang, L. Zhi and F. Wei, Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2632–2641.
- [6] M. A. A. M. Abdah, N. H. N. Azman, S. Kulandaivalu, Y. Sulaiman, Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors, *Mater. Des.* 186 (2020) 108199.
- [7] S. Ramesh, K. Karuppasamy, H. M. Yadav, J. J. Lee, H. S. Kim, H. S. Kim, J. H. Kim, Ni(OH)₂-decorated nitrogen doped MWCNT nanosheets as an efficient electrode for high performance supercapacitors, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–10.
- [8] S. Kaipannan, S. Marappan, Fabrication of 9.6 V high-performance asymmetric supercapacitors stack based on nickel hexacyanoferrate-derived Ni(OH)₂ nanosheets and bioderived activated carbon, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–14.
- [9] Z. Zhang, Q. Gao, H. Gao, Z. Shi, J. Wu, M. Zhi, Z. Hong, Nickel oxide aerogel for high performance supercapacitor electrodes, *RSC Adv.* 6 (2016) 112620–112624.
- [10] W. Sun, X. Rui, M. Ulaganathan, S. Madhavi, Q. Yan, Few-layered Ni(OH)₂ nanosheets for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources.* 295 (2015) 323–328.
- [11] H. Wang, H. S. Casalongue, Y. Liang, H. Dai, Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7472–77.
- [12] L. Wang, X. Li, T. Guo, X. Yan, B. K. Tay, Three-dimensional Ni(OH)₂ nanoflakes/graphene/nickel foam electrode with high rate capability for supercapacitor applications, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 7876–7884.
- [13] P. Sirisinudomkit, P. Lamprasertkun, A. Krittayavathananon, T. Pettong, P. Dittanet, M. Sawangphruk, Hybrid energy storage of Ni(OH)₂-coated n-doped

graphene aerogel//n-doped graphene aerogel for the replacement of NiCd and NiMH batteries, *Sci. Rep.* 7 (2017)1–9.

[14] Y. Zhou, P. Jin, Y. Zhou, Y. Zhu, High-performance symmetric supercapacitors based on carbon nanotube/graphite nanofiber nanocomposites, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1-7.

[15] S. J. Kim, G. J. Park, B. C. Kim, J. K. Chung, G. G. Wallace, S. Y. Park, Investigations into the electrochemical characteristics of nickel oxide hydroxide/multi-walled carbon nanotube nanocomposites for use as supercapacitor electrodes, *Synth. Met.* 161 (2012) 2641–2646.

[16] L. L. Zhang, X. S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.* (2009) 2520–2531.

[17] Y. Luo, Y. Li, D. Wang, C. Zhai, T. Yang, M. Zhang, Hierarchical α -Ni(OH)₂ grown on CNTs as a promising supercapacitor electrode, *J. Alloys Compd.* 743 (2018) 1-10.

[18] X. Zhao, C. Johnston, P. S. Grant, A novel hybrid supercapacitor with a carbon nanotube cathode and an iron oxide / carbon nanotube composite anode, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 8755–8760.

[19] Q. Qin, J. Liu, W. Mao, C. Xu, B. Lan, Y. Wang, Y. Zhang, J. Yan, Y. Wu, Ni(OH)₂/CNTs hierarchical spheres for a foldable all-solid-state supercapacitor with high specific energy, *Nanoscale.* 10 (2018) 7377–7381.

[20] S. E. Park, S. Kim, D. Y. Lee, E. Kim, J. Hwang, Fabrication of silver nanowire transparent electrodes using electrohydrodynamic spray deposition for flexible organic solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 14286-14293.

[21] A. B. V. K. Kumar, J. Jiang, C. W. Bae, D. M. Seo, L. Piao, S. H. Kim, Silver nanowire/polyaniline composite transparent electrode with improved surface properties, *Mater. Res. Bull.* 57 (2014) 52–57.

[22] D. Li, X. Liu, X. Chen, W. Y. Lai, W. Huang, A Simple Strategy towards Highly Conductive Silver-Nanowire Inks for Screen-Printed Flexible Transparent Conductive Films and Wearable Energy-Storage Devices, *Adv. Mater. Technol.* 4 (2019) 1900196.

[23] T. Cheng, Y. Z. Zhang, J. P. Yi, L. Yang, J. D. Zhang, W. Y. Lai, W. Huang, Inkjet-printed flexible, transparent and aesthetic energy storage devices based on PEDOT:PSS/Ag grid electrodes, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 13754-13763.

[24] T. Cheng, Y. Z. Zhang, J. D. Zhang, W. Y. Lai, W. Huang, High-performance free-standing PEDOT:PSS electrodes for flexible and transparent all-solid state supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016)10493.

[25] X. Liu, Do. Li, X. Chen W. Y. Lai, W. Huan, Highly Transparent and Flexible All-Solid-State Supercapacitors Based on Ultra-Long Silver Nanowire Conductive Networks *ACS Appl. Mater. Interfaces* 38 (2018) 32536–32542.

- [26] R. Yuksel, S. Coskun, Y. E. Kalay, H. E. Unalan, Flexible , silver nanowire network nickel hydroxide core-shell electrodes for supercapacitors, *J. Power Sources*. 328 (2016) 167–173.
- [27] R. Yuksel, S. Coskun, H. E. Unalan, Coaxial silver nanowire network core molybdenum oxide shell supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta*. 193 (2016) 39–44.
- [28] H. Du, Y. Pan, X. Zhang, F. Cao, T. Wan, H. Du, R. Joshi, D. Chu, Silver nanowire/nickel hydroxide nanosheet composite for a transparent electrode and all-solid-state supercapacitor, *Nanoscale Adv.*1 (2019) 140–146.
- [29] B. Zhu, X. Wang, P. Yao, J. Li, J. Zhu, Towards high energy density lithium battery anodes: silicon and lithium. *Chem. Sci.*10 (2019) 7132–7148.
- [30] M. Zhang, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology, *Science*. 306 (2004) 1358.
- [31] X. Lepró, M.D. Lima, R.H. Baughman, Spinnable carbon nanotube forests grown on thin, flexible metallic substrates, *Carbon*. 48 (2010) 3621–3627.
- [32] B. Bari, J. Lee, T. Jang, P. Won, S. H. Ko, K. Alamgir, M. Arshad, L. J. Guo, Simple hydrothermal synthesis of very-long and thin silver nanowires and their application in high quality transparent electrodes, *J. Mater. Chem A. Mater. Energy Sustain*. 00 (2016) 1–7.
- [33] W. Ge, A. Encinas, M. F. Ruiz, E. Araujo, S. Song, Facile fabrication of nanoporous nickel with rational pore structure decorated with ultrathin Ni(OH)₂ nanosheets as advanced supercapacitor electrodes, *Scr. Mater.*178 (2020) 155–160.
- [34] 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.
- [35] W. He, X. Li, S. An, T. Li, Y. Zhang, J. Cui, 3D β -Ni(OH)₂ nanowires / RGO composite prepared by phase transformation method for superior electrochemical performance, *Sci. Rep.*9 (2019) 1-8.
- [36] L. Ivashchenko, A. Vasin, V.Ivashchenko, M. V. Ushakov, A .Rusavsky, Blue light emission from PECVD deposited nanostructured SiC, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 910 (2006).
- [37] S. Loganathan, S. Sankaran, Surface chemical studies on silicon carbide suspensions in the presence of poly (ethylene glycol) and chitosan, *CSS*.2 (2017) 6–20.
- [38] M. Yunus, E. Suharyadi, K. Triyana, Effect of stirring rate on the synthesis silver nanowires using polyvinyl alcohol as a capping agent by polyol process, *J. Adv. Sci. Eng.* 6 (2016) 365- 369.

- [39] Junaidi, K. Triyana, E. Suharyadi, Harsojo, L. Y. Wu, The roles of polyvinyl alcohol (PVA) as the capping agent on the polyol method for synthesizing silver nanowires, *J. Nano. R.* 49 (2017) 174-180.
- [40] J. Tientong, S. Garcia, C. R. Thurber, and T. D. Golden, Synthesis of Nickel and Nickel Hydroxide Nanopowders by Simplified Chemical Reduction, *J. of Nanotech.* 2014 (2014) 193162. [41] M. A. Rezvani, S. Khandan, M. Aghmasheh, Synthesis and characterization of new nanocomposite TBA-PW11Ni@NiO as an efficient and reusable heterogeneous catalyst in oxidative desulphurization of gasoline, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 77 (2017) 321-328.
- [42] M. A. Atieh, O. Y. Bakather, B. Al-tawbini, A. A. Bukhari, F. A. Abuilawi, M. B. Fettouhi, Effect of carboxylic functional group functionalized on carbon nanotubes surface on the removal of lead from water, *Bioinorganic.Chem. Appl.* 2010 (2010) 1-9.
- [43] 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. [44] G. I. N Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson, The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: a combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study, *Phys. Chem.* 3 (2001) 3838-3845.
- [45] R. H. Aurelio, A. F. Celia, A. S. Alejandro, Infrared analysis of FTIR spectra of polymers containing vinyl acetate, *DYNA.* 86 (2019) 198-205.
- [46] S. Afreen, K. Kokubo, K. Muthoosamy, S. Manickam, Hydration or hydroxylation: direct synthesis of fulleranol from pristine fullerene [C60] via acoustic cavitation in the presence of hydrogen peroxide, *RCS Adv.* 7 (2007) 31930-31939.
- [47] H. Cheng, A. D. Su, S. Li, S. T. Nguyen, L. Lu, C. Y. H. Lim, H. M. Duong, Facile synthesis and advanced performance of Ni(OH)₂/CNTs nanoflake composites on supercapacitor applications, *Chem. Phys. Lett.* 601 (2014) 168–173.
- [48] B. K. Kim, S. Sy, A. Yu, J. Zhang, Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion, *Handb. Clean Energy Syst.* (2015) 1–25.
- [49] P. A. Nelson, J. R. Owen, A High-performance supercapacitor/battery hybrid incorporating templated mesoporous electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 1313-1317.
- [50] C. Romanitan, P. Varasteanu, L. Mihalache, D. Culita, S. Somacescu, R. Pascu, E. Tanasa, S. A. V. Eremia, A. Boldeiu, M. Simion, A. Radoi, M. Kusko, High-Performance solid state supercapacitors assembling graphene interconnected networks in porous silicon electrode by electrochemical methods using 2,6-dihydroxynaphthalen, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–14.

- [51] P. C. Chen, G. Shen, Y. Shi, H. Chen, C. Zhou, Preparation and characterization of flexible asymmetric supercapacitors based on transition-metal-oxide nanowire/single-walled carbon nanotube hybrid thin-film electrodes, *ACS Nano*. 4 (2010) 4403–4411.
- [52] W. Jiang, S. Zhai, L. Wei, Y. Yuan, D. Yu, L. Wang, J. Wie, Y. Chen, Nickel hydroxide – carbon nanotube nanocomposites as supercapacitor electrodes : crystallinity dependent performances, *Nanotechnology* 26 (2015) 314003.
- [53] R. A. Moraes, C. F. Matos, E. G. Castro, W. H. Schreiner, M. M. Oliveira, A. J. G. Zarbin, The effect of different chemical treatments on the structure and stability of aqueous dispersion of iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes, *J. Braz. Chem. Soc.* 22 (2011) 2191–2201.
- [54] Y. Yang, Y. Wang, S. Yin, Oxygen vacancies confined in SnO₂ nanoparticles for desirable electronic structure and enhanced visible light photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 420 (2017) 399–406.
- [55] G. A. Rance, D. H. Marsh, R. J. Nicholas, A. N. Khlobystov, UV–vis absorption spectroscopy of carbon nanotubes: Relationship between the p-electron plasmon and nanotube diameter, *Chem. Phys. Lett.* 493 (2010) 19–23.
- [56] G. Peng, Y. Zhou, Y. He, X. Yu, X. A. Zhang, G. Y. Li, H. Haick, UV-induced silicon nanowire sensors, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2015) 055102.
- [57] J. Sui and X. Liu, Preparation and characterization of a dual-layer carbon film on 6H-SiC wafer using carbide-derived carbon process with subsequent chemical vapor deposition, *Surf. Coatings Technol.* 235 (2013) 469–474.
- [58] F. Liu, X. Wang, J. Hao, S. Han, J. Lian, Q. Jiang, High density arrayed Ni/NiO core-shell nanospheres evenly distributed on graphene for ultrahigh performance supercapacitor, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–10.
- [59] Z. F. Yang, L. Y. Li, C. T. Hsieh, R. S. Juang, Co-precipitation of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles onto carbon nanotubes for removal of copper ions from aqueous solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 82 (2018) 56–63.
- [60] S. K. Mishra, S. N. Tripathi, V. Choudhary, B. D. Gupta, Surface plasmon resonance based fiber optic methane gas sensor utilizing graphene-carbon nanotubes-poly(methyl methacrylate) hybrid nanocomposite, *Plasmonics*. 10 (2015) 1147–1157.
- [61] Y. Liu, J. Zhang, Y. Cheng, S. P. Jiang, Effect of carbon nanotubes on direct electron transfer and electrocatalytic activity of immobilized glucose oxidase, *ACS Omega*. 3 (2018) 667–676.
- [62] D. Z. W. Tan, H. Cheng, S. T. Nguyen, H. M. Duong, Controlled synthesis of MnO₂/CNT nanocomposites for supercapacitor applications, *Energy Mater. Sci. Eng. Energy Syst.* 9 (2014) A107–A113.

- [63] Z. A. Hu, Y. X. Wang, Y. L. Xie, Y. Y. Yang, Z. Y. Zhang, H. Y. Wu, Ag nanowires and its application as electrode materials in electrochemical capacitor, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 341–344.
- [64] S. K. Krishnan, A. H. Rangel, U. Pal, O. C. Sanchez, F. J. F. Ruiz, E. Prokhorov, O. A. De Fuentes, R. Esparza, M. Meyyappan, Surface functionalized halloysite nanotubes decorated with silver nanoparticles for enzyme immobilization and biosensing, *J. Mater. Chem.* 4 (2016) 2553–2560.
- [65] K. Iqbal, A. Iqbal, Al. M. Kirillov, C. Shan, W. Liu, Y. Tang A new multicomponent CDs/Ag@Mg–Al–Ce-LDH nanocatalyst for highly efficient degradation of organic water pollutants, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 4515-4524.
- [66] A. Zielińska, E. Kowalska, J. W. Sobczak, I. Łacka, M. Gazda, B. Ohtani, J. Hupka, A. Zaleska, Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: surface properties, bio- and photoactivity, *Sep. Purif. Technol.* 72 (2010) 309–318.
- [67] D. Xiong, W. Li, L. Liu, Vertically aligned porous nickel (II) hydroxide nanosheets supported on carbon paper with long-term oxygen evolution performance, *J. Chem. Asian.* 12 (2017) 543– 551.
- [68] P. Taniya, G. Singh, D. Kumar, M. Singh, R. S. Dey, High-Performance Flexible Supercapacitors Based on Electrochemically Tailored Three - Dimensional Reduced Graphene Oxide Networks, *Scientific Reports* 4 (2018) 1–13.
- [69] F. Su, M. Miao, Asymmetric Carbon Nanotube-MnO₂ Two-Ply Yarn Supercapacitors for Wearable Electronics, *Nanotechnology* 25 (2014) 1-8.

3.2 Introducción para dispositivos basados en perovskita

Actualmente, la comunidad científica está buscando supercapacitores flexibles altamente eficientes para alimentar dispositivos portátiles [1]. La ligereza, el bajo costo, la alta ciclabilidad y la alta estabilidad de estos dispositivos abrirían la posibilidad de incorporar sensores eléctricos, pantallas flexibles y monitores de salud en la ropa [2]. Hasta la fecha, estos dispositivos se han fabricado con materiales de carbono, óxidos de metales de transición y polímeros conductores. Esos dispositivos almacenan la carga mediante doble capa eléctrica (EDL) a través de interacciones electrostáticas o mecanismos de reacciones redox [3]. Los electrodos de los supercapacitores altamente eficientes están hechos de compuestos de carbono como CNT o grafeno, ya que estos materiales pueden proporcionar una excelente conductividad eléctrica, alta resistencia mecánica, y estabilidad electroquímica superior [4]. Particularmente, los nanotubos de carbono (CNT) se usan ampliamente como electrodos porque tienen una gran superficie ($430\text{-}1630\text{ m}^2/\text{g}$), son ecológicos y pueden formar redes tridimensionales interconectadas [5]. Además, los CNT se han utilizado para fabricar fibras e hilos, que son flexibles y anudables [6]. Estas últimas ventajas permitieron la fabricación de supercapacitores similares a fibras en prendas con capacitancias en el rango de $182\text{-}350\text{ F/g}$ [7].

Por otro lado, las perovskitas ABO_3 han demostrado un buen rendimiento en las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) que convierten la energía química del combustible y los gases oxidantes directamente en energía eléctrica a través de reacciones electroquímicas [8]. Nuevas investigaciones durante los últimos cinco años han demostrado que estas perovskitas son también prometedoras para crear supercapacitores debido a la presencia de múltiples iones de metales de transición en su estructura cristalina. Por lo tanto, tienen el potencial de mejorar el rendimiento de los supercapacitores a través de diferentes mecanismos de almacenamiento de carga, tales como: controlar la proporción de iones metálicos utilizados durante su síntesis, a través del control del contenido de vacantes de oxígeno en sus estructuras [9] o a través del mecanismo de almacenamiento de carga del tipo anión-intercalación [10]. Este último caso se ha observado en la perovskita LaMnO_3 . Este material demostró por primera vez la pseudocapacidad de tipo anión-intercalación, así como los

mecanismos redox mediados por vacantes de oxígeno [10]. Desde entonces, los materiales de perovskitas han atraído gran atención para su uso en electrodos para supercapacitores. Por lo tanto, las perovskitas basadas en lantano como LaFeO_3 , LaMnO_3 , LaCoO_3 , LaNiO_3 se han incorporado en SCs como electrodos sólidos y se han obtenido capacidades máximas en el rango de 10-110 F/g [9, 11]. El dopaje de estas perovskitas con iones Sr ha sido una buena estrategia para fabricar electrodos de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{NiO}_{3-\delta}$, $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ que han elevado la capacitancia a 100-600 F/g [12]. Además, el compuesto de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / grafito / Nafion se ha estudiado como material de electrodo para supercapacitores, proporcionando una capacidad máxima de 102 F/g (a 1 A/g), una densidad de energía de 3.6 Wh Kg y una retención de capacidad de $\approx 50\%$ después de 5000 ciclos de carga-descarga [10]. George et al. reportó las propiedades electroquímicas de los compuestos de nanofibras SrMnO_3 /fluoruro de polivinilideno/láminas de grafeno, que exhibieron una capacidad máxima de 446.8 F/g (a 0.5 A/g), densidad de energía de 37.3 Wh / Kg y retuvieron el 85% de su capacitancia inicial después de 5000 ciclos de uso [9]. Además, los nanoalambres dobles de perovskita Y_2NiMnO_6 se han estudiado como electrodos positivos para supercapacitores electroquímicos y los autores encontraron una capacidad específica y una densidad de energía de 77.7 F/g y 0.89 Wh/kg [13], respectivamente. Este material también tenía una retención de capacitancia del 70% después de 1800 ciclos de carga / descarga. En general, los materiales de perovskita reportados hasta ahora para aplicaciones en supercapacitores presentan valores de capacitancia competitivos, pero sus valores de densidad de energía (0.8-38 Wh/kg) todavía están muy lejos de los obtenidos por los compuestos hechos de materiales de carbono (30-300 Wh / Kg) [14]

Los electrodos de perovskita para SCs tienen varias desventajas [12], tales como: 1) No son dispositivos de estado sólido (se analizaron en una configuración de electrodos de tres celdas), 2) Emplearon electrolitos líquidos corrosivos como 1 M KOH o 0.5 M Na_2SO_4 para almacenar carga, 3) Sus tiempos de descarga son bajos (0-1500 seg.) 4) Las ventanas de potencial de trabajo de los electrodos de perovskita son muy limitadas (0-0.8 V) y 5) El proceso de fabricación de los electrodos de perovskita es complejo. Debido a estas últimas

razones, un aumento en las ventanas de potencial es adecuado para los electrodos de perovskita pura o electrodos compuestos a base de perovskita, ya que contribuirá a mejorar su capacitancia específica y densidad de energía [10]. De hecho, aumentar el almacenamiento de iones y el área de superficie de estos materiales de perovskita es un desafío actual. Esto podría lograrse mediante ingeniería de defectos (dopaje, funcionalización de la superficie para la creación de defectos, etc.), creando estructuras en capas o mejorando la porosidad [9]. Si se alcanzan las propiedades anteriores, el rendimiento electroquímico general de los supercapacitores basados en perovskita mejoraría enormemente.

Para aumentar la ventana de operación de voltaje, la densidad de energía y los tiempos de descarga de los electrodos basados en perovskita, decoramos los nanotubos de carbono con perovskitas $\text{Ca}_{2.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (CaNCo) y estos se depositaron en una lámina de plástico para formar un electrodo anódico, y este se usó para fabricar un supercapacitor de estado sólido (SC). Los CNT utilizados en este trabajo, sintetizadas por el grupo de A. Zakhidov de la Universidad de Texas en Dallas, son mecánicamente muy fuertes (módulo de Young de 1-37 GPa), presentan baja de hoja resistencia ($50 \text{ } \Omega/\text{sq}$) y pueden transferirse manualmente a cualquier sustrato (vidrio o plástico) fácilmente [15, 16]. Con respecto al perovskita de CaNCo, esta se seleccionó porque se ha utilizado con éxito como material catódico en SOFCs, presenta una alta conductividad iónica y buena estabilidad química [17]. Estudiamos en este trabajo el efecto de la perovskita de CaNCo en las propiedades electroquímicas de los SC flexibles, debido a que los estudios sobre el papel de las perovskitas de metales de transición en los SC flexibles son escasos. Encontramos solo un trabajo sobre SC flexibles cuyos electrodos estaban hechos de SrTiO_3 /láminas de grafito. Este dispositivo de estado sólido mostró una capacitancia máxima y una densidad de energía de 212.5 F/g (a 0.63 A/g) y 27.8 Wh/Kg [18], respectivamente. Este dispositivo también presentó una buena retención de capacitancia del 74.5% después de 5000 ciclos de carga / descarga. Sin embargo, su tiempo de descarga fue demasiado bajo (de 50 a 400 s para corrientes de carga de $0.63\text{-}5 \text{ A/g}$). Por lo tanto, se necesita una estrategia para prolongar el tiempo de descarga de este tipo de dispositivos, de esta manera; Se pueden utilizar como una fuente confiable de energía en aplicaciones portátiles.

En este trabajo, encontramos que la incorporación de esta perovskita en el ánodo del SC, mejoró la capacitancia ≈ 10.57 veces (con respecto a un dispositivo de referencia sin perovskita). Además, la introducción de la perovskita de CaNCo en los dispositivos SC cambió la forma de la curva de descarga del perfil tipo SC al perfil tipo batería. Este cambio produjo una estabilización del voltaje de salida generado por el dispositivo y duró al menos 900 minutos. El componente similar a una batería del dispositivo que contenía perovskita de CaNCo proporcionó una capacidad máxima de 134.4 mAh / g. Como novedad principal, demostramos que la introducción de la perovskita de CaNCo en el ánodo del dispositivo produjo un cambio de comportamiento de SC a batería y mantuvo una alta estabilidad cíclica de carga/descarga.

3.2.1 Fabricación de SC flexibles basados en CNT y perovskita

Los supercapacitores basados en CNT se fabricaron utilizando el siguiente procedimiento (ver Figura 3.14): Primero, se limpió un plástico poliacrílico transparente con agua, etanol y alcohol isopropílico por ultrasonido. Posteriormente, los CNT se extrajeron de un “forest” de nanotubos (sintetizado por el método CVD [16, 19]) y 1 capa de CNT se transfirió manualmente sobre el plástico poliacrílico (ver pasos 1 y 2) para formar el electrodo CNT. A continuación, se depositaron 100 μ l de una solución acuosa con perovskitas $\text{Ca}_{2.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (CaNCo) (sintetizadas por un método de reacción en estado sólido [20]) en los CNT mediante recubrimiento por rotación a 1000 rpm y se secó durante 60 minutos a 100°C (paso 3). Como resultado, obtuvimos el electrodo CaNCo/CNT (la relación en peso entre la perovskita de CaNCo y los CNT es 2:98). Más tarde, el electrodo CNT con perovskita de CaNCo se sometió a tratamiento con ácido, según lo reportado por Atieh et al., utilizando ácido nítrico a 80 °C [21]. Posteriormente, se depositó una membrana acrílica semipermeable (SAM) en la capa CNT/CaNCo (paso 4), el SAM funcionó como un separador. Finalmente, se colocó otro electrodo fabricado exclusivamente con CNT en el SAM (paso 5) y el dispositivo se selló (encapsuló) usando una prensa caliente. Como resultado, se obtiene un dispositivo semitransparente y flexible (ver imágenes en la Figura 3.14). Debemos mencionar que el electrodo de perovskita CNT/CaNCo se considera el ánodo y el electrodo hecho solo con CNT era el cátodo. En este trabajo, todos los dispositivos contenían un electrolito en

gel (80 mg) hecho de PMMA, acetona, agua y ácido fosfórico (H_3PO_4 , 70% conc.) y la relación en peso entre estos componentes fue 0.4: 1: 1: 0.8. Este gel se incluyó entre el SAM y el cátodo. En este trabajo se estudiaron dos SC basados en CNT utilizando las siguientes arquitecturas: CNT/SAM/CNT y CNT+CaNCo/SAM/CNT, que se denominaron dispositivos CN y CaNCo respectivamente. En todos los dispositivos, la relación en peso del electrodo de perovskita CaNCo / CNT fue de 0.05: 1. El dispositivo CN se considera el dispositivo de referencia para dilucidar el efecto de la perovskita de CaNCo en el rendimiento del supercapacitor.

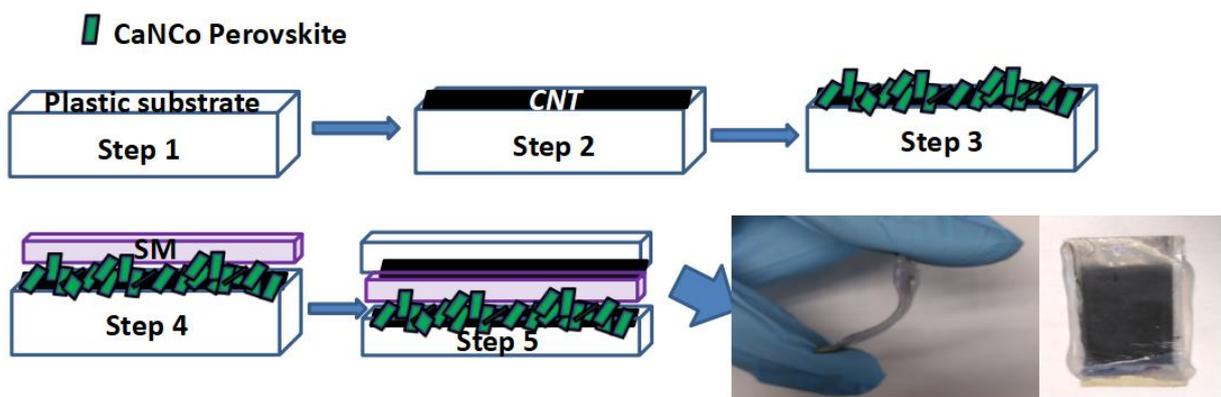


Figura 3.14. Esquema de fabricación de los SCs basados en CNT y perovskita CaNCo.

3.2.2. Estructura y morfología de los electrodos CNT y CaNCo/CNT

La arquitectura y morfología de los CNT y las perovskitas CaNCo constituyen un aspecto clave para producir un comportamiento capacitivo en los dispositivos, por lo que estas características fueron analizadas primero por SEM. La figura 3.15a muestra las láminas de CNT depositadas sobre el plástico de poliuretano. Como se observa, parecen fibras o “cables conductores” orientados en una dirección (ver flecha amarilla). Además, el recuadro en esta, muestra la red conductora interconectada “fibrosa” formada por los CNT. La Figura 3.15b muestra que las perovskitas de CaNCo empleadas en los dispositivos son microplacas delgadas con espesores en el rango de 200-400 nm. La mayoría de ellas tienen formas irregulares, pero algunas tienen una morfología pentagonal. (ver círculos verdes en la Figura 3.15b). El recuadro muestra la distribución de

tamaño de las microplacas y la mayoría de ellas (65%) tienen tamaños en el rango de 1-3 μm . Cuando los CNTs son decorados por estas micropartículas, se forma un electrodo compuesto de CaNCo/CNT (ver Figura 3.15c). Las micropartículas de CaNCo más grandes permanecen en la superficie de los CNT y las más pequeñas están incrustadas en la red entrelazada de CNTs, ver círculos rojos en la Figura 3.15c. Esta disposición de micropartículas de CaNCo en el CNT permite una extracción de carga eficiente como se demuestra más tarde por los experimentos electroquímicos. Finalmente, la composición del electrodo compuesto de CaNCo/CNT se analizó mediante mediciones de EDS. La Figura 3.15d muestra la presencia de elementos Ca, Nd, Co, O y C en ese compuesto. El espectro de EDS en esta figura también indica que el calcio es el componente principal de la perovskita.

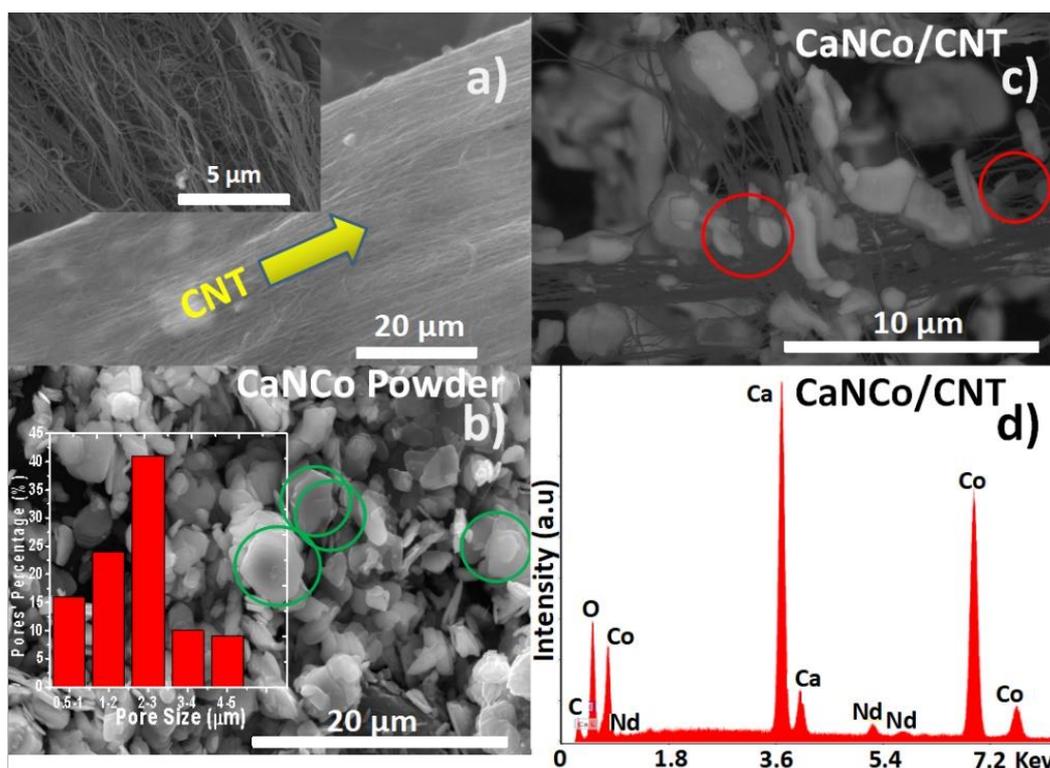


Figura 3.15. Micrográficas SEM y EDS realizados para el electrodo a) CNT, b) polvo de CaNCo, c) electrodo CaNCo/CNT y EDS para el electrodo CaNCo/CNT, respectivamente .

La Figura 3.16 muestra el patrón XRD para el polvo de perovskita de CaNCo (curva negra) y su pico de difracción concuerda bien con la tarjeta JCPDS

estándar 21-0139, que corresponde a la fase monoclinica [17]. El recuadro muestra los patrones de XRD de los electrodos CNTs empleados como soporte para las perovskitas. Se observa una banda ancha debido a la presencia de CNTs alineados, que son rectos y paralelos entre sí [24]. Además, hay dos picos centrados en $18,8^\circ$ y $24,1^\circ$ que están asociados con el plano (002). Los patrones de difracción correspondientes al electrodo compuesto de CaNCo / CNT (ver la curva roja en la Figura 3.16) demuestran la presencia simultánea de los picos de difracción correspondientes a la perovskita y los CNT (ver la parte ancha del patrón XRD en la curva roja). Esto confirma la "naturaleza" del material compuesto. Sin embargo, no todos los picos de difracción del polvo de perovskita estaban presentes en el patrón XRD del electrodo CaNCo / CNT, solo se observaron tres picos principales a $16,4^\circ$, $24,8^\circ$ y $33,4^\circ$. La desaparición de la mayoría de los picos de difracción se explica de la siguiente manera: Debemos considerar que los patrones de XRD para los polvos de CaNCo se obtuvieron a partir de cientos de miles de micropartículas (que están formadas por cristalitas) que seguramente están alineadas/superpuestas en la misma dirección y esto facilita la detección de todos los picos de difracción con el equipo XRD. Cuando las micropartículas de perovskita se depositan en los NTC con una concentración baja (ver Figura 3.15c), se separan y entre ellas se encuentran los "espacios de aire". Además, las micropartículas se distribuyen aleatoriamente en los CNT, en consecuencia, tienen un apilamiento/superposición desordenado. Esto producirá que solo se detecten determinadas orientaciones tras irradiarlas con rayos X. En otras palabras, la separación, la baja concentración y la distribución aleatoria entre las micropartículas de perovskita cuando se depositan en los CNT no favorecerán la detección de todas las orientaciones (planos cristalinos) de los polvos de perovskita durante su irradiación con rayos X. Debido a estas razones, algunos picos de difracción no están presentes en los patrones XRD del electrodo CaNCo / CNT. La desaparición de los picos de difracción por razones similares también se ha observado en compuestos de ZnO/rGO [25, 26].

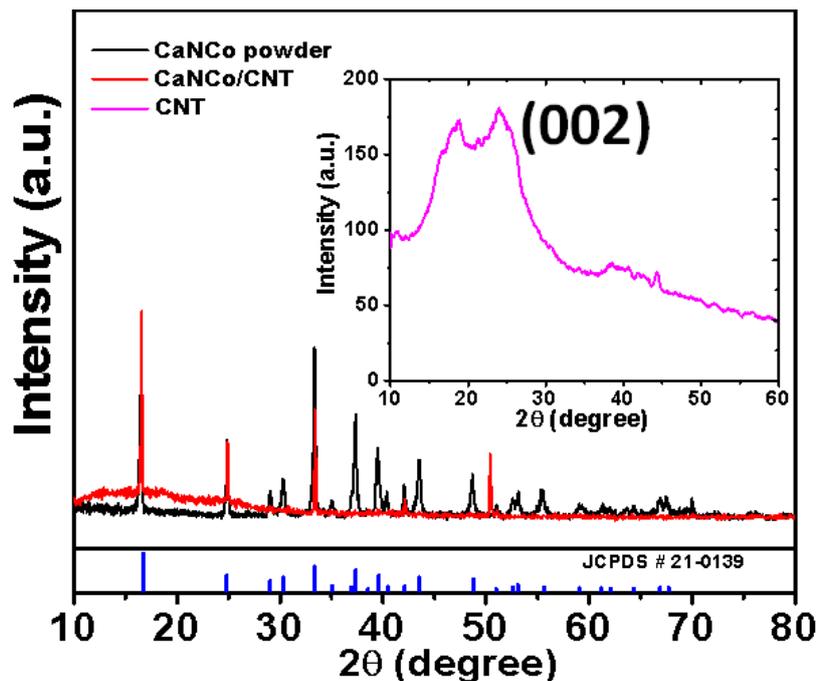


Figura 3.16. Patrón de difracción de Rayos-x medidos para polvo de perovskita CaNCo, CaNCo/CNT y CNT (recuadro), respectivamente.

3.2.3 Análisis de superficie de los electrodos CNT y CaNCo/CNT.

La superficie de los polvos de CaNCo, el electrodo de CNT y el electrodo compuesto de CaNCo/CNT también se analizó mediante FTIR y espectros de absorbancia para comprender los cambios químicos en su superficie después de interactuar con el electrolito sólido, ya que estas modificaciones de la superficie juegan un papel importante en el comportamiento electroquímico de los SCs en estado sólido. La Figura 3.17 muestra el espectro FTIR de los electrodos CNT y se observan dos bandas débiles centradas en 1117 y 1620 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a enlaces C=C y C-O-C [27, 28], respectivamente. El espectro FTIR de los polvos de CaNCo mostró una banda vibracional atribuida al estiramiento O-H y una banda ancha de 500 a 750 cm^{-1} que muestra dos picos a 560 y 727 cm^{-1} . Esta banda incluye los enlaces Co-O, Nd-O y Ca-O en la perovskita de CaNCo [27, 29, 30]. Por su parte, el espectro FTIR del electrodo CaNCo/CNT presenta la banda asignada a los CNT (enlace C = C) y las bandas atribuidas a los enlaces metálicos en la perovskita (enlaces Co-O, Nd-O y Ca-O) al mismo tiempo, vea la curva verde. Cuando el electrodo de CaNCo / CNT está recubierto por el electrolito sólido (curva negra en la Figura 3.17), su espectro

FTIR muestra nuevamente las bandas correspondientes a los enlaces metálicos (ver líneas de puntos y curva negra), y aparecen picos adicionales centrados en 950 , 1079, 1209, 1645, 2310, 2835 y 3200 cm^{-1} ; que están relacionados con enlaces O-H (flexión), enlaces C-H (estiramiento), enlaces C-O (estiramiento), enlaces H-O-H (flexión), estiramientos O-H correspondientes a enlaces fuerte de hidrógeno $-\text{COOH}$, enlaces $-\text{CH}_3$ (estiramiento) y estiramientos O-H de grupos carboxílicos (C-OH y O = C-OH) [21, 27-29], respectivamente. Así, la presencia de estos últimos picos confirmó la presencia de grupos carboxílicos en la superficie del electrodo compuesto CaNCo/CNT después de la interacción con el electrolito sólido.

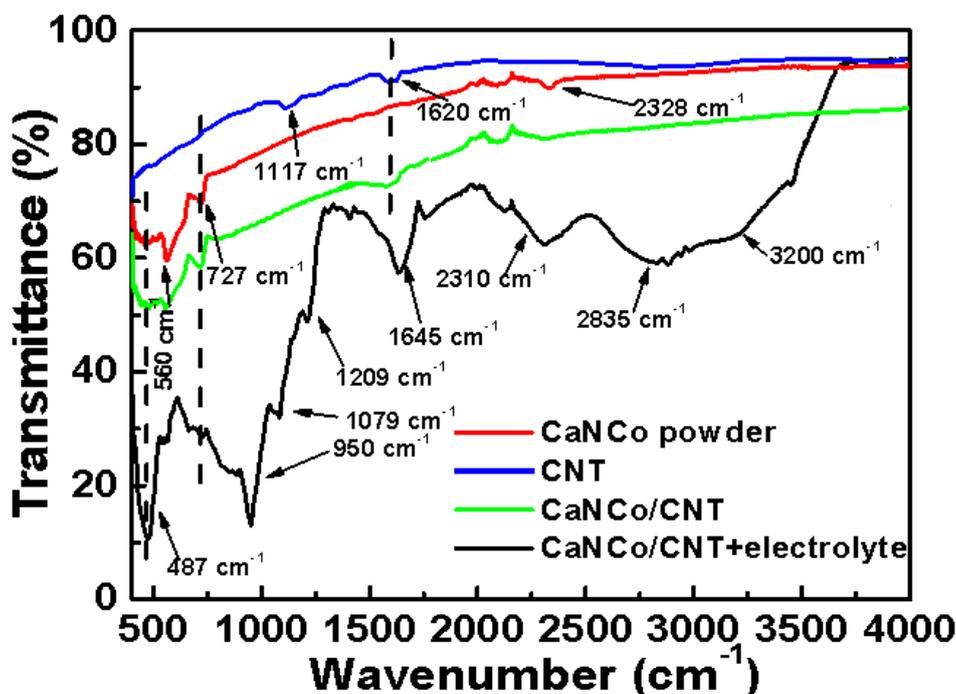


Figura 3.17. Espectros FTIR correspondientes al polvo de CaNCo, a los electrodos CNT, CaNCo/CNT y para el electrodo CaNCo/CNT en presencia de electrolito en su superficie.

Por otro lado, el espectro de absorbancia de los electrodos CNT demuestra una fuerte absorción de luz en las regiones cercanas al UV-VIS de 200 a 800 nm, ver la curva azul en la Figura 3.18. Este espectro mostró un hombro a 307 nm, que está asociado a las transiciones π características de los CNT, y un

hombro centrado a 450 nm que puede atribuirse a defectos superficiales (vacantes de oxígeno) [31, 32]. El espectro de absorbancia del polvo de CaNCo (curva roja) es similar al perfil de absorbancia del CNT, ya que muestra una absorción continua de 300 a 800 nm. El electrodo CNT recubierto con el electrolito sólido mostró una banda más protuberante a 450 nm en su espectro de absorbancia (compare las curvas verde y azul). Esto indica que al cubrir el electrodo CNT con el electrolito, aumentó considerablemente el número de vacantes de oxígeno en él. El espectro de absorbancia del electrodo compuesto de CaNCo/CNT recubierto con el electrolito sólido también presentó una mayor absorbancia que los electrodos de CNT y el polvo de CaNCo y dos bandas de absorción prominentes centradas en 450 y 690 nm, ver curva negra en la Figura 3.18. La presencia de tales bandas podría atribuirse al mayor contenido de vacantes de oxígeno en comparación con el electrodo CNT y el polvo de CaNCo. Según la literatura, el incremento de absorbancia en la región visible y la aparición de ambas bandas se deben al aumento de las vacantes de oxígeno (V_o) [33, 34, 35]. Como ha sido mencionado en el capítulo anterior, la presencia de V_o extiende la absorción de luz en la región visible. A partir de aquí, podríamos inferir que la interacción entre el electrodo CNT o el electrodo CaNCo/CNT y el electrolito sólido mejoró en los electrodos la formación de defectos de V_o , cuales los juegan un papel importante en el mecanismo de almacenamiento de energía de los dispositivos.

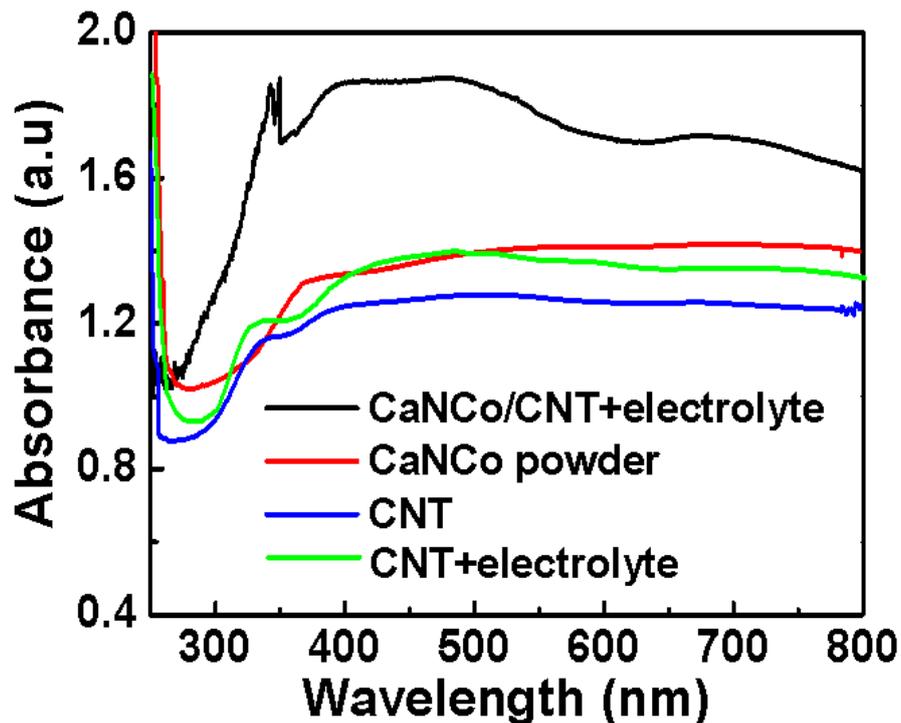


Figura 3.18. Espectros FTIR correspondientes al polvo de CaNCo y para los electrodos de CNT, CNT+electrolito y CaNCo/CNT+electrolito.

3.2.4 Rendimiento electroquímico de los dispositivos de almacenamiento de energía de estado sólido basados en CNT y perovskita

Varios grupos han estudiado las propiedades capacitivas de los materiales de perovskita (sobre todo para las perovskitas basadas en La, como se menciona en la sección de introducción) utilizando una configuración de tres electrodos, pero nadie ha estudiado el papel de las perovskitas en los supercapacitores de estado sólido. Por lo tanto, este trabajo estudia cómo la presencia de perovskitas (particularmente CaNCo) en el electrodo del ánodo afecta el desempeño electroquímico de los SC. La Figura 3.19a muestra las curvas CV del dispositivo CN (dispositivo de referencia simétrico fabricado solo con electrodos de CNTs) a velocidades de 50, 70 y 100 mV/s. Para todas las velocidades, no se observaron picos de oxidación y/o reducción, lo que indica que los dispositivos están almacenando carga mediante el mecanismo de EDL. Además, a medida que aumenta la velocidad de exploración, la forma ovalada y el tamaño de las curvas CV siguen siendo similares, lo que sugiere una buena reversibilidad, una rápida difusión de iones y propiedades de carga y descarga rápidas [36].

Además, las curvas también giraron un poco hacia la izquierda (ver flecha negra en la Figura 3.19a), lo que indica un comportamiento menos resistivo con la velocidad de barrido. Cuando se introduce la perovskita CaNCO, la curva CV cambia drásticamente. En primer lugar, la perovskita de CaNCo aumentó la corriente en $\approx 288\%$ (compare las curvas azules de las Figuras 3.19a y 3.19b a 1,2 V). En segundo lugar, aparecieron algunos picos faradaicos, ver círculos verdes en la Figura 3.19b, lo que indica que el mecanismo de almacenamiento de energía cambió de EDL a reacciones redox. La curva CV más amplia del dispositivo CaNCo y su corriente más alta indica que su capacitancia es mayor que la del dispositivo CN.

Publicaciones anteriores mostraron que los tiempos de carga y descarga en SCs suelen ser muy similares. Por tanto, se producen curvas GCD con formas triangulares [37, 38]. En nuestro caso, el dispositivo CN (hecho sin perovskita) mostró una descarga total después de 925 segundos, ver recuadro en la Figura 3.19c, mientras que el perfil de descarga del dispositivo CaNCo (hecho con la perovskita CaNCo) presentó dos componentes (ver curva negra en la Figura 3.19c): Uno era capacitivo (ver la caída exponencial en la curva de voltaje versus tiempo), y el segundo (la parte plana o meseta) estaba asociado con la liberación de carga por reacciones redox continuas (comportamiento tipo batería). Este voltaje de salida estable se ha observado previamente en electrodos compuestos de CNT/Ni(OH)₂, pero sólo duró 150-300 s [39]. Además, la descarga de la parte exponencial del dispositivo CaNCo (antes de su estabilización a 1.37 V) duró alrededor de 8900 segundos. Este tiempo de descarga es $\approx 8,6$ más largo que el del dispositivo CN. La capacitancia del dispositivo CN y CaNCo se calculó usando la ecuación 1 (capítulo 2) y el decaimiento exponencial (componente capacitivo) de las curvas GCD en la Figura 3.19c. La masa total (masa del ánodo + masa del cátodo) empleada para los cálculos de capacitancia y densidad de energía fue de 40 mg. Como resultado, obtuvimos valores de 53.6 y 620.4 F/g (a 1A/g) para los dispositivos CN y CaNCo, respectivamente. Estos dispositivos también tenían densidades de energía de 16.7 y 95 Wh/kg, respectivamente. Los valores de capacitancia y densidad de energía para el dispositivo CaNCo son más altos que los publicados anteriormente para los SC de estado sólido que se fabricaron con electrodos basados en compuestos de CNT como CNT /

nanofibras de grafito (270 F/g y 72,2 Wh/kg) [40], e ITO/SWCNT (184 F/g y 25.5 Wh/kg) [41]. Además, los valores de capacitancia y densidad de energía del dispositivo de CaNCo son más altos que los reportados para otros electrodos de perovskita hechos con 2-3 elementos como el caso de polvos de LaNiO_3 (106.58 F/g) [11], nanofibras de SrMnO_3 (446.8 F/g, 37.3 Wh/Kg) [9], nanofibras de $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ de perovskita doble (109.7 F/g) [42], nanoalambres de Y_2NiMnO_6 (77.76 F/g, 0.89 Wh/Kg) [13], nanofibras de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (569.1 F/g,) [12] y nanofibras de $\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ (446.8 F/g, 37.6 Wh / kg) [12]. Sin embargo, se han reportado electrodos de perovskita con desempeño capacitivo o de densidad de energía mejor/similar, como [12]: $\text{LaMnO}_{2.97}$ en polvo (609.8 F/g, 220.4 Wh/kg) y nanofibra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ (719.5 F/g, 81.4 Wh/kg). En cuanto a los electrodos/supercapacitores flexibles hechos con perovskitas, solo pudimos encontrar el compuesto LaMnO_3/Mn /carbono, que alcanzó valores máximos de capacitancia y densidad de energía de 260 F/g y 26.15 Wh/Kg [43] y un SC flexible hecho con electrodos de SrTiO_3 /láminas de grafito, que proporcionaron una capacidad máxima y una densidad de energía de 212.5 F/g (a 0.63 A/g) y 27.8 Wh/Kg [18], respectivamente. Por lo tanto, los valores de capacitancia y densidad de energía de estos electrodos/supercapacitores mencionados anteriormente son aún más bajos que estos para el dispositivo CaNCo. Además, debemos mencionar que el valor de densidad energética obtenido para el dispositivo CaNCo (95 Wh/Kg) se encuentra en el rango de trabajo para baterías comerciales de Ni (60-100 Wh / Kg) [44], lo que hace que nuestros dispositivos competitivos para aplicaciones de almacenamiento de energía.

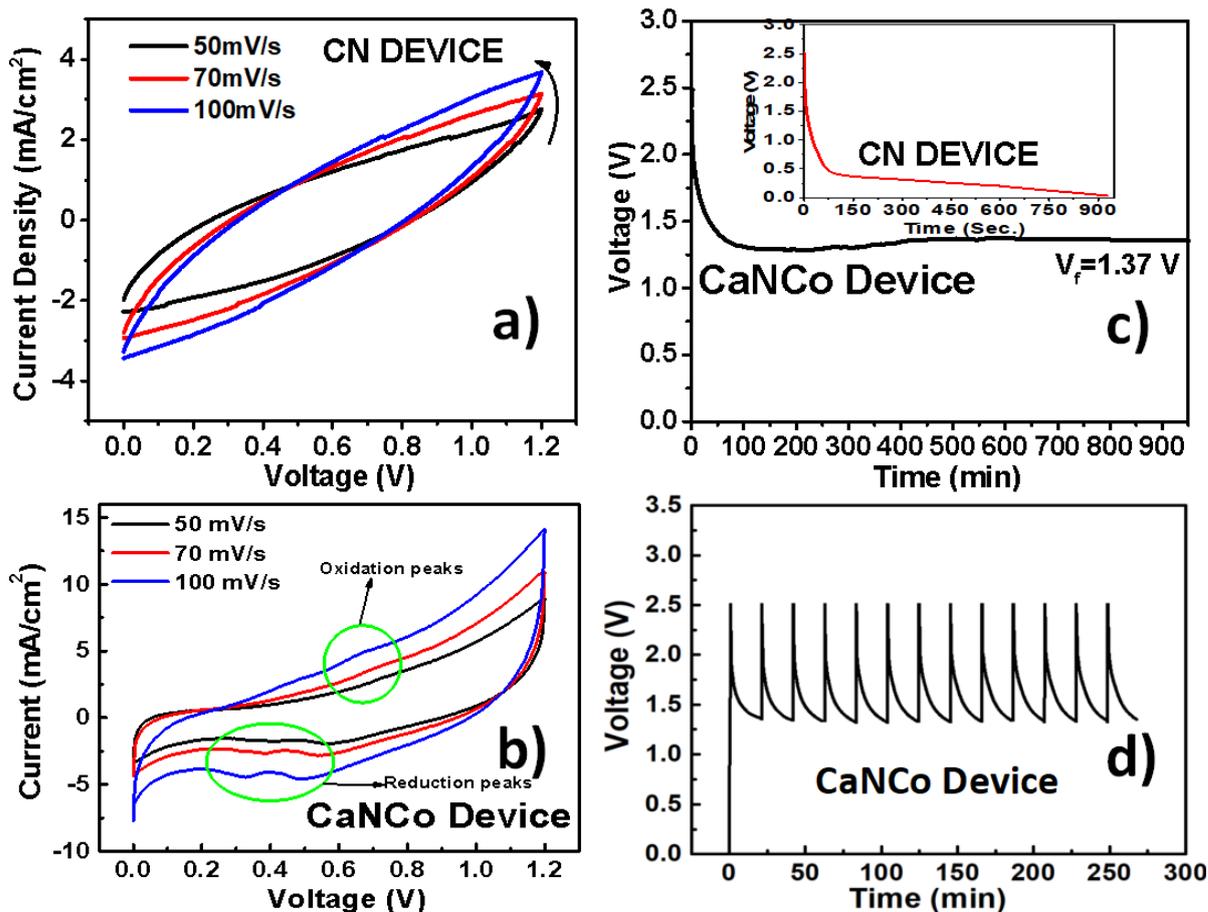


Figura 3.19. Curvas CV, GCD para el dispositivo CN y CaNCo (a-c) y ciclado carga/descarga medido para CaNCo (d).

Aunque el dispositivo CaNCo no se descargó por completo, decidimos analizar su estabilidad obteniendo ciclos de carga/descarga. La Figura 3.19d muestra 13 ciclos de carga/descarga para el dispositivo CaNCo, cada ciclo duró 20 min. Como se observa, el voltaje máximo (2.5 V) alcanzado después de cada ciclo de carga es bastante reproducible, así como el mismo nivel de voltaje estabilizado (1.37 V). Debemos enfatizar que el voltaje de salida se estabilizó después de $t = 148$ min, y desde este punto se observó un voltaje constante hasta $t = 950$ min, ver Figura 3.19c. Este es un resultado relevante ya que la estabilización de voltaje después de una caída exponencial no se había observado previamente en dispositivos de energía basados en perovskita. Este voltaje de salida constante indica un comportamiento de tipo batería. Una de las razones de esta descarga prolongada podría ser la inestabilidad termodinámica en el estado cargado, lo que implica que el potencial cargado superaría la limitación

termodinámica del electrodo del ánodo, provocando su descomposición faradaica [45]. Este efecto fue beneficioso porque se puede producir corriente adicional después de la descarga de la parte capacitiva. Debido a este comportamiento, es posible calcular la capacidad específica (mAh / g) para el dispositivo CaNCo. Para ello, utilizamos la fórmula: Capacidad = [corriente (mA) * tiempo (h)] / masa (g) de dos electrodos. La corriente se obtuvo de la curva cronoamperométrica (no mostrada aquí) para el dispositivo CaNCo y obtuvo un valor de 134.3 mAh/g, que es superior a los obtenidos para otros polvos de perovskitas, como [12]: LaNiO₃ (79,7 mAh/g), SrCo_{0,9}Nb_{0,1}O_{2,418} (108,1 mAh/g), SrCoO_{3 - δ} (63,5 mAh/g) y LaSr₃Fe₃O_{10-δ} (52,7 mAh/g).

3.2.5 Mecanismos de almacenamiento de carga para los dispositivos CN y CaNCo.

Para explicar la presencia de los picos redox en la Figura 3.19b y comprender las propiedades capacitivas similares a las de una batería en estos dispositivos, realizamos mediciones XPS para el electrodo CNT y el electrodo compuesto CaNCo/CNT antes y después de su uso en los dispositivos supercapacitores; es decir: primero, medimos el espectro XPS del electrodo, a continuación, se utilizó el electrodo para ensamblar un supercapacitor y se caracterizó completamente el dispositivo (se obtuvieron CV, GCD, etc.). Posteriormente, se retiraron los electrodos desmontando el dispositivo (se rompió el encapsulado) y se obtuvo nuevamente su espectro XPS. La Figura 3.20a muestra los espectros XPS deconvolucionados del orbital O1s correspondiente al electrodo CNT. Antes de su uso en el dispositivo SC (curva I en 3.20a), existen bandas centradas en 632.5 y 633.8 eV, que corresponden a enlaces C-O y O=C-O [46, 47], respectivamente. Además, la banda centrada en 634,7 eV se atribuye al H₂O adsorbido débilmente. Después del uso del electrodo CNT en el dispositivo SC, su espectro XPS (curva II en 3.20a) mostró picos en 529.3, 531.3 y 532.9 eV que están asociados con aniones O²⁻, (C=O, COOH) y enlaces CO. [47, 47-50], respectivamente. La presencia de estos enlaces COOH demostró la formación de grupos carboxilo en el electrodo CNT después de su uso en el SC.

Ha sido reportado que las reacciones redox (oxidación o reducción) pueden lograr tener lugar en la superficie de los CNT [51] y que las vacantes de oxígeno

en los CNT pueden donar electrones para ser transferidos a lo largo de los CNT [52]. Este último efecto y el mecanismo EDL podrían explicar por qué los electrodos de CNT pueden producir corriente, voltaje y capacitancia como se observa en las figuras 3.19 a-c (la fuente de iones para el mecanismo EDL es el electrolito sólido hecho de PMMA y H_2PO_4). Las vacantes de oxígeno se forman después de la funcionalización de los NTC con grupos carboxílicos (lo cual es bien conocido en la literatura [53]), y esto ocurrió después de intercalar el electrolito sólido entre los electrodos desnudos de CNT durante la fabricación del dispositivo CN. La presencia de los grupos carboxilo fue confirmada por los espectros FTIR y XPS en las Figuras 3.17 y 3.20a y el incremento de estos defectos de vacancia de oxígeno en los CNT debido a su funcionalización con grupos carboxilo fue demostrado por el aumento de la banda de absorción a 450 nm mostrado en la Figura 3.18 (compare las curvas azul y verde). Por lo tanto, las vacantes de oxígeno y los mecanismos de EDL fueron responsables de la propiedad capacitiva del dispositivo CN, pero esto fue pobre porque se obtuvo una baja capacitancia de 53.6 F/g.

Con respecto al dispositivo CaNCo, su curva CV representaba un pico de oxidación a 0.66 V y dos picos de reducción a 0.32 y 0.49 V (ver Figura 3.19b), lo que indica que este dispositivo almacena carga por mecanismo de reacción redox. La presencia de perovskita en el ánodo del dispositivo CaNCo agregó sitios adicionales para el almacenamiento de carga, lo que benefició sus propiedades capacitivas. Esto se demostró mediante los espectros XPS del electrodo compuesto CaNCo/CNT de la siguiente manera: La Figura 3.20b muestra el espectro XPS para el orbital Ca 2p, que se tomó del electrodo antes de su uso en el dispositivo SC. Como se observó, hay picos en 347.1 y 350.7 eV que se atribuyen a las señales de satélite de los enlaces Ca $2p_{3/2}$ (Ca-C) y $2p_{1/2}$ (Ca-O) [54-56], respectivamente. La presencia del enlace Ca-C sugiere que la perovskita está unida químicamente al CNT en el electrodo compuesto CaNCo/CNT y el enlace Ca-O indica la presencia de Ca^{2+} en el electrodo compuesto. El espectro XPS obtenido del electrodo compuesto CaNCo/CNT después de su uso en el dispositivo (curva II en 3.20b), muestra picos a 345.2, 346.9, 348.5 y 350.4 eV, que se atribuyen a Ca-N, Ca-O, Ca-(OH)₂ y enlaces Ca-O [54-56], respectivamente. La presencia adicional de bandas para enlaces Ca-

O en la curva II con respecto a I en 3.20b y la aparición del enlace Ca-(OH)₂ indica que el electrodo CaNCo/CNT usado en el dispositivo tipo batería contiene compuestos de Ca adicionales en comparación al mismo electrodo antes de su uso en el dispositivo. Esto sugiere que se forma Ca-(OH)₂ en el electrodo CaNCo/CNT durante su uso en el dispositivo y, por lo tanto, aparece el pico de oxidación a 0.66 V. La Figura 3.20c muestra los espectros XPS deconvolucionados para el orbital Nd 2p corresponden al electrodo CaNCo/CNT antes de su (curva I) y después de su uso (curva II) en el dispositivo tipo batería. La curva I presenta picos en 973 y 978.8 eV, que corresponde a Nd³⁺ [57, 58], mientras que la curva II muestra picos en 975.1, 981.4, 995.8 y 1002.6 eV que corresponden a Nd³⁺ y Nd⁰ [57,58]. La figura 3.20d muestra los espectros XPS deconvolucionados para el orbital Co 2p. En este caso, la curva I presenta picos en 780.1, 782.4 y 788.9 eV y se atribuyen a Co²⁺ y Co³⁺ [56-58]. La curva II en la Figura 3.20d muestra picos en 780.2, 782.4 y 789.5 eV que nuevamente corresponden a Co²⁺ y Co³⁺ [59-61]. Después de una cuidadosa comparación de las curvas I y II en la Figura 3.20d, nos dimos cuenta de que la intensidad del pico a 780.1 eV (Co²⁺) aumentó en la curva II en ~ 25% en comparación con la curva I, mientras que la intensidad del pico se centró a 782.4 eV (Co³⁺) en II fue menor en ~ 15% en comparación con la curva I. Esto significa que el contenido de Co³⁺ fue menor en la curva II con respecto a la curva I. Esto también sugiere que la reducción de Co³⁺ a Co²⁺ ocurrió preferentemente en el electrodo CaNCo/CNT durante su uso en el dispositivo tipo batería. La reducción de Nd³⁺ a Nd⁰ y de Co³⁺ a Co²⁺ demostrada por XPS explica por qué aparecieron dos picos de reducción a 0.32 y 0.49 V en la curva CV del dispositivo CaNCo (ver Figura 3.19b). Según la literatura [62], el cambio de Nd³⁺ a Nd⁰ y de Co³⁺ a Co²⁺ es reversible. En consecuencia, el dispositivo CaNCo seguramente está almacenando carga por las reacciones redox simultáneas de los elementos Ca, Nd y Co; por lo tanto, la capacitancia de este dispositivo (620.4 F/ g) es mucho mayor que la del dispositivo CN (53,6 F/g). Después de que se libera toda la energía almacenada por reacciones redox, el electrodo de CaNCo/CNT comienza su descomposición faradaica, provocando una liberación continua de carga y un voltaje de salida constante como se observa en la Figura 3.19c. Esto conduce a un comportamiento similar al de una batería.

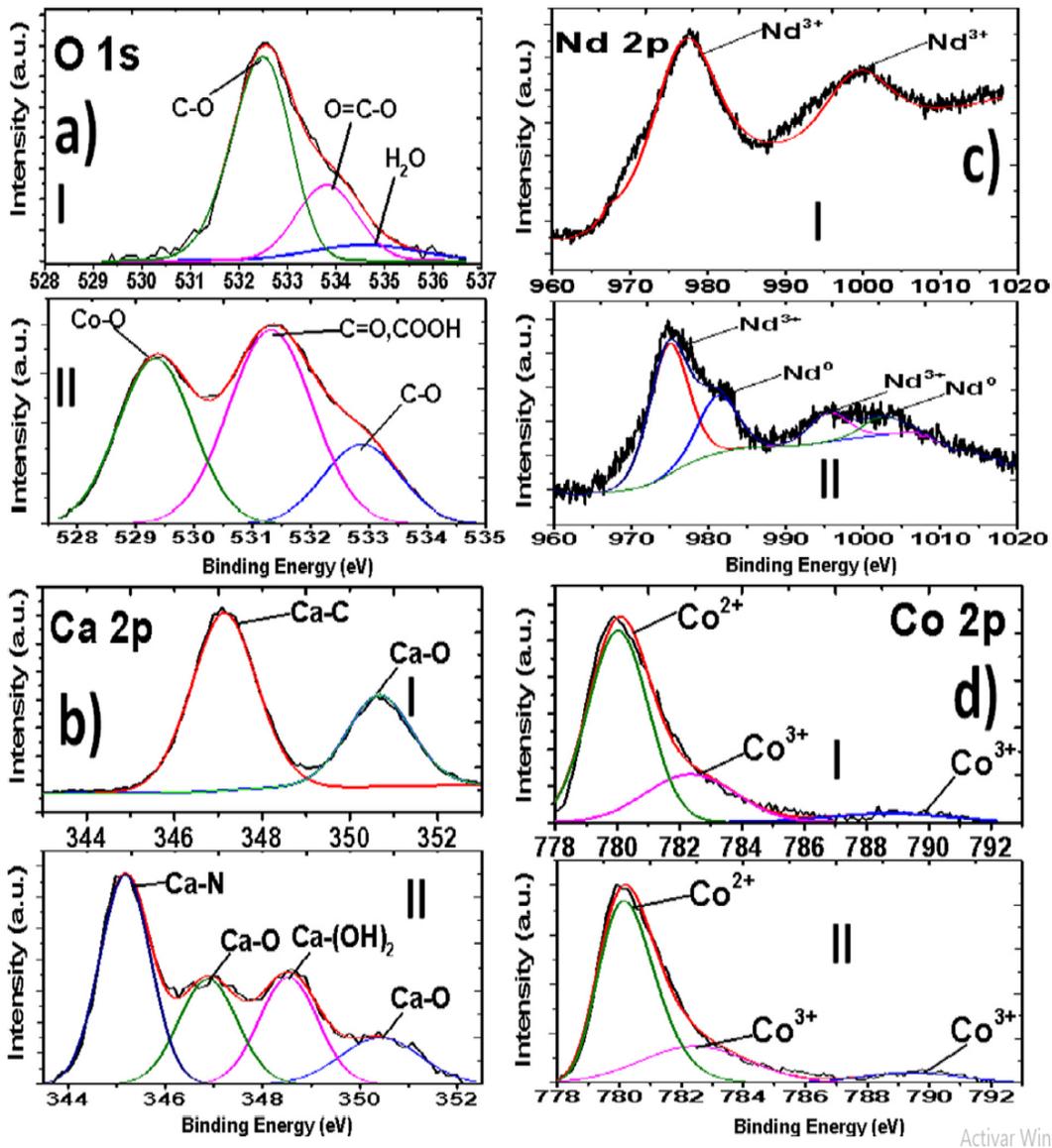


Figura 3.20. a) Espectros XPS para el electrodo CNT antes (I) y después (II) de su uso en el dispositivo. (b - d) espectros XPS para el electrodo CaNCo/CNT antes (I) y después (II) de su uso en el dispositivo tipo batería: b) Ca 2p orbital, c) Nd 2p orbital y d) Co 2p orbital.

3.2.6 Medidas de impedancia electroquímica para los dispositivos CN y CaNCo

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizó para comprender el proceso de transferencia de carga en los dispositivos CN y CaNCo y para determinar la resistencia asociada con el almacenamiento de carga en la interfaz electrodo/electrolito. Los gráficos de Nyquist en la Figura 3.21 exhiben dos partes: una línea recta en la región de baja frecuencia y un

semicírculo en la región de alta frecuencia. De acuerdo con la literatura [63, 64], las curvas EIS se pueden ajustar usando un circuito equivalente (ver recuadro) para obtener la resistencia en serie R_s (resistencia total de la celda que incluye electrodos, electrolito y resistencia de contacto) y resistencia de transferencia de carga R_{ct} (en la interfaz electrodo/ electrolito). Después de ajustar con el circuito equivalente, los valores calculados para (R_s , R_{ct}) fueron: (66,2 Ω , 18,9 Ω) y (58,6 Ω , 12,4 Ω) para los dispositivos CN y CaNCo, respectivamente. Como se observó, la introducción de perovskita de CaNCo en el electrodo CNT disminuyó la resistencia en serie interna de 66,2 Ω a 58,3 Ω y la resistencia de transferencia de carga de 18,9 Ω a 12,4 Ω . Los valores más bajos de R_s y R_{ct} del dispositivo CaNCo indican que el transporte de iones a través del electrolito y la difusión de iones desde el electrolito al electrodo de CNT es más rápido en dicho dispositivo. Estos últimos efectos también facilitaron el almacenamiento de iones en el dispositivo CaNCo, por lo que presentó $\approx 10,57$ veces más capacitancia que el dispositivo CN.

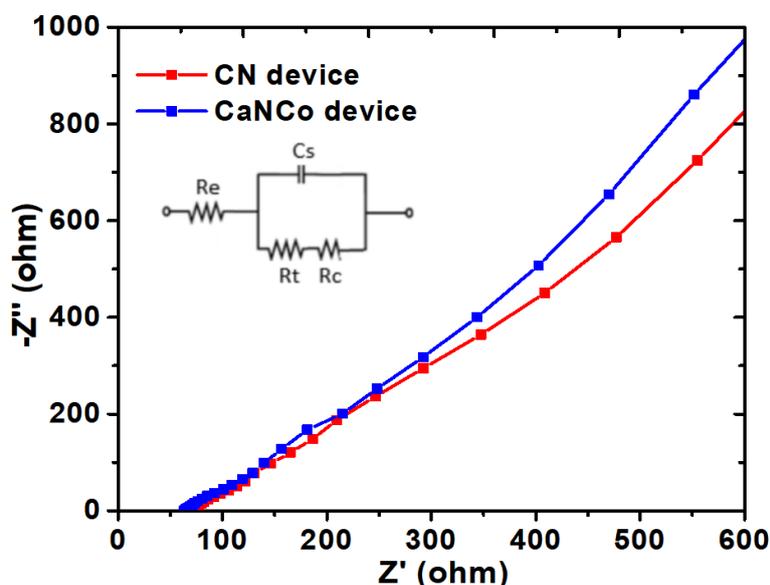


Figura 3.21. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en los dispositivos CN y CaNCo.

3.2.7 Conclusiones

Demostramos un método simple para fabricar dispositivos de almacenamiento de energía de estado sólido utilizando perovskitas $\text{Ca}_{2.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Uno de los principales resultados de este trabajo es el hecho de que la incorporación de la perovskita en el electrodo del ánodo CNT incrementó la capacitancia y la densidad de energía de los dispositivos ≈ 10.57 y ≈ 4.68 veces, respectivamente. Además, el dispositivo fabricado con microplacas de perovskita presentó un tiempo de descarga mayor (8900 s) en comparación con el realizado sin perovskita (950 s). También encontramos que el dispositivo SC flexible fabricado exclusivamente con electrodos CNT almacenaba carga principalmente por mecanismo EDL, por lo tanto, su capacitancia y densidad de energía eran bajas (53.6 F/gy 16.7 Wh/Kg). Por el contrario, el dispositivo hecho con perovskita tenía tanto una mayor capacitancia como una mayor densidad de energía porque almacena la carga de manera eficiente mediante las reacciones redox en los elementos Ca, Nd y Co. Este último dispositivo muestra una componente capacitiva y otra componente similar a una batería, ya que proporcionaba un voltaje de salida estable durante al menos 800 minutos (desde $t = 150$ min hasta $t = 950$ min según la Figura 3.19c). Este efecto fue producido por la descomposición faradaica de los electrodos. En general, los resultados presentados aquí indican que la adición de perovskitas en el ánodo del dispositivo mejoró el rendimiento electroquímico y cambió el comportamiento del dispositivo de tipo SC a tipo batería. Los hallazgos de este trabajo podrían ser útiles para el diseño de futuros dispositivos de almacenamiento de energía con altas densidades de energía y largos tiempos de descarga.

Referencias

- [1] H. Cheng, J. Meng, G. Wu, S. Chen, Hierarchical micro-mesoporous carbon-framework-based hybrid nanofibers for high-density capacitive energy storage, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58(2019) 2-11.
- [2] Q. Xue, J. Sun, Y. Huang, M. Zhu, Z. Pei, H. Li, Y. Wang, N. Li, H. Zhang, and C. Zhi, Recent progress on flexible and wearable supercapacitors, *Small*.1701827 (2017) 1-11.
- [3] W. H. Low, P. S. Khiew, S. S. Lim, C. W. Siong, E. R. Ezeigwe, Recent development of mixed transition metal oxide and graphene/mixed transition metal oxide based hybrid nanostructures for advanced supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 775(2019) 1324-1356.
- [4] G. Sahoo, S. R. Polaki, P. Anees, S. Ghosh, S. Dharaa, M. Kamruddina, Insights into the electrochemical capacitor performance of transition metal–vertical graphene nanosheet hybrid electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 25196-25205.
- [5] L. F. Aval, M. Ghoranneviss, G. B. Pour, High-performance supercapacitors based on the carbon nanotubes, graphene and graphite nanoparticles electrodes, *Heliyon*. 4 (2018) e00862.
- [6] J. Di, X. Zhang, Z. Yong, Y. Zhang, D. Li, R. Li, Q. Li, Carbon-nanotube fibers for wearable devices and smart textiles, *Adv. Mater.* 28 (2016) 10529-10538.
- [7] Z. Lu, R. Raad, F. Safaei, J. Xi, Z. Liu, J. Foroughi, Carbon nanotube based fiber supercapacitor as wearable energy storage, *Front. Mater.* 6 (2019) 1-14.
- [8] S. Yu, S. He, H. Chen, L. Guo, Effect of calcination temperature on oxidation state of cobalt in calcium cobaltite and relevant performance as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes, *J. Power Sources*. 280 (2015) 581-587.
- [9] G. George, S. L. Jackson, C. Q. Luo, D. Fang, D. Luo, D. Hu, J. Wen, Z. Luo, Effect of doping on the performance of high-crystalline SrMnO₃ perovskite nanofibers as a supercapacitor electrode, *Ceram. Int.* 44 (2018) 21982-21992.
- [10] J. T. Mefford, W. G. Hardin, S. Dai, K. P. Johnston, K. J. Stevenson, Anion charge storage through oxygen intercalation in LaMnO₃ perovskite pseudocapacitor electrodes, *Nature Materials* volume 13 (2014) 726–732.
- [11] N. Arjun, G.T. Pan, T.C.K. Yang, The exploration of Lanthanum based perovskites and their complementary electrolytes for the supercapacitor applications, *Results in Physics*. 7 (2017) 920-926.

- [12] H. S. Nan, X. Y. Hu, H. W. Tian, Recent advances in perovskite oxides for anion-intercalation supercapacitor: A review, *Mater. Sci. in Semic. Process.* 94 (2019) 35-50.
- [13] M. Alam, K. Karmakar, M. Pal, K. Mandal, Electrochemical supercapacitor based on double perovskite Y_2NiMnO_6 nanowires, *RSC Adv.* 6 (2016) 114722-114726.
- [14] R. Dubey, V. Guruviah, Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage, *Ionics* 25 (2019) 1419-1445.
- [15] S. Fang, M. Zhang, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Structure and process-dependent properties of solid-state spun carbon nanotube yarns, *J. Phys.: Condens. Matter* 22 (2010) 334221.
- [16] X. Lepró, M. D. Lima, R. H. Baughman, Spinnable carbon nanotube forests grown on thin, flexible metallic substrates, *Carbon* 48 (2010) 3621–3627.
- [17] S. F. Wang, Y. F. Hsu, J. H. Chang, S. Cheng, H. C. Lu, Characteristics of Cu and Mo-doped $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ cathode materials for use in solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 42 (2016) 11239-11247. [19] M. Zhang, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology, *Science*. 306 (2004) 1358.
- [18] A. K. Tomar, G. Singh, R. K. Sharma Charge storage characteristics of mesoporous strontium titanate perovskite aqueous as well as flexible solid-state supercapacitor cell, *J. of Power Sources* 426 (2019) 223–232.
- [19] M. Zhang, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology, *Science*. 306 (2004) 1358.
- [20] K. P. Padmasree, K. Y. Lai, W. Kaveevivitchai, A. Manthiram, Effect of Ca substitution on the electrochemical properties of the Ruddlesden-Popper oxides $Sr_{3.2-x}Ca_xLn_{0.8}Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$, *J. Power Sources*. 374 (2018) 249–256.
- [21] M. A. Atieh, O. Y. Bakather, B. A. Tawbini, A. A. Bukhari, F. A. Abuilawi, M. B. Fettouhi, Effect of carboxylic functional group functionalized on carbon nanotubes surface on the removal of lead from water, *Bioinorg. Chem and App.* 2010 (2010) 1-9.
- [22] B. Pandit, D. P. Dubal, B. R. Sankapal, Large scale flexible solid state symmetric supercapacitor through inexpensive solution processed V_2O_5 complex surface architecture, *Electrochim. Acta* 242 (2017) 382–389.
- [23] S. Roldan, D. Barreda, M. Granda, R. Menendez, R. Santamaria, C. Blanco, An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical

capacitors technology, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1084-1092.

[24] 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.

[25] I. Boukhoubza, M. Khenfouch, M. Achehboune, B. M. Mothudi, I. Zorkan, A. Jorio, X-ray diffraction investigations of nanostructured ZnO coated with reduced graphene oxide, *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1292 (2019) 012011.

[26] Y. L. Chen, Z. A. Hu, Y. Q. Chang, H. W. Wang, Z. Y. Zhang, Y. Y. Yang, H. Y. Wu, Zinc Oxide/Reduced Graphene Oxide Composites and Electrochemical Capacitance Enhanced by Homogeneous Incorporation of Reduced Graphene Oxide Sheets in Zinc Oxide Matrix, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 2563–2571.

[27] N. Kumar, V. C. Srivastava, Simple Synthesis of Large Graphene Oxide Sheets via Electrochemical Method Coupled with Oxidation Process, *ACS Omega* 3 (2018) 10233–10242.

[28] V. H. Nguyen, J. J. Shim, Green synthesis and characterization of carbon nanotubes/polyaniline nanocomposites, *J. Spectrosc.* 2015 (2015) 1-9.

[29] A. N. Naveen, S. Selladurai, Investigation on physiochemical properties of Mn substituted spinel cobalt oxide for supercapacitor applications, *Electrochim. Acta.* 125 (2014) 404-414.

[30] P. Goel, M. Arora, Mechanism of photoluminescence enhancement and quenching in Nd₂O₃ nanoparticles– ferroelectric liquid crystal nanocomposites, *RSC Adv.* 5 (2015) 14974-14981.

[31] G. A. Rance, D. H. Marsh, R. J. Nicholas, A. N. Khlobystov, UV–vis absorption spectroscopy of carbon nanotubes: Relationship between the p-electron plasmon and nanotube diameter, *Chem. Phys. Lett.* 493 (2010) 19–23.

[32] B. Wang, X. Wang, L. Lu, C. Zhou, Z. Xin, J. Wang, X. K. Ke, G. Sheng, S. Yan, Z. Zou, Oxygen-vacancies activated CO₂ splitting over amorphous oxide semiconductor photocatalyst, *ACS Catal.* 8 (2018), 516-525.

[33] G. Liu, H. G. Yang, X. Wang, L. Cheng, H. Lu, L. Wang, G. Q. (Max) Lu, H. M. Cheng, Enhanced photoactivity of oxygen-deficient anatase TiO₂ sheets with dominant {001} facets, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 21784–21788.

[34] Q. Liu, F. Wang, H. Lin, Y. Xie, N. Tong, J. Lin, X. Zhang, Z. Zhang, X. Wang, Surface oxygen vacancy and defect engineering of WO₃ for improved visible light photocatalytic performance, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 4399-4406.

- [35] Y. Yang, Y. Wang, S. Yin, Oxygen vacancies confined in SnO₂ nanoparticles for desirable electronic structure and enhanced visible light photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 420 (2017) 399–406.
- [36] Y. Zhou, J. Jin, L. Chen, Y. Zhu, B. Xu, Open-ended carbon microtubes/carbon nanotubes for high-performance supercapacitors, *Mater. Lett.* 241 (2019) 80-83.
- [37] N. Phattharasupakun, J. Wutthiprom, N. Ma, P. Suktha, M. Sawangphruk, High-performance supercapacitors of N-doped graphene aerogel and its nanocomposites with manganese oxide and polyaniline, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A1430–A1439.
- [38] J. Yan, Z. Fan, W. Sun, G. Ning, T. Wei, Q. Zhang, R. Zhang, L. Zhi, F. Wei, Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂ / graphene and porous graphene electrodes with high energy density, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2632–2641.
- [39] H. Cheng, A. D. Su, S. Li, S. T. Nguyen, L. Lu, C. Y. H. Lim, H. M. Duong, Facile synthesis and advanced performance of Ni(OH)₂/CNTs nanoflake composites on supercapacitor applications, *Chem. Phys. Lett.* 601 (2014) 168–173.
- [40] Y. Zhou, P. Jin, Y. Zhou, Y. Zhu, High-performance symmetric supercapacitors based on carbon nanotube/graphite nanofiber nanocomposites, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–7.
- [41] P. C. Chen, G. Shen, Y. Shi, H. Chen, C. Zhou, Preparation and characterization of flexible asymmetric supercapacitors based on transition-metal-oxide nanowire/single-walled carbon nanotube hybrid thin-film electrodes, *ACS Nano.* 4 (2010) 4403–4411.
- [42] J. Fu, H. Y. Zhao, J. R. Wang, Y. Shen, M. Liu, Preparation and electrochemical performance of double perovskite La₂CoMnO₆ nanofibers, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 25 (2018) 950-956.
- [43] P. Ma, N. Lei, B. Yu, Y. Liu, G. Jiang, J. Dai, S. Li, Q. Lu, Flexible supercapacitor electrodes based on carbon cloth-supported LaMnO₃/MnO nano-arrays by one-step electrodeposition, *Nanomaterials* 9 (2019) 1676.
- [44] J. H. Lee, W. H. Shin, S. Y. Lim, B. G. Kim, J.W Choi, Modified graphite and graphene electrodes for high-performance lithium ion hybrid capacitors, *Mater. Renew. Sustain. Energy* 3 (2014) 1-8.
- [45] B. K. Kim, S. Sy, A. Yu, J. Zhang, Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion, *Handb. Clean Energy Syst.* (2015) 1–25.

- [46] R. Sadri, M. Hosseini, S. N. Kazi, S. Bagheri, N. Zubir, K. H. Solangi, T. Zaharinie, A. Badarudin, A bio-based, facile approach for the preparation of covalently functionalized carbon nanotubes aqueous suspensions and their potential as heat transfer fluid, *J. Colloid Interface Sci.* 504 (2017) 115-123.
- [47] J. V. Rojas, M. Toro Gonzalez, M. C. Molina Higgins, C. E. Castano, Facile radiolytic synthesis of ruthenium nanoparticles on graphene oxide and carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. B.* 205 (2016) 28-35.
- [48] J. C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1319-1324.
- [49] Y. Zhang, K. Dong, Z. Liu, H. Wang, S. Ma, A. Zhang, M. Li, L. Yu, Y. Li, Sulfurized hematite for photo-fenton catalysis, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 27 (2017) 443-451.
- [50] F. Sordello, G. Zeb, K. Hu, P. Calza, C. Minero, T. Szkopek, M. Cerruti, Tuning TiO₂ nanoparticle morphology in graphene–TiO₂ hybrids by graphene surface modification, *Nanoscale* 6 (2014) 6710-6719.
- [51] Liu, J. Zhang, Y. Cheng, S. P. Jiang, Effect of carbon nanotubes on direct electron transfer and electrocatalytic activity of immobilized glucose oxidase, *ACS Omega*.3 (2018) 667–676.
- [52] D. Z. W. Tan, H. Cheng, S. T. Nguyen, H. M. Duong, Controlled synthesis of MnO₂/CNT nanocomposites for supercapacitor applications, *Energy Mater. Mater. Sci. Eng. Energy Syst.* 9 (2014) A107–A113.
- [53] S. K. Mishra, S. N. Tripathi, V. Choudhary, B. D. Gupta, Surface plasmon resonance-based fiber optic methane gas sensor utilizing graphene-carbon nanotubes-poly(methyl methacrylate) hybrid nanocomposite, *Plasmonics*.10 (2015) 1147–1157.
- [54] S. Li, L. Wang, Q. Zhu, D. Tang, X. Liu, G. Cheng, L. Lu, T. Takeda, N. Hirosaki, Z. Huang, R. J. Xie, Crystal structure, tunable emission and applications of Ca_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}N_{3-x}O_x:RE (x = 0-0.22, RE = Ce³⁺, Eu²⁺) solid solution phosphors for white light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C*.4 (2016) 11219-11230.
- [55] D. Gopi, A. Karthika, D. Rajeswari, L. Kavitha, R. Pramod, J. Dwivedi, The Investigation on corrosion protection and mechanical performance of minerals substituted hydroxyapatite coating on HELCDEB-treated titanium using pulsed electrodeposition method, *RSC Adv.*4 (2014) 34751-34759.
- [56] A. S. Marriott, A. J. Hunt, E. Bergström, K. Wilson, V. L. Budarin, J. T. Oates, J. H. Clark, R. Brydson, Investigating the structure of biomass-derived non-graphitizing mesoporous carbons by electron energy loss spectroscopy in the

transmission electron microscope and X-ray photoelectron spectroscopy, *Carbon* 67 (2014) 514-524.

[57] R. J. Iwanowski, M. H. Heinonen, I. Pracka, J. Kachniarz, XPS characterization of single crystalline SrLaGa₃O₇Nd, *Appl. Surf. Sci.* 283 (2013) 168-174.

[58] V. Bilovol, S. Ferrari, D. Derewnicka, F. D. Saccone, XANES and XPS study of electronic structure of Ti-enriched Nd-Fe-B ribbons, *Mater. Chem. Phys.* 146 (2014) 269-276.

[59] Q. Yang, D. Wang, C. Wang, X. Li, K. Li, Y. Peng, J. Li, Facile surface improvement method for LaCoO₃ for toluene oxidation, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 3166-3173.

[60] N. Weidler, S. Paulus, J. Schuch, J. Klett, S. Hoch, P. Stenner, A. Maljusch, J. Brötz, C. Wittich, B. Kaiser, W. Jaegermann, CoO_x thin film deposited by CVD as efficient water oxidation catalyst: change of oxidation state in XPS and its correlation to electrochemical activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 10708-10718.

[61] H. Wu, G. Wu, Y. Ren, L. Yang, L. Wang, X. Li, Co²⁺/Co³⁺ Ratio dependence of electromagnetic wave absorption in hierarchical NiCo₂O₄-CoNiO₂ hybrids, *J. Mater. Chem. C.* 3(2015) 7677-7690.

[62] A. E. Elkholy, F. E. Heikal, N. K. Allam, Nanostructured spinel manganecobalt ferrite for high-performance supercapacitors, *RSC Adv.* 7 (2017) 51888–51895.

[63] P. Taniya, G. Singh, D. Kumar, M. Singh, R. S. Dey, High-Performance Flexible Supercapacitors Based on Electrochemically Tailored Three - Dimensional Reduced Graphene Oxide Networks, *Scientific Reports* 4 (2018) 1–13.

[64] F. Su, M. Miao, Asymmetric Carbon Nanotube - MnO₂ Two - Ply Yarn Supercapacitors for Wearable Electronics, *Nanotechnology* 25 (2014) 1-8.

3.3 Introducción para dispositivos Biodegradables

En los últimos años, la demanda de productos de alta tecnología como teléfonos inteligentes, televisores y tabletas está creciendo exponencialmente. La gente demanda dispositivos más compactos y potentes que puedan funcionar durante más tiempo [1]. Para este último propósito, las baterías de iones de litio (LIB) son ampliamente utilizadas, pero su costo aumenta continuamente debido a que las fuentes para extraer Li son cada vez más escasas [2]. Por esta razón, otros dispositivos de almacenamiento de energía, como los supercapacitores (SCs), han atraído una atención considerable. Estos dispositivos tienen una alta densidad de potencia, buena estabilidad de ciclo, tasas de carga/descargas controlables y una estructura más simple en comparación con las baterías de Li [3, 4]. De hecho, existe una tendencia tecnológica (electrónica flexible) que desarrolla supercapacitores flexibles, que son adecuados porque son mecánicamente más fuertes, más ligeros y tienen altas densidades de energía [5]. Como ha sido mencionado anteriormente. Los supercapacitores flexibles más eficientes se han fabricado con materiales de carbono como nanotubos de carbono, carbono activado, grafeno y carbono poroso [6, 7]. Estos materiales se pueden producir a gran escala, tienen una gran superficie y una fuerte resistencia química a los entornos ácidos / alcalinos [13, 8-11].

En particular, los nanotubos de carbono (CNT) se prefieren actualmente para los SC flexibles debido a su alta conductividad eléctrica (10^3 - 10^5 S/cm), alta área de superficie ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), morfología interconectada/porosa, bajo peso y alta resistencia mecánica. (102 - 103 MPa) [12, 13]. En este sentido, se han publicado algunos informes sobre SC / electrodos eficientes basados en CNT: Saikia et al. [14] informó de la síntesis de nanotubos de carbono funcionalizados con ácido carboxílico / compuesto de grafeno (rGO / FCNT). Las funcionalidades carboxílicas se introdujeron en la superficie de los nanotubos de carbono mediante tratamiento con una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. De acuerdo con la caracterización electroquímica, el compuesto rGO / FCNT puede producir una capacitancia máxima de 302 F g^{-1} y una densidad de energía de 41.65 Wh kg^{-1} (a 1 A g^{-1}), pero su retención de capacitancia fue baja (solo 72%). Además, Lv y colaboradores [15] desarrollaron un supercapacitor simétrico utilizando nanotubos de carbono porosos con una gran superficie específica ($296 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

El dispositivo mostró una capacitancia máxima de 100 F g^{-1} y una densidad de energía de 7.38 Wh kg^{-1} (a 0.5 A g^{-1}). La capacitancia de retención y la eficiencia coulombica fueron 83,7% y 100% después de 10000 de carga / descarga. En cuanto a los dispositivos flexibles, Yang et al. [16] utilizaron aerogeles de nanotubos de carbono (N/S Co-doped) como electrodos para SC flexibles. Como resultado, obtuvieron una capacitancia de 328 F g^{-1} y una densidad de energía de 45.6 Wh kg^{-1} (a 1 A g^{-1}). Los dispositivos también presentaron una alta retención de capacitancia del 97,4% después de 10000 de carga/descarga. Además, Zhao et al. [17] informaron sobre SC flexibles que utilizan CNT/tela de carbono como sustrato flexible, nano arreglos de CNT rodeados de nanoláminas de NiCoP (NiCoP / CNT) como cátodo y nanoarreglos de CNT recubiertos de carbono N-dopado (CNT @ N-C) como ánodo. Los dispositivos fabricados con estos materiales entregaron una capacitancia de 256 F g^{-1} (a 0.5 A g^{-1}), densidad de energía de 138.7 Wh kg^{-1} y retención de capacitancia del 85% después de 5000 ciclos de carga/descarga. Otro trabajo de Ranjithkumar et al. [18] empleó compuestos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /CNT como cátodo y CNT funcionalizado como ánodo para SC flexibles, que exhibieron una capacitancia de 65.05 F g^{-1} , densidad de energía de 3.9 Wh kg^{-1} y retención de capacitancia del 75%, después de 1000 ciclos de carga/descarga. Yin y col. [19] combinó CNT con nanocables de SiC (NW) para formar una red entrelazada de sSiCNWs@CNTs, que fue decorada con nanoláminas de NiCo_2O_4 (NS). Después de esto, el compuesto sSiCNWs@CNTs@NiCo₂O₄ NSs se caracterizó como electrodo y mostró una alta capacitancia de 2302 F g^{-1} (a 1 A g^{-1}). Los SC flexibles fabricados con este electrodo exhibieron una capacitancia moderada de 180 F g^{-1} y una densidad de energía de 64.2 Wh kg^{-1} (a 1 A g^{-1}) mientras mantenían una alta retención de capacitancia del 94.2% después de 5000 ciclos de carga/descarga.

En general, la literatura indica que los electrodos fabricados con CNT tienen capacitancias superiores a 300 F g^{-1} , pero disminuyeron drásticamente por debajo de ese valor después de usar los electrodos flexibles de CNT para fabricar dispositivos completos. Además, estos SC flexibles basados en CNT presentan varias desventajas como: i) tiempos de descarga bajos (<10 min), ii) voltaje de funcionamiento bajo (<1 V), iii) los materiales utilizados para encapsularlos están hechos de materiales no biodegradables plásticos y iv)

estos dispositivos emplean gel-electrolitos hechos con compuestos tóxicos corrosivos (PVA / KOH, H₂SO₄ o Na₂SO₄).

Dado que los SC anteriores tienen compuestos nocivos para los seres humanos, es deseable la incorporación de materiales biodegradables en los dispositivos de almacenamiento de energía. Esto evitaría altos niveles de contaminación en el medio ambiente y reduciría el riesgo de intoxicación para los seres humanos [20-22]. Además, el deterioro de la naturaleza se ha incrementado debido a la contaminación de los océanos y ríos por residuos de plásticos, ácidos y tintes [23]. Además, la contaminación del suelo ha aumentado drásticamente en los últimos años debido al almacenamiento subterráneo de basura procedente de plásticos, baterías dañadas y textiles en vertederos [23]. Por estos motivos, es necesario el desarrollo de tecnologías respetuosas con el medio ambiente, sobre todo para los dispositivos de almacenamiento de energía, ya que las baterías y supercapacitores son construidos por millones de unidades al año en todo el mundo. En este sentido, recientemente se han publicado algunos trabajos sobre SCs fabricados con componentes ecológicos: Moon et al. [21] sintetizó un electrolito en gel biodegradable (gel de NaCl-agarosa) y lo utilizó en SCs flexibles con la configuración: MnO₂/NaCl-AGAR/MnO₂. Este dispositivo mostró una alta capacitancia de 286,9 F g⁻¹ y una buena retención de capacitancia del 80% después de 1200 ciclos de carga / descarga. El grupo de sudhakar et al. [24] también informó sobre un electrolito de polímero biodegradable para SC, que se fabricó mezclando quitosano (CS) y almidón. En este caso, los electrodos de los supercapacitores de estado sólido (no flexibles) fueron carbón poroso activado depositado sobre acero inoxidable. Dichos dispositivos exhibieron una capacitancia moderada de 133 F g⁻¹ y una densidad de energía de 18.5 Wh Kg⁻¹. Además, Chen et al. [22] reportó de supercapacitores biodegradables fabricados con un ánodo de carbón de madera activado, un separador de membrana de madera y un cátodo de MnO₂ / carbón de madera. Los dispositivos mostraron una capacitancia máxima de 108,7 F g⁻¹, una densidad de energía de 16 Wh kg⁻¹ y una alta retención de capacitancia del 93% después de 10000 ciclos de carga/descarga. Además, Lee et al. [25] informó sobre un microcapacitores plano completamente biodegradable (MSC) fabricado con electrodos metálicos solubles en agua (W, Fe y Mo) apoyados

sobre sustratos biodegradables de polímero poli (ácido láctico-co-glicólico) y un electrolito de agarosa/NaCl. Estos dispositivos produjeron una capacitancia de área de $1,6 \text{ mF cm}^{-2}$ y una densidad de energía de $0,14 \text{ } \mu\text{Wh cm}^{-2}$. Curiosamente, los MSC se doblaron o enrollaron y la retención de capacitancia se mantuvo al 100%. Otro trabajo de Zhao et al. [26] reportaron SC flexibles fabricados con una membrana de celulosa mesoporosa biodegradable, esta se humedeció con una solución acuosa de KOH y se utilizó como separador de los SC (los electrodos de los dispositivos fueron hechos con carbón activado). Esos SC mostraron valores máximos de capacitancia y densidad de energía de 101 F g^{-1} y $4,37 \text{ Wh kg}^{-1}$, respectivamente. La estabilidad de tales dispositivos fue alta porque su retención de capacitancia fue del 84,7% después de 10000 ciclos de carga/descarga. Además, Liu et al. [27] publicó la fabricación de un dispositivo híbrido (batería-supercapacitor) compuesto de zinc metálico como ánodo, un líquido iónico biodegradable (IL) como electrolito y grafito como cátodo. El dispositivo SC alcanzó una capacidad máxima de 125 F g^{-1} y una densidad de energía de 53 Wh Kg^{-1} . Este dispositivo híbrido también exhibió una alta estabilidad, ya que retuvo el 86% de su capacitancia inicial después de 1000 ciclos de carga/descarga. Otro trabajo interesante de Lee et al. [25] mostró un supercapacitor de alambre en forma de serpentina estirable y completamente biodegradable hecho con un electrolito de PVA biodegradable y un soporte biodegradable de elastómero - poli (1,8-octanodiol-co-citrato) [11]. Este SC exhibió una capacitancia máxima de 17.5 mF cm^{-2} (a 1 mA cm^{-2}), energía específica de $0.37 \text{ } \mu\text{Wh cm}^{-1}$ y retención de capacitancia del 92% después de 1000 ciclos de estiramiento. Aunque estos dispositivos fueron fabricados con algunos componentes biodegradables, todavía tienen algunos problemas: 1) Su capacitancia y densidad de energía son bajas ($<300 \text{ F g}^{-1}$ y $<100 \text{ Wh Kg}^{-1}$), 2) la mayoría de sus componentes en estas baterías (electrodos, separador y electrolito) no son biodegradables (a excepción del supercapacitor de alambre mencionado anteriormente), 3) sus tiempos de descarga son cortos ($<10 \text{ min}$), lo que los hace inadecuados para aplicaciones de batería y 4) la mayoría de ellos emplean corrosivos/compuestos tóxicos (KOH, LiCl o Na_2SO_4) en los electrolitos.

Con el fin de incrementar el rendimiento electroquímico de los SC biodegradables y desarrollar estos dispositivos con eficiencias competitivas para

aplicaciones comerciales, en este trabajo hemos fabricado SCs flexibles basados en CNT con electrodos hechos con un sustrato gelatinoso y usando como separador papel de arroz poroso. Para mejorar la eficiencia de estos SC, agregamos en el ánodo una ferrita de bario (<1% del peso total del ánodo). Este es un material interesante porque tiene una alta temperatura de Curie, un alto campo de anisotropía magnética, una alta estabilidad química y una excelente resistividad a la corrosión [28]. De hecho, el $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ magnético (BaFeO) se ha utilizado ampliamente para el blindaje electromagnético [29]. Ha sido seleccionado para este trabajo por dos razones principales: no se ha explorado su efecto sobre el desempeño de los SC flexibles basados en CNT y es un pigmento que se puede dispersar rápidamente en solventes como agua y alcohol, haciendo una pintura que se puede depositar fácilmente en los electrodos de los SC. Además, el uso de ferritas en los electrodos de supercapacitores es prometedor, ya que otras ferritas como $\text{NiMnFe}_2\text{O}_4$ y MnCoFeO_4 han producido altas capacitancias en el rango de 600-1220 F g^{-1} [30, 31]. Estimamos en este trabajo, que el 90% de la masa de nuestro mejor dispositivo es biodegradable y presenta altos valores de capacitancia y densidad de energía de 861.4 F g^{-1} y 172.3 Wh kg^{-1} , respectivamente. Estos valores se encuentran entre los más altos registrados hasta ahora para los SC biodegradables. Además, dicho dispositivo presentó un voltaje de funcionamiento estable durante al menos 10 h, que no se había observado previamente en SC biodegradables en estado sólido. Así, los resultados aquí presentados motivan el desarrollo de “dispositivos de almacenamiento de energía verde” con alto rendimiento electroquímico.

3.3.1 Síntesis de polvos de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaFeO)

Los polvos de BaFeO se sintetizaron usando un método de coprecipitación ya publicado [32]: Primero, se preparó una solución acuosa agregando cantidades apropiadas de nitratos de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de agua destilada. Preparamos esta solución A de tal manera que la relación estequiométrica de Ba/Fe fuera 1/12. Posteriormente, la solución A se mezcló con 70 ml de una solución acuosa B que contenía NaOH y Na_2CO_3 (el pH inicial de la solución B

era 10,5). Posteriormente, se formó un precipitado marrón que se lavó con agua varias veces. A continuación, se secó el precipitado a 60 °C durante 10 h y se granuló. Finalmente, los polvos se recocieron a 920 °C durante 2 h para formar la ferrita de bario.

3.3.2 Fabricación de SC flexibles basados en CNT/BaFeO

Los SC a base de CNT flexible con nanopartículas de BaFeO se fabricaron de la siguiente manera: se cortó un trozo de "sustrato gelatinoso" (soporte plano biodegradable hecho con una mezcla de pectina, azúcar y grenetina) con tamaños de 3.5 cm (L) x 2 (W) x 0.15 cm (altura). Posteriormente, los trozos de sustrato de gelatina se limpiaron con los siguientes solventes: agua + jabón, etanol y alcohol isopropílico por ultrasonidos durante 60 min. A continuación, se extrajeron manualmente láminas de CNT de un sustrato de silicio que contenía un forest de nanotubos (el bosque se cultivó mediante el método CVD [33]) y se colocaron 20 capas de estas láminas de CNT sobre el sustrato de gelatina para formar el electrodo de CNT biodegradable. Posteriormente, los CNT se humedecieron con varias gotas de etanol para unir las hojas de CNT al sustrato de gelatina. A continuación, el electrodo de CNT se recubrió con los polvos de BaFe₁₂O₁₉ utilizando un compuesto acuoso de BaFeO. La suspensión se preparó mezclando alcohol polivinílico (PVA), polvo de BaFeO y agua en una relación en peso de 0,3: 0,7: 1. Posteriormente, se sumergió un papel de arroz (PRP) semipermeable y poroso con un espesor de 200 µm en un electrolito acuoso de PVA/H₃PO₄ (relación en peso = 1/10). Posteriormente, el papel de arroz húmedo se intercala entre el electrodo de CNT que contiene el polvo de BaFeO y el electrodo de CNT sin BaFeO. Posteriormente, se colocó pintura de plata en el borde de los electrodos de CNT (con y sin BaFeO) y se selló el dispositivo. El borde de los electrodos recubiertos con pintura plateada quedó expuesto y sirvió como punto de contacto para conectar los dispositivos a la estación para la caracterización electroquímica. En todos los dispositivos, el electrodo CNT/BaFeO se considera como el ánodo y el electrodo hecho con solo CNT fue el cátodo. En este trabajo se estudiaron dos SC basados en CNT utilizando las siguientes arquitecturas: CNT / PRP / CNT (dispositivo CNT) y CNT + BaFeO / PRP / CNT (dispositivo CNT/BaFeO).

3.3.3 Estructura y morfología del polvo BaFeO y electrodos CNT y BaFeO/CNT

Las láminas CNT depositadas sobre el sustrato biodegradable se muestran en la Figura 3.22a. Éstas son similares a “cables conductores” y están orientados en una dirección específica (ver las flechas amarillas). El recuadro de la Figura 1a muestra una vista ampliada de la red interconectada de los CNC. El espesor de las fibras CNT está en el rango de 300-400 nm, pero hay otras fibras conductoras más delgadas con un grosor de 50-80 nm. Una ventaja de las fibras CNT es su separación por 50-120 nm, lo que permite fácilmente la difusión y almacenamiento de iones entre ellas. La Figura 3.22b muestra la morfología de las nanopartículas (NP) de BaFeO, parecen granos con formas irregulares y la mayoría de ellos están fusionados y formando grupos. Además, la distribución de tamaño de los NP de BaFeO se muestra en el recuadro de la Figura 3.22b. A partir de aquí, deducimos que la mayoría de las partículas ($\approx 82\%$) tienen tamaños en el rango de 100-300 nm. La Figura 3.22c muestra los NP BaFeO depositados en las hojas CNT. Como se ha observado, las hojas de la CNT no están completamente cubiertas por los NP de BaFeO. De hecho, los grupos de NP BaFeO con tamaños de 1-10 μm se depositan en las hojas, ver círculos verdes. Algunos de ellos incluso están atrapados o sujetos por fibras CNT (ver el recuadro). Estimamos a partir de 10-15 imágenes SEM que solo el 37% de la superficie de las hojas CNT estaba recubierta por NP BaFeO. También calculamos a partir de mediciones de peso que la masa de las NP BaFeO fue del $\approx 7\%$ de la masa total del electrodo, que incluye sustrato + láminas CNT + BaFeO NPs. Finalmente, se registraron espectros EDS del electrodo CNT/BaFeO para analizar su composición química. La Figura 3.22d muestra la presencia de elementos C, O, Fe y Ba en ese electrodo. Como se esperaba, los picos para Fe fueron más fuertes porque la relación estequiométrica de Ba/Fe fue de 1/12. La presencia de C se atribuyó a las hojas de la CNT.

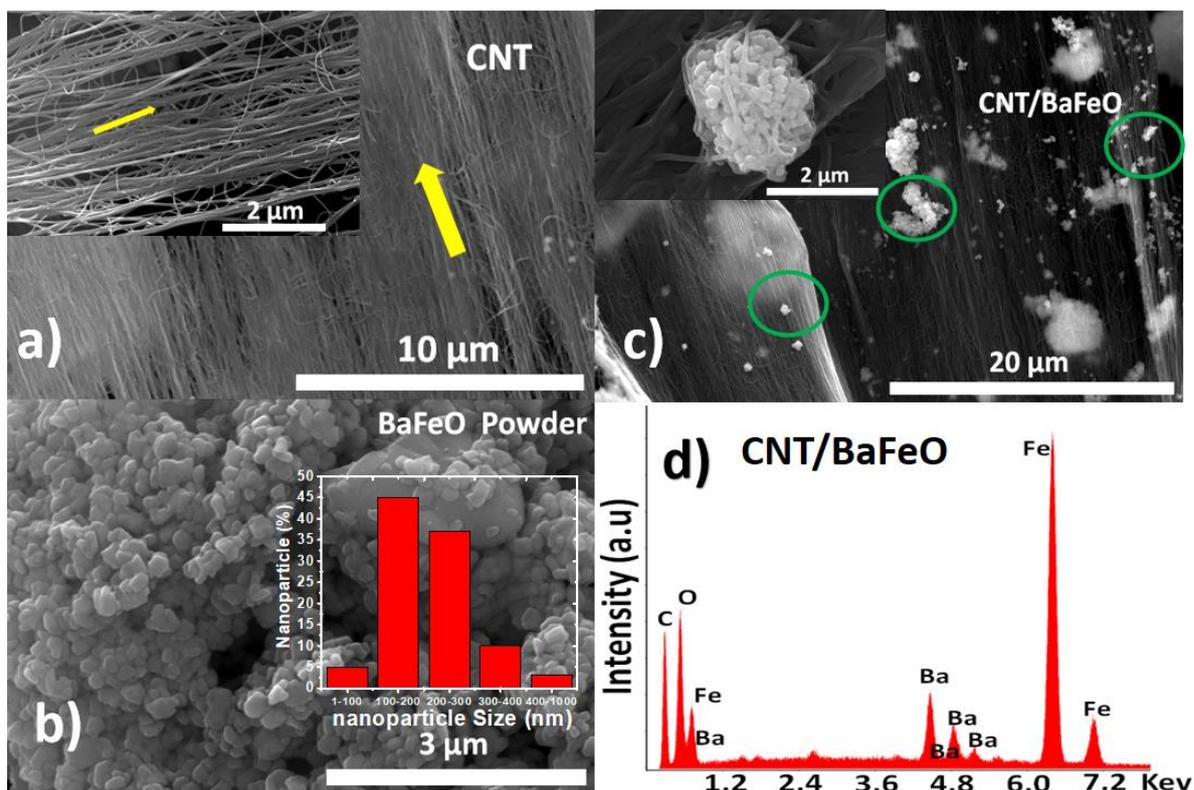


Figura 3.22. Imágenes SEM realizadas sobre el electrodo compuesto de CNT (a), nanopartículas de BaFeO (b), electrodo CNT/BaFeO (c) y EDS sobre el electrodo CNT/BaFeO.

La Figura 3.23 muestra el patrón XRD para el polvo BaFeO (ver curva roja) y sus picos de difracción concuerdan bien con la tarjeta JCPDS estándar 00-039-143. Tales picos son características de la estructura hexagonal de la ferrita de bario [35, 36]. El recuadro de la figura representa el patrón XRD de los electrodos CNT sin NP BaFeO. Es amplio y presenta dos bandas centradas a 19 y 25°, típicas de los CNT alineados, que son paralelos y orientados [37]. El pico a 25° está asociado a la orientación (002). También se muestra el patrón XRD para el electrodo CNT/BaFeO (ver curva negra). Esto presenta la banda ancha de los CNT alineados y los picos de difracción correspondientes a las NP BaFeO (vea cómo los picos de difracción de la curva roja coinciden con estos en la curva negra). Por lo tanto, la presencia simultánea de los picos de difracción correspondientes a los CNT y a los NP BaFeO en el patrón XRD corrobora que el electrodo CNT/BaFeO es compuesto y se empleará como ánodo en los dispositivos SC.

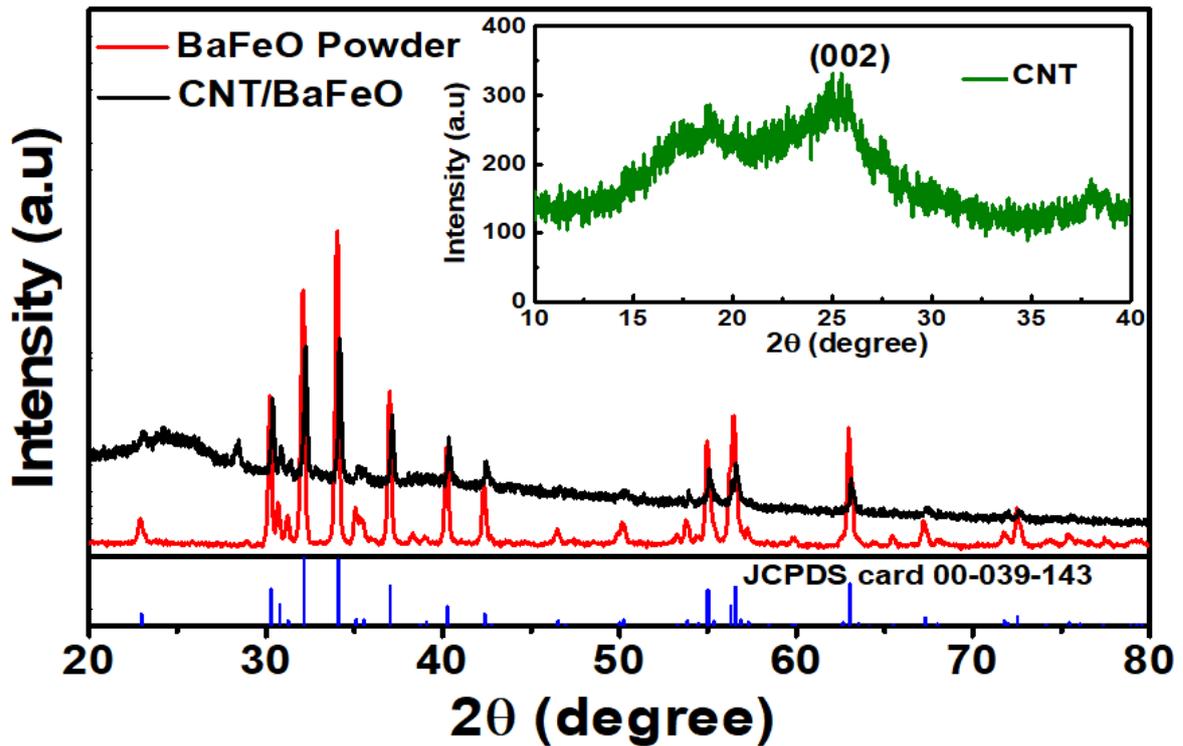


Figura 3.23. Patrón de difracción de Rayos-x medidos para el polvo de BaFeO, electrodo CNT/BaFeO y CNT (recuadro).

3.3.4 Análisis FTIR de los electrodos CNT y CNT/BaFeO

El polvo BaFeO, así como los electrodos CNT y CNT / BaFeO fueron analizados por la técnica FTIR para comprender los cambios químicos en su superficie cuando interactúan con el electrolito PVA / H₃PO₄. El espectro FTIR del polvo BaFeO (ver curva roja en la Figura 3.24a) mostró dos bandas vibracionales a 434 y 596 cm⁻¹ que se atribuyen a las vibraciones de estiramiento Ba-O y Fe-O, respectivamente [36, 38]. Además, el espectro FTIR del electrodo CNT en esta figura muestra picos débiles en 1348, 1483, 1585 y 1724 cm⁻¹, que se atribuyen al enlace C-C, C = O, C-H y COOH de grupos carboxílicos [39-42]. La presencia de las bandas para C=O y COOH indica que los electrodos CNT están oxidados. La Figura 3.24b muestra el espectro FTIR del electrodo CNT/BaFeO antes de su uso en el dispositivo SC. Observamos nuevamente las bandas asignadas a BaFeO y las bandas débiles para CNT, ver recuadro en la Figura 3.24b. El espectro FTIR del electrodo CNT/BaFeO utilizado en el dispositivo SC muestra bandas correspondientes al BaFeO a 472 cm⁻¹ (ver curva negra en la Figura 3.24b), una banda ancha centrada en 3500 cm⁻¹

que corresponden a vibraciones OH de grupos COOH, y bandas adicionales centradas en 965, 1625, 2340 y 2775 cm^{-1} que se asignan a O-H/C-O, C=C/O=C-OH, CO_2 adsorbido y enlaces C-H [43-45], respectivamente. Por lo tanto, los grupos carboxílicos se forman en la superficie del electrodo CNT/BaFeO después de su interacción con el electrolito PVA/ H_3PO_4 en el dispositivo SC. Esos grupos son importantes porque se consideran centros redox para el almacenamiento de carga (los electrones son capturados/liberados en los enlaces π - π de los CNT) [39].

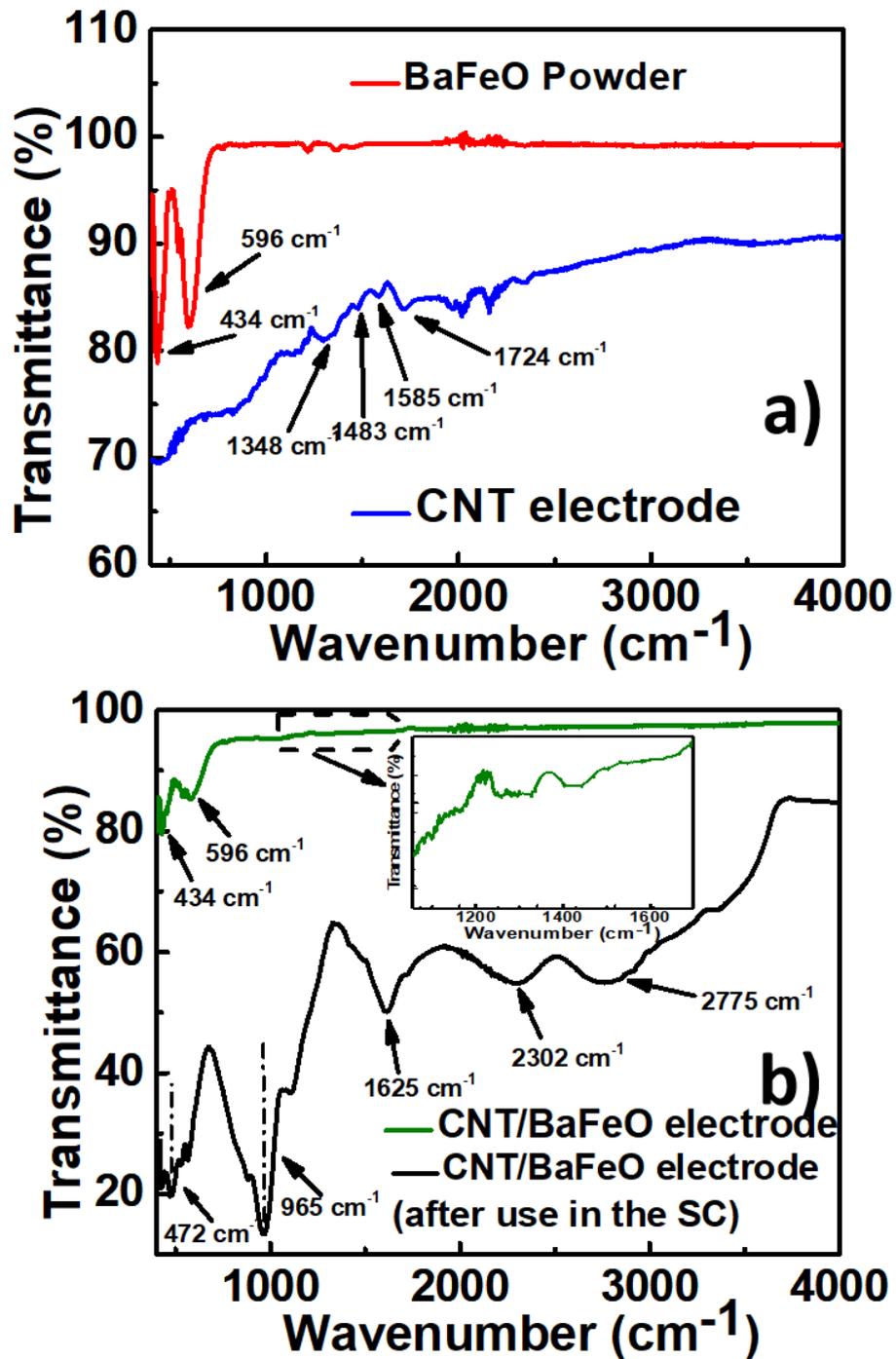


Figura 3.24. Espectros FTIR para: a) NPs de BaFeO y electrodo CNT (antes de su uso en los SCs) y b) electrodo CNT/BaFeO antes y después de su uso en los SCs.

3.3.5 Caracterización electroquímica y rendimiento de los SC flexibles basados en CNT fabricados con y sin nanopartículas de BaFeO

La Figura 3.25a muestra las curvas CV del dispositivo CNT (dispositivo de referencia) fabricado sin NP BaFeO. Estos se registraron a velocidades de escaneo de 50, 70 y 100 mV/s. Para todas las tasas de escaneo, no se observaron picos de oxidación o reducción y la forma de la curva CV es casi rectangular, lo que indica un excelente comportamiento reversible del supercondensador [46]. La forma casi rectangular de las curvas CV también sugiere que el mecanismo de almacenamiento de carga se debe a la contribución de la capacitancia eléctrica de doble capa (EDL) [47]. Además, el área bajo curvas aumentó con la tasa de escaneo. Esto muestra que la densidad de corriente es directamente proporcional a las tasas de escaneo [48]. Cuando las NP BaFeO se introducen en los dispositivos SCs (dispositivo CNT/BaFeO), la curva CV cambia de forma rectangular al tipo plátano (ver Figura 3.25b). Sin embargo, la curva CV se hizo más amplia (compare el ancho de las curvas azules a 0.6V) y la corriente máxima aumentó de 60 a 225 A g⁻¹ (a 1.2 V), es decir, la ferrita aumentó la corriente en ≈275%. Además, la curva CV de la Figura 3.25b mostró picos redox a 0.5 y 0.65 V, lo que sugiere que el dispositivo CNT/BaFeO está almacenando carga principalmente por mecanismos redox. La Figura 3.25c muestra las curvas GCD de los dispositivos SC con y sin NP BaFeO. Como se observó, el dispositivo CNT mostró una descarga exponencial rápida típica y el voltaje se estabiliza después de solo 100 min, mientras que el perfil de descarga del dispositivo CNT/BaFeO fue más lento y se estabiliza después de 300 min. Los valores de la tensión de funcionamiento estable fueron de 0.9 y 1.3 V para los dispositivos CNT y CNT/BaFeO, respectivamente. Este voltaje estable sugiere un comportamiento tipo batería, que no se ha observado en supercondensadores biodegradables hechos con CNT (las imágenes de los dispositivos biodegradables flexibles se muestran en el recuadro de esta figura). De hecho, el voltaje producido por el dispositivo CNT/BaFeO es cercano al de 1.5 V para baterías alcalinas comerciales hechas de Zn o Ni [49]. Creemos que los dispositivos están generando ese voltaje debido a la descomposición faradaica de los electrodos, ya que es bien sabido que el voltaje de las baterías es producido por reacciones redox en los electrodos [50, 51]. Por lo tanto,

asociamos la primera desintegración exponencial en las curvas GCD de los dispositivos a la liberación de carga almacenada por mecanismos capacitivos, y el segundo componente (voltaje de funcionamiento estable) es causado por la descomposición química continua (reacciones redox) de los electrodos.

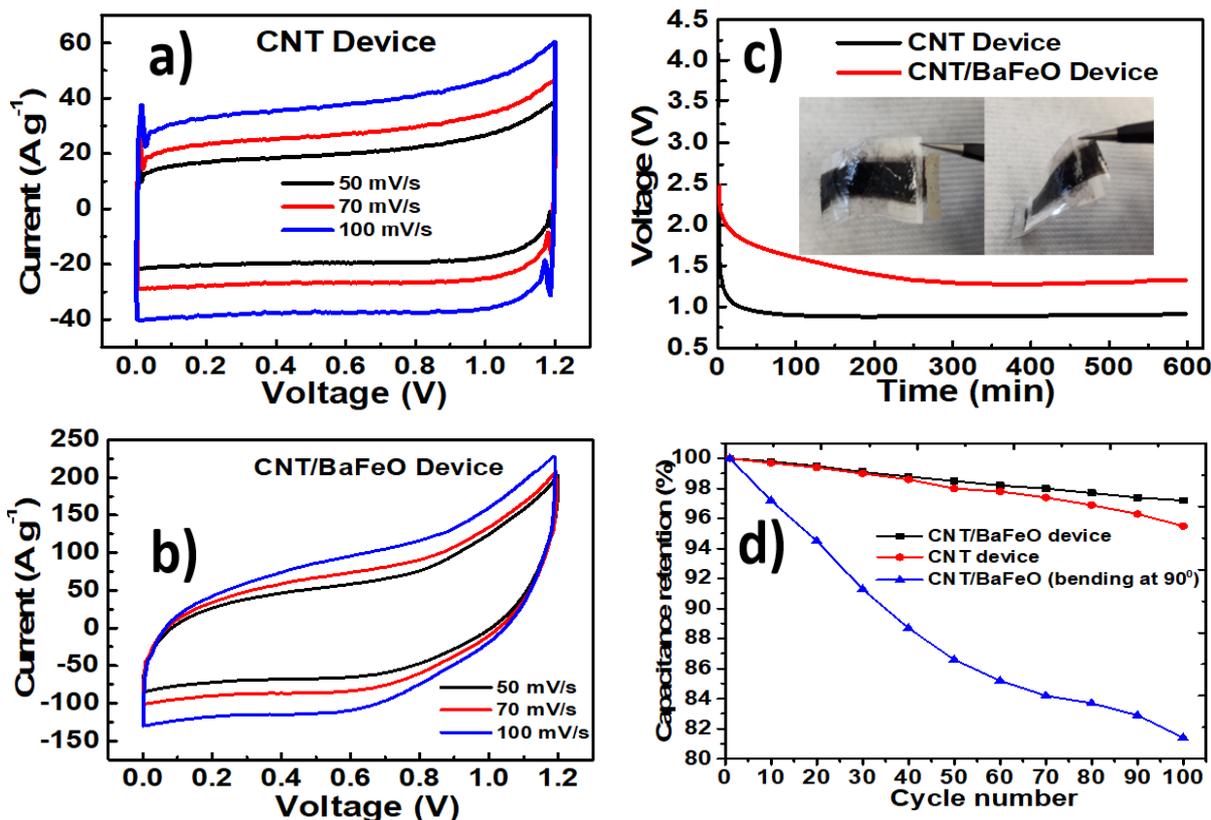


Figura 3.25. Curvas CV para los: a) dispositivos CNT y b) CNT/BaFeO, c) muestra las curvas GCD para los dispositivos CNT y CNT/BaFeO. d) muestra gráficos de retención de capacitancia en función de los ciclos de carga/descarga (curvas negra y roja) para los dispositivos CNT y CNT/BaFeO. Esta figura también muestra la retención de capacitancia frente a los ciclos de flexión (curva azul) para el dispositivo CNT/BaFeO. El recuadro muestra imágenes de los SCs biodegradables estudiados en este trabajo.

El cálculo de la capacitancia arrojó valores de 274 y 861 F g^{-1} (a 1A/g) para los dispositivos CNT y CNT/BaFeO, respectivamente. Por su parte, los valores de densidad de energía fueron de 54.8 y 172.3 Wh kg^{-1} para los dispositivos CNT y CNT/BaFeO, respectivamente. En consecuencia, la adición de los NP BaFeO en los SC mejoró la capacitancia y la densidad de energía en $\approx 214\%$. Con el fin de analizar la estabilidad de los dispositivos en condiciones de operación,

obtuvimos la retención de capacitancia para cada dispositivo después de 100 ciclos de carga/descarga, ver Figura 3.25d. La retención de capacitancia fue del 95,4% y 97,2% para los dispositivos CNT y CNT/BaFeO, respectivamente. Luego, la presencia de NP BaFeO mejora la estabilidad de los dispositivos. El mejor dispositivo CNT/BaFeO SC también se dobló 100 veces en un ángulo de 90° y su retención de capacitancia se calculó en función de los ciclos de flexión, ver la curva azul. La retención de capacitancia fue del 81,3%, lo que indica que la capacidad para almacenar carga disminuye drásticamente con la flexión.

La Figura 3.26a muestra los primeros 30 ciclos de carga/descarga para el dispositivo CNT/BaFeO (10 minutos por ciclo). Como se observó, el voltaje máximo alcanzado después de cargar el dispositivo cada ciclo fue de 2.5 V. A partir de aquí, podemos inferir que el proceso de carga/descarga es bastante estable, por lo tanto, la reducción de la capacitancia fue de solo el 2.5% después de 100 ciclos de descarga de carga. En general, los valores de capacitancia y densidad de energía para el dispositivo CNT/BaFeO son más altos que los reportados anteriormente para electrodos/dispositivos fabricados con nanopartículas de ferrita como: $\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$ (783 F g^{-1} , 15.8 Wh kg^{-1}) [52], $\text{Co}_{0.02}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (377.8 F g^{-1} , $-- \text{ Whkg}^{-1}$) [53], ZnFe_2O_4 (92.20 F g^{-1} , 12.80 Wh kg^{-1}) [54], $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Co}_z\text{Fe}_2\text{O}_4$ (540 F g^{-1} , 8.42 Wh kg^{-1}) [55] y MnCoFeO_4 (670 F g^{-1} , 3.15 Wh kg^{-1}) [56]. Además, la capacitancia del dispositivo CNT/BaFeO es mayor en comparación con otros electrodos biodegradables que contienen carbono, tales como: quitosano/grafeno/polianilina (340 Fg^{-1}) [57], óxido de nanocelulosa/grafeno (373 F g^{-1}) [58], grafeno de carbón activado poroso (120 F g^{-1}) [59], carbón activado derivado del plátano/patatas ($479,2 \text{ F g}^{-1}$) [60], carbón activado derivado de la biomasa de algas marinas (226.3 F g^{-1}) [61], carbón activado obtenido del jacinto de agua (374 F g^{-1}) [62], carbón activado obtenido de hojas de mango muertas (478 F g^{-1}) [63]. Vale la pena mencionar que calculamos la masa total del dispositivo CNT/BaFeO (que incluye la masa de los CNT, BaFeO, papel de arroz, pintura de plata y electrolito) y determinamos que $\approx 90\%$ de todo el dispositivo es biodegradable (excepto la pintura de plata, BaFeO NP y el electrolito). Además, la densidad de energía del dispositivo CNT/BaFeO ($172,3 \text{ Wh kg}^{-1}$) es superior a la de las pilas alcalinas ($75\text{-}100 \text{ Wh kg}^{-1}$) y comparable a la de las baterías Li ($120\text{-}220 \text{ Wh kg}^{-1}$) [64, 65]. Por lo tanto, el

rendimiento electroquímico de nuestro dispositivo biodegradable basado en CNT es competitivo para aplicaciones comerciales.

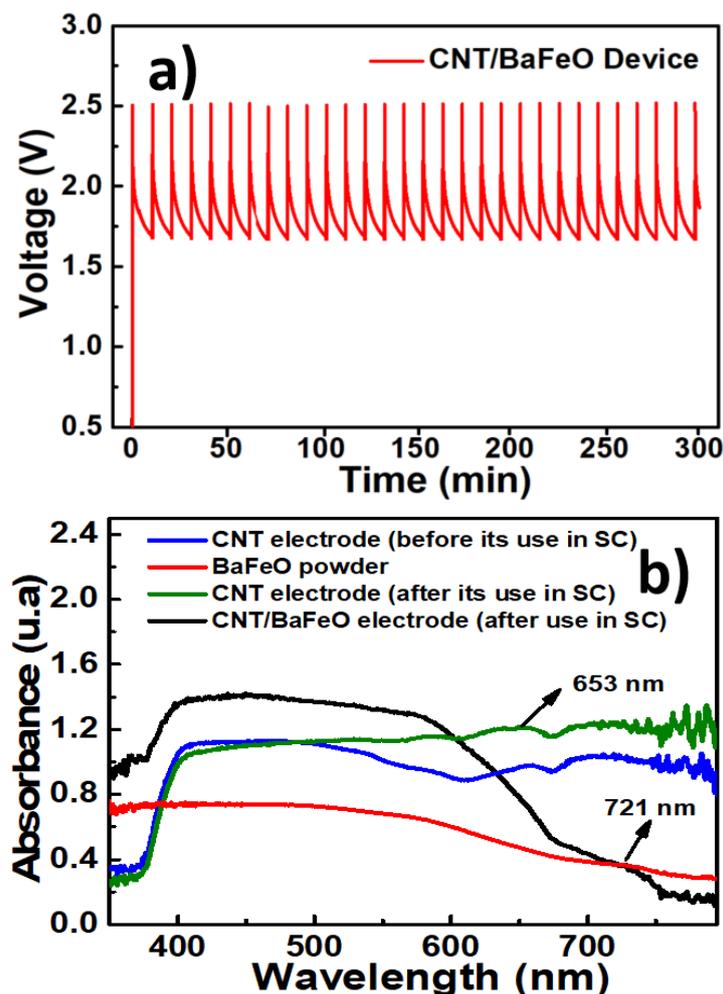


Figura 3.26. a) Ciclos de carga/descarga para el dispositivo CNT/BaFeO y b) Espectros de absorbancia para los electrodos CNT y CNT/BaFeO y NPs de BaFeO.

3.3.6 Mecanismos para el almacenamiento de carga en SC flexibles basados en CNT/BaFeO

Para encontrar qué tipo de centros redox son responsables del almacenamiento de carga en los SCs, analizamos los electrodos CNT y CNT/BaFeO mediante mediciones de absorbancia y XPS. El espectro de absorbancia de los polvos BaFeO en la Figura 3.26b presenta una banda ancha que se extiende de 350 a 650 nm y un pequeño hombro centrado en 721 nm, que son típicos de BaFeO NP [66, 67]. Debemos mencionar que la absorbancia extendida de BaFeO en la región UV-VIS se debe a la presencia de defectos de

oxígeno superficial según la literatura [67]. El espectro de absorbancia del electrodo CNT (antes de su uso en los SC) exhibió una absorción extendida de 400 a 800 nm y la banda de absorción típica de los CNT a 653 nm. Medimos nuevamente la absorbancia del electrodo CNT después de su uso en los SCs (ver curva verde) y se observó un incremento de la absorbancia de 525 a 800 nm. Esto fue causado por la formación de defectos después de la interacción del electrodo CNT con el electrolito PVA/H₃PO₄. Tal incremento de la absorción del VIS debido a la creación de defectos se ha observado previamente en los CNTs [68]. El espectro de absorbancia del electrodo CNT que contiene BAF₂O₃ NPs y utilizado en los SCs (ver curva negra), mostró una mayor absorción UV-VIS en el rango de 350-600 nm que las NPs de BaFeO y los electrodos CNT antes de ser empleados en los SCs. Esto significa que la cantidad de defectos en el electrodo CNT/BaFeO es mayor en comparación con los polvos BaFeO o los electrodos CNT. Según informes anteriores, la presencia de vacantes de oxígeno en la estructura de óxidos/nanocompuestos mejora la absorción de luz en el rango visible [69]. Esto se ha observado en materiales como el óxido de estaño y los germanatos de zinc amorfos [70, 71]. Así, las vacancias de oxígeno son los defectos formados en los electrodos CNT y CNT/BaFeO durante su uso en los SCs. Esos defectos actuarán como centros redox (que donan o atrapan electrones durante el proceso de carga/descarga [72]) para el almacenamiento de carga en el dispositivo CNT, pero la contribución de esos defectos para el almacenamiento de carga debe ser pequeña porque no se observaron picos redox en las curvas CV del dispositivo CNT en la Figura 3.25a, luego, el dispositivo CNT debe almacenar la carga principalmente por procesos EDS.

Se realizaron mediciones XPS en la superficie de los electrodos CNT/BaFeO para confirmar la presencia de defectos de vacante de oxígeno y para encontrar otras especies activas responsables del almacenamiento de carga en el dispositivo CNT/BaFeO. La Figura 3.27a muestra la deconvolución de los espectros XPS (orbital O 1s) para el electrodo CNT/BaFeO. Antes de su uso en los SCs, el espectro XPS representa bandas asociadas a los enlaces C-O, C=O y C-OH [73, 74]. La presencia de C-OH indica la presencia de grupos carboxílicos pero su aporte es muy pequeño. Esto fue confirmado previamente por las bandas débiles de grupos carboxílicos observadas en los espectros FTIR de la Figura

3.24a. Después del uso del electrodo CNT en el SC, observamos no solo la banda asociada a los enlaces C=O, sino también la banda atribuida a defectos de vacancias de oxígeno [75, 76]. Además, la banda atribuida a los grupos C-OH y COOH [77] se vuelve mucho más fuerte, lo que indica que la interacción del electrodo CNT/BaFeO con el electrolito PVA/H₃PO₄ produce grupos carboxílicos en su superficie. De hecho, la presencia de tales grupos de oxígeno causa inestabilidades/desequilibrio de carga en la superficie de los CNT, lo que, a su vez, provoca la formación de defectos de oxígeno [78]. La Figura 3.27b muestra los espectros XPS (orbital Ba 3d) para el electrodo CNT/BaFeO antes de su uso en los SCs. Como se observó, hay dos picos principales centrados en 781 y 796.3 eV, que se atribuyen a la presencia de enlaces Ba-O con estado de valencia Ba²⁺ y sitios Ba1 [79]. Después de usar el electrodo CNT/BaFeO, su orbital Ba 3d muestra una nueva posición para los picos en 780.6 y 795.8 eV, lo que indica que la posición de los iones Ba cambió de sitios Ba1 a sitios Ba2 [80]. Los cambios de posición de los átomos de Ba son posibles porque los grupos carboxílicos formados en la superficie de BaFeO (durante su interacción con el electrolito ácido) contienen átomos de oxígeno que están formando nuevos enlaces con los átomos de Ba ubicados en la superficie de las nanopartículas. Esto modifica el entorno químico de los átomos de Ba (ya que están formando un enlace Ba-O no solo con los iones de red O²⁻), esto a su vez, cambia el equilibrio de carga en la red cristalina y los átomos de Ba se mueven a una posición diferente (sitios Ba2), que actúa como centro redox. Los espectros XPS también se registraron para el orbital Fe 2p, ver curva negra en la Figura 3.27c. Se encontraron estados de valencia Fe²⁺/ Fe³⁺ en el electrodo CNT/BaFeO antes de su uso en los SCs (ver las bandas centradas en 710.6 y 723.6 eV) [81, 82]. Además, el espectro XPS para el electrodo CNT/BaFeO utilizado en los SCs reveló bandas mucho más amplias debido a la aparición de los estados Fe⁴⁺ y Fe²⁺ (ver las nuevas bandas centradas en 713.1 y 727.4 eV) [82, 83]. El hombro se centró en 731.6 eV está asociado a la señal de satélite de 2p_{1/2} [84]. Por lo tanto, las mediciones de XPS demostraron la presencia de defectos de vacancias de oxígeno, sitios Ba1 / Ba2 e iones Fe²⁺/ Fe³⁺ /Fe⁴⁺, que son los centros redox para el almacenamiento de carga en el dispositivo CNT/BaFeO.

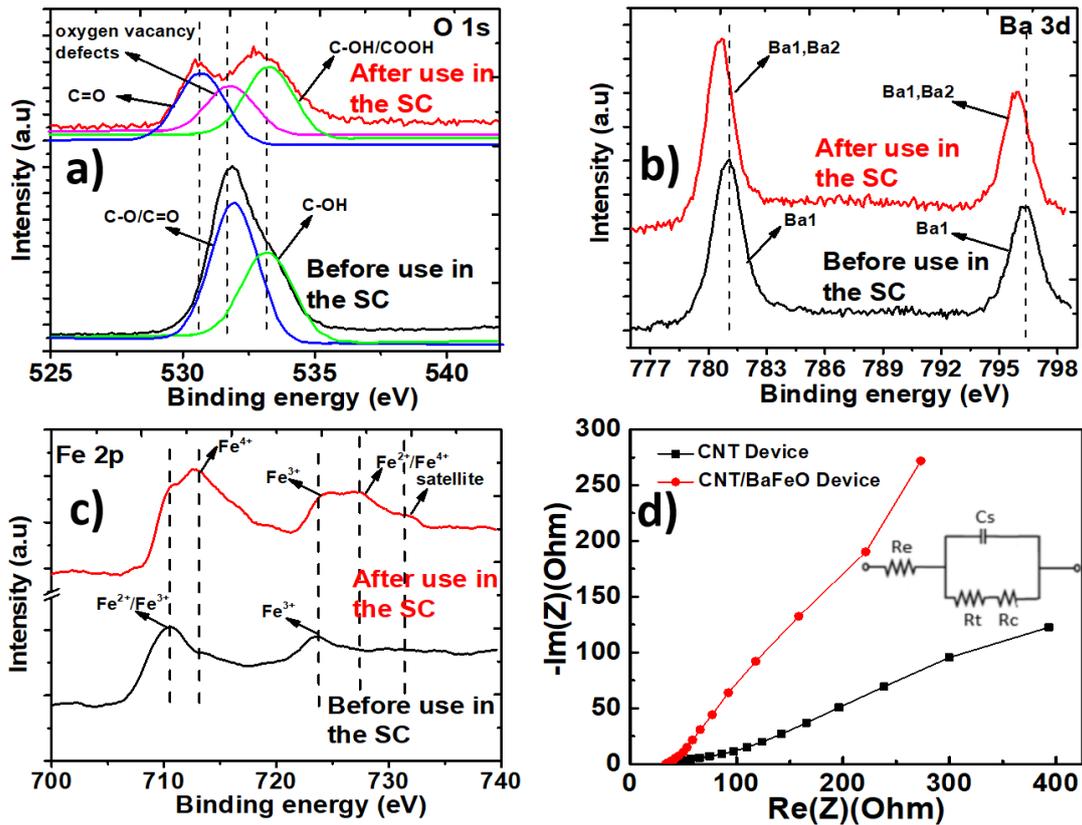


Figura 3.27. Espectros XPS para el electrodo CNT/BaFeO antes y después de su uso en los SCs: a) orbital O 1s, b) orbital Ba 3d y c) orbital Fe 2p. d) muestra las gráficas de Nyquist para los dispositivos CNT y CNT/BaFeO.

3.3.7 Mediciones EIS para los SC flexibles basados en CNT fabricados con y sin nanopartículas BaFeO

Se emplearon gráficos de Nyquist y un circuito eléctrico equivalente para calcular la resistencia eléctrica entre los componentes internos en los dispositivos CNT y CNT/BaFeO, ver Figura 3.27d. Según la literatura, el ajuste de las gráficas de Nyquist con un circuito equivalente (ver recuadro en la Figura 3.27d) proporciona la resistencia en serie R_s (resistencia total de la celda que incluye electrodos, electrolito y resistencia de contacto) y la resistencia de transferencia de carga R_{ct} (en la interfaz electrodo/electrolito) [85]. A partir de aquí, los valores extrapolados para (R_s , R_{ct}) fueron: (46,6 Ω , 18,8 Ω) y (34,2 Ω , 14,5 Ω) para los dispositivos CNT y CNT/BaFeO, respectivamente. Como se observó, la introducción de ferrita BaFeO en el electrodo CNT disminuyó la resistencia interna de la serie de 46,6 Ω a 34,2 Ω y la resistencia a la transferencia de carga de 18,8 Ω a 14,5 Ω . Los valores más bajos de R_s y R_{ct} del

dispositivo CNT/BaFeO indican que el transporte y la difusión de iones desde el electrolito al electrodo es más fácil en el dispositivo CNT/BaFeO. Esto facilita el almacenamiento de iones en sus electrodos y, por lo tanto, su capacitancia fue la más alta. Creemos que la adición de Iss NP BaFeO redujo el R_{ct} porque los defectos en su superficie disminuyeron la barrera de energía para almacenar los iones que se mueven desde el electrolito.

3.3.8 Conclusiones

Se está reportando por primera vez SCs flexibles basados en CNT hechos con el 90% de componentes biodegradables. Los electrodos están hechos de un sustrato gelatinoso, CNTs, nanopartículas de BaFeO y el separador fue un papel de arroz húmedo con un electrolito PVA/H₃PO₄. La introducción de las NP de BaFeO en los SCs mejoró la capacitancia y la densidad de energía en reacción al dispositivo sin la presencia de estas. Además, los tiempos de descarga fueron 250 minutos más largos en el dispositivo fabricado con BaFeO, que también presentó una tensión de funcionamiento más alta (1,31 V frente a 0,9 V para el dispositivo CNT) durante al menos 10 h. Hasta donde sabemos, tal voltaje estable no se ha observado previamente en los SC biodegradables. Se encontró a partir de mediciones de absorbancia y XPS la presencia de defectos de vacante de oxígeno en los electrodos CNT, que servían como centros redox para el almacenamiento de carga en el dispositivo CNT, pero la contribución de estos centros fue muy pequeña porque no se detectaron en las curvas CV. Por esta razón, creemos que el mecanismo dominante para el almacenamiento de carga en el dispositivo CNT fue EDL. En el caso del dispositivo CNT/BaFeO, el almacenamiento es debido a los defectos de vacantes de oxígeno unido al aporte de los sitios Ba1/Ba2 e iones Fe²⁺ / Fe³⁺ / Fe⁴⁺. Por lo tanto, los resultados presentados en este trabajo demuestran que la introducción de NP de BAfeO en los SC flexibles basados en CNT es una buena estrategia para obtener altos valores de capacitancia y densidad de energía, manteniendo la propiedad de biodegradabilidad. Esta última cualidad podría ser útil para el desarrollo de la próxima generación de dispositivos de almacenamiento de energía ecológicos.

Referencias

- [1] E. Mossali, N. Picone, L. Gentilini, O. Rodríguez, J. M. Perez, M. Colledani, Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments, *J. of Environ. Manag.* 264 (2020) 110500.
- [2] A. Sonoca, J. Jeswiet, A review of lithium supply and demand and a preliminary investigation of a room temperature method to recycle lithium-ion batteries to recover lithium and other materials, *Procedia CIRP* 15 (2014) 289-293.
- [3] G.A. Snook, P. Kao, A.S. Best, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources* 196 (2011) 1-12.
- [4] T. Chen, L. Dai, Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors, *Mater. Today*, 16 (2013)272-280.
- [5] L. Liua, Y. Feng, W. Wu, Recent progress in printed flexible solid-state supercapacitors for portable and wearable energy storage, *J. of Power Sources* 410–411 (2019) 69–77.
- [6] J. Li, W. Lu, Y. Yan, T. W. Chou, High performance solid-state flexible supercapacitor based on Fe₃O₄/carbon nanotube/polyaniline ternary films, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 11271-11277.
- [7] W. Gong, B. Fugetsu, Z. Wang, I. Sakata, L. Su, X. Zhang, H. Ogata, M. Li, C.Wang, J. Li, J. O. Medina, M. Terrones, M. Endo, Carbon nanotubes and manganese oxide hybrid nanostructures as high performance fiber supercapacitors, *Commun. Chem.* 1 (2018) 16.
- [8] Y. Zhou, P. Jin, Y. Zhou, Y. Zhu, High-performance symmetric supercapacitors based on carbon nanotube/graphite nanofiber nanocomposites, *Sci. Rep.* 8 (2018) 9005.
- [9] G. Zhao, Y. Tang, G. Wan, X. Xu, X. Zhou, M. Zhou, C. Hao, S. Deng, G. Wang, High-performance and flexible all-solid-state hybrid supercapacitor constructed by NiCoP/CNT and N-doped carbon coated CNT nanoarrays, *J. Colloid Interface Sci.* 572 (2020) 151-159.

- [10] Y. Zhou, X. Wang, L. Acauan, E. K. Cohen, X. Ni, Y. Stein, K. K. Gleason, B. L. Wardle, Ultrahigh-areal-capacitance flexible supercapacitor electrodes enabled by conformal P3MT on horizontally aligned carbon-nanotube arrays, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1901916.
- [11] A. Pandolfo, A. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. of Power Sources*, 157 (2006) 11-27.
- [12] X. Wang, K. Jiang, G. Shen, Flexible fiber energy storage and integrated devices: Recent progress and perspectives, *Mater. Today* 18 (2015) 265–272.
- [13] X. Chen, R. Paul, L. Dai, Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage, *Natl. Sci. Rev.* 4 (2017) 453–489.
- [14] P. Saikia, K. Dutta, A. K. Guha, S. K. Dolui, P. Barman, L. J. Borthakur, High-performance aqueous electrolyte-based supercapacitor of carboxylic acid functionalized carbon-nanotubes and graphene nano composite, *Mater. Chem. Phys.* 258 (2020) 123786.
- [15] S. Lv, L. Ma, X. Shen, H. Tong, One-step copper-catalyzed synthesis of porous carbon nanotubes for high-performance supercapacitors, *Microporous Mesoporous Mater.* 310 (2021) 110670.
- [16] C. Yang, Q. Pan, Q. Jia, W. Qi, W. Jiang, H. Wei, B. Cao, Bamboo-like N/S-codoped carbon nanotube aerogels for high-power and high-energy supercapacitors, *J. Alloys Compd.* (2020) 157946.
- [17] G. Zhao, Y. Tang, G. Wan, X. Xu, X. Zhou, M. Zhou, C. Hao, S. Deng, G. Wang, High-performance and flexible all-solid-state hybrid supercapacitor constructed by NiCoP/CNT and N-doped carbon coated CNT nanoarrays, *J. Colloid Interface Sci.* 572 (2020) 151–159.
- [18] R. Ranjithkumar, S. E. Arasi, P. Devendran, N. Nallamuthu, P. Lakshmanan, S. Sudhahar, A. Arivarasan, M. K. Kumar, Investigations and fabrication of Ni(OH)₂ encapsulated carbon nanotubes nanocomposites based asymmetrical hybrid electrochemical supercapacitor, *J. of Energy Storage* 32 (2020) 101934.

- [19] X. Yin, H. Li, L. Han, R. Yuan, J. Lu, NiCo₂O₄ nanosheets sheathed SiC@CNTs core-shell nanowires for high-performance flexible hybrid supercapacitors, *J. Colloid Interface Sci.* 577 (2020) 481–493.
- [20] M. A. Bouhlala, M. Kameche, A. Tadjji, A. Benouar. Chitosan hydrogel-based electrolyte for clean and biodegradable batteries: energetic and conductometric studies. *Phys. Chem. Liq.* 56 (2017) 266-278.
- [21] W. G. Moon, G. P. Kim, M. Lee, H. D. Song, J. Yi. A biodegradable gel electrolyte for use in high-performance flexible supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 3503-3511.
- [22] 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.
- [23] P. Gottesfeld, F. H. Were, L. Adogame, S. Gharbi, D. San, M. M. Notaf, G. Kuepouo, Soil contamination from lead battery manufacturing and recycling in seven African countries, *Environmental Research* 161 (2018) 609–614.
- [24] Y. N. Sudhakar, M. Selvakumar, Lithium perchlorate doped plasticized chitosan and starch blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors, *Electrochimica Acta* 78 (2012) 398– 405.
- [25] 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) 1-12.
- [26] D. Zhao, C. Chen, Q. Zhang, W. Chen, S. Liu, Q. Wang, Y. Liu, J. Li, Haipeng Yu, High performance, flexible, solid-state supercapacitors based on a renewable and biodegradable mesoporous cellulose membrane, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1-9.
- [27] Z. Liu, G. Li, T. Cui, A. Borodin, C. Kuhl, F. Endres, A battery-supercapacitor hybrid device composed of metallic zinc, a biodegradable ionic liquid electrolyte and graphite, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 91–101.

- [28] A. Mali, A. Ataie, Structural characterization of nano-crystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders synthesized by sol–gel combustion route, *Scripta Materialia* 53 (2005) 1065–1070.
- [29] S. Iqbal, J. Shah, R. K. Kotnala, S. Ahmad, Highly efficient low cost EMI shielding by barium ferrite encapsulated polythiophene nanocomposite, *J. of Alloys and Comp.* 779 (2019) 487-496.
- [30] S. Sharifi, A. Yazdani, K. Rahimi Incremental substitution of Ni with Mn in NiFe_2O_4 to largely enhance its supercapacitance properties, *Sci. Rep.* 10 (2020) 10916.
- [31] A. E. Elkholy, F. E. Heakal, N. K. Allam, Nanostructured spinel manganese cobalt ferrite for high-performance supercapacitors, *RSC Adv.* 7 (2017) 51888.
- [32] S. Diaz-Castañón, J.L. Sanchez Ll., E. Estevez-Rams, F. Leccabue, B.E. Watts, Magneto-structural properties of $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite powders prepared by decomposition of hydroxide–carbonate and metal–organic precipitates *J. of Mag. and Magn. Mat.* 185 (1998) 194-198.
- [33] X. Lepró, M.D. Lima, R.H. Baughman, Spinnable carbon nanotube forests grown on thin, flexible metallic substrates, *Carbon* 48 (2010) 3621–3627.
- [34] H. Yang, S. Kannappan, A. S. Pandian, J. H. Jang, Y. S. Lee, W. Lu, Graphene supercapacitor with both high power and energy density, *Nanotechnology* 28 (2017) 445401.
- [35] B. C. Brightlin, -S. Balamurugan, Magnetic, micro-structural, and optical properties of hexaferrite, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ materials synthesized by salt flux-assisted method, *J. Supercond. Nov. Magn.* 30 (2017) 215-225.
- [36] B. C. Brightlin, -S. Balamurugan, The effect of post annealing treatment on the citrate sol–gel derived nanocrystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder: structural, morphological, optical and magnetic properties. *Appl. Nanosci.* 6 (2016) 1199-1210.
- [37] 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.

- [38] M. G. Shalini, A. Subha, B. Sahu, S. C. Sahoo, Phase evolution and temperature dependent magnetic properties of nanocrystalline barium hexaferrite, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01734-x>.
- [39] 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.
- [40] M. Vesali Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, O. A. Sahraei, F. Pourfayaz, S. M. Sedghi, Functionalization of carbon nanotubes using nitric acid oxidation and DBD plasma, *World Academy of Science Engineering and Technology* 27 (2009) 567-569.
- [41] Sudesh, N. Kumar, S. Das, C. Bernhard, G. D. Varma, Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂, *Supercond. Sci. Technol.* 26 (2013) 095008.
- [42] Lidong Wang, Tiejue Qi, Mengxuan Hu, Shihan Zhang, Peiyao Xu, Dan Qi, Siyu Wu, and Huining 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.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.

- [46] Y. Jiang, J. Liu, Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review, *Energy Environ. Mater.* 2 (2019) 30–37.
- [47] J. S. M. Lee, M. E. Briggs, C. C. Hub, A. I. Cooper, Controlling electric double-layer capacitance and pseudocapacitance in heteroatom-doped carbons derived from hypercrosslinked microporous polymers, *Nano Energy* 46 (2018) 277–289.
- [48] T. Gujar, W. Y. Kim, I. Puspitasari, K. D. Jung, O. S. Joo, Electrochemically deposited nanograin ruthenium oxide as a pseudocapacitive electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 666–73.
- [49] J. W. Gallaway, C. K. Erdonmez, Z. Zhong, M. Croft, L. A. Sviridov, T. Z. Shoklapper, D. E. Turney, S. Banerjee, D. A. Steingart, Real-time materials evolution visualized within intact cycling alkaline batteries, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 2757.
- [50] A. Rafique, U. Zubair, M. Serrapede, M. Fontana, S. Bianco, P. Rivolo, C. F. Pirri, A. Lamberti, Binder Free and Flexible Asymmetric Supercapacitor Exploiting Mn_3O_4 and MoS_2 Nanoflakes on Carbon Fibers, *Nanomaterials* 10 (2020) 1084.
- [51] J. Lee, P. Srimuka, S. Fleischmann, X. Su, T. A. Hatton, V. Presser, Redox-electrolytes for non-flow electrochemical energy storage: A critical review and best practice, *Progress in Materials Science* 101 (2019) 46–89.
- [52] F. M. Ismail, M. Ramadan, A. M. Abdellah, I. Ismail, N. K. Allam, Mesoporous spinel manganese zinc ferrite for high-performance supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.* 817 (2018) 111-117.
- [53] B. J. Rani, G. Ravi, R. Yuvakkumar, V. Ganesh, S. Ravichandran, M. Thambidurai, A. P. Rajalakshmi, Pure and cobalt-substituted zinc-ferrite magnetic ceramics for supercapacitor applications, *Appl. Phys. A* 124 (2018) 511.
- [54] S. S. Raut, B. R. Sankapal, M. S. A. Hossain, S. Pradhan, R. R. Salunkhe, Y. Yamauchi, Zinc Ferrite Anchored Multiwalled Carbon Nanotubes for High-Performance Supercapacitor Applications, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018 (2018), 137–142.
- [55] B. Bhujun, M. T. Tan, A. S. Shanmugam, Evaluation of aluminium doped spinel ferrite electrodes for supercapacitors, *Cer. Int.* 42 (2016) 6457-6466.

- [56] A. E. Elkholy, F. E. T. Heakal, N. K. Allam, Nanostructured spinel manganese cobalt ferrite for high-performance supercapacitors, *RSC Adv.* 7 (2017) 51888-51895.
- [57] 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.
- [58] Q. Jiang, C. Kacica, T. Soundappan, K. K. Liu, S. Tadepalli, P. Biswas, S. Singamaneni, In situ Grown Bacterial Nanocellulose/Graphene Oxide Composite for Flexible Supercapacitor, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 13976-13982.
- [59] J. Phiri, P. Gane, T. C. Maloney, Multidimensional Co-Exfoliated Activated Graphene-Based Carbon Hybrid for Supercapacitor Electrode, *Energy Technol.* 7 (2019) 1900578.
- [60] S. Ghosh, R. Santhosh, S. Jeniffer, V. Raghavan, G. Jacob, K. Nanaji, P. Kollu, S. K. Jeong, A. N. Grace, Natural biomass derived hard carbon and activated carbons as electrochemical supercapacitor electrodes, *Sci. Rep.* 9 (2019) 16315.
- [61] L. Jiang, S. O. Han, M. Pirie, H. H. Kim, Y. H. Seong, H. Kim, J. S. Foord, Seaweed biomass waste-derived carbon as an electrode material for supercapacitor, *Ener. and Env.* 0 (2019) 1-13.
- [62] Q. Lu, S. Zhou, Y. Zhang, M. Chen, B. Li, H. Wei, D. Zhang, J. Zhang, Q. Liu, Nanoporous Carbon Derived from Green Material by an Ordered Activation Method and Its High Capacitance for Energy Storage, *Nanomaterials* 10 (2020) 1058.
- [63] R. Madhu, K. Vijaya Sankar, S. M. Chen, R. K. Selvan, Eco-friendly synthesis of activated carbon from dead mango leaves for the ultrahigh sensitive detection of toxic heavy metal ions and energy storage applications, *RSC Adv.* 4 (2014) 1225.
- [64] X. Yuan, F. Ma, L. Zuo, J. Wang, N. Yu, Y. Chen, Y. Zhu, Q. Huang, R. Holze, Y. Wu, T. V. Ree, Latest Advances in High-Voltage and High-Energy-Density Aqueous

Rechargeable Batteries, *Electrochemical Energy Reviews* (2020)

[65] X. Shena, H. Liu, X. B. Cheng, C. Yana, J. Q. Huang, Beyond lithium ion batteries: Higher energy density battery systems based on lithium metal anodes, *Energy Storage Materials* 12 (2018) 161–175.

[66] C. Thirupath, S. C. Lims, S. J. Sundaram, A. H. Mahmoud, K. Kaviyarasu, Equilibrium synthesis and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉/NiFe₂O₄ nanocomposite prepared by co precipitation method, *Journal of King Saud University–Science* 32 (2020) 1612–1618.

[67] 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 c-Ray Irradiation Assisted Polyacrylamide Gel Method and Its Optical, Magnetic and Supercapacitive Performances, *Journal of Cluster Science* (2020).

[68] R. A. Moraes, C. F. Matos, E. G. Castro, W. H. Schreiner, M. M. Oliveira, A. J. G. Zarbin, The Effect of Different Chemical Treatments on the Structure and Stability of Aqueous Dispersion of Iron- and Iron Oxide-Filled Multi-Walled Carbon Nanotubes, *J. Braz. Chem. Soc.* 22, (2011) 2191-2201.

[69] S. K. Kuriechen, S. Murugesan, S. Paul Raj, Mineralization of AZO dye using combined photo-femton and photocatalytic processes under visible light, *J. of Catalisys* 2013 (2013) 1–6.

[70] B. Wang, X. Wang, L. Lu, C. Zhou, Z. Xin, J. Wang, X. Ke, G. Sheng, S. Yan, Z. Zou, Oxygen-Vacancy-Activated CO₂ Splitting over Amorphous Oxide Semiconductor Photocatalyst, *ACS Catal.* 8 (2018) 516–525.

[71] Y. Yang, Y. Wang, S. Yin, Oxygen vacancies confined in SnO₂ nanoparticles for desirable electronic structure and enhanced visible light photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 420 (2017) 399–406.

[72] Y. Sun, Z. Xie, Y. Li, Enhanced lithium storage performance of V₂O₅ with oxygen vacancy, *RSC Adv.* 8 (2018) 39371–39376.

[73] J.V. Rojasa, M. Toro-Gonzalez, M.C. Molina-Higgins, C.E. Castano, Facile radiolytic synthesis of ruthenium nanoparticles on grapheneoxide and carbon nanotubes, *Mat. Sci. and Eng. B* 205 (2016) 28–35.

- [74] A. Saha, S. K. Basiruddin, S. C. Ray, S. S. Roy, N. R. Jana Functionalized graphene and graphene oxide solution via polyacrylate Coating, *Nanoscale* 2 (2010) 2777–2782.
- [75] R. Sadri, M. Hosseini, S. N. Kazi, S. Bagheri, N. Zubir, K. H. Solangi, T. Zaharinie, A. Badarudin, A bio-based, facile approach for the preparation of covalently functionalized carbon nanotubes aqueous suspensions and their potential as heat transfer fluids, *J. of Colloid and Inter. Sci.* 504 (2017) 115–123.
- [76] L. B. Hoch, T. E. Wood, P. G. O'Brien, K. Liao, L. M. Reyes, C. A. Mims, G. A. Ozin, The Rational Design of a Single-Component Photocatalyst for Gas-Phase CO₂ Reduction Using Both UV and Visible Light, *Adv. Sci.* 1 (2014) 1400013.
- [77] C. S. Kam, T. L. Leung, F. Liu, A. B. Djurisic, M. H. Xie, W. K. Chan, Y. Zhou, K. Shih, Lead removal from water – dependence on the form of carbon and surface functionalization *RSC Adv.* 8 (2018) 18355.
- [78] S. Pan, J. Deng, G. Guan, Y. Zhang, P. Chen, J. Ren, and Huisheng Peng, A redox-active gel electrolyte for fiber-shaped supercapacitor with high area specific capacitance, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 6286.
- [79] S. Chakrabarti, S. Ginnaram, S. Jana, Z. Y. Wu, K. Singh, A. Roy, P. Kumar, Si. Maikap, J. T. Qiu, H. M. Cheng, L. N. Tsai, Y. S Chang, R. Mahapatra, J. R. Yang, Negative voltage modulated multi-level resistive switching by using a Cr/BaTiOx/TiN structure and quantum conductance through evidence of H₂O₂ sensing mechanism, *Sci. Rep.* 7 (2017) 4735.
- [80] A. Rodriguesa, S. Bauera, T. Baumbach, Effect of post-annealing on the chemical state and crystalline structure of PLD Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ films analyzed by combined synchrotron X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy, *cer. int.* 44 (2018) 16017-16024.
- [81] J. Liu, F. Jin, X. Yang, B. Niu, Y. Li, T. He, YBaCo₂O_{5+δ}-based double-perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells with simultaneously improved structural stability and thermal expansion properties, *Electrochimica Acta* 297 (2019) 344-354.

[82] A. Rajan, M. Sharma, N. K. Sahu, Assessing magnetic and inductive thermal properties of various surfactants functionalised Fe_3O_4 nanoparticles for hyperthermia, *Sci. Rep.* 10 (2020) 15045.

[83] J. Liu, J. Ding, L. Miao, Z. Gong, K. Li, W. Liu, High performance $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{0.9-x}\text{Sn}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -SDC as cobalt-free cathode for intermediate-temperature proton-conducting solid oxide fuel cells with $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte

Journal of Alloys and Compounds 786 (2019) 163-168.

[84] P. Hong, Y. Li, J. Hea, A. Saeeda, K. Zhang, C. Wang, L. Kong, J. Liu, Rapid degradation of aqueous doxycycline by surface $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ system: behaviors, mechanisms, pathways and DFT calculation, *Appl. Surf. Sci.* 526 (2020) 146557.

[85] Y. Gong, D. Li, Q. Fu, C. Pan, Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 25 (2015) 379–385.

Anexos

Publicaciones derivadas de nuestra investigación doctoral:



Electrochimica Acta
Volume 354, 10 September 2020, 136684



Carbon nanotube anodes decorated with Ag NWs/Ni(OH)₂ NWs for efficient semitransparent

Highlights

- Semitransparent SCs were fabricated with CNT sheets.
- The SCs had long discharge times of 10 h at least.
- The maximum capacitance and energy density achieved were 888.6 F/g and 177.3 Wh/Kg, respectively.



Electrochimica Acta
Volume 355, 20 September 2020, 136768



Using Ca_{2.9}Nd_{0.1}Co₄O_{9+δ} perovskites to convert a flexible carbon nanotube based supercapacitor to a battery-like device

Highlights

- Flexible solid state supercapacitors were fabricated with Ca_{2.9}Nd_{0.1}Co₄O_{9+δ} (CaNCo) perovskites on their anodes.
- The perovskite increased the capacitance and energy density of the SCs by ≈10.57 and ≈4.68 times, respectively.
- The perovskite produced a stabilization of the output voltage generated by the device.



Highly efficient flexible CNT based supercapacitors fabricated with magnetic BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles and biodegradable

Highlights

- Flexible CNT based SC were fabricated with 90% of biodegradable components.
- High capacitance and energy density values of 861 F g⁻¹ and 172.3 Wh kg⁻¹ were obtained, respectively.
- Oxygen vacancy defects, Ba1/Ba2 sites and Fe²⁺/Fe³⁺/Fe⁴⁺ ions acted as redox centers for the charge storage.