



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

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Desarrollo de supercapacitores utilizando  
aleaciones metálicas y compuestos de carbono**

Tesis que presenta

**Marco Antonio Balderas Soto**

Para obtener el grado de

**Maestro en Nanociencias y Materiales**

**Director de la Tesis:**

**Dr. Jorge Roberto Oliva Uc**

San Luis Potosí, S.L.P., junio de 2023



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Desarrollo de supercapacitores utilizando aleaciones metálicas y compuestos de carbono**” presentada para obtener el Grado de Maestro(a) en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Marco Antonio Balderas Soto** y aprobada el **23 de junio de 2023** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dr. Jorge Roberto Oliva Uc**  
Director de la tesis

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dr. Efraín Viesca Villanueva**  
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

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

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (1137501) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

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

## Agradecimientos

Tomo este espacio para agradecer a Dios por permitirme llevar a cabo el desarrollo de este trabajo. Además, a mi familia, pareja y amigos por su amor y apoyo a lo largo de este proyecto.

También mencionar al doctor Jorge Oliva Uc por su dirección y experiencia durante el desarrollo de mi tesis. Asimismo, expresar mi agradecimiento a mi comité tutorial conformado por el Dr. Horacio Flores Zúñiga y el Dr. Efraín Viesca Villanueva por sus sugerencias constructivas y el tiempo dedicado a la revisión de mi trabajo.

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

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

Asimismo, deseo agradecer al Dr. Jonathan Zamora Mendieta por su colaboración y proporción de las aleaciones metálicas fundamentales en este trabajo.

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

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

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

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Contenido	vi
Abreviaturas	vii
Resumen	viii
Abstract	ix
Introducción	1-9
Hipótesis y objetivos	10-12
Técnicas de caracterización	13-29
Desarrollo experimental	30-33
Resultados	34-55
Conclusión	56-57
Perspectivas	58
Referencias	59-64

## Abreviaturas

<b>GCD</b>	Carga y descarga galvanostática
<b>CV</b>	Voltamperograma cíclico
<b>CNTs</b>	Nanotubos de carbono
<b>SC</b>	Supercapacitor
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X
<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de barrido
<b>EDS</b>	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
<b>XPS</b>	Espectroscopía de electrones foto-emitidos por rayos X
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>EIS</b>	Espectroscopía de impedancia electroquímica

## Resumen

*“Desarrollo de supercapacitores utilizando aleaciones metálicas y compuestos de carbono”* es el título de este trabajo de tesis. En el cual se realizó el diseño, construcción y evaluación electroquímica de dispositivos supercapacitores (SC) flexibles contruidos con electrodos de aluminio de latas recicladas, nanotubos de carbono (CNTs) y aleaciones metálicas de MnCoGe dopadas con boro (B) o galio (Ga). Se demostró que la adición de estas aleaciones metálicas aumenta la capacitancia específica y otras propiedades electroquímicas de los CNTs. Además, se pudo constatar que los dispositivos SC fabricados a partir de residuos metálicos de lata de aluminio muestran un viable desempeño electroquímico. Entre los dispositivos SC, el dispositivo que contiene la aleación dopada con B (MCGB-SC) mostró la mayor capacitancia específica ( $862 \text{ F g}^{-1}$ ) y la mayor densidad de energía ( $269.5 \text{ Wh kg}^{-1}$ ), 32 % mayor que el dispositivo elaborado con aleación dopada con Ga (MCGGa-SC). En comparación con otros dispositivos SCs reportados previamente, MCGB-SC presenta una capacitancia específica hasta 23.6 veces mayor. Un dispositivo fue sumergido en agua de lavadora y solución ácida, para demostrar su resistencia a ambientes con distintos pH. Se realizaron análisis adicionales, como XPS, UV-VIS y RAMAN, que revelaron la presencia de vacancias de oxígeno y se proponen como responsables del incremento del almacenamiento de carga en conjunto con otras posibles especies Redox.

PALABRAS CLAVE.

MnCoGe, Boro, Galio, Aluminio reciclado, alta capacitancia.



## Abstract

*"Development of Supercapacitors using Metal Alloys and Carbon Compounds"* is the title of this thesis work. In this study, the design, construction, and electrochemical evaluation of flexible supercapacitor (SC) devices were carried out using recycled aluminium can electrodes, carbon nanotubes (CNTs), and MnCoGe alloy doped with boron (B) or gallium (Ga). It was demonstrated that the addition of these metal alloys significantly increases the specific capacitance and other electrochemical properties of CNTs. Furthermore, it was confirmed that SC devices fabricated from aluminium can waste are feasible and exhibit remarkable electrochemical performance. Among the assembled SC devices, the SC made with B doped alloy (MCGB-SC) showed the highest specific capacitance (862 F g<sup>-1</sup>) and energy density (269.5 Wh kg<sup>-1</sup>), 32 % higher than the SC made with Ga doped alloy (MCGGa-SC). Compared to previously reported SC devices, the MCGB-SC exhibited a specific capacitance up to 23.6 times higher. Additionally, MCGGa-SC demonstrated excellent capacitance retention, with a retention rate of 97.0 % after 1000 charge-discharge cycles. The devices were immersed in washing machine water and acidic solution to demonstrate their resistance to different pH environments. Additional analyses, such as XPS, UV-VIS, and Raman, revealed the presence of oxygen vacancies, which are proposed to be responsible for improved charge storage along with other possible redox species.

### KEY WORDS.

MnCoGe, Boron, Ga, Aluminium recycled, High capacitance.

## 1.0 Introducción

Es bien sabido que el consumo de energía es directamente proporcional al número de personas, el cual continúa en aumento. Se predice que para el año 2070 la población humana alcanzará un total de  $9 \times 10^9$  individuos y por consiguiente el consumo de energía se estima que podría aumentar un 300 % para el fin del siglo. Hoy en día para satisfacer la alta demanda energética se usa a los combustibles fósiles como principal fuente de energía. La quema de combustibles fósiles provee de alrededor del 80 % de la demanda actual, no obstante, conlleva consecuencias no deseables como la contaminación del aire, producción de gases de efecto invernadero y efectos negativos a la salud humana [1–4].

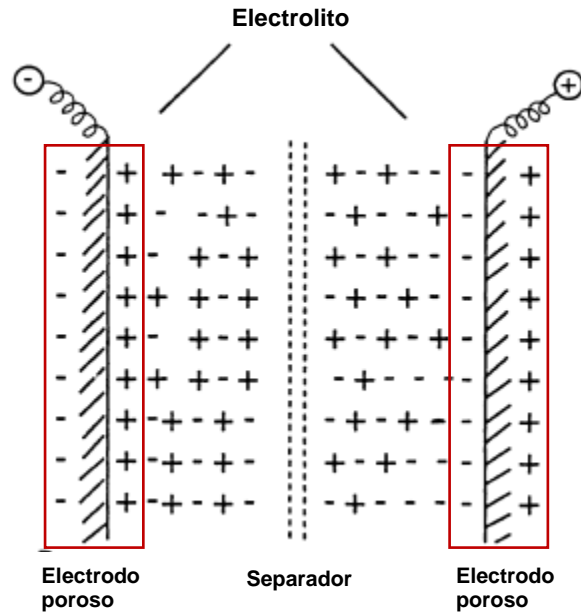
Las fuentes de energías renovables, como la solar y eólica, surgen como posibles alternativas para mitigar los efectos producidos por la quema de combustibles fósiles. Según proyecciones, se estima que estas fuentes de energía podrían alcanzar a satisfacer hasta un 50 % de la demanda energética para el año 2050. Sin embargo, debido su naturaleza intermitente, el desarrollo de dispositivos que sean capaces de almacenar la energía proporcionada y de entregarla cuando se necesite es vital para la transición al consumo de energías renovables [1,5,6]. Las baterías de litio actualmente son el sistema de almacenamiento más usado en sistemas de energías renovables, autos eléctricos y dispositivos portables. A pesar de su popularidad, presentan varias desventajas como: tiempos de carga largos (desde 20 min hasta 3 horas), bajos valores de densidad de potencia ( $0.5 \text{ KW kg}^{-1}$ ) y relativamente pocos ciclos de vida útil (800-3000) [7–9]. Debido a tales

desventajas, los investigadores han buscado maneras de sustituir o complementar el uso de baterías de Litio desarrollando así a los supercapacitores (SCs). Estos dispositivos si los comparamos con los capacitores convencionales, exhiben una alta densidad de energía ( $>10 \text{ Wh kg}^{-1}$ ). En contraste con las baterías, los supercapacitores tienen tiempos de carga/descarga rápidos (desde 0.3s segundos hasta  $>30$  minutos). Además, de una alta estabilidad química, por lo tanto, una vida útil prolongada ( $> 500\ 000$  ciclos de carga/descarga). Asimismo, los supercapacitores pueden operar en un amplio rango de temperatura, desde  $-40^\circ\text{C}$  hasta  $150^\circ\text{C}$  [10,11]. Resaltando que los SCs combinan lo mejor de los capacitores convencionales y las baterías, estos ofrecen una solución prometedora en el campo de almacenamiento de energía.

Regresando al tema energético, además del aumento de la población mencionada anteriormente, otro factor que está muy relacionado al incremento del consumo energético a nivel global es el creciente uso de dispositivos electrónicos. Hoy en día existe un aumento y una tendencia en el mercado a los dispositivos portables, como lo son laptops, “tablets”, celulares y los emergentes “wearable devices” como relojes inteligentes, lentes de realidad aumentada entre otros. Los cuales están cada vez más presentes en nuestra vida diaria [9,12]. Todos estos dispositivos requieren inevitablemente una fuente de energía portátil. Esto ha llevado a los investigadores a desarrollar dispositivos de almacenamiento de energía flexibles, de bajo peso y resistentes a esfuerzos de estirado, doblado y compresión [13–15]. Los supercapacitores pueden ser fabricados de una amplia variedad de materiales

flexibles como telas, polímeros, papel entre otros [10,16]. Posicionando así a los supercapacitores como una prometedora solución para esta demanda emergente.

Los supercapacitores, también llamados ultracapacitores o capacitores electroquímicos son dispositivos que pueden almacenar energía mediante tres tipos de procesos. El primero llamado efecto de doble capa eléctrica en el cual se almacena carga en la superficie de los electrodos por pura diferencia electrostática. El segundo es la pseudo-capacitancia donde ya intervienen procesos Redox y el tercero es híbrido una combinación de ambos [17–19]. La estructura principal de un SC consta de 2 electrodos porosos que están aislados por un separador, el cual está mojado con un electrolito y sólo permite el paso de iones de dicho electrolito [20]. Cuando se aplica o existe una diferencia de potencial entre los electrodos del SC los iones positivos del electrolito migran hacia uno de los electrodos (aquel con carga negativa), mientras que los iones negativos migran hacia el electrodo contrario (el positivo) [18]. Cuando concluye el proceso se obtiene un sistema como el que es ilustrado en la **Fig. 1.1**



**Fig. 1.1** Diagrama de un dispositivo SC con la doble capa eléctrica resaltada en recuadros rojos [19].

A la región formada por una capa (física) conductora electrónicamente, en este caso la superficie del electrodo, y por otra capa (virtual), formada por los iones de la fase del electrolito más cercana al electrodo, se le denomina doble capa eléctrica [19].

Cada SC tiene dos dobles capas que fueron resaltadas en recuadros rojos en la

**Fig. 1.1** En la pseudocapacitancia se llevan a cabo procesos farádicos (transferencia de electrones) en la interfaz del electrodo, es decir hay una especie que se reduce y otra que se oxida (Proceso Redox). El supercapacitor híbrido generalmente consiste en un capacitor que contiene la combinación de un material que almacena energía por pseudocapacitancia y otro que la almacena por el efecto de doble capa [17].

Entre los materiales utilizados para la fabricación de supercapacitores, los derivados del carbón son ampliamente empleados debido a su bajo costo y a las diversas formas en las que se pueden encontrar, cada una con sus características únicas [18]. Entre estos materiales existen los nanotubos de carbono (CNTs), los cuales son capas de grafito que forman una estructura hueca cilíndrica larga. Existen 2 clases de CNTs, si sólo presenta una pared es llamado de una pared (SWCNT) y si presenta varias es llamado multi pared (MWCNT). Los CNTs se destacan en la fabricación de supercapacitores debido a sus excelentes propiedades como su alta conductividad térmica ( $500\text{--}2000\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), alta área superficial teórica ( $1315\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), alta movilidad de carga ( $20\text{--}10000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ) y su alto módulo de Young (hasta  $1\text{TPa}$ ) [21–23]. Los CNTs se usan para construir electrodos con capacitancias específicas arriba de  $100\text{ F g}^{-1}$  [24]. Kalam y col. construyeron con CNTs un electrodo de papel conductor capaz de alcanzar  $219\text{ F g}^{-1}$  y una densidad energética de  $30\text{Wh kg}^{-1}$  [25]. Sin embargo, los CNTs ya han sido altamente estudiados y por sí mismos no tiene procesos Redox. Además, de que la resistencia interna en conjunto la presencia de mesoporos reduce la capacitancia específica difiriendo de la predicha [26–29]. Por lo tanto, los investigadores han buscado compositos o mezclas con nanotubos de carbono para mejorar sus propiedades electroquímicas. Por ejemplo, Pal y col. construyeron un SC de nanotubos de carbono con una capacitancia específica de  $24.1\text{ F g}^{-1}$  y al realizar un composito con celulosa aumentó su capacitancia a  $50\text{ F g}^{-1}$ , de igual manera la densidad energética de aumentó de  $7.53\text{Wh kg}^{-1}$  a  $13.28\text{ Wh kg}^{-1}$  [30]. Shi y col. sintetizaron un electrodo de Ni-Co phosphide-CNT-polypyrrole el cual obtuvo una gran capacitancia de  $1807.8\text{ Fg}^{-1}$ . Sin embargo, al momento del ensamblado del SC

reduce la capacitancia a  $127.9 \text{ Fg}^{-1}$  [31]. A pesar de la posibilidad de alcanzar muy altas capacitancias con este tipo de compositos, estos se miden en sistemas de tres electrodos y cuando se ensamblan en dispositivos SCs se reducen mucho sus propiedades electroquímicas. Además, que se requieren síntesis complicadas para su producción.

Por otra parte, las aleaciones a base Mn-Co-Ge han sido estudiadas por sus propiedades magnéticas y calóricas [32,33]. En el ámbito de los supercapacitores estas aleaciones se muestran potencialmente atractivas como agentes redox para aumentar las propiedades electroquímicas debido a que el Cobalto presenta alto potencial de oxidación mientras que el manganeso puede acarrear más electrones [34]. Adicionalmente, el Germanio en combinación con otros metales se ha usado para incrementar la estabilidad de los electrodos para SCs obteniendo una retención de capacitancia del 90.8 % luego de 10 000 ciclos carga/descarga [35]. Por otro lado, debido a su band gap ajustable y las energías menores de enlace del par hueco-electrón los metales de post transición como el Galio presentan propiedades electroquímicas para el almacenamiento de energía [36]. Además, el boro se ha estudiado como dopante, por ejemplo, en carbono mesoporoso para aumentar la transferencia de electrones y así sus propiedades electroquímicas de los SCs. Esto debido a que funciona como aceptor de electrones en la red de carbono por su estado de valencia. Asimismo, tiene una gran área electroactiva y además facilita la transferencia de carga entre él y sus átomos vecinos de carbono [37].

Con el uso de los elementos previamente descritos se han elaborado varios dispositivos SCs que presentan propiedades electroquímicas interesantes como

capacitancias específicas desde 6.5 hasta 201 F g<sup>-1</sup>, y densidades energéticas desde 11.4 hasta 85.9 Wh kg<sup>-1</sup> como es mostrado en la **Tabla 1**. Entre los elementos disponibles, el aluminio se destaca para el desarrollo de dispositivos con un menor costo e impacto ambiental por lo que se describirá a continuación. El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre representando un 8 % de la corteza continental. Además, es el tercer elemento más abundante solo superado por el oxígeno y el silicio [38]. Este elemento posee una alta facilidad de reciclado ya que se estima que el 75 % del aluminio producido se conserva en circulación [39]. Sin embargo, la producción de aluminio se estimó en 64 millones de toneladas para 2018, mientras que su reciclado en 12 millones [40], entonces hay millones de toneladas que aún se deben reciclar.

Tomando en cuenta los resultados electroquímicos de los dispositivos elaborados ya sea con Mn, Co, Ge, Ga, o B de la **Tabla 1** y que hasta donde sabemos no hay trabajos de dispositivos supercapacitores flexibles que contengan aleaciones con los elementos juntos de MnCoGeB o MnCoGeGa, en conjunto con la abundancia del aluminio y su facilidad para ser reciclado. Además, de la necesidad de disminuir los residuos metálicos junto con la demanda de dispositivos de almacenamiento de energía eficientes. En este trabajo a partir de aluminio reciclado de paredes de latas de refresco se construyeron supercapacitores flexibles en conjunto con CNTs y aleaciones metálicas de MnCoGe dopadas con B o Ga.



**Tabla 1: Comparación de parámetros electroquímicos de algunos SC con los elementos que presenten en sus electrodos ya sea Mn, Co, Ge , B o Ga.**

Material usado para construir el electrodo del SC	Capacitancia específica (F g <sup>-1</sup> )	Densidad de energía (Wh Kg <sup>-1</sup> )	Densidad de potencia (W Kg <sup>-1</sup> )	Densidad de corriente	Retención de capacitancia (luego de n ciclos)	Tipo de SC	Ref.
FeCo-alloy@FeCo-sulfide	~201	72.1	800	1 A g <sup>-1</sup>	68.9 % (10,000 ciclos)	Flexible	[41]
Mn-Co-Fe ternary mixed hydroxide	36.5	11.4	1125	1.5 A g <sup>-1</sup>	96 % (4,000 ciclos)	Rígido	[42]
MnCo <sub>2</sub> O <sub>4.5</sub> -NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	170.8 F	34	597.18	0.14 A g <sup>-1</sup>	90 % (3,000 ciclos)	Rígido	[34]
Mn-Ni-Co ternary phosphides	176.8	55.2	749.91	1 A g <sup>-1</sup>	96 % (8,000 ciclos)	Rígido	[43]
CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /MnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	118.4	42.1	400	0.5 A g <sup>-1</sup>	88.4 % (10,000 ciclos)	Rígido	[44]

Ge <sub>4</sub> Se <sub>9</sub> /RGO /CNTs Funcionaliza dos	102	32	1071	1 A g <sup>-1</sup>	92 % (5,000 ciclos)	Rígido o	[45]
Carbón mesoporoso dopado con boro	74	10.27	300.59	1 A g <sup>-1</sup>	88.4 % (10,000 ciclos)	Rígido o	[37]
CoGa-en hidróxido doble en capas en espuma níquel	~130	68.07	825.2	1 A g <sup>-1</sup>	83.6 % (3,000 ciclos)	Rígido o	[36]
NiCoGa- hidroxido doble en capas	236.87	84.22	800.1	1 A g <sup>-1</sup>	83.07 % (8,000 ciclos)	Rígido o	[46]
Cobalt manganese sulfide	241.6	85.9	800	1 A g <sup>-1</sup>	91.83 % (10,000 ciclos)	Rígido o	[47]

## **2.0 Hipótesis y objetivos**

### **2.1 Hipótesis**

1. Las aleaciones metálicas de MnCoGe dopadas con B o Ga aportan centros redox en los SC elaborados con CNT lo cual incrementa la capacitancia específica, densidad de energía y otras propiedades electroquímicas del dispositivo resultante. Adicionalmente, existe una diferencia en las propiedades electroquímicas de los SCs elaborados con aleaciones de MnCoGe que depende del elemento dopante, es decir B o Ga.
2. A partir de residuos metálicos, en este caso latas de aluminio, es posible la fabricación de electrodos para la construcción de dispositivos SCs flexibles. Además, de que el electrodo resultante presentará reacciones oxido/reducción (farádicas) que mantengan o incrementen la capacitancia específica y el desempeño electroquímico de los SCs.

### **2.2 Objetivo Principal**

Diseñar, construir y evaluar el desempeño electroquímico de dispositivos SCs flexibles elaborados con electrodos de CNTs y aluminio reciclado que además contengan aleaciones de MnCoGe dopadas con B o Ga.

#### **2.2.0 Objetivos específicos**

1. Diseñar la configuración y ensamblado para un SC flexible de estado sólido usando residuos metálicos reciclados (aluminio de latas de refresco)

2. Elaborar un dispositivo con aluminio reciclado y evaluar sus propiedades electroquímicas.
3. Elaborar un dispositivo con nanotubos de carbono y aluminio reciclado para medir sus propiedades electroquímicas.
4. Elaborar un dispositivo con aluminio reciclado, nanotubos de carbono, adicionando a la vez aleaciones metálicas de MnCoGe dopadas con Ga y medir sus propiedades electroquímicas.
5. Elaborar un dispositivo con aluminio reciclado, nanotubos de carbono, adicionando a la vez aleaciones metálicas de MnCoGe dopadas con B y medir sus propiedades electroquímicas.
6. Calcular las propiedades electroquímicas (capacitancia, densidad de energía, retención de capacitancia vs ciclos de carga/descarga, entre otros) de SCs elaborados con aleaciones dopadas con boro y galio para determinar si existe una diferencia significativa entre cada dispositivo.
7. Probar y mejorar el diseño de los dispositivos al sumergirlos en soluciones ácidas y básicas comúnmente encontradas en situaciones domésticas.

8. Realizar pruebas de microscopía electrónica y determinar el tipo de interacción física que tiene el sistema y un análisis de espectroscopia dispersiva de rayos x de energía dispersiva para saber que elementos están involucrados en el sistema.
  
9. Determinar que las propiedades cristalinas que tienen los materiales usados en los dispositivos SC mediante la técnica de difracción de rayos X.
  
10. Mediante el análisis conjunto de UV VIS, RAMAN y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X determinar el tipo de interacción que tienen superficialmente los electrodos para comprender el método de almacenamiento

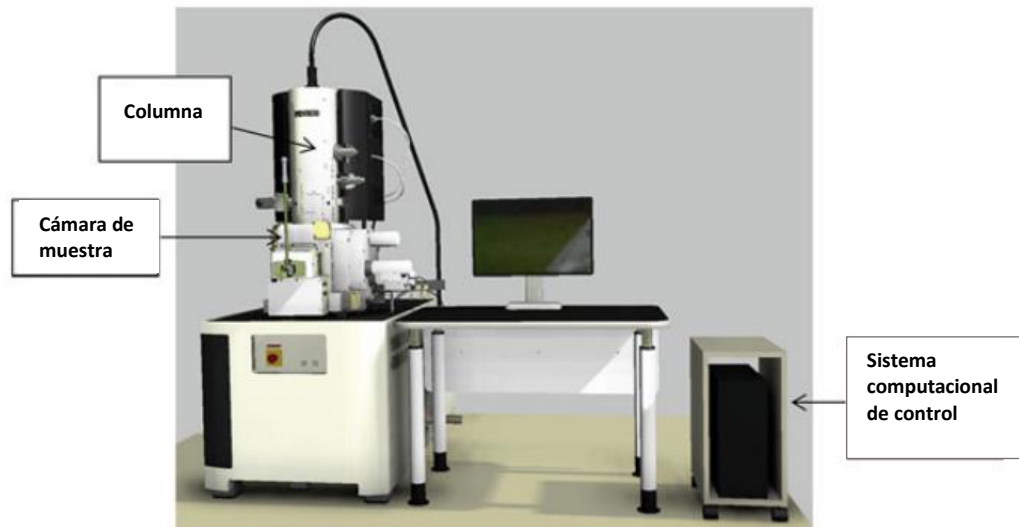
### **3.0 Técnicas de caracterización**

En esta sección se habla sobre las técnicas utilizadas para la caracterización de los supercapacitores desarrollados en el presente trabajo. Comienza con la definición de cada técnica, se menciona brevemente su utilidad en los estudios de materiales y finalmente se explica su principio de funcionamiento.

#### **3.1 SEM**

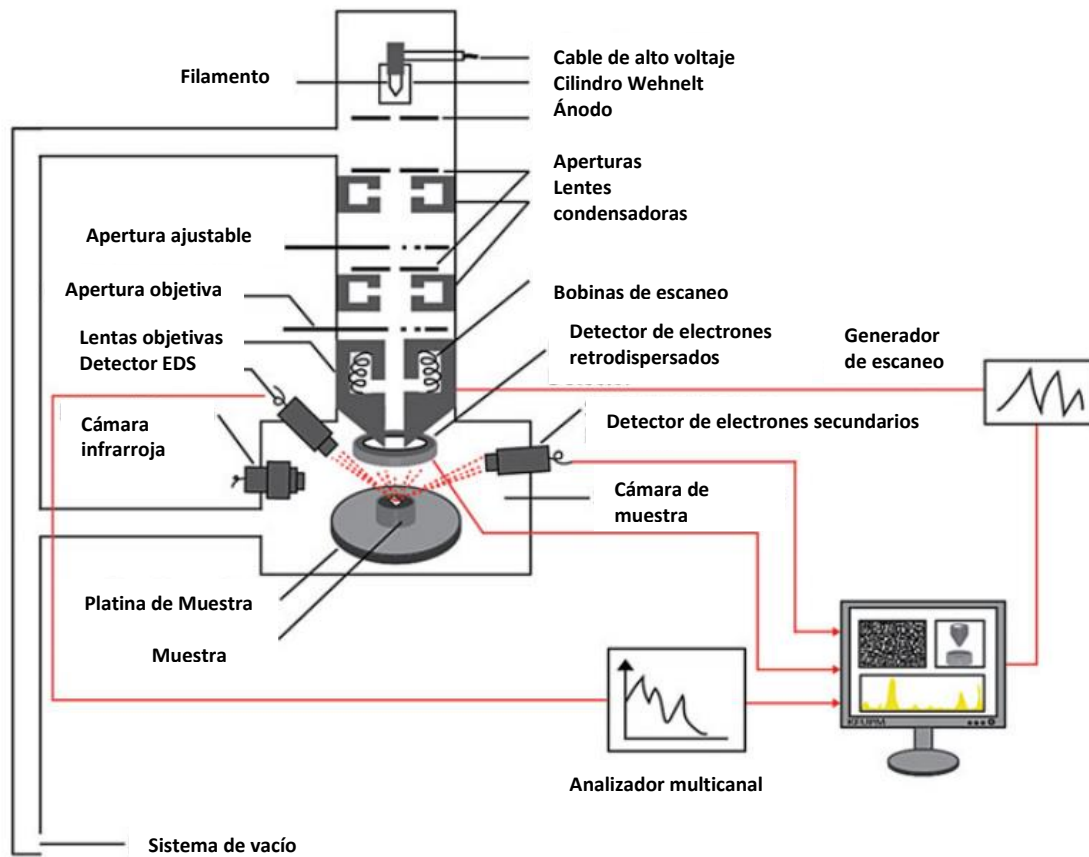
La microscopía electrónica de barrido o por su nombre en inglés Scanning Electron Microscopy (SEM) es una técnica de caracterización la cual usa un haz de electrones de alta energía que barre o escanea la muestra para obtener imágenes de alta resolución. Con estas imágenes es posible observar detalles microscópicos y nanoscópicos de la superficie una variedad de materiales como aleaciones polímeros cerámicos entre otros [48]. Este tipo de microscopía usa un haz de electrones debido a la alta resolución que se puede obtener. El límite de resolución se define como la distancia mínima perceptible entre dos objetos. El ojo humano tiene un límite de resolución de 200  $\mu\text{m}$  y con la microscopía óptica que usa un haz de luz se alcanza un límite de resolución de 0.2  $\mu\text{m}$ , mientras que con un haz de electrones con un voltaje de aceleración de 100 KV podría alcanzar un límite de resolución de 0.24 nm. Además, el equipo SEM presenta la ventaja de una gran profundidad de campo. La profundidad de campo es la habilidad de enfocar diferentes profundidades al mismo tiempo, es decir, la muestra aparece enfocada no sólo en el plano óptimo de enfoque sino una región más arriba y más abajo. Con

una gran profundidad de campo la microscopía SEM a escalas nano y micro es una técnica muy efectiva para la toma de imágenes 3-D [48]. El equipo de SEM consta de tres partes principales: La columna, la cámara de la muestra y el sistema electrónico/computacional de control, mostradas en la **Fig. 3.1**.



**Fig.3.1** Partes principales de un equipo SEM [48].

La columna consta de: un sistema que genera el haz de electrones llamado cañón de electrones, lentes electromagnéticas que focalizan el haz de electrones, y finalmente bobinas de barrido las cuales dirigen el haz de electrones para sondear toda la superficie de la muestra. La cámara de muestra está justo debajo de la columna. Este sistema se mantiene en vacío para que el haz de electrones logre generarse y llegar de manera correcta a la muestra [48]. Cada parte interna del equipo SEM y el conjunto es mostrado esquemáticamente en la **Fig. 3.2**.



**Fig.3.2** Partes internas para el funcionamiento del SEM [48].

El haz penetra en la muestra unos micrómetros y del resultado de esta interacción surgen una variedad de señales. Una de las señales generadas son los electrones retrodispersados o BSE (por sus siglas en inglés o backscattered electrons), estos electrones se generan cuando el núcleo de un átomo por diferencia de carga desvía al electrón sin pérdida de energía (Choque elástico), cuando el ángulo de desviación es grande ( $>90^\circ$ ) es posible detectarlos por un sensor situado sobre la muestra y así formar una imagen. Como el número atómico se relaciona con el tamaño del núcleo entre mayor sea el número atómico más probable es que desvíe un electrón, por lo tanto, en la imagen de electrones retrodispersados aquellos elementos con

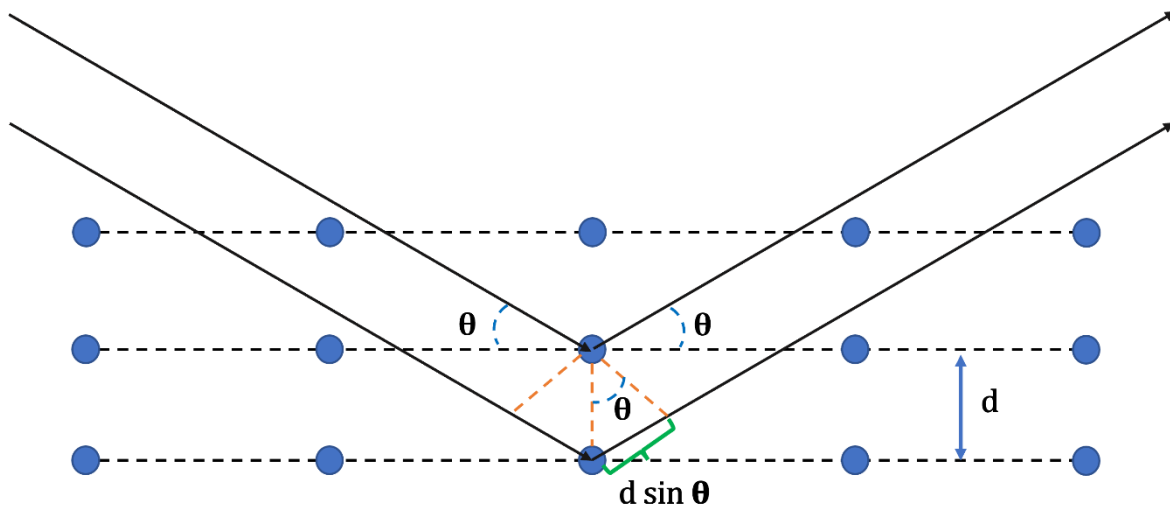


mayores números atómicos se verán relativamente más claros mientras que aquellos con números atómicos menores se verán relativamente más oscuros. El otro tipo de electrones que se obtiene en SEM son aquellos denominados secundarios y son electrones que originalmente pertenecían a los átomos de la superficie de la muestra. Estos electrones son arrancados por un choque inelástico con el haz de electrones y nos proporcionan una imagen con información topográfica de la muestra. Otra información importante obtenida de la interacción del haz con la muestra son los rayos X característicos, los cuales, son aquellos rayos X que desprenden los átomos de la muestra después de arrancarle un electrón y que otro de mayor energía ocupe su lugar. Estos rayos X tienen una cierta energía dependiendo de la capa atómica y del elemento del cual provienen. Esta señal es la base de la técnica de caracterización llamada espectroscopia de rayos X de energía dispersiva o en inglés energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), con el sensor EDS montado en el equipo SEM y con esta técnica es posible obtener un espectro EDS para un análisis químico/elemental de los materiales [48].

### **3.2 XRD**

La difracción de rayos X o XRD (por sus siglas en inglés X ray diffraction) es una técnica de caracterización no destructiva implementada para estudiar la cristalinidad, identificación de fases cristalinas, determinar la distancia entre planos de la red y el ordenamiento preferencial de los materiales, entre otras [49]. Un cristal es un conjunto de elementos que poseen un arreglo periódico de largo alcance, también se podría decir que es una repetición infinita de estructuras unidad a lo largo del espacio [50], por lo tanto, si un material presenta sus átomos ordenados

de cierta manera lo largo del espacio se le considera un material cristalino. Por otra parte, los rayos X son definidos como ondas electromagnéticas que están en un rango de energía de 100eV a 10 MeV [50]. La difracción de los rayos X ocurre cuando estos inciden sobre los átomos de un cristal y se cumplen ciertas condiciones que generan interferencias constructivas entre dos o más rayos X monocromáticos. Las condiciones que se requieren para que se genere la difracción se resumen en ley de Bragg que es ilustrada por la **Fig.3.3** y complementada por la **ecuación 3.1**.



**Fig. 3.3.** Ilustración para ejemplificar la ley de Bragg.

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \dots \dots \text{Ec(3.1)}$$

Como se observa en la **Fig.3.3** los átomos del material se representan como esferas de color azul, mientras que los rayos X incidentes como flechas de color negro. A partir de la figura por trigonometría se obtiene que para que exista una interferencia constructiva entre los rayos X debe de cumplirse la **ecuación 3.1**, donde d es la

distancia entre dos planos,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos X, y  $\lambda$  es la longitud de onda de estos [50].

### 3.3 Espectroscopía

La espectroscopía se define como el estudio de la interacción entre la materia y la radiación electromagnética (Luz). La luz tiene un comportamiento dual de onda y partícula. Cuando se comporta como onda sigue la **ecuación 3.2**, donde  $\nu$  es la frecuencia,  $c$  la velocidad de la luz y  $\lambda$  la longitud de onda.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \dots \dots \mathbf{Ec(3.2)}$$

Cuando la luz se comporta como partícula (fotón) sigue la siguiente ecuación:

$$E = h\nu \dots \dots \mathbf{Ec(3.3)}$$

Donde  $E$  es la energía del fotón,  $h$  la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia [51].

#### 3.3.1 Espectroscopía UV VIS

La espectroscopia UV-VIS es un término que puede definirse como la medida de la absorción, transmitancia y/o reflectancia de la luz, cuya longitud de onda se encuentre en un rango generalmente de 190 a 900 nm [52]. La espectroscopia UVVIS es un técnica cualitativa y cuantitativa. Se usa en una variedad de aplicaciones desde la identificación de sustancias orgánicas e inorgánicas, determinar la concentración de sustancias disueltas, estudiar las propiedades eléctricas de los materiales, sus propiedades ópticas entre otros. Haciéndola una técnica aplicada en un gran número de campos y estudiando una amplia variedad de materiales [51,52].

El principio de esta técnica se basa en que cuando la luz interacciona con la materia parte de la radiación electromagnética se absorbe y el resto puede ser transmitida. Los átomos y moléculas absorben la energía de la radiación electromagnética al pasar de un estado fundamental a uno excitado, para que ocurra esto la energía del fotón debe ser igual a la diferencia de energía entre el estado excitado y el fundamental. Por lo que la interacción de la materia con fotones de distintas energías produce distintos efectos que permiten la caracterización, identificación y cuantificación de los materiales [51].

### 3.3.2 Espectroscopía RAMAN

Es una técnica de caracterización potente y versátil que se usa en un gran número de campos incluyendo la ciencia y tecnología. Se basa en la dispersión inelástica de un haz de luz monocromática que interactúa con la muestra a medir y entre otras cosas se usa para determinar las interacciones vibracionales del material estudiado [53,54].

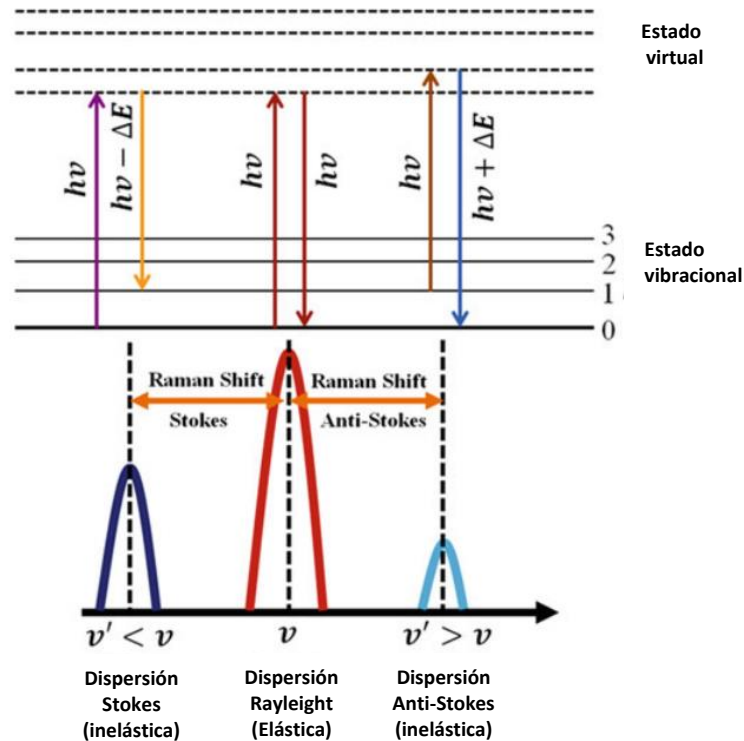
Su principio se basa en que un fotón con energía  $h\nu$  (donde  $\nu$  es la frecuencia del fotón y  $h$  la constante de Planck) incide sobre una molécula con una energía  $E$ . Luego de la interacción la energía del fotón es  $h\nu'$  y de la molécula  $E'$ . Por conservación de la energía tenemos:

$$E + h\nu = E' + h\nu' \dots \dots \mathbf{Ec(3.4)}$$

$$\nu' = \frac{h\nu + (E - E')}{h} \dots \dots \mathbf{Ec(3.5)}$$

Cuando la energía de la molécula antes y después tienen la misma energía ( $E=E'$ ) el fotón tiene la misma energía por lo que se da una dispersión elástica llamada

dispersión Raleigh. En cambio, si la energía de la molécula es mayor antes de la interacción ( $E > E'$ ), por ejemplo, por un estado excitado por energía termal, la molécula pasa parte de su energía al fotón. El fotón luego de la interacción tendrá mayor energía y se denomina dispersión anti-Stokes. El último escenario se tiene cuando el fotón pasa energía a la molécula al momento de la interacción ( $E' > E$ ) y por consiguiente al final de la interacción éste termina con menos energía dando lugar a la denominada dispersión Stokes. La diferencia de energía entre el fotón incidente y resultante es lo que determina el RAMAN shift [53]. El proceso previamente descrito se resume en la **Fig.3.4**.



**Fig. 3.4** Representación de las posibles interacciones que se dan entre un fotón y una molécula en el proceso de la obtención de la señal del Equipo RAMAN [53].

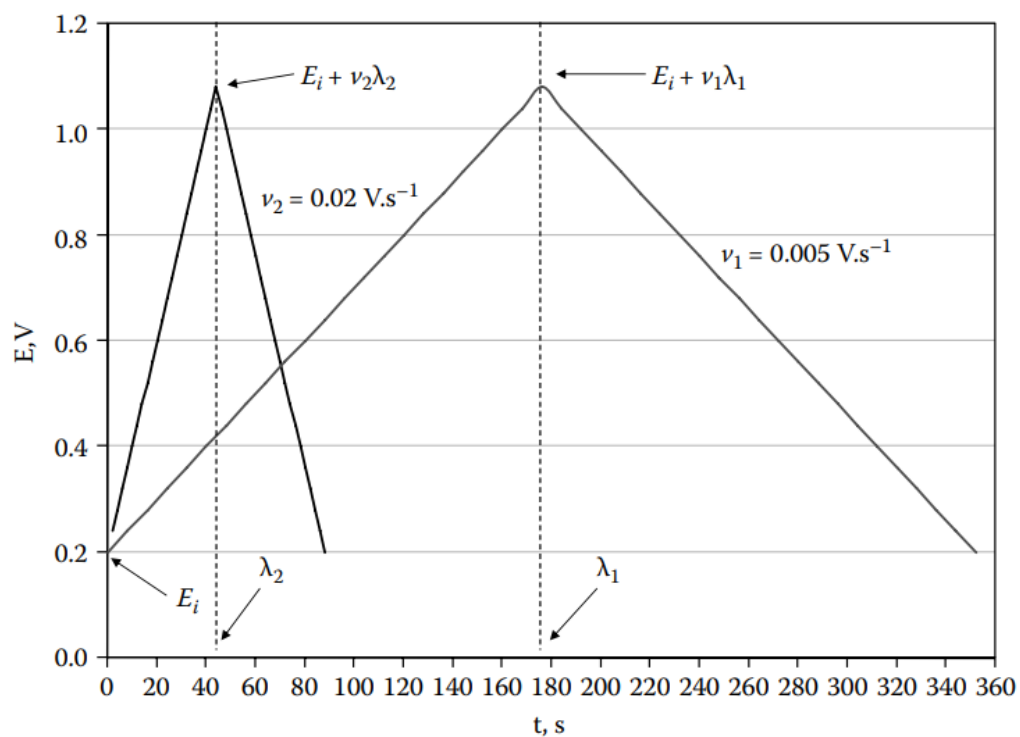
### 3.4 Electroquímica

#### 3.4.1 Voltamperometría cíclica

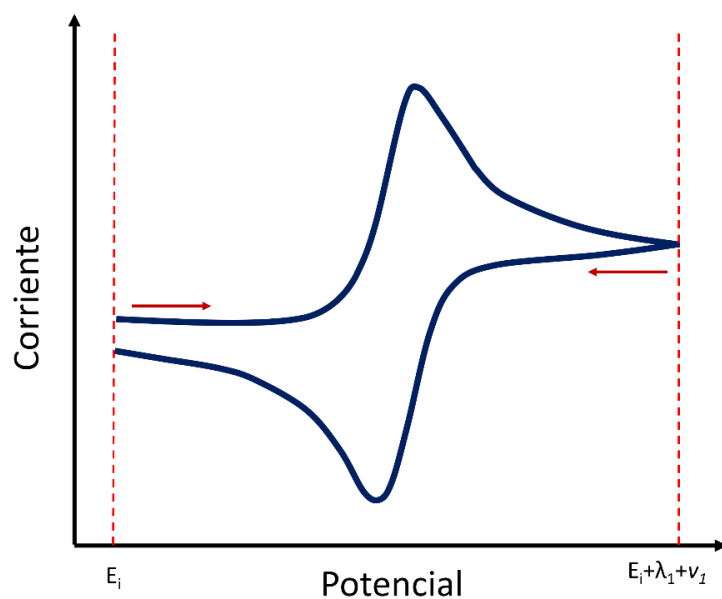
La voltamperometría cíclica es una técnica ampliamente usada para obtener datos cualitativos y cuantitativos de las reacciones electroquímicas que ocurren en la solución y en la superficie de los electrodos [55]. En esta técnica se aplica un potencial (E) con una variación lineal con el tiempo (t), a la pendiente la curva de E(t) se le denomina velocidad de barrido ( $v$ ) y se denota por la **ecuación 3.6**.

$$v = \frac{dE}{dt} \dots \dots \mathbf{Ec(3.6)}$$

Cuando se alcanza un potencial definido se invierte la dirección de potencial de barrido completando así un ciclo [56]. En la **Fig. 3.4** se observa la gráfica del potencial con respecto al tiempo, donde comienza con un potencial inicial ( $E_i$ ), cada curva tiene una velocidad de barrido denotadas como  $v_1$  y  $v_2$  que se aplican durante un tiempo  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  respectivamente hasta alcanzar un potencial final  $E_i+v_2 \lambda_2$  para la primer curva y potencial final  $E_i+v_1 \lambda_1$  para la segunda. Luego se invierte la dirección del potencial de barrido para llegar de nuevo a  $E_i$ . Como respuesta al potencial aplicado se obtiene una corriente (I) y se grafica con en función del potencial  $I = f(E)$  obteniendo así voltamperograma cíclico [55,56]. En la **Fig. 3.5** se puede observar la curva de un voltamperograma cíclico ilustrativo que podría obtenerse si se aplica la curva de potencial de la **Fig. 3.4**.

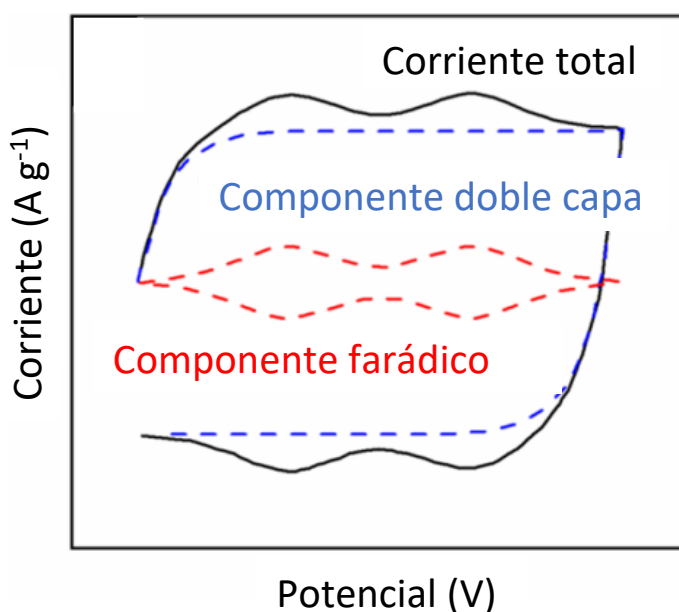


**Fig. 3.4** Potencial aplicado respecto al tiempo en la técnica de voltamperometría cíclica [55].



**Fig. 3.5** Voltamperograma Cíclico ilustrativo de una reacción redox.

En la **Fig. 3.5** se muestra una curva que usualmente se observa en un proceso redox, donde uno de los dos picos representa la oxidación de la especie y el otro la reducción [57]. Por otra parte, cuando hay un fenómeno de doble capa solamente se observa una forma pseudo rectangular (curva azul de la **Fig.3.6**). También es posible encontrar una combinación de ambas como se ve en la **Fig.3.6**, aunque puede que una de las componentes opaque a la otra [58]. Aunque en esta figura se representa el eje Y como la corriente medida, es usual que para super capacitores se use la corriente específica, la cual es la corriente dividida entre la masa activa de los electrodos y representada (generalmente) en  $A\ g^{-1}$ .



**Fig. 3.6.** CV de una prueba electroquímica donde existe aporte por el fenómeno de doble capa y corrientes farádicas [58].

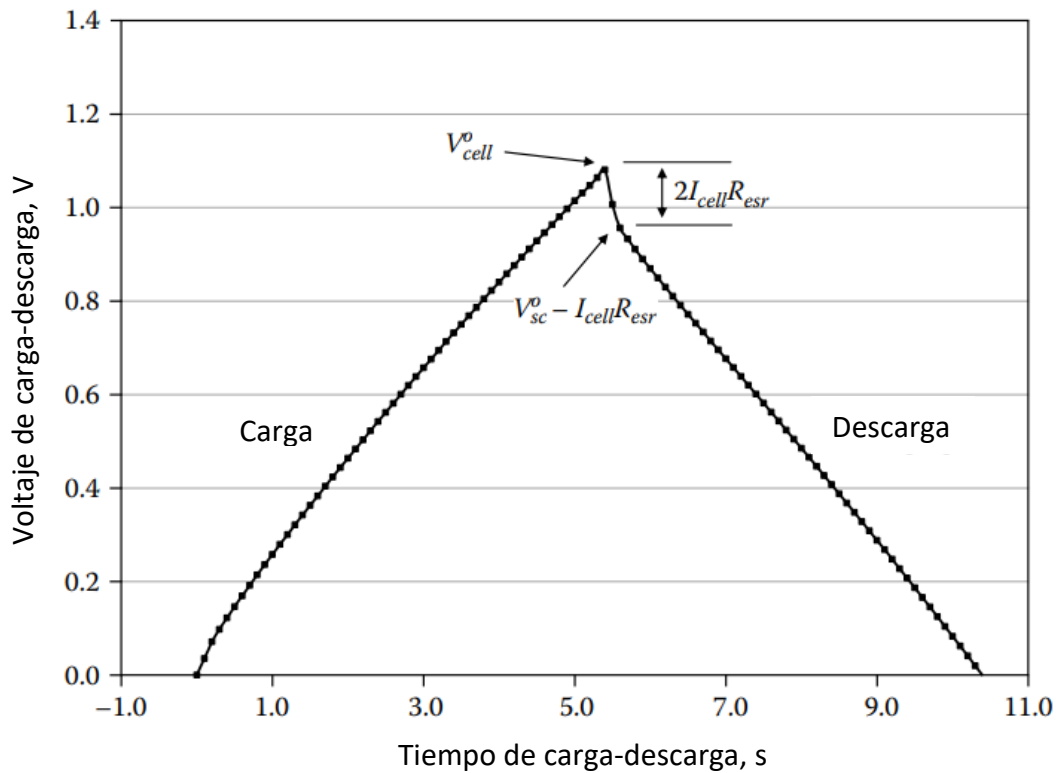
Hay que tomar en cuenta que la mayoría de las pruebas electroquímicas se hacen en celda de tres electrodos: un electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia. En esta configuración se miden sólo las interacciones electroquímicas



que ocurren en el electrodo de trabajo. Sin embargo, existe otra configuración denominada de dos electrodos, donde se conectan ambos cables el del contraelectrodo y el de referencia a uno de los electrodos de la celda, mientras que el cable del electrodo de trabajo se conecta al electrodo restante. Esta configuración mide la contribución de los dos electrodos al mismo tiempo acercándose a una situación más real de un uso de la celda [55].

#### **3.4.2 Curva de carga descarga (GCD)**

La curva de carga descarga es de las técnicas más confiables para conocer la capacitancia, la densidad de energía y los ciclos de vida de un SC. Esta prueba tiene la ventaja que se puede usar en configuración tres electrodos, dos electrodos, para supercapacitores simétricos y asimétricos. Consiste en aplicar una corriente constante de carga ( $I_{cell}$ ) hasta llegar a un potencial específico ( $E_{max}$ ) posteriormente se aplica una corriente inversa para llevar a cabo el proceso de descarga, durante el proceso el Voltaje es graficado en función del tiempo obteniendo así la curva GCD [55,56] como se observa un ejemplo en la **Fig. 3.7**.



**Fig. 3.7** Ejemplo de curva de carga y descarga [55].

### 3.4.3 Medición de los ciclos de vida del SC

Un ciclo GCD conlleva una carga y una descarga del SC, la mejor forma de medir la degradación o estabilidad del dispositivo es cargar y descargar durante muchos ciclos GCD y medir sus propiedades electroquímicas conforme pasan los ciclos GCD para así determinar cuánto de sus propiedades iniciales mantienen a lo largo de los ciclos [55].

### 3.4.4 EIS

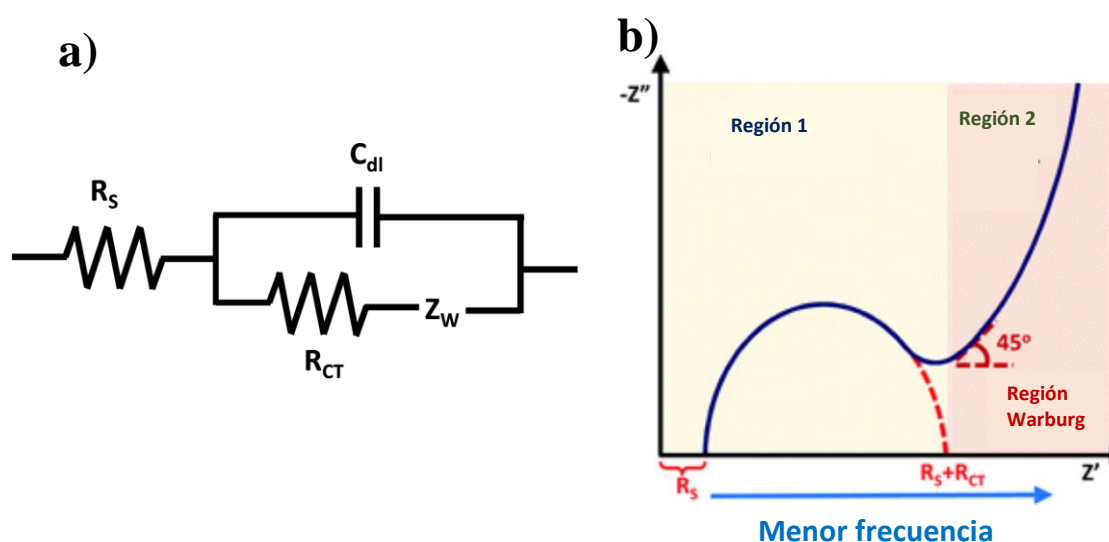
La espectroscopia de impedancia electroquímica o en inglés electrochemical impedance spectroscopy (EIS) es una técnica que se emplea para la caracterización

de las interfaces electrodo electrolito y específicamente en supercapacitores para obtener la resistencia equivalente en serie y la resistencia de transferencia de carga. Durante el proceso de obtención de la EIS una corriente alterna es aplicada cuya frecuencia se varía en un rango definido. Existen 2 modos, uno en el que el potencial se mantiene constante mientras se mide la respuesta de la corriente (potenciostático) y otro en el que se mantiene fija la corriente conforme se mide la respuesta del potencial (galvanostático). Ambos modos generalmente dan respuestas muy similares por lo que no hay diferencias significativas si se usa un modo u otro [55]. Posteriormente se calcula la impedancia de acuerdo con la **ecuación 3.7**.

$$Z(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega)}{\tilde{I}(\omega)} = \left| \frac{\tilde{V}(\omega)}{\tilde{I}(\omega)} \right| (\cos\varphi(\omega) + i \sin\varphi(\omega)) = Z_r + Z_i \dots \dots \mathbf{ec(3.7)}$$

Donde Z representa la impedancia,  $\omega$  la frecuencia angular,  $\tilde{V}$  e  $\tilde{I}$  son fasores,  $i$  es la unidad de los números imaginarios, mientras que  $Z_r$  es la parte real de la impedancia y  $Z_i$  la parte imaginaria. Cuando se grafica  $Z_i$  en función de  $Z_r$  se denomina diagrama de Nyquist [57]. Para obtener información del diagrama de Nyquist es necesario ajustar la curva a un circuito equivalente, el cual es un diagrama eléctrico conformado por distintos componentes eléctricos (resistencias, capacitores o inductores) que si se midiera su impedancia se obtendría la misma curva que la de nuestro arreglo experimental. Cada componente del circuito eléctrico se relaciona con una parte real del comportamiento electroquímico [55]. Por ejemplo, el circuito de Randles (**Fig.3.8a**) tiene una resistencia de transferencia

de carga ( $R_{ct}$ ), la cual está relacionada con la transferencia del electrón entre la interfaz electrodo electrolito. Además de una resistencia  $R_s$  la cual se relaciona con la resistencia entre el electrodo de trabajo y el de referencia (en celda de dos electrodos es la resistencia entre los dos electrodos). En la **Fig. 3.8** se observa un diagrama de Nyquist que se ajusta al circuito Randles a partir de este diagrama nos da una idea de los valores  $R_{ct}$  y  $R_s$ . Donde  $R_s$  se estima con la intersección de la curva Nyquist con el eje X mientras que  $R_{ct}$  se estima midiendo el diámetro del semicírculo de la curva Nyquist [59,60]. Estos dos parámetros son muy útiles para la caracterización de dispositivos electroquímicos y materiales.



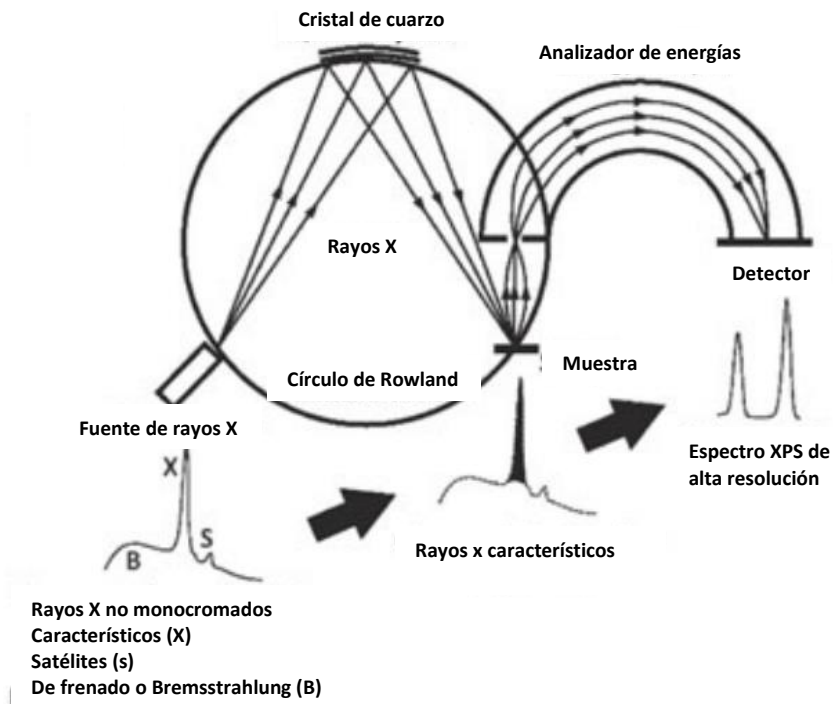
**Fig. 3.8** a) circuito equivalente Randles, b) curva Nyquist que se ajusta al circuito Randles [59].

### 3.5 XPS

La espectroscopía de electrones foto-emitidos por rayos X o mejor conocida como XPS proveniente del inglés X-ray photoelectron spectroscopy es una técnica de

caracterización cualitativa-cuantitativa que se basa en la detección y cuantificación de la energía de electrones, los cuales se emiten de la muestra luego de incidir un haz de rayos X sobre ella [53]. Esta técnica es usada para el análisis de superficies, determinar los elementos presentes en la muestra, estudiar los estados de valencia, estructura electrónica, el ambiente químico, defectos entre otros [51,55].

La instrumentación consiste en una fuente de rayos X que es monocromada generalmente por un cristal de cuarzo. Los rayos X se enfocan en la muestra a medir y los electrones son eyectados de la muestra (Foto-emitidos), la energía de estos electrones depende de la energía de enlace y de la energía del haz de rayos X incidente. Los electrones foto-emitidos pasan a través de unas lentes electromagnéticas hacia un analizador hemisférico, este analizador consta de 2 electrodos hemisféricos con una diferencia de potencial entre ellos. De esta forma separa a los electrones que llegan por su energía y finalmente llegan al sensor para ser detectados. Todo el proceso es mostrado en la **Fig. 3.9** [53].



**Fig. 3.9** Diagrama del funcionamiento y componentes de un equipo de XPS.

## **4.0 Desarrollo experimental**

En la presente sección se describe la síntesis y obtención de materiales, así como el proceso de ensamblado de los dispositivos SCs y finalmente se mencionan los equipos, ecuaciones y parámetros usados para la caracterización de dichos dispositivos.

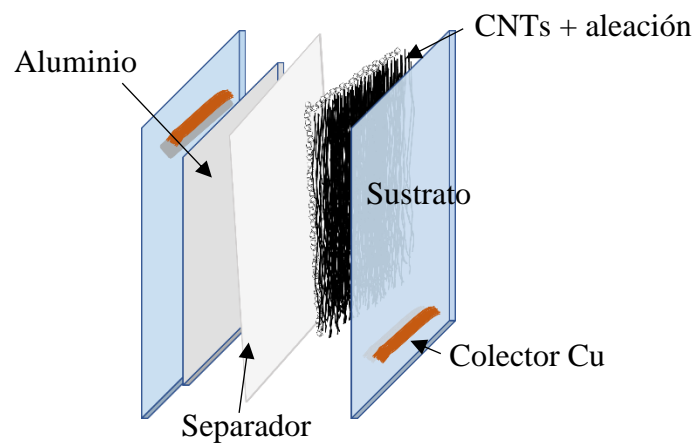
### **4.1 Síntesis de las aleaciones**

Los metales precursores puros Mn, Co, Ge y Ga fueron pesados y mezclados para obtener la composición elemental de  $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$ . Posteriormente se usó la técnica de fundición por arco eléctrico para obtener la aleación fundida y finalmente fue pulverizada en mortero de ágata para obtener un polvo fino denominado MCGGa. Para obtener la aleación dopada con B se usó una metodología similar, primero los precursores Mn, Co, Ge y B se pesaron y mezclaron para obtener la composición  $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ , la mezcla fue fundida por horno de arco eléctrico y posteriormente la aleación fue pulverizada en mortero de ágata para obtener un polvo denominado MCGB.

### **4.2 Ensamblado del SC**

Para obtener un SC funcional y ensamblado se usaron 2 piezas de hule cristal de 2.7 cm x 2.2 cm, previamente lavadas con agua y alcohol etílico al 96 %, las cuales fueron usadas como sustrato. Después, desde un forest de CNTs (proporcionado por Solarino inc.) se transfirieron manualmente capa por capa hacia uno de los sustratos, hasta obtener un sustrato completamente negro, aproximadamente 30

capas de CNT de grosor. Posteriormente con la aleación MCGGa se hizo una pasta que se depositó sobre el electrodo de CNT. Como contra electrodo fue usado una lámina de aluminio lijada y reciclada de la pared de una lata de refresco. Una solución de Ácido fosfórico y PVA fue usada como electrolito y una lámina de celulosa como separador. Finalmente se usaron 2 cables de cobre como colectores. El dispositivo fue ensamblado como se muestra en el **Fig. 4.1** mediante una selladora de calor y denominado MCGGA-SC. De manera homologa fue construido otro SC ahora usando la aleación MCGB espolvoreada sobre los CNTs y denominando al dispositivo resultante MCGB-SC. A manera de dispositivos control, fueron ensamblados un dispositivo sin adicionar ninguna aleación denominado CNT-SC y otro elaborado sólo con electrodos de aluminio denominado Al-SC.



**Fig. 4.1** Diseño y componentes del SC flexible elaborado aluminio CNTs y aleación metálica.



Con el fin de que quede más claro los componentes que tiene cada dispositivo se realizó la **Tabla 2** donde se resume la información presentada en la metodología. En esta tabla se describe el nombre del dispositivo y de que material está elaborado cada electrodo, así como el material del separador y el electrolito.

**Tabla 2: Componentes de cada dispositivo con su respectivo nombre.**

Dispositivo	Electrodo1	Separador + electrolito	Electrodo2
Al-SC	Aluminio	celulosa+ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Aluminio
CNT-SC	Aluminio	celulosa+ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	CNTs
MCGB-SC	Aluminio	celulosa+ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	CNTs + MCGB
MCGGa-SC	Aluminio	celulosa+ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	CNTs + MCGGa

#### **4.3 Equipos, parámetros y ecuaciones usados para la caracterización de materiales, electrodos y dispositivos**

La técnica SEM fue usada para observar la morfología y microestructura de los electrodos mediante un equipo FEI-ESEM Quanta 250, usando un haz de electrones a 8 KeV. Además, para el análisis elemental se usó EDS con el aditamento termofisher acoplado al SEM. Para la identificación cristalográfica de las aleaciones y electrodos se usó XRD con un equipo SmartLab RIGAKU, a una velocidad de escaneo de 0.1°/s en un rango de 10 a 80° y usando una longitud de onda Cu-ka (1.5418 Å). Para la caracterización electroquímica de los dispositivos fue usado un potencióstato/galvanostato Wavenow, cada voltamperograma cíclico (CV) fue tomado a una velocidad de escaneo de 20,50,75 y 100 mV/s, por otra parte, en el análisis de la carga y descarga galvanostática (GCD) se usó para la carga una

corriente de 5,10 y 20 mA, mientras que para su descarga no fue aplicada ninguna corriente, Adicionalmente se hicieron pruebas a carga a 1 A g<sup>-1</sup> para cada dispositivo. Para determinar las resistencias en serie y de transferencia de carga de los dispositivos se sometieron pruebas EIS a una corriente alterna con una amplitud de 0.01 V y frecuencia de 10 Hz-100 Khz en un equipo potenciostato/galvanostato biologic SP300. Para el análisis XPS se usó un equipo Thermo scientific K-Alpha a una energía de 1486.7 eV. Para obtener el espectro de absorbanza se usó el equipo Cary 5000 UV-VIS-NIR espectrofotómetro. Para el análisis Raman se usó el equipo Renishaw microRaman con un láser 635.2nm. El segmento de descarga de las curvas GCD de los SC fueron usadas para calcular la capacitancia específica en conjunto con la siguiente ecuación:

$$C_s = \frac{2I \int V(t)dt}{m (\Delta V^2)} \dots \dots \mathbf{Ec(4.1)}$$

Donde C<sub>s</sub> es la capacitancia específica, I representa la corriente de descarga,  $\int V(t)dt$  el segmento de descarga de área bajo la curva de la gráfica experimental, m es la masa activa del electrodo y ΔV es la caída de voltaje luego de la descarga total.

Por último, para calcular la densidad de energía (E) se usó la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1}{2} \left[ \frac{C_s \cdot \Delta V^2}{3.6} \right] \dots \dots \mathbf{Ec(4.2)}$$

Donde los parámetros C<sub>s</sub> y ΔV son los mismos usados en la **ecuación 4.1** y el resto son constantes.

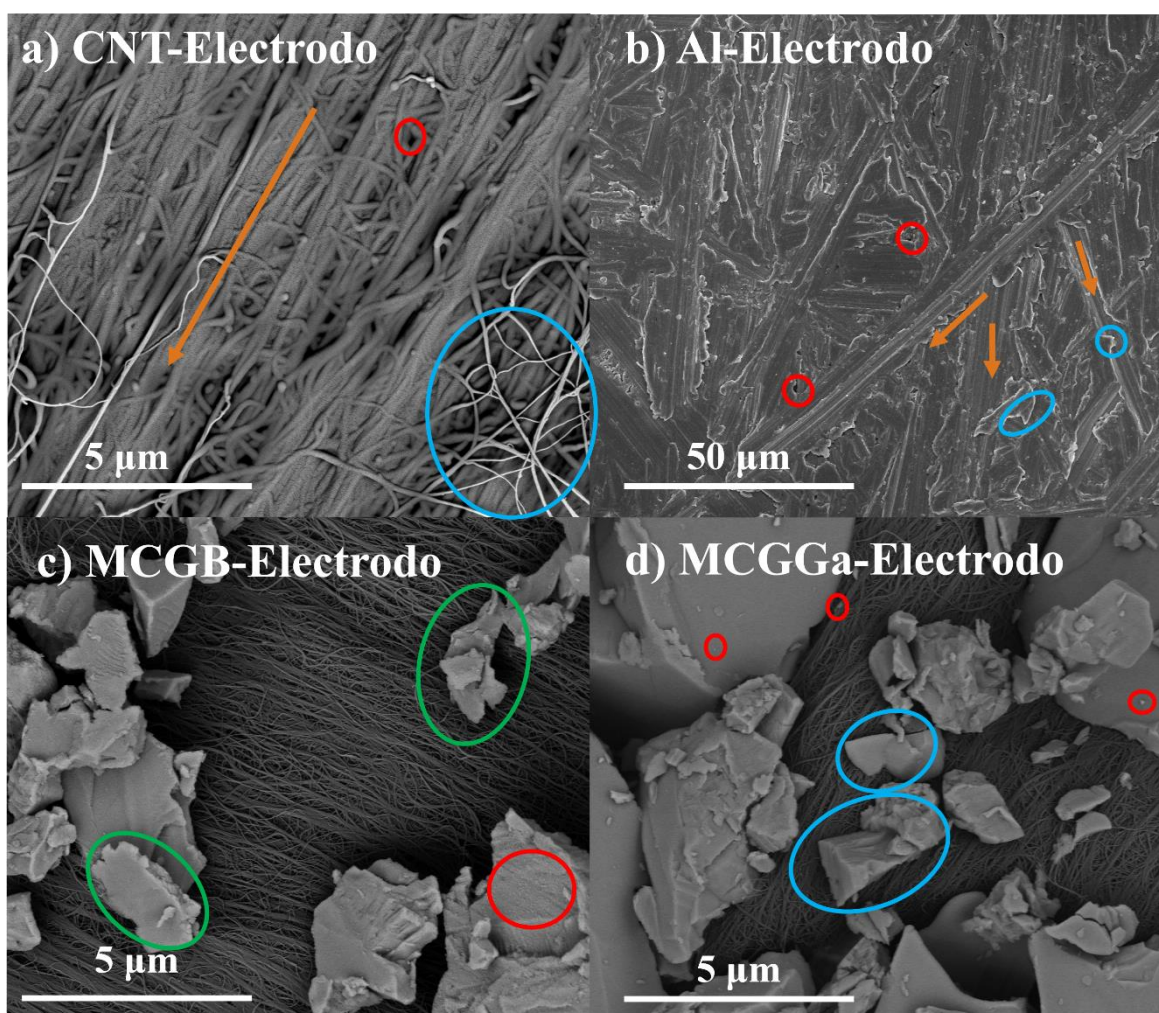
## 5.0 Resultados

En esta sección se discuten los resultados de las micrografías SEM, espectros EDS, Raman, UV-Vis, XPS y difractogramas XRD de los materiales y electrodos usados en este trabajo. Asimismo, se presentan y discuten la caracterización electroquímica mediante CV, GCD de los dispositivos SCs de la **Tabla 2** y la comparación de la espectroscopia EIS, ciclos de carga/descarga y doblado de MCGB-SC Y MCGGa. Adicionalmente, se muestran pruebas del dispositivo MCGGa bajo soluciones ácidas y básicas.

En la **Fig. 5.1a** se observan los CNTs depositados sobre el sustrato de PVC flexible, los CNTs tienen diámetros en un rango de 34-510 nm (medido con el software ImageJ). Estos CNTs presentan una dirección preferencial resaltada por la flecha naranja de la **Fig. 5.1a**, esta dirección preferencial se debe al proceso por el cual los CNTs fueron depositados sobre el sustrato, este proceso comienza a partir la premisa de que los CNTs usados fueron crecidos en forma de “bosque”, sobre un sustrato de silicio, por lo que cada CNT está alineado de manera vertical.

Para extraer los CNT se “jalan” desde el sustrato de silicio y se depositan sobre el sustrato, estos CNT conservan la dirección desde la cual fueron jalados lo cual se ve claramente reflejado en toda la **Fig. 5.1a**. Sin embargo, no todos los CNTs se encuentran orientados; o, mejor dicho, la dirección preferencial no es absoluta, existen regiones o segmentos de CNTs que no siguen estrictamente esta dirección preferencial, sino, que se orientan de manera aleatoria formando así una red entrecruzada de CNTs, un ejemplo de esto se puede observar resaltado en el círculo

azul de la **Fig. 5.1a**, esta red contiene una gran cantidad de espacios vacíos o poros (ver el círculo rojo) en los cuales es posible que los iones del electrolito viajen a su interior para el almacenamiento de carga, la dimensión de estos poros va desde 35 nm hasta 35  $\mu\text{m}$  (medido con ImageJ) por lo que se encuentran en dimensiones de meso a macroporos [61]. Estos poros también sirven como posible alojamiento de compuestos redox los cuales aumentan considerablemente la capacitancia de los supercapacitores por reacciones farádicas [62].



**Fig. 5.1** a) micrografía de electrones secundarios de CNT- Electrodo y b) micrografía de electrones secundarios de Al- Electrodo, c) micrografía de electrones

*retrodispersados de MCGB-electrodo, d) micrografía de electrones retrodispersados de MCGGa-electrodo.*

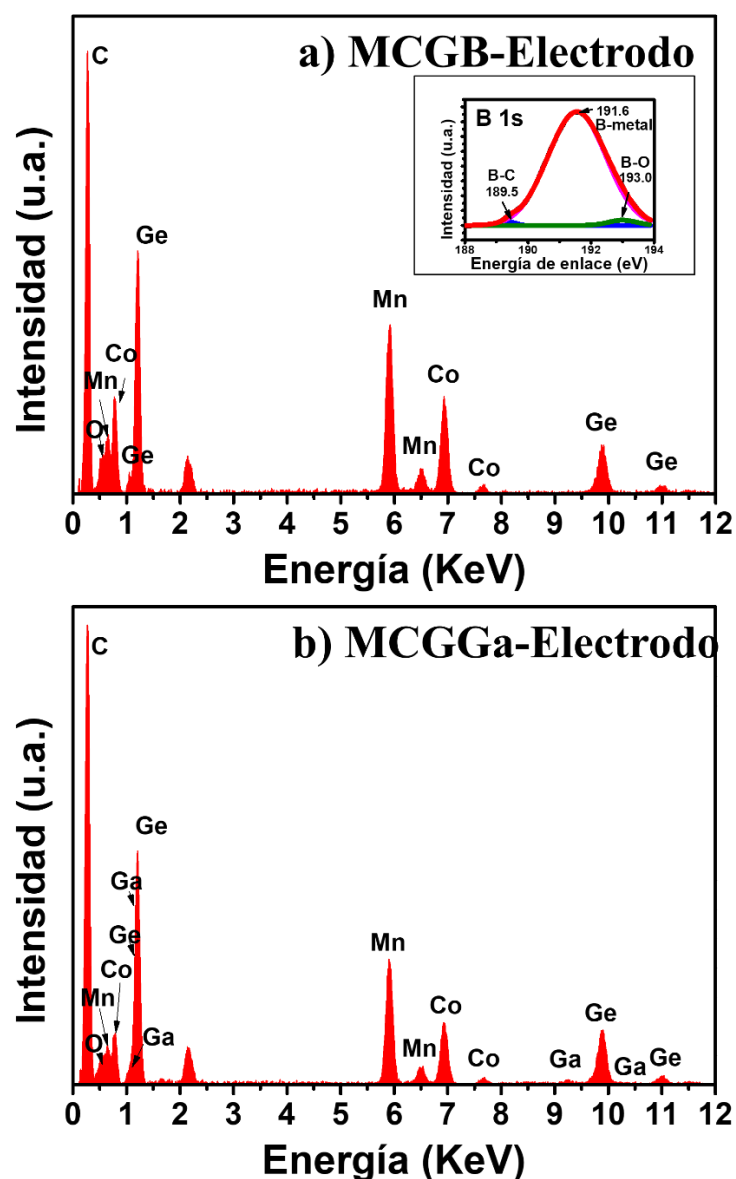
En la **Fig. 5.1b** se muestra la micrografía de electrones secundarios del electrodo de aluminio (Al-electrodo), este electrodo presenta una morfología “acanalada”, con canales de hasta 20  $\mu\text{m}$  de ancho orientados de manera aleatoria (resaltados por las flechas naranjas de la **Fig. 5.1b**, a su vez, estos canales están formados por canales más pequeños (desde 0.025  $\mu\text{m}$  de ancho). Por otra parte, también encontramos sobre la superficie del electrodo bordes afilados (círculos azules) y poros (círculos rojos), que en conjunto con los canales aumentan el área superficial y por lo tanto los sitios donde se lleva a cabo la interacción de los iones del electrolito con el electrodo. Sin embargo, este aporte es ínfimo si se compara con los CTNs.

En la **Fig. 5.1c** se observa la micrografía de electrones retro-dispersados del electrodo que contiene la aleación MCGB depositada sobre los CNTs (MCGB-electrodo), las partículas de aleación metálicas de MCGB (círculos verdes) tienen un tono más claro que los CNTs por la diferencia de número atómico del Carbono y los metales de transición de la aleación, las partículas presentan una morfología muy diversa en la que comparten que todas presentan algunas caras planas y bordes irregulares. Los tamaños de partículas soy muy variados en un amplio rango de 0.32 - 260  $\mu\text{m}$ , a pesar de su tamaño de partícula relativamente grande estas presentan nanoestructuras (con dimensiones desde 12 nm) en forma de protuberancias sobre muchas de las superficies de las partículas de MCGB (ver círculo rojo). Adicionalmente, se observa que los CTNs alrededor de las partículas de MCGB forman una red más abierta debido a la interacción física con estas

partículas. Por lo que, con la red de CNTs menos empaquetada y más abierta en su superficie es posible que permita una difusión de los iones hacia una parte interior más profunda de la red para un mayor almacenamiento de carga. En la **Fig. 5.1d** se muestra la micrografía de electrones retrodispersados de las partículas de la aleación MCGGa depositadas sobre los CNTs, como se puede observar las partículas de MCGGa (círculos azules) tienen un color más claro con respecto a los CNTs debido a que éstas tienen un número atómico mayor. Estas partículas tienen morfología “laminada” en la que las partículas están compuestas de varias estructuras y en general presentan caras planas con bordes irregulares, Existen partículas muy pequeñas (encerradas en los círculos rojos), el rango de tamaño es de 0.035 a 254  $\mu\text{m}$  (calculado con ImageJ) y de igual manera los CNTs se encuentran un poco más abiertos alrededor de las partículas de MCGGa.

Para un análisis cualitativo de los elementos presentes en los electrodos se les realizó un análisis EDS global de la muestra, que se observa en la **Fig.5.2** El MCGB-Electrodo (**Fig. 5.2a**) presenta una señal muy elevada de Carbono debido a los CNTs presentes en el electrodo. También, es posible observar la presencia de Mn, Co y Ge lo cual concuerda con la composición de la aleación MCGB. Adicionalmente, no se detectó una señal en el EDS de boro por la cercanía con la señal de carbono en conjunto con el bajo porcentaje en la aleación y con el bajo número atómico del elemento. Sin embargo, el análisis XPS muestra una clara señal de boro (ver recuadro **Fig.2a**) discutida en la sección final de resultados. Además, existe una señal que delata la presencia de oxígeno el cual se atribuye a la posible funcionalización de los CNTs o a la formación de un óxido sobre la superficie de la

aleación por el contacto con el oxígeno del ambiente. Para el EDS del MCGGa-Electrodo (**Fig. 5.2b**) se observa que predomina la señal de carbono, ésta es debida a la presencia de CNTs, las señales de Mn, Co y Ge también se encuentran presentes en el espectro y una débil, pero muy clara señal confirma la presencia de galio en la aleación. Adicionalmente también una señal de oxígeno se encuentra en este espectro.



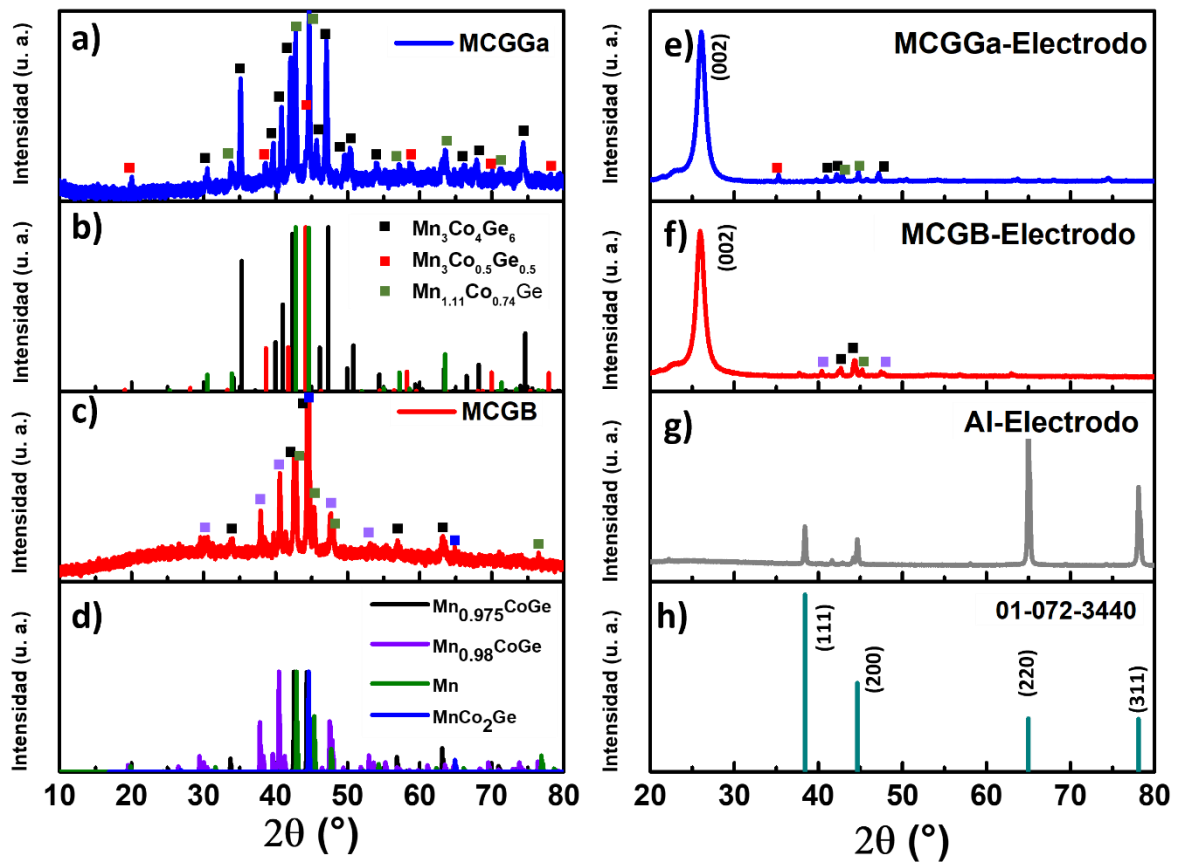
**Fig. 5.2** a) EDS del MCGB-Electrodo, con un recuadro, el cual contiene el espectro XPS del orbital B 1s y b) EDS del MCGGa-Electrodo.

El análisis cristalográfico se realizó a partir de la toma de XRDs para las aleaciones y electrodos, los resultados se muestran en la **Fig. 5.3**, la aleación MCGGa tiene múltiples picos (**Fig. 5.3a**) que corresponden a una mezcla de 3 composiciones  $Mn_3Co_4Ge_6$ ,  $Mn_3Co_{0.5}Ge_{0.5}$  y  $Mn_{1.11}Co_{0.74}Ge$  (**Fig. 5.3b**) de acuerdo a las tarjetas del International Centre for Diffraction Data (ICDD) 01-081-4696, 04-002-1311 y 04-022-6319 respectivamente. Estas tres composiciones presentan un sistema cristalino hexagonal. El resultado de que MCGGa sea una mezcla de 3 composiciones podría deberse a los esfuerzos aplicados por el proceso de pulverizado [63]. Si observamos la composición las aleaciones que conforman MCGGa se observa un menor porcentaje atómico de Co lo cual concuerda con la disminución de la señal de Co en el EDS de MCGGa con respecto al EDS de MCGB. Aunque ninguna tarjeta indica la presencia de Galio, los picos de la difracción experimental que corresponden a la tarjeta 01-081-4696 ( $Mn_3Co_4Ge_6$ ) están corridos a la izquierda (hacia ángulos  $2\theta$  menores). Este corrimiento a la izquierda indica un aumento en los parámetros de red por la ley de Bragg, lo cual es posible por la introducción de un elemento de mayor radio, en este caso por la introducción del Galio a la red.

Por otra parte, en la **Fig. 5.3c** tenemos el difractograma de la aleación MCGB y como se puede observar también es una mezcla de varias aleaciones (**Fig. 5.3d**) con distinto porcentaje atómico. La composición de estas aleaciones son  $Mn_{0.975}CoGe$ ,  $Mn_{0.98}CoGe$ ,  $MnCo_2Ge$  y  $Mn$  de acuerdo con las tarjetas del ICDD 04-025-8447, 04-007-5430, 03-065-4622 y 01-077-9382, respectivamente.  $Mn_{0.975}CoGe$  presenta un sistema cristalino hexagonal,  $Mn_{0.98}CoGe$  presenta un



sistema ortorrómbico mientras que  $\text{MnCo}_2\text{Ge}$  y  $\text{Mn}$  tienen un sistema cristalino cúbico. Aunque en ninguna de las tarjetas que coinciden con el difractograma de MCGa (**Fig. 5.3c**) tienen Boro en su composición, las aleaciones  $\text{Mn}_{0.975}\text{CoGe}$  y  $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$  altamente visibles en el difractograma y altamente presentes en aleación tienen un porcentaje muy similar al esperado ( $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ ).



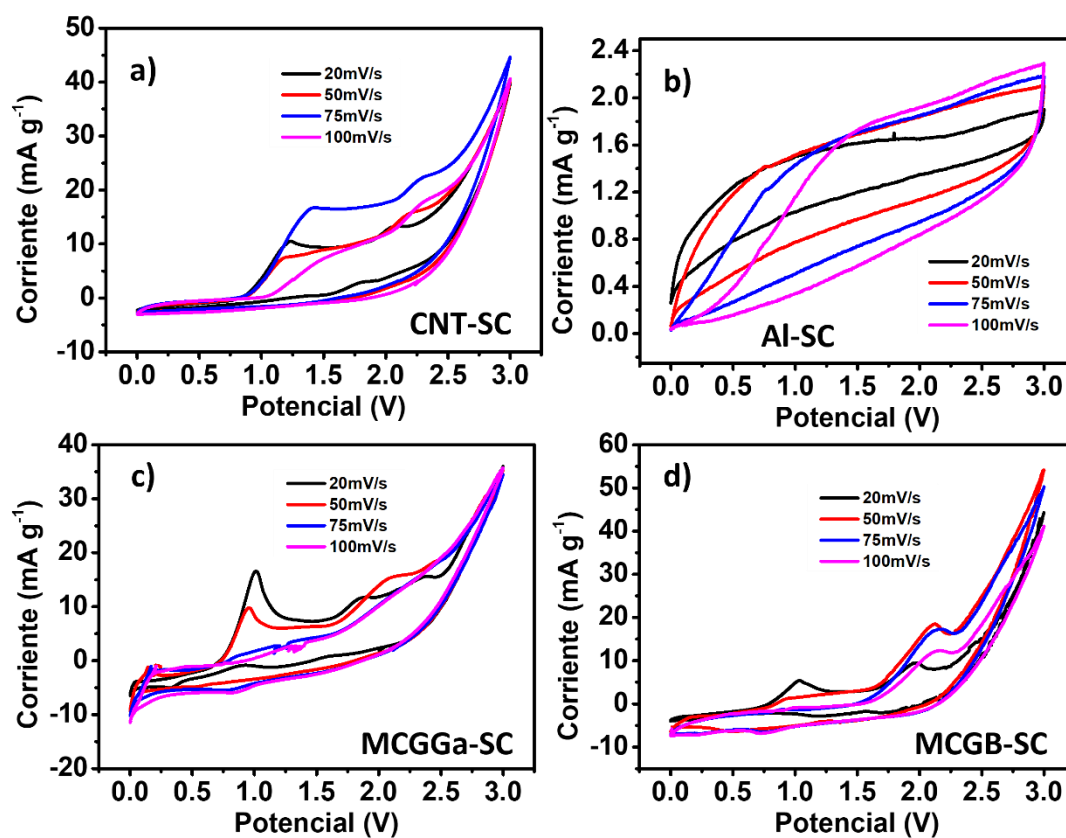
**Fig. 5.3** Difractogramas de a) MCGGa, b) tarjetas de aleaciones que coinciden con MCGGa, c) MCGB, d) tarjetas de las aleaciones que coinciden con MCGB, e) MCGGa-Electrode, f) MCGB-Electrode, g) Al-Electrode, h) tarjeta 01-072-3440 que coincide con el Al-Electrodo.

Adicionalmente, si tomamos en cuenta el porcentaje atómico de Boro de la aleación esperada (0.02) y el faltante de Mn (0.02) en  $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$  para tener un mol de Mn

(composición esperada) son el mismo valor, y para  $Mn_{0.975}CoGe$  varía la composición un 0.005 por lo que son muy cercanas en composición. Esto en conjunto con el análisis XPS del recuadro de la **Fig. 5.2a** nos aporta un indicio más de que el Boro entró en la red cristalina de la aleación MCGB en la composición esperada. En la **Fig. 5.3e** se observa el patrón de difracción de rayos x del MCGGa-electrodo donde se observa un pico predominante alrededor de  $2\theta = 26^\circ$ , este pico es característico de los CNTs y es atribuido al plano (002) [64]. Adicionalmente con una menor intensidad se observan los picos entre  $2\theta = 35^\circ$  y  $2\theta = 50^\circ$  pertenecientes a las tres composiciones presentes aleación de MCGGa, confirmando su presencia en el electrodo. En la **Fig. 5.3f** se muestra en difractograma del MCGB-electrodo donde igualmente encontramos el pico del plano (002) de los CNTs en alrededor de  $2\theta = 26^\circ$ . Los picos principales de la mezcla de aleaciones MCGB también se observan con una baja intensidad entre  $2\theta = 40^\circ$  y  $2\theta = 50^\circ$ . Esta baja intensidad de los picos de ambas aleaciones se debe a la baja cristalinidad, debido al proceso de pulverizado que se llevó a cabo. Finalmente, el patrón de difracción de rayos X experimental del Al-Electrodo se muestra en la **Fig. 5.3g** y la tarjeta cristalográfica del ICDD 01-072-3440 que es la que coincide con el difractograma experimental se muestra en la **Fig. 5.3h**. La tarjeta nos indica que el aluminio presenta un sistema cristalino cúbico y grupo espacial 225 (Fm-3m) con un parámetro de red de 4.065 Å. Si comparamos la tarjeta cristalográfica y el difractograma experimental notamos que no tienen la misma intensidad los picos. Los planos (220) y (311) en el Al-electrodo tienen una mayor intensidad concluyendo que este electrodo tiene textura cristalográfica. Podemos deducir que la textura cristalográfica de este electrodo fue ocasionada por el proceso que se le da a al aluminio para formar las latas. Desde

el proceso de laminado hasta el proceso donde ocurre mayor deformación llamado proceso de embutido.

En la **Fig. 5.4a** se observa el voltamperograma cíclico del dispositivo CNT-SC que sirve como un dispositivo control. En los valores de diferencia de potencial eléctrico bajos (entre 0 y 1V) el dispositivo presenta muy bajas corrientes, a partir de 1 V las curvas se ensanchan y aparece un pico redox alrededor de 1.2 V. A velocidad de barrido de 20mV/s el pico redox presenta una intensidad un poco menor que 0.015 A g<sup>-1</sup> y conforme la velocidad de barrido aumenta la intensidad del pico disminuye (excepto para 75mV/s) debido a una reacción redox que ocurre en el electrodo. Además, conforme aumenta la velocidad de barrido también aumenta un pico redox alrededor de 2.2V, debido a la formación de nuevas especies.



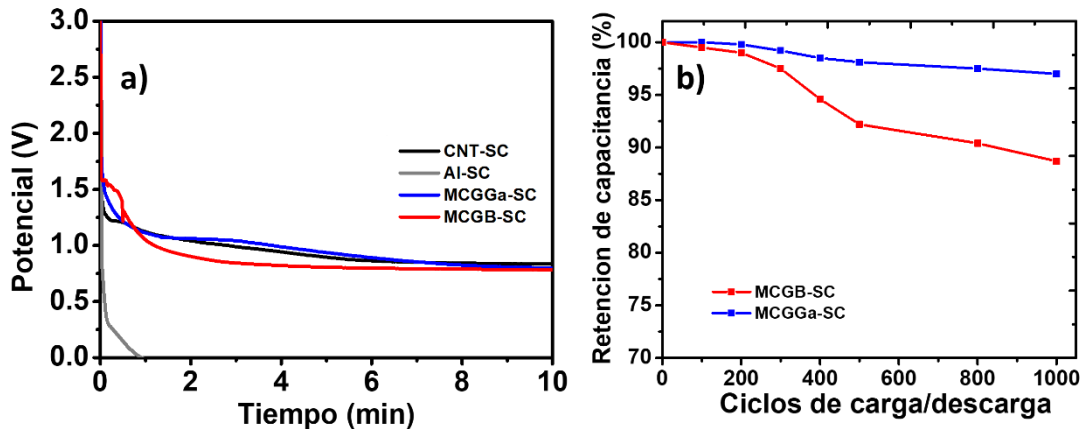
**Fig. 5.4** CV de a) CNT-SC, b) Al-SC, c) MCGGa-SC, d) MCGB-SC

En la **Fig. 5.4b** se observa el CV del segundo dispositivo control (AL-SC) el cual carece de picos redox, por lo tanto, no existe almacenamiento de carga por corrientes farádicas y por la forma de la curva claramente indica el almacenamiento principalmente ocurre por el fenómeno de doble capa. El dispositivo Al-SC presenta muy bajas corrientes en comparación con las del dispositivo CNT-SC. Por otra parte, en el CV del dispositivo MCGGa-SC (**Fig. 5.4c**) se observa un pico intenso en 1.0V indicando un almacenamiento parcial de energía por reacciones redox, este pico va disminuyendo su intensidad conforme la velocidad de barrido y su vez un nuevo pico redox se forma alrededor de 0.8V. Además, la curva se va ensanchando conforme la velocidad de barrido para voltajes menores a 0.75V, teniendo una combinación de procesos farádicos y efecto de doble capa como sistemas de almacenamiento

El CV del MCGGB-SC (**Fig. 5.4d**) presenta un comportamiento similar al de MCGGa-SV, sin embargo, la curva es un poco más delgada, de igual manera ensancha en valores menores a 0.75V y adicionalmente presenta un pico más definido alrededor de 2.2V, De esta forma se comprueba que el uso de las aleaciones intensifica los picos redox generados por el aluminio a la vez que ensanchan la curva en valores de 0-0.75V.

En la **Fig. 5.5a** se muestra la comparación de las curvas GCD (segmento de descarga) de los dispositivos CNT-SC, AL-SC, MCGGa-SC y MCGB-SC a una densidad de corriente de carga de  $1A\ g^{-1}$ . El dispositivo Al-SC es aquel que tiene un tiempo de descarga menor, Al-SC llega a un potencial de 0V en un tiempo menor de 1 minuto, mientras que CNT-SC, MCGGa-SC, MCGB luego de 10 minutos de

descarga mantienen una diferencia de potencial de 0.83V, 0.8V, 0.78 respectivamente.



**Fig. 5.5** a) comparación del segmento de descarga de las curvas GCD a densidad de corriente de  $1A\ g^{-1}$  de los dispositivos CNT-SC, AL-SC, MCGGa-SC y MCGB-SC, b) comparación de la retención de capacitancia de los dispositivos MCGB-SC Y MCGGa-SC durante los 1000 ciclos de carga/descarga.

A partir de esta **Fig. 5.5a** y en conjunto con la **ecuación 4.1** se calcularon las capacitancias específicas de cada dispositivo, con los valores resultantes y la **ecuación 4.2** se obtuvieron las densidades de energía de los dispositivos. Los resultados se resumen en la **Tabla 3**. A partir de estos resultados se puede observar que el dispositivo con menor capacitancia por su rápida descarga Al-SC alcanzando una capacitancia de sólo  $52\ F\ g^{-1}$ , los CNTs aumenta mucho el almacenamiento de carga del SC puesto que el dispositivo CTN-SC alcanza  $313.5\ F\ g^{-1}$  teniendo un aproximado de 6 veces mayor capacitancia que el dispositivo Al-SC. El dispositivo MCGGa tienen una capacitancia específica de  $651.2\ F\ g^{-1}$  superando el dispositivo CNT-SC en casi 2.08 veces mostrando así que la adición de MCGGa provoca un aumento en la capacitancia específica de los supercapacitores elaborados con CTN.

No obstante, el dispositivo que obtuvo la mayor capacitancia específica fue MCGB-SC con un valor de  $862.3 \text{ F g}^{-1}$  logrando así 1.3 veces mayor capacitancia que el MCGGa-SC. La densidad de energía tiene la misma tendencia que la capacitancia, el Al-SC tiene la menor densidad de energía con  $8.3 \text{ W kg}^{-1}$ , el dispositivo CNT-SC tiene alrededor de 11.8 veces mayor densidad de energía con un valor de  $97.8 \text{ Wh kg}^{-1}$ , mientras que con la adición de MCGGa el dispositivo MCGGa-SC alcanza la densidad de energía de  $203.5 \text{ Wh kg}^{-1}$ , mientras que el máximo de densidad de energía fue alcanzado por el dispositivo MCGB-SC con un valor de  $269.5 \text{ Wh kg}^{-1}$  con un claro aumento en la capacitancia específica y densidad de energía de este dispositivo.

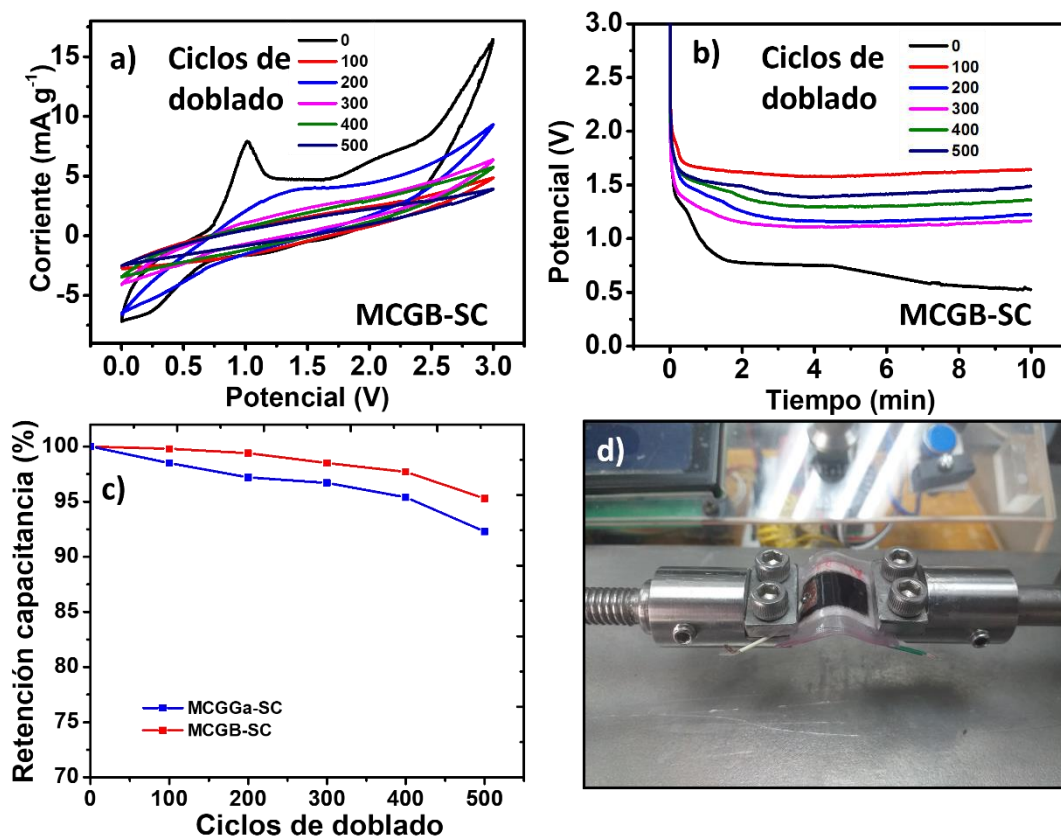
Para determinar la estabilidad química los dispositivos MCGB-SC y MCGGa-SC (los dos dispositivos con mayor capacitancia y densidad de energía) se sometieron a 1000 ciclos de carga/descarga y los resultados se muestran en la **Fig. 5.5b**. El dispositivo MCGGa-SC muestra una alta estabilidad, pues luego de los primeros 100 ciclos mantuvo el 100 % de su capacitancia, posteriormente a los 200 ciclos apenas redujo su capacitancia un 0.2 %, y así se fue reduciendo hasta luego de 1000 ciclos de carga/descarga conservó logró una alta retención de capacitancia con un valor de 97 %. Por otra parte, el MCGB-SC tuvo una pérdida de capacitancia de apenas el 0.5 % en los primeros 100 ciclos y una pérdida del 1 % a los 200 ciclos, conforme avanzaron los ciclos su retención de capacitancia bajó hasta obtener un 88.7 % luego de 1000 ciclos de carga/descarga. Por lo que a pesar de su alta capacitancia y densidad de energía MCGB-SC obtuvo una menor retención de capacitancia en comparación con MCGGa-SC.

**Tabla 3: Capacitancia específica y densidad energética de los dispositivos presentados en esta tesis.**

Supercapacitor	Capacitancia específica (F g <sup>-1</sup> )	Densidad de energía (Wh kg <sup>-1</sup> )
Al-SC	52.2	8.3
CNT-SC	313.5	97.8
MCGGa-SC	651.2	203.5
MCGB-SC	862.3	269.5

Para comprobar no sólo la estabilidad electroquímica sino también la estabilidad física-electroquímica a esfuerzos de doblado dinámico ambos dispositivos fueron sometidos a 500 ciclos de doblado. En la **Fig. 5.6a** el voltamperograma cíclico del dispositivo MCGB a través de los 500 ciclos de doblado. El dispositivo MCGB-SC antes de los ciclos de doblado presenta el característico pico de este dispositivo en 1.0V. A partir de los 100 ciclos de doblado el pico redox desaparece. Después de los 500 ciclos el ancho de la curva baja considerablemente. En la **Fig. 5.6b** se observa la curva de descarga de la GCD del dispositivo MCGB-SC. Sorprendentemente el dispositivo luego de realizar los primeros 100 ciclos el potencial de operación subió alrededor de 1V y posterior a los 300 ciclos el potencial no baja por lo que no muestra un potencial de operación constante en los primeros 500 ciclos. Sin embargo, se observa que en 400 y 500 ciclos los potenciales de operación son de 1.36 y 1.49V mostrando una tendencia a la estabilización. Se realizó el mismo procedimiento para el dispositivo MCGB-SC y se calcularon las capacitancias para ambos dispositivos cuyos resultados se muestran en la **Fig. 5.6c**. Ambos dispositivos presentan una alta retención de capacitancia (arriba del 90 %) luego de 500 ciclos de doblado. Sin embargo, mientras que MCGGa-SC presenta una retención de capacitancia de 92.3 % luego de 500 ciclos, MCGB-SC

presenta una retención de capacitancia del 95 % probando una mayor resistencia a los ciclos de doblado. Finalmente, en la **Fig. 5.6d** se observa un dispositivo montado en el equipo usado para el doblado dinámico de los dispositivos.



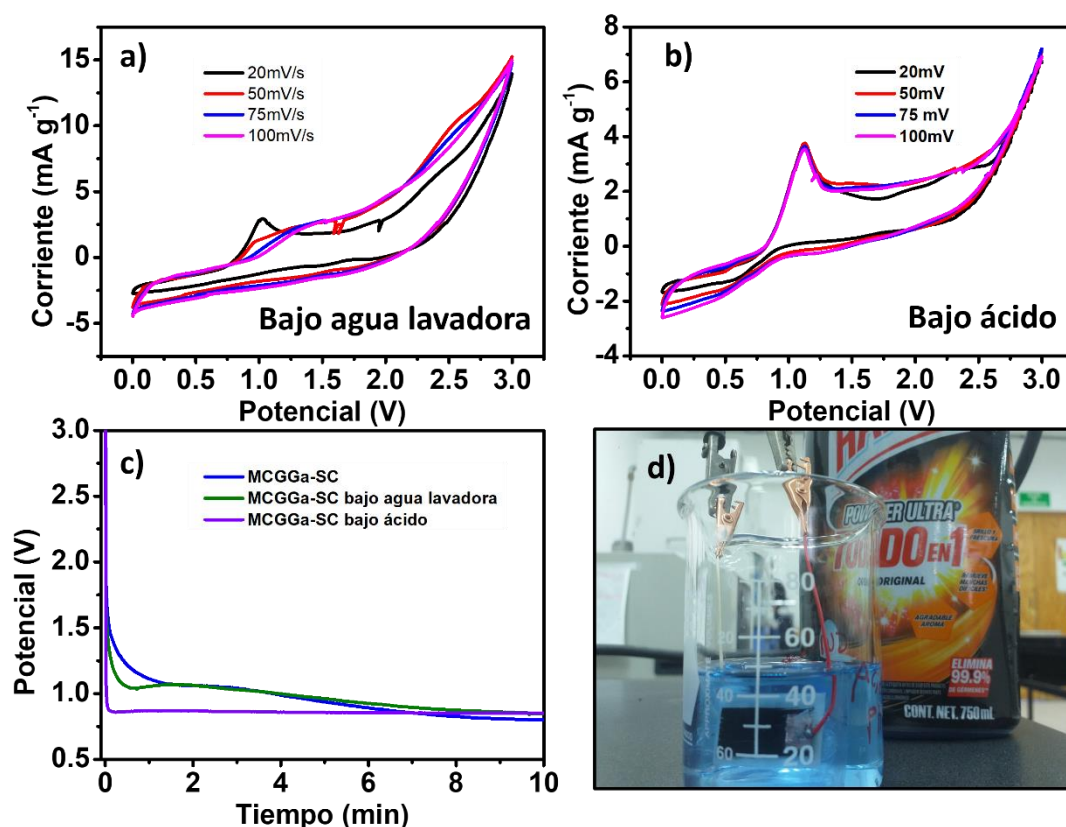
**Fig. 5.6** a) CV del dispositivo MCGB-SC cada 100 ciclos de doblado (desde 0 hasta 500 ciclos), segmento de descarga de la GCD del dispositivo MCGB-SC cada 100 ciclos de doblado (desde 0 hasta 500 ciclos), c) retención de capacitancia durante 500 ciclos de doblado de los dispositivos MCGGa-SC y MCGB-SC medidos cada 100 ciclos.

Para probar el diseño de los dispositivos bajo condiciones a diferentes pH y que son fáciles de encontrar en escenarios habituales en los hogares, el dispositivo MCGGa fue puesto a prueba sumergiéndolo bajo agua de lavadora la tiene un pH medido de 8 y caracterizándolo electroquímicamente. Los CV se muestran en la **Fig. 5.7a**. Se



puede observar que a 20 mV el pico redox a 1V aparece de igual forma que en los dispositivos anteriores y conforme se aumenta la velocidad de barrido el pico disminuye a la vez que aumenta la corriente en valores de potencial más altos y aumenta el ancho de la curva en valores menores a 0.75V. Estos CVs aunque con valores menores de corriente mantienen el mismo comportamiento que fuera del agua. Por otro lado, el mismo dispositivo (MCGGa-SC) fue sumergido en una solución de limpiador de baños y azulejos (**Fig. 5.7d**) el cual contienen un porcentaje del 6.75 % de ácido clorhídrico y el pH de la solución fue medido con un valor de 3. Los CV resultantes de esta prueba se muestran en la **Fig. 5.7b**. En este caso el pico Redox del dispositivo apareció en 1.1V y a pesar de los bajos valores de corriente obtenidos para este dispositivo, el pico redox se mantuvo conforme se aumentaba la velocidad de barrido y además hubo ligero un ensanchamiento de la curva del CV menores a 0.85V y un ligero ensanchamiento en valores mayores a 1.3V. Mostrando así un mayor almacenamiento de doble capa en ese rango. Finalmente, para determinar su estabilidad luego de 2hrs se midieron las GCD de los dispositivos bajo agua de lavadora y bajo ácido a  $1A\ g^{-1}$ . En la **Fig. 5.7c** se compara el segmento de descarga de la GCD del dispositivo fuera del agua y aquellos que fueron sumergidos en agua de lavadora y solución ácida. El potencial de operación de los dispositivos MCGGa-SC, MCGGa-SC bajo agua de lavadora y MCGGa-SC bajo ácido son 0.8, 0.85 y 0.85V mostrando sorprendentemente así un potencial de operación incluso mayor que el del dispositivo fuera de las soluciones. Además, se calculó la capacitancia del dispositivo bajo cada condición y los resultados se muestran en la **Tabla 4**. Como se observa la capacitancia del dispositivo MCGGa-SC bajo el agua de lavadora es de  $620\ F\ g^{-1}$ , bastante similar a MCGGa-SC, reduciendo apenas un

4.8 %. La densidad de energía muestra una tendencia igual con un valor de 86.1 Wh kg<sup>-1</sup>. Por otra parte, el dispositivo MCGGa-SC bajo ácido tiene una capacitancia de 657.3 F g<sup>-1</sup>, siendo muy parecido a MCGGa-SC apenas un 0.01 % mayor mientras que la densidad de energía sí presenta un descenso en su valor llegando a 91.3 Wh kg<sup>-1</sup>. Mostrando que el diseño de estos dispositivos mantiene buenas propiedades electroquímicas debajo de soluciones ácidas y básicas comúnmente encontradas en las casas.



**Fig. 5.7** a) CV del dispositivo MCGGa sumergido en agua de lavadora, b) CV del dispositivo sumergido en solución ácida de líquido limpiador de baños y pisos, c) segmento de descarga de los dispositivos MCGGa-SC, MCGGa-SC bajo agua de lavadora y MCGGa-SC bajo ácido. Dispositivo MCGGa-SC sumergido en solución ácida y la botella del líquido limpiador de baños de fondo.

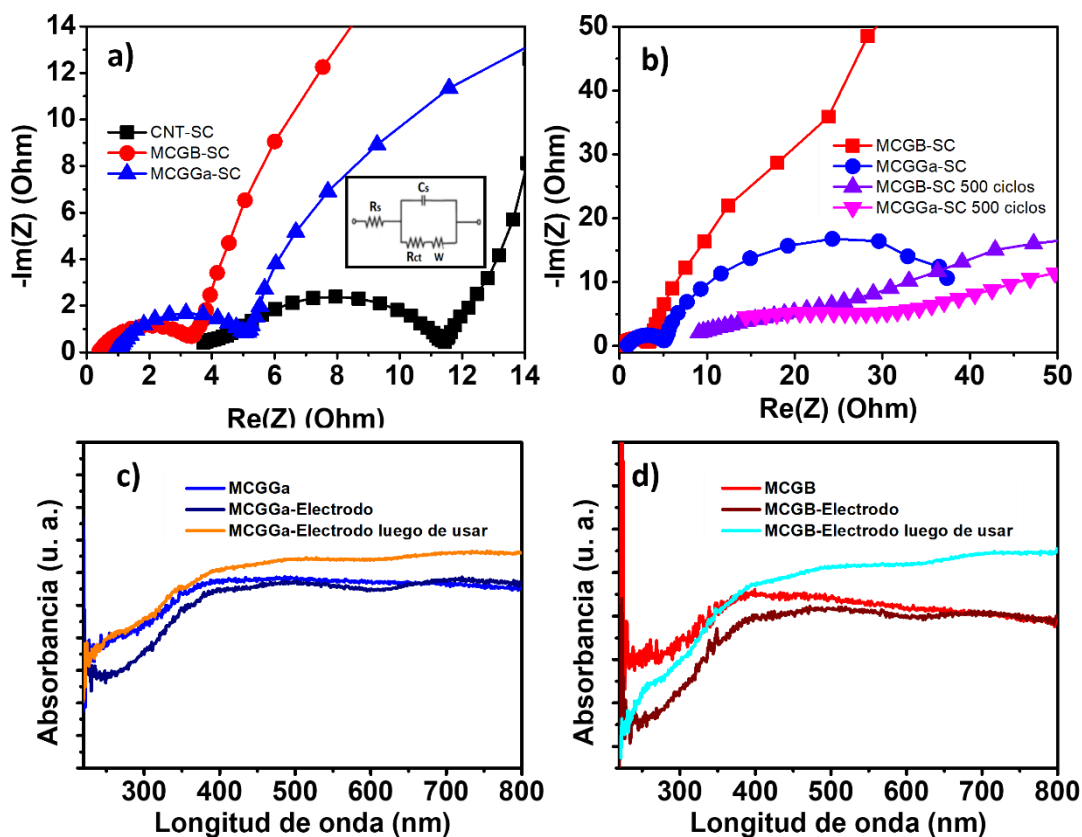
**Tabla 4: Comparación de capacitancia específica y densidad de energía del dispositivo MCGGa bajo condiciones ácidas y bases.**

Supercapacitor	Capacitancia específica (F g <sup>-1</sup> )	Densidad de energía (Wh kg <sup>-1</sup> )
MCGGa-SC	651.2	203.5
MCGGa-SC bajo agua de lavadora	620.0	86.1
MCGGa-SC bajo ácido	657.3	91.3

Para entender el proceso de transferencia de carga que hay entre cada componente de los SC se realizaron las pruebas EIS a cada dispositivo. En la **Fig. 5.8a** se muestra la comparación de EIS de los dispositivos CNT-SC, MCGB-SC y MCGGa-SC. Los datos fueron ajustados al circuito equivalente mostrado en el recuadro de la **Fig. 5.8a** y para cada dispositivo se calculó su  $R_s$  y su  $R_{ct}$ . El dispositivo CNT-SC es el que muestra la mayor  $R_{ct}$  con 7.70  $\Omega$  y la mayor  $R_s$  con 11.24  $\Omega$ , el dispositivo MCGGa-SC disminuye hasta tener valores de 4.17  $\Omega$  y 4.9  $\Omega$  para  $R_{ct}$  y  $R_s$  respectivamente. Finalmente, el dispositivo MCGB-SC obtuvo la menor  $R_{ct}$  y  $R_s$  con valores de 3.02  $\Omega$  y 3.18  $\Omega$ . Claramente, la adición de las aleaciones metálicas MCGB y MCGGa reduce las resistencias  $R_{ct}$  y  $R_s$ , incrementando así la difusión y almacenamiento de iones, así como reduciendo la resistencia que ocurre para la transferencia de electrones a través de todo el dispositivo.

En la **Fig. 5.8b** se comparó las curvas Nyquist de los dispositivos antes y después de los 500 ciclos de doblado. La  $R_{ct}$  del dispositivo MCGGa después de los 500 ciclos se estimó en 18.6  $\Omega$  mientras que su  $R_s$  se estimó en 15.3  $\Omega$ . Para el dispositivo MCGB-SC luego de los 500 ciclos de doblado su  $R_{ct}$  y  $R_s$  se calcularon

en 15.7 y 9.7  $\Omega$  respectivamente. Debido a que el dispositivo MCGB-SC tiene menores  $R_{ct}$  y  $R_s$  luego de 500 ciclos de doblado junto con una retención de capacitancia mayor, se comprueba que este dispositivo tiene una mayor estabilidad físico-electroquímica ante los ciclos de doblado.



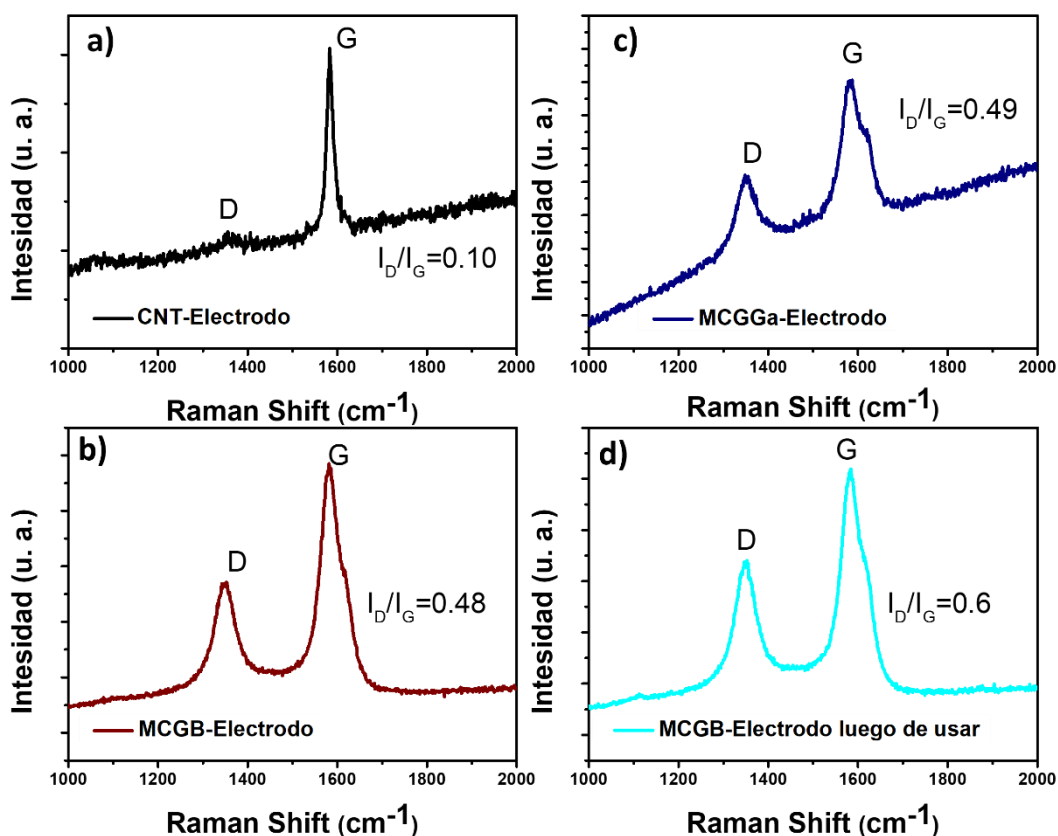
**Fig. 5.8** a) curvas Nyquist de los dispositivos CNT-SC, MCGB-SC, MCGGa-SC, b) comparación de las curvas Nyquist de los dispositivos MCGB-SC y MCGGa-SC antes y después de los 500 ciclos de doblado, c) espectro UV-VIS de la aleación MCGGa, MCGGa-Electrodo y MCGGa-Electrodo luego de usar en el dispositivo SC, d) espectro UV-VIS de la aleación MCGB, MCGB-Electrodo y MCGB-Electrodo luego de usar en el dispositivo SC.

Con el objetivo para indagar si una de las causas del mayor almacenamiento de carga de los dispositivos es la formación de vacancias las aleaciones y electrodos

se les midió su absorbancia. Es sabido que la absorbancia en la región visible aumenta con el número de vacancias [65]. la **Fig. 5.8c** se muestra el espectro de absorbancia en la región UV-VIS de la aleación MCGGa, MCGGa-Electrodo y MCGGa-electrodo luego de usar en el dispositivo. La aleación MCGGa tienen una baja absorción en la región de 200 a 350 nm por lo que no indica la presencia de algún tipo de óxido. mientras que la mayor parte de la absorbancia se da de 350 a 800 nm. El MCGGa-Electrodo tiene un amplio rango de absorción que comienza en 260 con una baja absorción y termina con el máximo alrededor de 800 debido a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los CNTs [66]. El MCGGa-Electrodo luego de usar en el SC tiene la curva similar al MCGGa-Electrodo, pero con una mayor absorción en todo el espectro indicando que hay un aumento en las vacancias de oxígeno. En la **Fig. 5.8d** se muestra el espectro de absorbancia en la región UV-VIS de la aleación MCGB, el MCGB-Electrodo y el MCGB-electrodo luego de usar en el SC. La aleación MCGB presenta una curva de absorción similar a MCGGa con baja absorción en el rango UV de 200 a 350nm y una mayor absorbancia a partir de 350 hasta 800 nm. Igualmente, no hay indicios de óxido en la aleación. Para el caso de MCGB-electrodo luego de usar también se ve un claro aumento en la absorbancia de todo el espectro con respecto a MCGB-Electrodo. Esto nos da un indicio de que también al momento de usar en el SC el MCGB-Electrodo forma vacancias de oxígeno en su superficie.

Para comprobar la generación de defectos en los electrodos se midieron los espectros RAMAN de CNT-Electrodo, MCGGa-SC electrodo, MCGB-Electrodo y

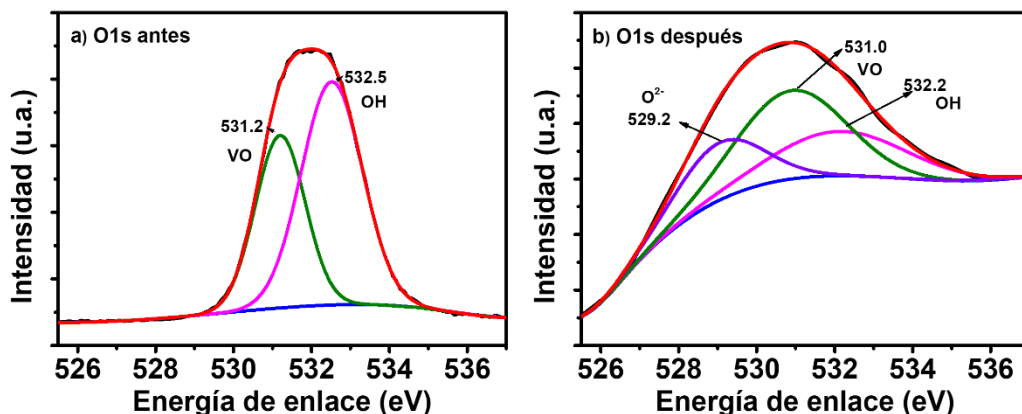
MCGB-Electrodo luego de usar en el dispositivo SC. Los resultados se muestran en la **Fig. 5.9**. Existen dos bandas para los materiales de carbono bien conocidas en la literatura, la banda que aparece alrededor de  $1585\text{ cm}^{-1}$  denominada banda G la cual se relaciona con los modos de tensión de los enlaces C-C de la red hexagonal, por lo que ocurre cuando no hay defectos en la red, la segunda banda que aparece alrededor de  $1350\text{ cm}^{-1}$  se denomina banda D y aparece cuando en la red hexagonal del carbono aparece algún defecto. La razón entre la banda D y la banda G ( $I_D/I_G$ ) se usa para determinar la cantidad de defectos [67]. El CNT-Electrodo tiene una relación  $I_D/I_G$  de 0.1 lo que muestra que los CNTs no presentan muchos defectos en su red. Por otra parte, el MCGGa-electrodo tiene una relación  $I_D/I_G$  de 0.49 de esta manera se observa un incremento de los defectos en la red con la adición de MCGGa. MCGB-Electrodo presenta una razón  $I_D/I_G$  de 0.48 bastante similar a MCGGa. Por lo que al adicionar cualquier aleación incrementa los defectos de la red de carbono. Sin embargo, el MCGB-SC luego de usar en el dispositivo aumentó la relación  $I_D/I_G$  llegando a alcanzar un valor de 0.6, siendo 6 veces mayor que el CNT-Electrodo y 1.25 veces mayor que MCGB-Electrodo. Por lo que al usar en el dispositivo se incrementan los defectos de la red.



**Fig.5.9** espectros RAMAN de a) CNT-Electrodo, b) MCGa-Electrodo, c) MCGB-Electrodo y d) MCGB-Electrodo luego de usar en el dispositivo SC.

Por último, se realizó un XPS del electrodo MCGB (**Fig.5.10**) para tener la prueba definitiva de los defectos en la superficie del electrodo. En la **Fig. 5.10a** se observa el MCGB-Electrodo antes de usar en el dispositivo SC donde se encontró una banda en 531.2 eV y otra en 532.5 eV que fueron atribuidas a las vacancias de oxígeno (VO) y a los grupos OH posiblemente unidos a la red gráfica respectivamente [68,69]. Luego de que el MCGB-Electrodo fuera usado en el dispositivo (**Fig.5.10b**) se encontró una banda en 529.2 eV atribuida a las especies  $O^{2-}$  u oxígenos de la red, también otras 2 bandas en 531.0 eV y 532.2 eV atribuidas a las vacancias de oxígeno y grupos OH respectivamente [68–70]. Como podemos observar la banda de vacancias de oxígeno luego de usar en el dispositivo tienen una mayor intensidad de alrededor de 1.3 veces mayor con respecto a antes de usar. Esto claramente

muestra que luego se usar el MCGB-Electrodo en el SC existe un incremento en el número de vacancias, lo cual ayuda a incrementar el almacenamiento de carga.



**Fig. 5.10** XPS del MCGB-electrodo antes a) y después b) de su uso en el dispositivo.

Tomando en cuenta la literatura además de las vacancias de oxígeno es probable la presencia de  $Mn^{2+}$  y  $Co^{2+}$  que actúen como centros redox para el almacenamiento de carga en el dispositivo [71]. Asimismo,  $Ge^{4+}/Ge^{2+}$  puede usarse para almacenamiento carga [72]. Adicionalmente, aunque el Boro sólo presenta el estado de oxidación ( $3^+$ ), este estado oxidado se presenta en la superficie de electrodos con muy altas capacitancias ( $1063 F g^{-1}$ ) [73] y el boro de la aleación MCGB puede llegar a ese estado por medio de la oxidación con el aire o el electrolito ácido. Además, por sí mismo el Boro en estado metálico puede parcialmente transferir sus electrones a otros metales (eje. Níquel) para un incremento en la capacitancia específica y retención de capacitancia [74]. Como se observó en el recuadro de la **Fig. 5.2a** el análisis XPS del MCGB-Electrodo muestra una señal del Orbital B 1s conformado por la combinación de tres señales en 189.5, 191.6 y 193 eV, atribuidos a B-C, B-Metal y B-O respectivamente [75–77]. Debido a la intensidad del pico en 191.6 eV indica que principalmente está el boro unido a otro metal de la aleación y a la vez contener una baja cantidad de oxígeno en la red.



## 6.0 Conclusiones

1. La adición de aleaciones metálicas de MnCoGe dopadas con B o Ga a los CNTs incrementa la capacitancia específica y densidad de energía del dispositivo SC resultante. Asimismo, es posible la construcción de dispositivos SC flexibles a partir de residuos metálicos de lata de aluminio que tengan densidades de energías similares o mayores a los previamente dispositivos reportados.
2. El dispositivo MCGB-SC presenta la mayor capacitancia específica ( $862 \text{ F g}^{-1}$ ) y la mayor densidad de energía ( $269.5 \text{ Wh kg}^{-1}$ ). Además, MCGB-SC tiene una capacitancia específica 16.5 mayor que Al-SC, 2.75 veces mayor que CNT-SC y 1.32 veces mayor que MCGGa-SC.
3. En comparación con varios dispositivos SC previamente reportados MCGB-SC tiene una capacitancia específica en un rango de 4.29 hasta 23.6 veces mayor.
4. Evaluando la estabilidad química se muestra que luego de 1000 ciclos GCD MCGB-SC tiene una alta retención de capacitancia de 88.7 % y MCGGa-SC una mayor retención de 97 %.
5. El dispositivo MCGB-SC presenta la mayor retención de capacitancia luego de 500 ciclos de doblado con un valor de 95 %.
6. Además, las pruebas de dispositivos bajo agua de lavadora y solución ácida demuestran la resistencia que presenta el diseño de estos dispositivos.
7. MCGB-SC muestra una menor resistencia interna ( $R_{ct}$  y  $R_s$ ) que favorece la difusión de iones y transferencia electrónica lo cual contribuye para obtener la mayor capacitancia y densidad de energía.
8. Las pruebas XPS, UV-VIS y RAMAN además de comprobar la presencia de vacancias de oxígeno, que favorecen el almacenamiento de carga, muestra que

el MCGB-Electrodo tiene una mayor cantidad de estos defectos con respecto a MCGGa-Electrodo (27 % más), ver orbital O1s, por esto, el dispositivo elaborado con la aleación MCGB tuvo mayor capacitancia, ya que cuenta con más centros oxido-reducción para el almacenamiento de carga.

9. Se propone un mayor almacenamiento de carga por las posibles especies  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ge^{4+}/Ge^{2+}$  que funcionan como centros redox. Así como una posible aparición del  $Bi^{3+}$  (su estado oxidado) junto con su estado metálico, incrementando la capacitancia específica por una transición de un estado a otro actuando como centro redox o por serado cada estado incrementando así sus propiedades electroquímicas por las causas discutidas en la sección previa.
10. Tomando en cuenta las propiedades electroquímicas del dispositivo MCGB-SC en conjunto con su resistencia a los ciclos de doblado y la resistencia del dispositivo a ambientes bajo soluciones a distintas pH, este dispositivo presenta propiedades deseables para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía usados en dispositivos portables flexibles.

## 7.0 Perspectivas

- Llevar a cabo el análisis FTIR para determinar los grupos funcionales que se presentan antes y después del uso del SC.
- Llevar a cabo el análisis mediante XPS de los estados de oxidación de los elementos B, Ga, Mn, Co, Ge.
- Probar el desempeño electroquímico del dispositivo dentro del agua a distintas temperaturas y otras condiciones para determinar su rango de temperatura de operación y limitantes de uso.
- Realizar el dispositivo con polímeros biodegradables para determinar si es posible conservar el diseño a la vez que se produce un dispositivo más amigable con el medio ambiente cuando termine su vida útil.
- Escritura de un artículo con los resultados de la información recabada.

## 8.0 Referencias

- [1] S. Kılıç Depren, M.T. Kartal, N. Çoban Çelikdemir, Ö. Depren, Energy consumption and environmental degradation nexus: A systematic review and meta-analysis of fossil fuel and renewable energy consumption, *Ecol Inform.* 70 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ecoinf.2022.101747>.
- [2] W. Lutz, R. Qiang, Determinants of human population growth, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences.* 357 (2002) 1197–1210. <https://doi.org/10.1098/rstb.2002.1121>.
- [3] W. Wang, L.W. Fan, P. Zhou, Evolution of global fossil fuel trade dependencies, *Energy.* 238 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121924>.
- [4] F. Perera, K. Nadeau, Climate Change, Fossil-Fuel Pollution, and Children’s Health, *New England Journal of Medicine.* 386 (2022) 2303–2314. <https://doi.org/10.1056/nejmra2117706>.
- [5] A.G. Olabi, M.A. Abdelkareem, Renewable energy and climate change, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 158 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112111>.
- [6] A.A. Kebede, T. Kalogiannis, J. Van Mierlo, M. Berecibar, A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 159 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112213>.
- [7] X. Zhang, Z. Li, L. Luo, Y. Fan, Z. Du, A review on thermal management of lithium-ion batteries for electric vehicles, *Energy.* 238 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121652>.
- [8] W. Wang, B. Yuan, Q. Sun, R. Wennersten, Application of energy storage in integrated energy systems — A solution to fluctuation and uncertainty of renewable energy, *J Energy Storage.* 52 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104812>.
- [9] Y. Liang, C.Z. Zhao, H. Yuan, Y. Chen, W. Zhang, J.Q. Huang, D. Yu, Y. Liu, M.M. Titirici, Y.L. Chueh, H. Yu, Q. Zhang, A review of rechargeable batteries for portable electronic devices, *InfoMat.* 1 (2019) 6–32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>.
- [10] Q. Hassan, M. Jaszczur, A.M. Abdulateef, J. Abdulateef, A. Hasan, A. Mohamad, An analysis of photovoltaic/supercapacitor energy system for improving self-consumption and self-sufficiency, *Energy Reports.* 8 (2022) 680–695. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.12.021>.
- [11] A.G. Olabi, Q. Abbas, A. Al Makky, M.A. Abdelkareem, Supercapacitors as next generation energy storage devices: Properties and applications, *Energy.* 248 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123617>.
- [12] M.R. Nakhkash monakh, T. Nguyen Gia, I. Azimi, A. Anzanpour, A.M. Rahmani, P. Liljeberg, Analysis of Performance and Energy Consumption of Wearable Devices and Mobile Gateways in IoT Applications, n.d.
- [13] M.U. Bukhari, A. Khan, K.Q. Maqbool, A. Arshad, K. Riaz, A. Bermak, Waste to energy: Facile, low-cost and environment-friendly triboelectric nanogenerators using recycled plastic and electronic wastes for self-powered portable electronics, *Energy Reports.* 8 (2022) 1687–1695. <https://doi.org/10.1016/J.EGYR.2021.12.072>.
- [14] M.L.R. Liman, M.T. Islam, M.M. Hossain, Mapping the Progress in Flexible Electrodes for Wearable Electronic Textiles: Materials, Durability, and Applications, *Adv Electron Mater.* 8 (2022). <https://doi.org/10.1002/aelm.202100578>.

- [15] A.H. Anwer, N. Khan, M.Z. Ansari, S.S. Baek, H. Yi, S. Kim, S.M. Noh, C. Jeong, Recent Advances in Touch Sensors for Flexible Wearable Devices, *Sensors*. 22 (2022). <https://doi.org/10.3390/s22124460>.
- [16] Y. Wang, X. Wu, Y. Han, T. Li, Flexible supercapacitor: Overview and outlooks, *J Energy Storage*. 42 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103053>.
- [17] W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K.H. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood, E.E. Kwon, Recent advancements in supercapacitor technology, *Nano Energy*. 52 (2018) 441–473. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.013>.
- [18] E. Frackowiak, Carbon materials for supercapacitor application, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 9 (2007) 1774–1785. <https://doi.org/10.1039/b618139m>.
- [19] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Springer US, 1999. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>.
- [20] L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, F. Sun, D.G. Dorrell, A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 81 (2018) 1868–1878. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.283>.
- [21] H. Zhan, Y.W. Chen, Q.Q. Shi, Y. Zhang, R.W. Mo, J.N. Wang, Highly aligned and densified carbon nanotube films with superior thermal conductivity and mechanical strength, *Carbon N Y*. 186 (2022) 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.09.069>.
- [22] A. Venkataraman, E.V. Amadi, Y. Chen, C. Papadopoulos, Carbon Nanotube Assembly and Integration for Applications, *Nanoscale Res Lett*. 14 (2019). <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3046-3>.
- [23] Z. Zhai, L. Zhang, T. Du, B. Ren, Y. Xu, S. Wang, J. Miao, Z. Liu, A review of carbon materials for supercapacitors, *Mater Des*. 221 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111017>.
- [24] R. Ranjithkumar, S.E. Arasi, S. Sudhakar, N. Nallamuthu, P. Devendran, P. Lakshmanan, M.K. Kumar, Enhanced electrochemical studies of ZnO/CNT nanocomposite for supercapacitor devices, *Physica B Condens Matter*. 568 (2019) 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.05.025>.
- [25] A.A. Kalam, J. Bae, Low-Cost, High-Efficiency Conductive Papers Fabricated Using Multi-Walled Carbon Nanotubes, Carbon Blacks and Polyvinyl Alcohol as Conducting Agents, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 4 (2015) M41–M45. <https://doi.org/10.1149/2.0261507JSS/XML>.
- [26] L. Liu, Z. Niu, J. Chen, Flexible supercapacitors based on carbon nanotubes, *Chinese Chemical Letters*. 29 (2018) 571–581. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2018.01.013>.
- [27] H. Pan, J. Li, Y.P. Feng, Carbon nanotubes for supercapacitor, *Nanoscale Res Lett*. 5 (2010) 654–668. <https://doi.org/10.1007/S11671-009-9508-2/FIGURES/11>.
- [28] S. Zhu, J. Ni, Y. Li, Carbon nanotube-based electrodes for flexible supercapacitors, *Nano Research* 2020 13:7. 13 (2020) 1825–1841. <https://doi.org/10.1007/S12274-020-2729-5>.
- [29] W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K.H. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood, E.E. Kwon, Recent advancements in supercapacitor technology, *Nano Energy*. 52 (2018) 441–473. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2018.08.013>.
- [30] B. Pal, J.B. Matsoso, A.K. Parameswaran, P.K. Roy, D. Lukas, J. Luxa, P. Marvan, J. Azadmanjiri, Z. Hrdlicka, R. Jose, Z. Sofer, Flexible, ultralight, and high-energy

- density electrochemical capacitors using sustainable materials, *Electrochim Acta*. 415 (2022) 140239. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2022.140239>.
- [31] X. Shi, L. Sun, X. Li, L. Wu, J. Qian, J. Wang, Y. Lin, S. Su, C. Sun, Y. Zhang, Y. Zhang, High-performance flexible supercapacitor enabled by Polypyrrole-coated NiCoP@CNT electrode for wearable devices, *J Colloid Interface Sci.* 606 (2022) 135–147. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.016>.
- [32] R.R. Wu, L.F. Bao, F.X. Hu, H. Wu, Q.Z. Huang, J. Wang, X.L. Dong, G.N. Li, J.R. Sun, F.R. Shen, T.Y. Zhao, X.Q. Zheng, L.C. Wang, Y. Liu, W.L. Zuo, Y.Y. Zhao, M. Zhang, X.C. Wang, C.Q. Jin, G.H. Rao, X.F. Han, B.G. Shen, Giant barocaloric effect in hexagonal Ni<sub>2</sub>In-type Mn-Co-Ge-In compounds around room temperature, *Sci Rep.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep18027>.
- [33] J. Liu, K. Skokov, O. Gutfleisch, Magnetostructural transition and adiabatic temperature change in Mn-Co-Ge magnetic refrigerants, *Scr Mater.* 66 (2012) 642–645. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.01.048>.
- [34] Y. Xu, X. Wang, C. An, Y. Wang, L. Jiao, H. Yuan, Facile synthesis route of porous MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires and their excellent electrochemical properties in supercapacitors, *J Mater Chem A Mater.* 2 (2014) 16480–16488. <https://doi.org/10.1039/c4ta03123g>.
- [35] P.-P. Sun, Y.-H. Zhang, J. Mu, B. Tian, F.-N. Shi, Structure and electrochemical performance of a GeMo bimetal complex as anodes for lithium ion batteries and supercapacitors, *Inorg Chem Commun.* 125 (2021) 108436. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108436>.
- [36] X. Chen, H. Chai, Y. Cao, W. Zhou, Y. Li, Y. Yang, Hierarchical CoGa layered double hydroxides grown on nickel foam as high energy density hybrid supercapacitor, *Chemical Engineering Journal.* 381 (2020) 122620. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122620>.
- [37] K.G. Govindarasu, R. Venkatesan, R.K. Rajagopal, G. Rajamanickam, P. Arumugam, Enhanced electrochemical performances of three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon by boron-doping for supercapacitor applications, *J Appl Electrochem.* 53 (2023) 1111–1124. <https://doi.org/10.1007/s10800-022-01833-4>.
- [38] V. Verlag, Handbook of aluminium recycling, Gmbh, 2006.
- [39] D. Brough, H. Jouhara, The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery, *International Journal of Thermofluids.* 1–2 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2019.100007>.
- [40] A. Gupta, B. Basu, Sustainable Primary Aluminium Production: Technology Status and Future Opportunities, *Transactions of the Indian Institute of Metals.* 72 (2019) 2135–2150. <https://doi.org/10.1007/s12666-019-01699-9>.
- [41] S.X. Yan, S.H. Luo, J. Feng, L. Yang, P.W. Li, Q. Wang, Y.H. Zhang, X. Liu, L.J. Chang, Asymmetric, Flexible Supercapacitor Based on Fe-Co Alloy@Sulfide with High Energy and Power Density, *ACS Appl Mater Interfaces.* 13 (2021) 49952–49963. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c14537>.
- [42] A.E. Elkholy, F. El-Taib Heakal, N.K. Allam, A facile electrosynthesis approach of amorphous Mn-Co-Fe ternary hydroxides as binder-free active electrode materials for high-performance supercapacitors, *Electrochim Acta.* 296 (2019) 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.038>.

- [43] A.A. Saleh, A. Amer, D.M. Sayed, N.K. Allam, A facile electrosynthesis approach of Mn-Ni-Co ternary phosphides as binder-free active electrode materials for high-performance electrochemical supercapacitors, *Electrochim Acta.* 380 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138197>.
- [44] S. Liu, K. San Hui, K. Nam Hui, J. Moon Yun, K. Ho Kim, Vertically Stacked Bilayer  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  / $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  Heterostructures on Functionalized Graphite Paper for High-Performance Electrochemical Capacitors, n.d.
- [45] J.K. Das, A. Padhy, S. Parida, R.M. Pathi, J.N. Behera, Tetra germanium nonaselenide enwrapped with reduced graphene oxide and functionalized carbon nanotubes ( $\text{Ge}_4\text{Se}_9$  /RGO/FCNTs) hybrids for improved energy storage performances, *Dalton Transactions.* 51 (2022) 11526–11535. <https://doi.org/10.1039/D2DT01637K>.
- [46] C. Li, X. Li, H. Wang, M. Zheng, F. Tian, R. Tan, P. Huo, Y. Yan, X. Wang, Fabricated Ga (III) heterovalent substituted NiCo layered double hydroxides (NiCoGa-LDHs) electrode material for designed hybrid supercapacitor, *J Alloys Compd.* 871 (2021) 159487. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159487>.
- [47] X. Hu, S. Liu, Y. Chen, J. Jiang, H. Cong, J. Tang, Y. Sun, S. Han, H. Lin, Rational design of flower-like cobalt-manganese-sulfide nanosheets for high performance supercapacitor electrode materials, *New Journal of Chemistry.* 44 (2020) 11786–11795. <https://doi.org/10.1039/d0nj01727b>.
- [48] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*, n.d.
- [49] A. Chauhan, *Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology*, *J Anal Bioanal Tech.* 5 (2014). <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000212>.
- [50] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems*, n.d.
- [51] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2nd ed., CSIC, Madrid, 2011.
- [52] B.M. Tissue, *Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy*, in: *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2002. <https://doi.org/10.1002/0471266965.com059>.
- [53] D. Kumar, S. Manik, P. Arnulf, M. Editors, *Progress in Optical Science and Photonics Modern Techniques of Spectroscopy Basics, Instrumentation, and Applications*, n.d. <http://www.springer.com/series/10091>.
- [54] *An Introduction to Laser Spectroscopy*, Springer US, 2002. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0727-7>.
- [55] A. Yu, V. Chabot, J. Zhang, *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery fundamentals and applications*, CRC Press, 2012.
- [56] Christine. Lefrou, P. Fabry, J.-Claude. Poignet, *Electrochemistry The basics, with examples*, EDP sciences, 2009.
- [57] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao, M.E. Orazem, *Electrochemical impedance spectroscopy*, *Nature Reviews Methods Primers.* 1 (2021). <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00039-w>.
- [58] S. Fleischmann, J.B. Mitchell, R. Wang, C. Zhan, D. Jiang, V. Presser, V. Augustyn, Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials, *Chem Rev.* 120 (2020) 6738–6782. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00170>.

- [59] N.O. Laschuk, E.B. Easton, O. V. Zenkina, Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry, *RSC Adv.* 11 (2021) 27925–27936. <https://doi.org/10.1039/D1RA03785D>.
- [60] J.L. Vishart, J. Castillo-León, W.E. Svendsen, pyEIA: A Python-based framework for data analysis of electrochemical methods for immunoassays, *SoftwareX.* 15 (2021) 100720. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.softx.2021.100720>.
- [61] R. Mendoza, J. Oliva, V. Rodriguez-Gonzalez, Effect of the micro-, meso- and macropores on the electrochemical performance of supercapacitors: A review, *Int J Energy Res.* 46 (2022) 6989–7020. <https://doi.org/10.1002/er.7670>.
- [62] S. Azmi, E. Frackowiak, Redox activity from the electrolyte and electrode in electrochemical capacitors, *Electrochem Commun.* 138 (2022) 107289. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107289>.
- [63] C. Suryanarayana, Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials, *Research.* 2019 (2019). <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>.
- [64] S. H, Synthesis of Carbon Nanotubes for Oil-water Interfacial Tension Reduction, *Oil & Gas Research.* 1 (2015). <https://doi.org/10.4172/2472-0518.1000104>.
- [65] J. Wang, Z. Wang, B. Huang, Y. Ma, Y. Liu, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO, *ACS Appl Mater Interfaces.* 4 (2012) 4024–4030. <https://doi.org/10.1021/am300835p>.
- [66] M. Abdolkarimi-Mahabadi, A. Bayat, A. Mohammadi, Use of UV-Vis Spectrophotometry for Characterization of Carbon Nanostructures: a Review, *Theoretical and Experimental Chemistry.* 57 (2021) 191–198. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09687-1>.
- [67] A. Jorio, R. Saito, Raman spectroscopy for carbon nanotube applications, *J Appl Phys.* 129 (2021) 021102. <https://doi.org/10.1063/5.0030809>.
- [68] J.Y.Y. Loh, N.P. Kherani, X-ray Photospectroscopy and Electronic Studies of Reactor Parameters on Photocatalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide by Defect-Laden Indium Oxide Hydroxide Nanorods, *Molecules.* 24 (2019) 3818. <https://doi.org/10.3390/molecules24213818>.
- [69] T. Chen, S.-Y. Liu, Q. Xie, C. Detavernier, R.L. Meirhaeghe, X.-P. Qu, The effects of deposition temperature and ambient on the physical and electrical performance of DC-sputtered n-ZnO/p-Si heterojunction, *Applied Physics A.* 98 (2010) 357–365. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5386-9>.
- [70] A. Zedan, A. AlJaber, Combustion Synthesis of Non-Precious CuO-CeO<sub>2</sub> Nanocrystalline Catalysts with Enhanced Catalytic Activity for Methane Oxidation, *Materials.* 12 (2019) 878. <https://doi.org/10.3390/ma12060878>.
- [71] Y. Li, X. Shang, C. Song, J. Chen, Y. Li, M. Huang, F. Meng, Bimetallic MnCo alloy nanoparticles decorated boron-doped carbon nanotubes as an active and durable electrode for supercapacitor, *Microporous and Mesoporous Materials.* 309 (2020) 110535. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110535>.
- [72] L. Sierra, C. Gibaja, I. Torres, E. Salagre, J.R. Avilés Moreno, E.G. Michel, P. Ocón, F. Zamora, Alpha-Germanium Nanolayers for High-Performance Li-ion Batteries, *Nanomaterials.* 12 (2022) 3760. <https://doi.org/10.3390/nano12213760>.
- [73] Q. Meng, W. Xu, S. Zhu, Y. Liang, Z. Cui, X. Yang, A. Inoue, Low-cost fabrication of amorphous cobalt-iron-boron nanosheets for high-performance asymmetric



- supercapacitors, *Electrochim Acta*. 296 (2019) 198–205. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.067>.
- [74] W. Li, S. Wang, M. Wu, X. Wang, Y. Long, X. Lou, Direct aqueous solution synthesis of an ultra-fine amorphous nickel–boron alloy with superior pseudocapacitive performance for advanced asymmetric supercapacitors, *New Journal of Chemistry*. 41 (2017) 7302–7311. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00222J>.
- [75] S. Singh Surah, M. Vishwakarma, R. Kumar, R. Nain, S. Sirohi, G. Kumar, Tuning the electronic band alignment properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes by boron doping, *Results Phys*. 12 (2019) 1725–1731. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.081>.
- [76] Y.B. Tang, L.C. Yin, Y. Yang, X.H. Bo, Y.L. Cao, H.E. Wang, W.J. Zhang, I. Bello, S.T. Lee, H.M. Cheng, C.S. Lee, Tunable band gaps and p-type transport properties of boron-doped graphenes by controllable ion doping using reactive microwave plasma, *ACS Nano*. 6 (2012) 1970–1978. <https://doi.org/10.1021/nn3005262>.
- [77] R. Liu, D. Li, D. Tian, G. Xia, C. Wang, N. Xiao, N. Li, N.H. Mack, Q. Li, G. Wu, Promotional role of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in enhancing hollow SnO<sub>2</sub> anode performance for Li-ion batteries, *J Power Sources*. 251 (2014) 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.068>.