



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS



DESARROLLO DE SUPERCAPACITORES FLEXIBLES BASADOS EN MATERIALES DE CARBONO Y POLIMEROS

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

LUIS MIGUEL OJEDA LÓPEZ

DIRECTOR (A) INTERNO DE TESIS:

DR. GABRIEL GONZÁLEZ CONTRERAS

DIRECTOR (A) EXTERNO DE TESIS:

DR. JORGE ROBERTO OLIVA UC.

SAN LUIS POTOSÍ, SLP

AGOSTO 2022

Declaración de autoría

Yo, Luis Miguel Ojeda López, estudiante del Posgrado en Ciencias Aplicadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, como autor/(a) de la tesis “Desarrollo de supercapacitores flexibles basados en materiales de carbono y polímeros”, declaro que la tesis es una obra original, inédita, auténtica, personal, que se han citado las fuentes correspondientes y que en su ejecución se respetaron las disposiciones legales vigentes que protegen los derechos de autor y de propiedad intelectual e industrial. Las ideas, doctrinas, resultados y conclusiones a los que he llegado son de mi absoluta responsabilidad.

Resumen

La ventaja de utilizar electrodos basados en grafeno dentro de supercapacitores, radica en el potencial que estos tienen de incrementar la capacidad de carga almacenada y la energía sobre la superficie de los electrodos conductores. Es posible incrementar este efecto al utilizar electrodos basados en una capa de compuesto/grafeno, la cual a su vez aumenta la capacitancia y densidad de energía en los supercapacitores. En este trabajo reportamos el desempeño electroquímico de supercapacitores (SCs) de estado solido cuyos electrodos están hechos con micro-hojuelas de grafeno depositado sobre placas de polipropileno reciclado. De acuerdo al análisis de microscopia, el grafeno consiste en micro-hojuelas con dimensiones laterales promedio de 12 μm (largo) x 18 μm (ancho). Con el fin de incrementar las capacidad de almacenamiento de carga de los dispositivos, se introdujo en sus electrodos una perovskita de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ el cual tuvo una morfología de microplatos y un tamaño promedio de 3.84 μm . Los resultados de desempeño electroquímico indicaron que los SCs hechos con la perovskita produjeron una capacitancia máxima de 254 F g^{-1} y una densidad de energía de 35.3 Wh kg^{-1} . Estos valores de capacitancia y densidad de energía son 56% mas altos que aquellos obtenido en un supercapacitor hecho con electrodos exclusivamente de grafeno. Además, los resultados de las curvas de carga-descarga demostraron que al agregar la perovskita al SC, se incrementa el voltaje de operación de 0.31 V a 0.48 V. También, se estudio como la capacitancia varia con los ciclos de doblado del dispositivo y encontramos sorprendentemente que la capacitancia incremento de 219.6 a 289.9 F g^{-1} , lo cual es contrario a lo comumente reportado (una disminución de la capacitancia con los ciclos de doblado). Por otro lado, los análisis de Raman, XPS y espectroscopia de infrarrojo (FTIR) confirmaron la presencia de vacancias de oxígeno y centros redox ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) los cuales permitieron el almacenamiento de carga por reacciones faradaicas. Por tanto, los resultados de esta investigación demostraron que utilizar polipropileno reciclado es una alternativa para producir a bajo costo dispositivos para almacenar energía.

Abstract

The advantage of using graphene-based electrodes in supercapacitors is due to its potential to increase the stored electric charge and energy on the surface of the conductive electrodes. One can enhance this effect by using a composite layered graphene-based electrode which improves the capacitance and energy density in supercapacitors. In this work we greatly improve the electrochemical performance of graphene based solid state supercapacitors (SCs) whose electrodes are made of a recycled polypropylene substrate coated with graphene micro-plates. In order to enhance the charge storage capacity of the device, a $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Perovskite (CCO) with a micro-plate morphology and average size of $3.84 \mu\text{m}$ was deposited as an additional layer over the surface of its electrodes. As result, the electrochemical behavior of the graphene plus CCO based SCs showed a maximum capacitance of 254 Fg^{-1} and achieved an energy density of 35.3 Whkg^{-1} . These capacitance and energy density values are 56% higher for those obtained from a SC fabricated only with a monolayer graphene coated electrodes. Furthermore, from the charge/discharge curves it was demonstrated that when the Perovskite is added to the SC, the operational voltage value increased from 0.3 up to 0.48 V. Also, the capacitance stability from the device over bending cycles was studied. Surprisingly, we found from the results of this study that the capacitance increases from 219.6 to 289.9 Fg^{-1} which is contrary to the commonly reported (a capacitance decrease caused by the bending cycles). On the other hand, the Raman, XPS and infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the presence of oxygen vacancies and redox centers ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) on the electrodes' surface which allowed the charge storage by the Faradaic reaction mechanism. Thus, the results from this investigation depicts the use of recycled Polypropylene as novel alternative for low-cost production of energy storage devices.

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a la UASLP y a CIACYT por la oportunidad de ingresar a su programa de maestría.

CONACYT por la beca de posgrado.

IPICYT por la colaboración y las facilidades prestadas en el área de trabajo a través del departamento de LINAN.

Gracias al Dr. Jorge Roberto Oliva UC y al Dr. Gabriel González Contreras por confiar en mi para llevar a cabo este trabajo.

Y, por último, pero no menos importante:

Gracias a mi familia, mis hermanos pequeños y mis padres que son todo para mí, por su confianza, ya que, a pesar de una serie de malas decisiones tomadas, cuando tomé la mejor y las importante, la de estudiar esta maestría, me recibieron nuevamente en casa y me dieron espacio, libertad, tranquilidad, cariño y felicidad.

“Nuestra cabeza, nuestro corazón y sobre todo nuestro ánimo son nuestros grandes sanadores” ...Gracias a usted... por ayudarme a sanar, y volver a disfrutar lo más importante de mi vida.

Tabla de Contenido

Capitulo 1 Introducción.....	1
1.1 Principios de funcionamiento de los supercapacitores y su clasificación.	4
1.1.1 Doble Capa Eléctrica	5
1.1.2 Pseudocapacitancia.....	6
1.2 Antecedentes (Estado del arte).....	7
1.3 Justificación	17
1.4 Novedad	18
1.5 Hipótesis	19
1.6 Objetivo	19
1.7 Específicos	19
Capitulo 2 Metodología	1
2.1 S.E.M.....	1
2.2 X.R.D.....	2
2.2.1 Caracterización morfológica y estructural	4
2.3 X.P.S.	4
2.4 FTIR.....	5
2.4.1 Caracterización mediante técnicas XPS, FTIR y Raman.	7
2.5 Voltamperometría Cíclica.....	8
2.6 Ciclado galvanostático.....	9
2.6.1 Caracterización electroquímica	10
2.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	11
Capitulo 3 Resultados y Discusión	13
3.1 Síntesis del compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO)	13

3.2 Fabricación de los Supercapacitores (SCs) basados en Polipropileno (PP) reciclado de capsulas de café desechadas.....	13
3.2.1 <i>Análisis morfológico y estructural de los electrodos PPG y PPGCCO. ...</i>	15
3.2.2 <i>Análisis FTIR para los electrodos PPG y PPGCCO.....</i>	18
3.2.3 <i>Rendimiento electroquímico de los supercapacitores PPG-SC y PPGCCO-SC</i>	20
3.2.4 <i>Mecanismos electroquímicos para el almacenamiento de carga en los SCs basados en polipropileno.....</i>	26
3.2.5 <i>Curvas Nyquist para los SCs fabricados con polipropileno</i>	29
3.2.6 <i>Identificación de especies redox sobre la superficie de los electrodos PPGCCO</i>	30
Capitulo 4 Conclusiones	33
4.2 Generalidades de los SCs basados en PPG y PPGCCO	33
4.3 Trabajo a futuro.....	34
Capitulo 5 Referencias	36

FIGURA 1. 1	2
FIGURA 1. 2	5
FIGURA 1. 3	6
FIGURA 1. 4	7
FIGURA 2. 1	2
FIGURA 2. 2	3
FIGURA 2. 3	5
FIGURA 2. 4	7
FIGURA 2. 5	8
FIGURA 2. 6	9
FIGURA 2. 7	12
FIGURA 2. 8	12
FIGURA 3. 1	15
FIGURA 3. 2	16
FIGURA 3. 3	17
FIGURA 3. 4	19
FIGURA 3. 5	20
FIGURA 3. 6	22
FIGURA 3. 7	27
FIGURA 3. 8	29
FIGURA 3. 9	31

TABLA 1. DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO DE SCS FLEXIBLES BASADOS EN MATERIALES DE CARBONO REPORTADOS EN LA LITERATURA.....	12
TABLA 2. PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE SCS FABRICADOS A PARTIR DE RESIDUOS PLÁSTICOS.	17
TABLA 3 PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS PARA SCS HECHOS CON MATERIALES DE CARBONO Y GRAFENO/NANOCOMPUESTOS PREVIAMENTE PUBLICADOS.....	26

Capítulo 1 Introducción.

Uno de los mayores retos en la electrónica del futuro cercano, es el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía, que serán componentes en electrónicos portables, para aplicaciones de carga automática y con alta eficiencia como, textiles inteligentes, vehículos híbridos, telefonía móvil y en el campo del internet de las cosas (IoT, *Internet of Things*). Hoy en día, los dispositivos favoritos para estudio y uso dentro de este tipo de aplicaciones son las baterías de ion litio (LIBs, *Li ion batteries*), esto es por que poseen entre sus características técnicas, una alta densidad de energía (120-170 Wh kg⁻¹), la cual se traduce en términos prácticos como una gran capacidad para el almacenamiento de carga; una baja densidad de potencia (<1000 W kg⁻¹), sinónimo de una lenta entrega o liberación de la energía, con una cinética de carga y descarga de 3-10 hrs [1]. De hecho, las baterías a día de hoy dominan el mercado de la tecnología electrónica portátil en smartphones y laptops. Además, se han convertido en una opción preferente para los automóviles eléctricos y sistemas de energía estacionarios, donde su participación está creciendo rápidamente. Este incremento incesante, de su presencia como fuentes de energía para los sistemas electrónicos, ha canalizado el foco de atención de la comunidad científica en potenciales problemas ambientales relacionados con su producción y desecho, esto último debido a la corta vida útil que tienen las baterías por fallas de corrosión en sus electrodos [2].

Con una producción que alcanzó mundialmente una cantidad de 7.8 billones en 2016, la cual aumentó un 40% con respecto a la producción de 5.8 billones de 2015, las baterías al final de su vida útil contienen materiales corrosivos tales como litio, níquel, cobalto y manganeso, así como electrolitos que al ser desechados de manera incontrolada fuera de contenedores especiales, pueden ocasionar al fugarse en el medio ambiente un riesgo ambiental y un riesgo a la salud humana [3]. En este sentido, se han buscado alternativas, dentro de las cuales destacan los Supercapacitores (SCs), como dispositivos sustitutos a las baterías para el almacenamiento de energía. Típicamente junto con las baterías, los capacitores electrolíticos convencionales son los dispositivos que se utilizan para este fin. Sin embargo, existe una brecha importante entre ambos dispositivos debido a la gran

diferencia entre sus características técnicas de densidad de energía y densidad de potencia. Mientras que las baterías tienen una alta densidad de energía y baja densidad de potencia, los capacitores convencionales tienen una baja densidad de energía y una alta densidad de potencia. En otras palabras, las baterías pueden almacenar una gran cantidad de carga (energía) que liberan mediante una dinámica de carga/descarga lenta y los supercapacitores, por el contrario, pueden almacenar una pequeña cantidad de energía y liberarla con una cinética de carga/descarga más rápida. Lo importante de lo mencionado con anterioridad es destacar que esta brecha en los últimos años se ha cerrado y ha sido ocupada por los supercapacitores, como se puede observar en el diagrama de Ragone de la figura 1.1.

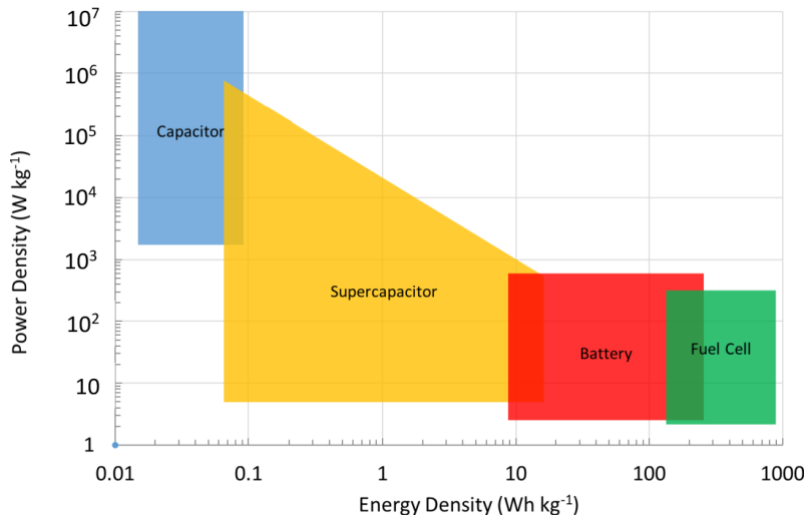


Figura 1. 1 Diagrama de Ragone, densidad de energía vs densidad de potencia para varios dispositivos de almacenamiento de energía [4].

Estos dispositivos, recientemente han sido objeto de estudio por la capacidad de sus componentes de emular mecanismos de almacenamiento de carga similares a las baterías, pero con una menor densidad de energía, mantener una dinámica de carga que se compara a los capacitores convencionales y una descarga similar a las baterías, con una alta densidad de potencia. Si los supercapacitores adquieren un comportamiento ideal como el anterior, el cual es el objetivo de las investigaciones en el área del almacenamiento de energía, se pueden convertir en dispositivos fundamentales para sustituir a las baterías en aplicaciones comerciales, como los vehículos híbridos o

eléctricos, que actualmente prefieren utilizar baterías de ion litio, las cuales requieren un tiempo de carga de 2-6 hrs [5]. Comparado con los minutos que le puede llegar a tomar la recarga completa a los supercapacitores, se lograría una revolución total en el mercado de la tecnología energética.

Además de las características técnicas anteriormente mencionadas, el estudio de los supercapacitores se ha potencializado recientemente por investigaciones enfocadas, no solo en las propiedades específicas de los materiales utilizados como componentes importantes del supercapacitor (electrodos, dieléctrico, electrolitos), sino, además por la fabricación sustentable de los mismos. Utilizando materiales reciclados, entre los que destacan, plásticos, papel, textiles, biomasa, etc., como precursores de materiales de valor agregado, se ha diseñado una estrategia de investigación principalmente enfocada en evitar y combatir la actual crisis ecológica global, causada por la contaminación ambiental que provoca el desecho masivo de estos materiales.

Con más de 300 millones de toneladas producidas anualmente y con un 75% de esta producción que termina en vertederos o peor aún, en océanos o en el medio ambiente, el desecho masivo de plásticos, que principalmente son utilizados como productos de un solo uso (bolsas, envases, botellas, etc.), es uno de los principales causantes de la crisis ecológica global que a día de hoy es una realidad [6]. Por dar un ejemplo en lo anteriormente señalado, en 2016 aproximadamente el 37% de los desechos plásticos, a través de ríos y aguas pluviales, contaminaron la tierra y los océanos. Desde entonces, más de 1000 océanos han sido registrados como responsables del 80% de las emisiones globales anuales que agravan el actual cambio climático en el planeta [7].

Con todo lo anterior en mente, la estrategia de reciclaje se ha enfocado en la fabricación de materiales de alto valor agregado, utilizando plásticos que se producen y se desechan de forma masiva (PET, PVC, PP, PE, PS), como precursores o elementos de soporte (sustratos), para obtener componentes esenciales en el funcionamiento y optimización de los supercapacitores. De esta manera, las investigaciones hechas en los últimos años buscan romper la barrera, aun existente, en el almacenamiento de energía impuesta por

las baterías para comercialmente producir dispositivos autosuficientes que puedan sustituir a las tecnologías energéticas actuales, además, de contribuir a favor de la política de cuidado ambiental en el intento.

1.1 Principios de funcionamiento de los supercapacitores y su clasificación.

De manera general, entre las ventajas más importantes que ofrecen los supercapacitores, se encuentran una alta densidad de potencia (196 kW kg^{-1}), que como se ha mencionado con anterioridad, en la práctica se interpreta como una rápida dinámica de carga/descarga de la energía, alta estabilidad cíclica ($>500\,000$ hrs), sinónimo de largos tiempos de operación continua, y tiempos de descarga rápidos (segundos a minutos). A pesar de que los supercapacitores tienen una relativa mayor densidad de energía, capacidad para almacenar carga, comparados con los capacitores dieléctricos convencionales, aún mantienen una densidad de energía bastante baja, comparados con las baterías, dando así lugar a una amplia ventana de mejora en este parámetro.

Típicamente, los supercapacitores se ensamblan en una configuración tradicional tipo Sándwich de dos electrodos separados por una capa electrolítica. Es en la interface electrodo/electrolito donde tienen lugar los mecanismos de almacenamiento de carga que definen el tipo de supercapacitor y su clasificación. En este sentido, los electrodos pueden poseer por lo general dos tipos de características como clasificaciones para los dispositivos: Pseudocapacitancia, el cual es un proceso Farádico o de reacción redox y Capacitancia de Doble Capa Eléctrica (EDLC, *Electric Double Layer Capacitance*), el cual es un proceso no-Farádico. Dependiendo de la naturaleza de los materiales para electrodos utilizados en la fabricación de los supercapacitores, que definen su funcionamiento, estos dos mecanismos pueden operar independiente (supercapacitor simétrico) o simultáneamente (supercapacitor asimétrico). A grandes rasgos, estos dos mecanismos de operación para supercapacitores se muestran en la figura 1.2.

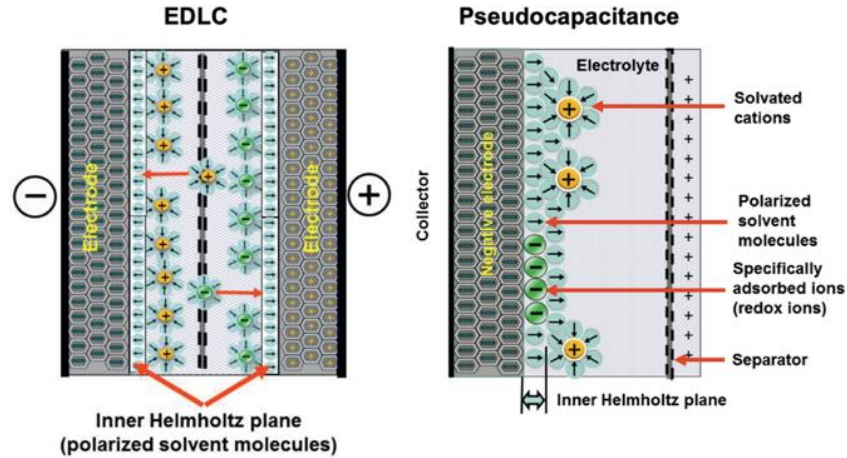


Figura 1. 2 Mecanismos de almacenamiento de carga en supercapacitores [8]

1.1.1 Doble Capa Eléctrica

Tanto baterías como supercapacitores se basan en procesos electroquímicos para el almacenamiento de carga, por lo que la diferencia entre ambos dispositivos radica en el mecanismo electroquímico que determina su relativa densidad de energía y potencia.

El mecanismo de Capacitancia de Doble Capa Eléctrica, de aquí en adelante denotado como EDLC, almacena la carga en los supercapacitores mediante la absorción de los iones del separador electrolítico sobre la superficie del material de los electrodos, ver figura 1.3 (a). Este mecanismo no requiere reacciones redox, por lo que la respuesta a los cambios de potencial sin limitaciones de difusión es rápida, lo cual conlleva a una alta densidad de potencia [9]. Además, el mecanismo no involucra reacciones químicas durante los ciclos de carga y descarga, por lo que EDLC provee ventajas tales como, ciclos de carga/descarga rápidos, extremadamente alta eficiencia de conversión y grandes ciclos de carga/descarga. Dado que el almacenamiento de carga por EDLC ocurre superficialmente sobre la interface electrodo/electrolito de la configuración de dos electrodos esquematizada en la figura 1.3 (b), los materiales basados en carbono, como nanotubos de carbono, fibras de carbono activadas y grafeno, han sido utilizados como electrodos debido a su alta área superficial, porosidad, conductividad eléctrica y alto contenido de sitios activos para reacciones redox. Específicamente, desde su

descubrimiento en 2004, el grafeno se ha destacado entre todas las posibilidades anteriores como el material preferido para potencializar el rendimiento electroquímico de los supercapacitores, elevando la densidad de energía del dispositivo, debido a que posee una alta área superficial ($2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alta resistencia mecánica (1 TPa), excelente capacitancia teórica (550 F g^{-1}), alta conductividad eléctrica/térmica, excelente estabilidad química y una estructura porosa intrínseca [10, 11].

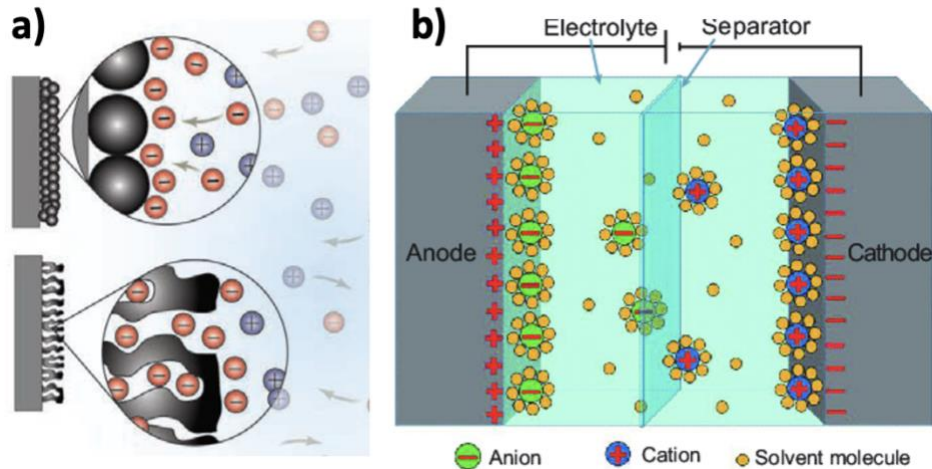


Figura 1. 3 (a) Representación gráfica de la acumulación de iones sobre la superficie de los electrodos para el mecanismo EDLC [9]. (b) Esquema de la configuración de dos electrodos para EDLC [12].

1.1.2 Pseudocapacitancia

Como el segundo principal mecanismo de almacenamiento de energía en los supercapacitores, el término Pseudocapacitancia, es utilizado para describir el comportamiento de los materiales de electrodos que tienen la firma electroquímica de un electrodo capacitivo, es decir, una dependencia lineal de la carga almacenada con el cambio en potencial dentro de la ventana de prueba, y en el cual el almacenamiento de carga se origina mediante un mecanismo de transferencia de electrones (reacción redox), en lugar de simplemente apoyarse en la acumulación de iones en la doble capa electroquímica como en EDLC.

En un pseudocapacitor, los iones se someten a una rápida y reversible reacción redox Farádica (transferencia de electrones) en la interface entre el electrodo y el electrolito, lo

cual se puede apreciar en la figura 1.4 (b). Por lo anterior, la capacitancia específica del Pseudocapacitor es significativamente más alta que la de un capacitor EDLC, esto debido a que la carga puede ser almacenada tanto en los interiores como en la superficie de los materiales activos, lo cual se representa gráficamente en la figura 1.4 (a). Además, una rápida transferencia de carga sobre los materiales activos resulta en un incremento de la densidad de potencia.

Los materiales pseudocapacitivos mantienen hoy en día la promesa de lograr un nivel de densidad de energía similar al de las baterías, combinada con el ciclo de vida y densidad de potencia de los dispositivos EDLCs.

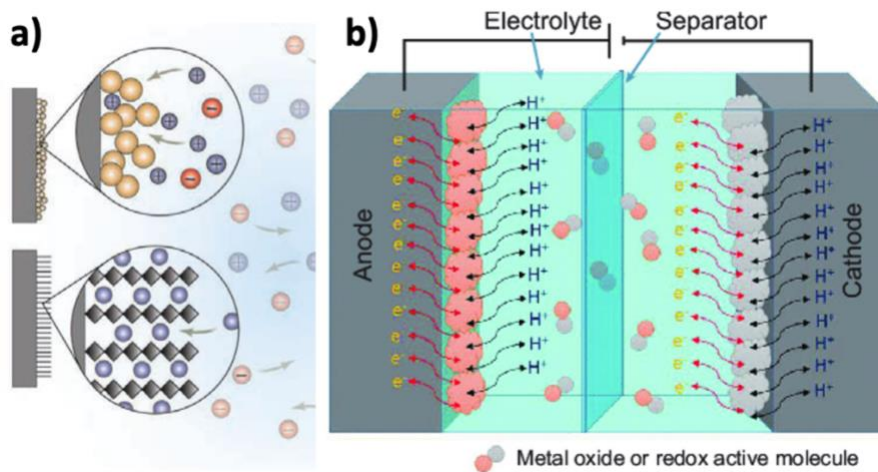


Figura 1. 4 (a) Esquema de la dinámica de reacciones iónicas en el mecanismo de Pseudocapacitancia [9]. (b) Representación gráfica del mecanismo de funcionamiento del Pseudocapacitor [12].

1.2 Antecedentes (Estado del arte)

Dado que los supercapacitores tienen una operación más segura y una fabricación más rápida comparada con las baterías. La comunidad científica ha realizado diversos trabajos enfocados a la mejora de las propiedades de los electrodos, como componentes clave en la fabricación de los supercapacitores. Controlando el área superficial específica, distribución de tamaño de poros y conductividad eléctrica de los materiales. Así mismo, parte de las investigaciones se han dirigido hacia los materiales flexibles para aplicaciones portables. Adaptados a materiales textiles, los supercapacitores pueden

adquirir propiedades como suavidad, ligereza y facilidad de lavado para adherirse a la vestimenta y recargar dispositivos electrónicos portables para el futuro mercado médico y militar tales como, cargadores para celulares, fuentes emisoras de luz infrarroja para visión nocturna y biosensores para el monitoreo del ritmo cardiaco u oxígeno en la sangre, etc.

En este sentido, el grupo de Lee et al. [13] Reportó el alto rendimiento de un supercapacitor flexible de estado sólido fabricado con electrodos de nanotubos de carbono microporoso (mpCNTs) de una dimensión (1D), sobre un sustrato de tela de carbón. Como separador en la configuración de dos electrodos, utilizaron un electrolito de estado sólido base polímero. El dispositivo ensamblado (mpCNT/CP5IL) exhibió una capacitancia específica de 220.8 F g^{-1} a 5 A g^{-1} , con una densidad de energía de 99.4 Wh kg^{-1} a una densidad de potencia específica de 4500 W kg^{-1} . Para probar la capacidad de flexibilidad del dispositivo, demostraron que el dispositivo se pudo doblar hasta un ángulo de 180° mientras mantuvo una retención de capacitancia del 94% con respecto a su capacitancia original. Por su parte, Wu et al. [14] fabricó un supercapacitor asimétrico utilizando de igual manera para ambos electrodos del supercapacitor un sustrato flexible de tela de fibra de carbono, donde para el electrodo positivo depositó una heteroestructura compuesta de una red tridimensional de nanotubos de carbono (CNT) de alta conductividad y con un crecimiento epitaxial de MnO_2 sobre el CNT. Para el electrodo negativo utilizó carbón activado. El rendimiento electroquímico de este dispositivo en una solución 0.5 M de Na_2SO_4 (0.5-CNT@MnO₂/CFC//AC/CFC) alcanzó una capacitancia específica de 50 F g^{-1} , una máxima densidad de energía de 27.8 Wh kg^{-1} a una densidad de potencia de 250 W kg^{-1} y mantuvo una retención de capacitancia de 84% después de 10000 ciclos de carga/descarga. Para demostrar la factibilidad práctica del supercapacitor, el autor encendió con el dispositivo un diodo emisor de luz (LED, *Light Emitting Diode*) utilizando un voltaje de operación de 1.8 – 2.0 V. Como se ha demostrado, los materiales a base de carbono han sido el punto de partida para las diversas investigaciones que se han dedicado a potencializar el rendimiento electroquímico de los supercapacitores, agregando sobre dicho material compuestos de metales de transición, entre los cuales se incluyen óxidos, hidróxidos y sulfuros, como principales opciones, debido a sus diversos estados de oxidación y relativa alta

conductividad, para generar en el dispositivo un mecanismo de pseudocapacitancia o reacción redox. Por ejemplo, Lu et al. [15] preparó películas híbridas flexibles compuestas con racimos de nanohojas de NiCo_2S_4 uniforme y firmemente adheridas a una red 3D de CNT ligera, flexible, con alta conductividad y resistencia mecánica (NCS/CNT-2). Estas películas se utilizaron directamente como electrodo para el ensamble de un supercapacitor que exhibió una capacitancia específica de 1510.7 F g^{-1} a 10 A g^{-1} . El dispositivo logró un excelente rendimiento electroquímico con una densidad de energía de 59.5 Wh kg^{-1} a 900 W kg^{-1} y una retención de capacitancia de 80.6% después de cientos de ciclos de carga/descarga y soportando en el proceso cualquier deformación. El hecho de que el dispositivo haya soportado cierto número de deformaciones sin perder estabilidad en su rendimiento electroquímico, les permitió a los investigadores conectar en paralelo o en serie 5 supercapacitores para fabricar una banda para la muñeca (pulsera). Dicha banda de supercapacitores encendió un panel de LEDs sin importar los estados de doblado a los que se sometió durante su uso, lo cual, probó la viabilidad de los SCs como dispositivos electrónicos portables. El grupo de investigación encabezado por Huang et al. [16], en su búsqueda por mejorar el rendimiento de un supercapacitor, utilizó un sustrato de nanofibra de carbón (CNF), como soporte flexible y autónomo, para incorporar una síntesis de nanotubos de carbono recubiertos de MnO_2 , ($\text{MnO}_2/\text{CNF-CNT}$). Los CNTs actúan como un buen conductor eléctrico para la electrodeposición del dióxido de manganeso y como un medio de transporte de electrones en la CNF. Los autores de esta investigación estudiaron el rendimiento de este material como cátodo para una configuración de dos electrodos en un supercapacitor, donde el ánodo del dispositivo fue de un material de CNF y CNTs activados. Entre los electrodos utilizaron un papel filtro como separador humedecido con un electrolito 1M de Na_2SO_4 , y sellaron el dispositivo en una configuración tipo moneda. El supercapacitor estudiado alcanzó una capacitancia de 483.7 F g^{-1} a 0.5 A g^{-1} . Además, el dispositivo pudo alcanzar una densidad de energía de $209.44 \text{ Wh kg}^{-1}$ a una densidad de potencia de 1000 W kg^{-1} , mientras mantuvo una retención de capacitancia del 75% después de 10 ciclos de carga/descarga. Otro objetivo por cumplirse en el desarrollo de supercapacitores flexibles de alto rendimiento, es la fabricación de electrodos de uso múltiple. Esto es, que el material de un electrodo pueda ser utilizado en diferentes arquitecturas de un

supercapacitor flexible diseñadas para diferentes aplicaciones. En este sentido, Wang et al. [17] reportó la fabricación de un nuevo tipo de electrodo plano que puede ser reconfigurado en un supercapacitor plano y lineal de diferentes formas y tamaños. Estos supercapacitores se construyeron sobre un área larga de películas ultradelgadas de CNT decoradas con nanohojas de MnO_2 (CNT@MnO₂-10). El dispositivo de forma plana inicialmente, pudo ser reconfigurado en un supercapacitor lineal estirable sin pérdida significativa de rendimiento. El electrodo compuesto se pudo cortar de manera continua para ser enrollado en forma de hilo torcido que después, fue combinado como cátodo con un electrodo de fibra de carbono decorado con nanodonas de FeSe_2 como ánodo, para formar un supercapacitor con una configuración asimétrica y una estructura de hilo coaxial. Este dispositivo en arquitectura coaxial, proporcionó en sus pruebas de rendimiento electroquímico un voltaje de operación estable de 1.7 V. Además, alcanzó una alta capacitancia específica de 77.83 F g^{-1} a una densidad de corriente de 0.689 A g^{-1} y una densidad de energía de 29.84 Wh kg^{-1} con una densidad de potencia de 571.3 W kg^{-1} . Para demostrar la estabilidad de doblado del dispositivo, los autores de esta investigación utilizaron una prueba de ciclos de doblado para evaluar la fatiga en la durabilidad del supercapacitor asimétrico flexible. Como resultado, el dispositivo retuvo un 80.8% de su capacitancia inicial después de 1800 ciclos de doblado. Dado que el grafeno tiene una capacidad muy grande de modificar su área superficial y porosidad, este compuesto se ha utilizado junto con los CNTs para potencializar las recientes investigaciones en supercapacitores. En la literatura se ha referenciado que la incorporación de nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs), así como derivados de grafeno en matrices de polímeros conductores mejora el rendimiento electroquímico de los supercapacitores. Con lo anterior en mente, el grupo de investigación encabezado por Dhibar et al. [18] sintetizó un nanocompuesto formado por nanoplacas de grafeno (GP), nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs) y Polipirrol (PPy). Las GPs se recubrieron homogéneamente por el PPy, que a su vez se envolvieron por los SWNTs recubiertos de PPy para exhibir una morfología única (GP/SWNTs/PPy). Tomando ventaja de la EDLC de los compuestos de carbono y del mecanismo de pseudocapacitancia del polímero conductor, los autores utilizaron este nanocompuesto, como material de electrodo, para ensamblar un supercapacitor de estado sólido flexible

en una configuración de dos electrodos separados por un gel electrolítico de PVA-H₂SO₄. El dispositivo exhibió un rendimiento electroquímico superior, con una capacitancia de 324 F g⁻¹ a una densidad de corriente de 0.5 A g⁻¹. Además, el supercapacitor generó una densidad de energía de 28.8 Wh kg⁻¹ y una densidad de potencia de 1975.2 W kg⁻¹. La estabilidad del dispositivo fue estimada mediante el proceso de carga/descarga. Después de 5000 ciclos consecutivos, la capacitancia específica del supercapacitor flexible disminuyó en un 9% de su capacitancia original. Así mismo, existe la posibilidad de construir fácilmente estructuras porosas 3D, con una gran área superficial y una alta conductividad eléctrica, al introducir nanotubos de carbono helicoidales (HCNT) en placas de óxido de grafeno (GO). Se ha referenciado en la literatura que esta adición no solo puede aliviar el reapilamiento de las capas de GO, sino que, además puede interconectar los defectos estructurales para la transferencia de electrones, y acortar el camino de difusión de iones para así mejorar substancialmente el rendimiento electroquímico del material. Junto con lo anterior, los HCNT han sido considerados como un candidato prometedor para el refuerzo de las hojuelas de GO, particularmente en la construcción de arquitecturas 3D conductores y flexibles, esto debido a la excelente resistencia, flexibilidad y ligereza de los HCNT para ser retorcidos o doblados. Considerando lo anterior, Xu et al. [19] fabricó electrodos basados en el compuesto RGO/HCNT con una estructura 3D tipo sándwich. Para probar el rendimiento electroquímico del material, el autor de esta investigación fabricó un supercapacitor de estado sólido flexible, basado en una configuración simétrica de dos electrodos, utilizando PET como sustrato y un gel de PVA/KOH como electrolito. Como resultado, el dispositivo produjo una capacitancia específica de 336 F g⁻¹ a una densidad de corriente de 0.25 A g⁻¹ y ofreció una densidad de energía de 7.5 Wh kg⁻¹, con una densidad de potencia de 100 W kg⁻¹. Así mismo, el dispositivo alcanzó una retención de capacitancia de 89.5% después de 3000 ciclos de carga y descarga. Aprovechando la resistencia de doblado del material de los electrodos, el rendimiento electroquímico del dispositivo fue probado bajo ciertos ángulos de doblado. Incluso a una posición de 180°, un 98.8% de la capacitancia específica inicial del dispositivo fue retenida. Probando con lo anterior, las excelentes propiedades capacitivas y flexibles del dispositivo ensamblado en el estudio reportado.

Los dispositivos citados con anterioridad tienen la ventaja de la utilización de materiales de carbono, como compuestos fundamentales, en la preparación de electrodos con un excelente rendimiento electroquímico. La inclusión de compuestos con la capacidad de ofrecer un mecanismo de almacenamiento de carga redox o pseudocapacitancia, así como arquitecturas o estructuras de carbono que permitan la adaptabilidad del material en aplicaciones portables, es fundamental para seguir explorando la mejora de estos electrodos en potenciales aplicaciones de alto rendimiento energético y alta resistencia a la deformación. La literatura citada con anterioridad, es resumida en la siguiente tabla 1, donde se reportan las características más sobresalientes de los dispositivos ensamblados.

Tabla 1. Desempeño electroquímico de SCs flexibles basados en materiales de carbono reportados en la literatura.

Material	Capacitancia (F g ⁻¹)	Densidad de Energía (Wh kg ⁻¹)	Tipo	Ref.
mpCNT/CP5IL	220.8 @ 5 Ag ⁻¹	99.4	ssSC device	[13]
0.5-CNT@MnO ₂ /CFC//AC/CFC	50 @ 0.75mAcm ⁻²	27.8	ASC device	[14]
NCS/CNT-2	1510.7 @ 10 Ag ⁻¹	59.5	ASC device	[15]
MnO ₂ /CNF-CNT	483.7 @ 0.5 Ag ⁻¹	209.44	ASC device	[16]
CNT@MnO ₂ -10	77.83 @ 0.689 Ag ⁻¹	29.84	ASC device	[17]
GP/SWNTs/PPy	324 @ 0.5 Ag ⁻¹	28.8	SC device	[18]
RGO/HCNT	336 @ 0.25 Ag ⁻¹	7.5	SSC device	[19]

Como se comentaba previamente, dentro de las investigaciones sobre supercapacitores como dispositivos novedosos para el almacenamiento de energía, los estudios no solo se han concentrado en potencializar el rendimiento electroquímico del material del electrodo mediante la exploración de nuevos compuestos. Sino que, además se han explorado soluciones para combatir la problemática ambiental mediante la conversión de

materiales desechados de forma masiva, plásticos, biomasa, papel, etc., en electrodos eficientes para mejorar el rendimiento electroquímico de los supercapacitores ensamblados. En este sentido, una de las opciones más exploradas ha sido la recolección de plásticos, que ha incrementado su producción de desecho entre 1950 y 2015 en aproximadamente 6300 Mt, de las cuales 9% fueron recicladas, 12% incineradas y 79% terminaron acumuladas en vertederos o desechadas en el medio ambiente [20]. Además de las alarmantes estadísticas en el impacto ambiental del desecho de plásticos, su alto valor en contenido de carbón los ha colocado como los precursores preferidos de este elemento en la fabricación de electrodos para SCs. Por ejemplo, Lian et al. [21] se basó en la reutilización de Polietileno (PE), como un plástico de bajo costo y junto con PVC y Polipropileno (PP) como uno de los tres plásticos más ampliamente producidos, para desarrollar un método de pirolisis eficiente en la producción de materiales porosos de carbono, que hasta el momento ha sido limitada debido a su bajo punto de fusión, el cual se encuentra entre 120-180 °C para el PE de baja densidad (LDPE). En su trabajo, la eficiente conversión de desecho de PE (bolsas de plástico, etc.), les permitió obtener un material de carbono poroso que después de ser activado (PE-HPC-900NH₃), se utilizó como electrodo en un supercapacitor simétrico que exhibió, una capacitancia específica de 244 F g⁻¹ a una densidad de corriente de 0.2 A g⁻¹ y alcanzó una densidad de energía máxima de 43 Wh kg⁻¹. Además del alto rendimiento electroquímico mostrado por el material de carbono poroso, este demostró una gran estabilidad cíclica con una retención de capacitancia del 97.1 % después de 10 000 ciclos de carga/descarga. En la misma línea, Zhang et al. [22] sintetizó un material de carbono poroso jerárquico (HPC) a partir de polietileno de baja densidad (LDPE), un termoplástico que es comúnmente utilizado en bolsas, empaques de comida, artículos para el hogar y que normalmente se desecha después de un solo uso o de una corta vida útil. De hecho, el LDPE es uno de los plásticos más utilizados en la vida diaria y representó el 17.5% de la demanda total de termoplásticos en 2016. El HPC KOH activado, fue caracterizado en su rendimiento electroquímico como material de electrodo para supercapacitores, en un electrolito 6 M KOH (HPC-6), y demostró una sobresaliente capacitancia específica de 355 F g⁻¹ a una densidad de corriente de 0.2 A g⁻¹, una alta densidad de energía de 9.81 Wh kg⁻¹ a una densidad de potencia de 450 W kg⁻¹, y una estabilidad cíclica correspondiente a una

retención de capacitancia de 82.4% después de 5000 ciclos de carga y descarga. Principalmente utilizado para producir botellas de agua, telas y aparatos eléctricos, el PET representa un 7.7% de la producción global de plásticos (394 millones de toneladas en 2018). El impacto ambiental de los residuos de PET radica en la dificultad de este tipo de plástico para su biodegradación, ya que puede existir durante cientos de años en el ambiente natural o en vertederos, donde continúa liberando toxinas y microplásticos. Un enfoque común para combatir esta problemática es la incineración, sin embargo, este proceso libera gases contaminantes tales como metales pesados, dioxinas y NOx. Como alternativa, el proceso de pirolisis es un enfoque prometedor para convertir desechos plásticos en productos de valor agregado. Lo anterior, fue demostrado por Zhang et al. [23], que mediante pirolisis obtuvo gas, rico en metano y carbón poroso jerárquico, a partir de desechos de PET reciclados. Tanto el gas como los productos sólidos fueron analizados, y el carbón pirolítico fue activado mediante KOH para incrementar su área superficial específica y grupos funcionales superficiales. Después de esto, la estructura porosa jerárquica (AC-K) trabajando como un electrodo para supercapacitor exhibió una capacitancia específica de 325 F g^{-1} a una densidad de corriente de 0.5 A g^{-1} y manifestó una alta densidad de corriente de 10.45 Wh kg^{-1} a una densidad de potencia de 250 W kg^{-1} . Como otro importante parámetro, la estabilidad cíclica fue investigada para el material en un sistema de tres electrodos. Después de 5000 ciclos de carga/descarga, el dispositivo fabricado retuvo un 91.86% de su valor inicial. Con el mismo enfoque ecológico, un proceso alternativo de reciclaje fue aplicado por Sathyamoorthi et al. [24], quien se percató de que las baterías de Zn-Carbón eran en extremo utilizadas para aplicaciones de baja corriente de carga, que al no ser recargables, su desecho tiene tanto un impacto ambiental como económico. De estas baterías fue posible para el autor de esta investigación reciclar productos de alto valor agregado tales como, cátodo de Zn, ánodo de carbón, y la plasta electrolítica compuesta de ZnO y MnO₂, para sintetizar un polvo de carbon-ZnMn₂O₄ (compuesto) libre de químicos como material activo para ensamblar un supercapacitor. Los supercapacitores ensamblados con el compuesto exhibieron una capacitancia específica de 118 F g^{-1} a 0.1 A g^{-1} y una densidad de energía de 8 Wh kg^{-1} . Poliestireno (PS) es uno de los plásticos más ampliamente utilizados, con cerca de 3 millones de toneladas producidas anualmente en el mundo, de las cuales un

70% se utilizan como producto de un solo uso para el empaquetado de comida y se desechan como residuo sólido. Comparado con PE y PET con una alta tasa de reciclaje, la reutilización del PS es relativamente baja. Considerando el reto que implica esta problemática de reciclaje, junto con el alto contenido de carbón que tiene el PS, su carbonización fue considerada como un enfoque conveniente para el grupo de Ma et al. [25], que produjo un material de carbón funcional como una opción atractiva para combatir el desecho sólido de PS. En este sentido, los investigadores sintetizaron una novedosa estructura 3D de carbón jerárquicamente poroso, a partir de la carbonización de residuos de PS utilizando partículas de Fe_2O_3 , como catalizador y base, para favorecer la formación de la estructura 3D macroporosa. Después de activar el material con la aplicación de KOH, para generar microporos y mesoporos en las paredes de los macroporos, el electrodo obtenido (U-3DHPC) fue explorado para su aplicación práctica en la fabricación de un supercapacitor simétrico. El dispositivo ensamblado exhibió una capacitancia específica de 69.3 F g^{-1} a 0.5 A g^{-1} , y confirmó su excelente rendimiento electroquímico, con un electrolito acuoso, al mostrar una densidad de energía de 19.2 Wh kg^{-1} y una densidad de potencia de 200.7 W kg^{-1} . Así mismo, comprobaron su estabilidad cíclica después de 10000 ciclos de carga/descarga con una retención de capacitancia de 86.5%. Como parte del gran esfuerzo que se ha hecho en transformar los desechos plásticos en materiales de carbono con diversas morfologías, Wen et al. [26] reportó la síntesis de nanohojas de carbón poroso (PCNSs), a partir de la carbonización de una mezcla de 5 diferentes residuos plásticos, entre los cuales se encontraban los termoplásticos PP, PE y PS, así como PET y PVC. Las PCNSs demostraron un gran rendimiento electroquímico para un supercapacitor ensamblado, con una alta capacitancia específica de 207 F g^{-1} a una densidad de corriente de 0.2 A g^{-1} en un electrolito acuoso. Además, la máxima densidad de energía del supercapacitor a base de PCNSs fue calculada con un valor de 30.4 Wh kg^{-1} . De manera similar, Liu et al. [27] fabricó nanohojas de carbono, mediante una eficiente carbonización de Polipropileno (PP) desechado utilizando una catálisis combinada de ferroceno y sulfuro. Después de la activación de las CNS, las ACNS fueron utilizadas como electrodos para ensamblar un supercapacitor, el cual mostró un rendimiento electroquímico con una capacitancia específica de 204 F g^{-1} a una densidad de corriente de 0.5 A g^{-1} . A una densidad de

potencia de 225 W kg^{-1} el supercapacitor fabricado a base de ACNS-4, exhibió una densidad de energía de 23 Wh kg^{-1} . Notablemente, el dispositivo mantuvo una estabilidad cíclica dada por una retención de capacitancia del 92% después de 10000 ciclos de carga y descarga. Además de esto, el dispositivo se utilizó para encender un LED, durante 80 segundos, para así demostrar su potencial práctico en aplicaciones de almacenamiento de energía. Junto con la mayoría de los plásticos, el papel es uno de los productos regularmente usados en la vida diaria de las personas. Una de las ventajas del papel comparado con los plásticos, es su bajo precio y variedad para ser utilizado como sustrato en la impresión de circuitos electrónicos. Esto, y además de que proviene de una fuente renovable y es reciclable, motivó al grupo de Klem et al. [28] para producir un supercapacitor impreso en papel filtro reciclado, utilizando una tinta de un compuesto principal de nanotubos de carbono multicapa como material activo (PEDOT: PSS/MWCNT). El supercapacitor ensamblado mostró una máxima capacitancia específica de 20.3 F g^{-1} , de la cual se retuvo un 72% después de 1000 ciclos de carga/descarga, y una densidad de energía y potencia de 3.1 Wh kg^{-1} y 420 W kg^{-1} , respectivamente. PVC como el tercer polímero más ampliamente producido, 55.2 millones de toneladas en 2020, es un plástico que, por su extrema durabilidad, con una vida útil que excede los 60 años, es altamente utilizado y desechado principalmente en vertederos. Para evitar su contribución a la contaminación ambiental, Cheng et al. [29], convirtió PVC desechado en carbón nanoporoso, el cual después dopó con MnO_x para mejorar el rendimiento electroquímico del compuesto. El electrodo obtenido (Carbon-Mn₂), fue posteriormente caracterizado electroquímicamente y exhibió una capacitancia específica de 751.5 F g^{-1} a una densidad de corriente de 1.0 A g^{-1} . Con una densidad de potencia de 5.1 kW kg^{-1} , el electrodo mostró una densidad de energía de 48.6 Wh kg^{-1} . Además de lo anterior, después de 5000 ciclos de carga/descarga mantuvo una retención de capacitancia del 83.1%. Para completar las investigaciones más importantes hechas hasta el momento, en materia de reciclaje y almacenamiento de energía, Sageetha et al. [30] seleccionó botellas de PET para obtener un material de carbón activado (PDAC), al cual agregó capas de carbón dopado con MoS_2 ($\text{MoS}_2 - \text{C}$) para así poder incrementar la capacitancia del supercapacitor ensamblado a un valor de 241 F g^{-1} . Además, el dispositivo basado en una configuración de dos electrodos (PDAC/ $\text{MoS}_2 - \text{C}$) con un

electrolito 1M Na₂SO₄, exhibió una densidad de energía de 36 Wh kg⁻¹ a una densidad de potencia de 469 W kg⁻¹. La estabilidad cíclica del dispositivo fue calculada con una retención de capacitancia de 79% después de 5000 ciclos de carga y descarga. La tabla 2 dentro del presente, muestra un resumen del desempeño electroquímico de los supercapacitores, y electrodos fabricados a partir de plásticos reciclados que han sido citados con anterioridad.

Tabla 2. Propiedades electroquímicas de SCs fabricados a partir de residuos plásticos.

Material	Capacitancia (F g ⁻¹)	Densidad de Energía (Wh kg ⁻¹)	Tipo	Ref.
PE-HPC-900NH3	100 @ 0.5 A g ⁻¹	43	SSC device	[21]
HPC-6	355 @ 0.2 A g ⁻¹	9.81	Electrodo	[22]
AC-K	325 @ 0.5 A g ⁻¹	10.45	Electrodo	[23]
ZnMn ₂ O ₄	118 @ 0.1 A g ⁻¹	8.0	SSC device	[24]
U-3DHPC	69.3 @ 0.5 A g ⁻¹	19.2	SSC device	[25]
PCNSs	207 @ 0.2 A g ⁻¹	30.4	SC device	[26]
ACNS-4	204 @ 0.5 A g ⁻¹	225	SSC device	[27]
PEDOT: PSS/MWCNT ink	20.3	3.1	SC device	[28]
Carbon-Mn ₂	751 @ 1.0 Ag ⁻¹	48.6	Electrodo	[29]
PDAC/MoS ₂ eC	288	36	HSC device	[30]

1.3 Justificación

Como se ha observado en la sección anterior, todas las investigaciones previamente reportadas destacan como una estrategia sobresaliente para reciclar y evitar la contaminación ambiental, producida por la producción y el descarte masivo de plásticos. Si el proceso de reciclaje es aplicado correctamente y no involucra una cadena de

operación bastante compleja, se puede obtener un material de alto valor agregado que puede ser utilizado para la generación “limpia” de energía, en forma de componente clave en el ensamble de un supercapacitor, y poder así eliminar la amenaza ambiental que también pueden representar las baterías utilizadas actualmente. Sin embargo, es necesario destacar que los supercapacitores que se han reportado previamente tienen serias desventajas, entre las cuales destacan: una densidad de energía bastante baja para poder ser considerados como sustitutos de las baterías en aplicaciones comerciales. El material basado en carbono que se obtiene de los residuos plásticos, es procesado a partir de un tratamiento de carbonización o pirolisis que en la mayoría de las ocasiones es bastante complejo, principalmente por las altas temperaturas utilizadas. Por último, los compuestos sintetizados para mejorar el rendimiento del dispositivo, generalmente tienen un impacto ambiental y económico negativo que provoca un problema costo-beneficio en la producción comercial de estos supercapacitores. Considerando todo lo anterior, en el presente trabajo se explora un proceso alternativo para la producción de un material de alto valor agregado, a partir de un plástico producido y desechado en cantidades masivas. Además, para potencializar el rendimiento electroquímico del material del electrodo obtenido, se utiliza un compuesto basado en elementos de bajo valor económico, que posteriormente se emplean en la fabricación de un supercapacitor con alto rendimiento electroquímico.

1.4 Novedad

La principal novedad de este trabajo de tesis, es la investigación, desarrollo, y fabricación del primer dispositivo, para nuestro mayor conocimiento, basado en electrodos obtenidos mediante la deposición de grafeno sobre un sustrato plástico de Polipropileno (PP). Este plástico se obtuvo de capsulas de café recicladas, las cuales se consumen y desechan en cantidades desmedidas, que pueden generar un impacto ambiental negativo. Los electrodos para el supercapacitor de estado sólido ensamblado, fueron fabricados mediante un método de moldeo y acondicionamiento térmico, que no implica altas temperaturas ni un consumo de energía excesivo. El compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO) que hasta el momento no había sido utilizado en supercapacitores, se utilizó para

potencializar las propiedades electroquímicas del dispositivo fabricado en el presente trabajo. Con lo anterior, el rendimiento electroquímico mejoró notablemente debido a la operación del dispositivo mediante el mecanismo de pseudocapacitancia, el cual es generado por las reacciones redox que se presentan por el compuesto CCO agregado. Además, La estabilidad cíclica y de doblado del dispositivo, para probar su flexibilidad en potenciales aplicaciones portables, comprobó su alto rendimiento electroquímico y permitió promover la apertura una línea de investigación, así como oportunidades de mejora en este enfoque utilizado y en el tipo de dispositivo fabricado.

1.5 Hipótesis

La incorporación de capas de grafeno y adición de compuestos de óxidos metálicos mixtos sobre sustratos flexibles de plásticos reciclados, obtenidos a partir de desechos masivos (capsulas de café), permitirá la fabricación de SCs flexibles con un alto rendimiento electroquímico.

1.6 Objetivo

Obtener supercapacitores fabricados a base de polipropileno reciclado, con una capacitancia de al menos 100 F g^{-1} y densidad de energía de al menos 100 Wh kg^{-1} .

1.7 Específicos

- Fabricar electrodos conductores utilizando grafeno y plásticos reciclados.
- Ensamblar un supercapacitor hecho con electrodos plásticos.
- Evaluar las propiedades electroquímicas de los supercapacitores.
- Prueba concepto: encender un LED con los supercapacitores.

Capítulo 2 Metodología

2.1 S.E.M.

La Microscopía Electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*), también reconocida como análisis SEM o técnica SEM, ha sido utilizada ampliamente en muchas disciplinas como un método efectivo para analizar la fenomenología superficial, tanto de materiales orgánicos como inorgánicos, en una escala que va desde los nanómetros hasta los micrómetros. En SEM un haz de electrones escanea la muestra en un patrón definido. En lugar de atravesar la muestra, los electrones son reflejados sobre la superficie e inclusive ionizan los átomos de la muestra al liberar electrones. Estos electrones secundarios, así como los electrones retrodispersados actúan como señal para construir la imagen final. Las imágenes SEM son capaces de proveer información cualitativa de las muestras, incluyendo su topografía, morfología, composición, etc. En otras palabras, provee información acerca de las características y texturas superficiales, forma, tamaño y arreglo de las partículas que se encuentran depositadas sobre la superficie de la muestra. Por lo anterior, la técnica SEM es básicamente utilizada para obtener una imagen de alta resolución de la superficie de la muestra, mediante la cual se pueden generar conclusiones acerca de la distribución de diferentes elementos químicos en la misma. La mayoría de las muestras no necesitan una preparación previa y pueden ser colocadas dentro del SEM directamente. Sin embargo, si la muestra contiene componentes volátiles, tal como agua, esta debe ser removida previamente, de otra manera, el agua se podría evaporar rápidamente en el ambiente evacuado y esto podría cambiar la apariencia de la muestra o inclusive dañarla. Adicionalmente, las muestras tienen que ser eléctricamente conductoras, esto para evitar la sobrecarga de electrones sobre la superficie durante el bombardeo del haz, ya que esta sobrecarga puede introducir un brillo extremo y empobrecer la calidad de las imágenes. Por esta razón, muestras no conductoras, tales como polímeros, necesitan ser recubiertas con una capa conductora antes de ser analizadas dentro del SEM. El principio de funcionamiento del SEM, esquematizado en la figura 1.5, se basa de manera general en la producción de un haz de electrones termoiónicamente emitidos desde una fuente de electrones,

generalmente ajustada con un filamento de tungsteno, y acelerados hacia la muestra utilizando un potencial eléctrico positivo. El haz de electrones se confina en un haz monocromático delgado y enfocado mediante la utilización de aperturas metálicas y lentes magnéticas. Los electrones en el haz interactúan con los átomos de la muestra, produciendo señales que contienen información acerca de su topografía superficial, composición y otras propiedades eléctricas. Dichas interacciones y efectos detectados son las que posteriormente se transforman en la imagen SEM final [31].

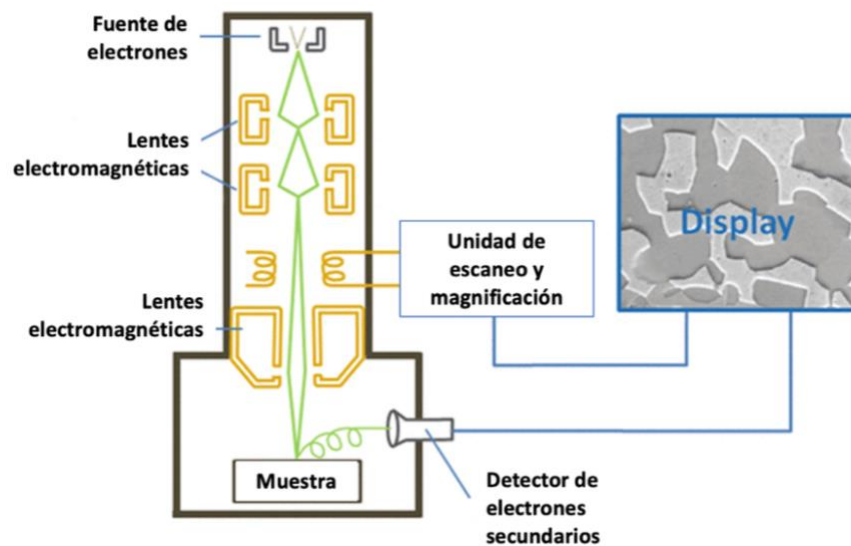


Figura 2. 1 Principio de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (SEM) [32].

2.2 X.R.D.

La técnica de difracción de Rayos-X (XRD, *X-Ray Diffraction*), es a día de hoy una técnica comúnmente utilizada para el estudio de estructuras cristalinas y espaciamiento atómico. X.R.D está basado en la interferencia constructiva de Rayos X y una muestra cristalina. Donde, estos Rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir una radiación monocromática, colimados para concentrar y dirigidos hacia la muestra, ver figura 2.2 (a). Cuando los electrones producidos por los Rayos X, generados al calentar el filamento de un tubo de rayos catódicos, tienen suficiente energía al impactar con la muestra, desalojan a los electrones de la capa interna del material para

producir un espectro de Rayos X característico (figura 2.2 (b)). Este espectro tiene comúnmente dos componentes K_{α} y K_{β} . Además de lo anterior, la interacción de los rayos incidentes con la muestra produce una interferencia constructiva cuando se satisface la ley de Bragg, indicada en la figura 2.2 c). donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los Rayos X incidentes, d es el espacio interplanar en la red cristalina de la muestra que genera la difracción y θ es el ángulo de difracción. Por lo que, esta ley relaciona la longitud de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciamiento de red en una muestra cristalina. Así, los Rayos X difractados son detectados, procesados y cuantificados. Al escanear la muestra a través de un rango de ángulos 2θ , todas las posibles direcciones de difracción de la red pueden ser detectadas debido a la orientación aleatoria del material en polvo. La conversión de los picos de difracción al espaciamiento d , permite la identificación del compuesto ya que, cada compuesto tiene un set único de espaciamientos. Lo anterior, típicamente se realiza mediante la comparación de dichos espaciamientos con los patrones de referencia estándar que se pueden encontrar en la literatura [33].

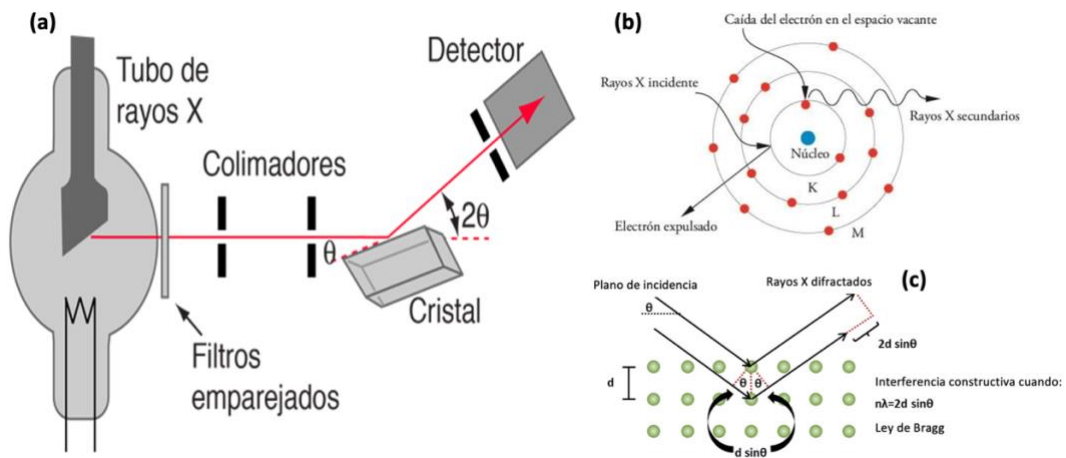


Figura 2. 2 (a) Configuración experimental para XRD [34]. (b) y (c) Principio fundamental de la técnica de difracción de Rayos X [35].

2.2.1 Caracterización morfológica y estructural

Los electrodos fabricados para el ensamble de los dispositivos armados en este trabajo de tesis, denominados como PPG (sustrato de PP más grafeno) y PPGCCO (sustrato de PP, más grafeno, mas CCO), fueron observados en su morfología superficial con un microscopio electrónico de barrido (SEM, Quanta), con una energía empleada de 15 kV. La distribución superficial de los compuestos sobre los electrodos, en un punto de vista macroscópico, fue verificada por espectroscopia de Rayos X de energía dispersiva (EDS, Energy Dispersive X-Ray) utilizando un detector acoplado al microscopio SEM (Thermo-Scientific). Además, La difracción de Rayos X (XRD, Bruker D-8) fue aplicada para clasificar las estructuras cristalográficas de los compuestos en la superficie de los electrodos, y los patrones de difracción fueron grabados en un rango 2θ de $10-80^\circ$ con radiación Cu $K\alpha$ a una longitud de onda de $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$. Finalmente, se obtuvo el espectro de absorbancia para los materiales de los electrodos, utilizando un espectrómetro UV-VIS-NIR (Cary 5000) dentro de un rango de 250-800 nm.

2.3 X.P.S.

Para evaluar la química superficial, la estructura de enlace y la composición de las superficies e interfaces de los materiales, la espectroscopia de fotoemisión de Rayos X (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy) es por mucho la técnica comúnmente utilizada en áreas de la ciencia de materiales e ingeniería química. XPS es una técnica analítica en la cual Rayos X bombardean la superficie de un material y la energía cinética de los electrones emitidos es medida. Las dos principales características de esta técnica que la hacen tan importante como método analítico, son su sensibilidad superficial y su habilidad de revelar la información del estado químico de los elementos en la muestra. Factores como la humectabilidad de la superficie, la adherencia, la corrosión, la transferencia de carga y la catálisis están determinadas por la superficie y la contaminación en la superficie, por lo que, estudiar y entender la superficie y las interacciones superficiales de los materiales es de suma importancia. El fenómeno físico detrás de XPS y otros tipos de espectroscopia fotoelectrónica es la emisión de electrones desde superficies

irradiadas por luz, el llamado efecto fotoeléctrico, descubierto por Hertz a finales del siglo XIX. Durante el análisis XPS, la muestra es irradiada por Rayos X con una energía menor a 6 keV y cualquier electrón con una energía de enlace (propiedad del material) menor a la energía de la fuente de Rayos X debería ser emitido por la muestra. Esta fracción de los electrones generados cerca de la superficie, abandona la muestra hacia el vacío y entra al analizador del espectrómetro, el cual es capaz de medir la corriente de electrones (correspondiente al número de electrones con respecto al tiempo) en función de su energía (figura 2.3). Tales graficas de intensidad vs energía son referidas como espectros XPS [36, 37].

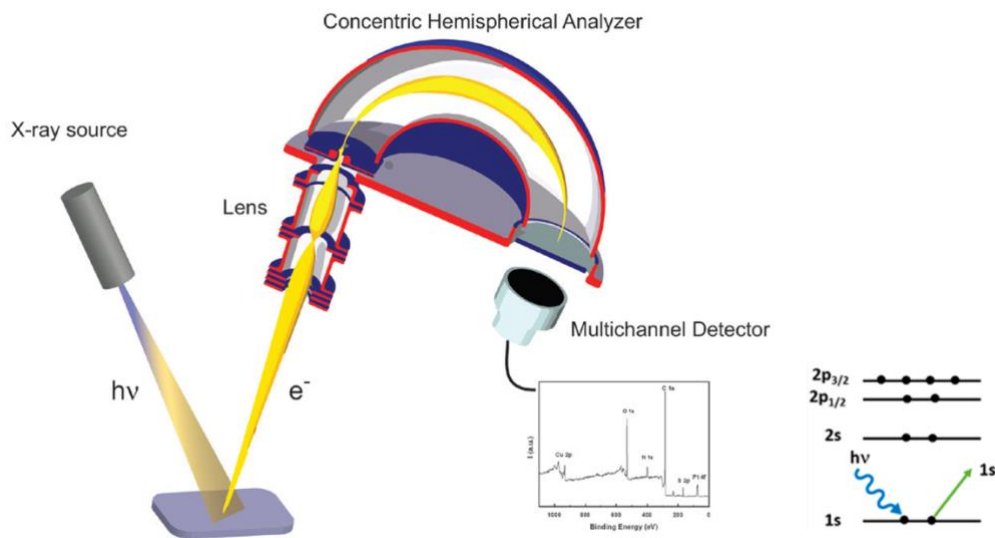


Figura 2. 3 Arreglo experimental, medición y ciencia fundamental de la espectroscopia XPS [37, 38].

2.4 FTIR

El patrón de un espectro de absorción es como una huella digital que identifica la composición química o molecular de una muestra, lo que conlleva a que este tipo de técnica pueda ser utilizada como un análisis cuantitativo y cualitativo. En este sentido, la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infra Red), es usualmente una de las técnicas preferidas para dar una asignación correcta a las características espectrales observadas de los grupos funcionales, que corresponden a las diferentes bandas de absorción responsables de

este fenómeno. Es una técnica ampliamente utilizada para identificar los grupos funcionales de materiales sólidos, líquidos y gaseosos, al utilizar un haz de radiación infrarroja (IR), ya que, gran diversidad de estos materiales absorben la radiación electromagnética en el rango de la región IR. En una espectroscopia infrarroja se mide la absorción de radiación IR por cada enlace molecular del material y como resultado se obtiene un espectro que comúnmente se representa con el porcentaje de transmitancia (%) contra el número de onda característico de la frecuencia de absorción. Cuando la radiación IR interactúa con un enlace covalente de los materiales que tienen un dipolo eléctrico, la molécula absorbe energía y el enlace comienza a oscilar. Esta oscilación, que causa el cambio en el momento dipolar neto de la molécula, absorbe radiación infrarroja.

Originalmente, los instrumentos IR eran del tipo dispersivo, estos instrumentos separaban individualmente las frecuencias de energía emitidas de la fuente IR y el detector medía la cantidad de energía a cada frecuencia que había pasado a través de la muestra. Para sobrepasar las limitaciones encontradas con estos instrumentos dispersivos, principalmente el lento proceso de escaneo, la espectroscopia FTIR fue desarrollada. En este sentido, FTIR utiliza un su arreglo experimental, esquematizado en la figura 2.4, un dispositivo óptico llamado interferómetro, el cual produce un tipo de señal único que tiene todas las frecuencias IR codificadas en ella. Así, el tiempo por muestra se redujo a medida que la señal era medida en segundos. Ya que el análisis requiere un espectro de frecuencia, una gráfica de la intensidad a cada frecuencia para la identificación de los grupos funcionales, la señal medida por el interferograma no puede ser interpretada directamente. Por lo anterior, se requiere una decodificación de las frecuencias individuales, lo cual se logra con la técnica matemática llamada Transformada de Fourier aplicada por un equipo de cómputo que después presenta la información espectral deseada para análisis [39].

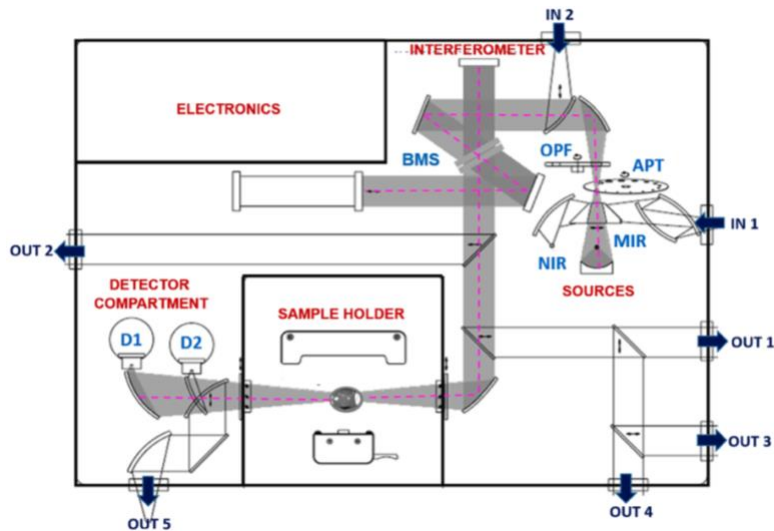


Figura 2. 4 Diagrama interno del equipo FTIR [40].

2.4.1 Caracterización mediante técnicas XPS, FTIR y Raman.

Para analizar las características de los enlaces correspondientes a los materiales que se encuentran en toda la superficie de los electrodos, con y sin el compuesto CCO, aquí fabricados, el análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) fue ejecutado por un espectrómetro IR (IR Tracer, Shimadzu) con un espectro medido en el rango de 400-4000 cm^{-1} . Además, los estados elementales de los materiales en los electrodos PPG y PPGCCO se obtuvieron posteriormente por espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS), utilizando un espectrómetro (Thermo Scientific K-alpha). Para lograr lo anterior, Rayos X con una energía de 1486.7 eV y una densidad de potencia de 66 W m^{-2} fueron enfocados sobre un área de 400 x 400 μm^2 . Finalmente, se realizó Raman Scattering utilizando un equipo micro-Raman (Renishaw) en el rango de 1200-1800 cm^{-1} y excitado con un láser a una longitud de onda de 635.2 nm. El espectro Raman resultante del experimento, fue obtenido promediando 7 diferentes espectros tomados desde diferentes puntos sobre la superficie de los electrodos.

2.5 Voltamperometría Cíclica

La caracterización electroquímica, es una de las más poderosas e importantes técnicas utilizadas para evaluar el rendimiento de los nanomateriales en aplicaciones para el almacenamiento de energía y entender los mecanismos de reacción relevantes en la transferencia de carga, transporte de masa, transporte de electrolitos, etc. La técnica CV, es empleada comúnmente para obtener información cualitativa y cuantitativa de las especies moleculares involucradas en procesos de reducción y oxidación (redox) presentes en un proceso electroquímico. Consiste en la aplicación de un potencial dependiente del tiempo a una celda electroquímica y en la medición de la corriente, generada por la transferencia de electrones del electrodo al analito dentro de la celda, mediante el barrido de este potencial de positivo a negativo (Oxidación) y de negativo a positivo (Reducción) entre límites establecidos. La curva corriente-potencial resultante es llamada Voltamperograma cíclico. El análisis gráfico de un Voltamperograma cíclico (figura 2.5 (a)) entrega información de los picos redox presentes en el material, lo que ayuda a predecir el comportamiento capacitivo del electrodo. La configuración experimental típica para experimentos electroquímicos (figura 2.5 (b)), incluida CV, involucra tres electrodos representados como, electrodo de trabajo, electrodo auxiliar y electrodo de referencia, respectivamente. Mientras la corriente fluye entre los electrodos auxiliar y de trabajo, el electrodo de referencia es utilizado para medir con precisión el potencial aplicado que se genera con la reacción de referencia estable [41].

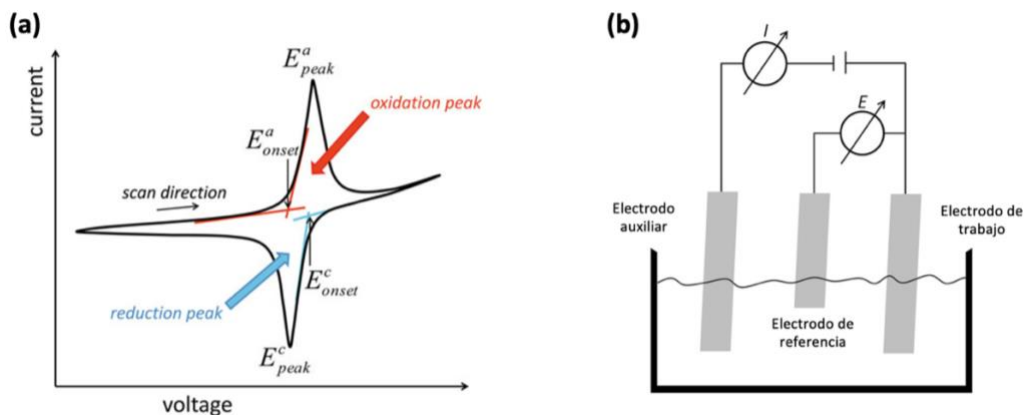


Figura 2. 5 (a) Voltamperograma resultado de una medición CV [42]. (b) Configuración experimental de una celda de tres electrodos [42].

2.6 Ciclado galvanostático

Junto con la técnica electroquímica anterior, la prueba de carga-descarga galvanostática (GCD, *Galvanostatic Charge-Discharge*) da información de la durabilidad de un material o de la estabilidad de una celda electroquímica. La prueba GCD, es básicamente realizada múltiples ocasiones a una densidad de corriente constante (A g^{-1}), en una ventana de potencial específica, y por varios ciclos hasta obtener un voltaje determinado. Donde cada ciclo es un lazo cerrado de carga y descarga que se repite una y otra vez. La prueba se realiza para revisar y confirmar la estabilidad cíclica del material bajo estudio, ya que la dinámica de carga y descarga afecta varios parámetros, entre los que se encuentra la capacitancia. Por lo anterior, la dinámica de carga y descarga juega un papel importante en el rendimiento electroquímico de supercapacitores y otros dispositivos. Comúnmente, las curvas GCD se obtienen y grafican como se muestran en la figura 2.6 [41].

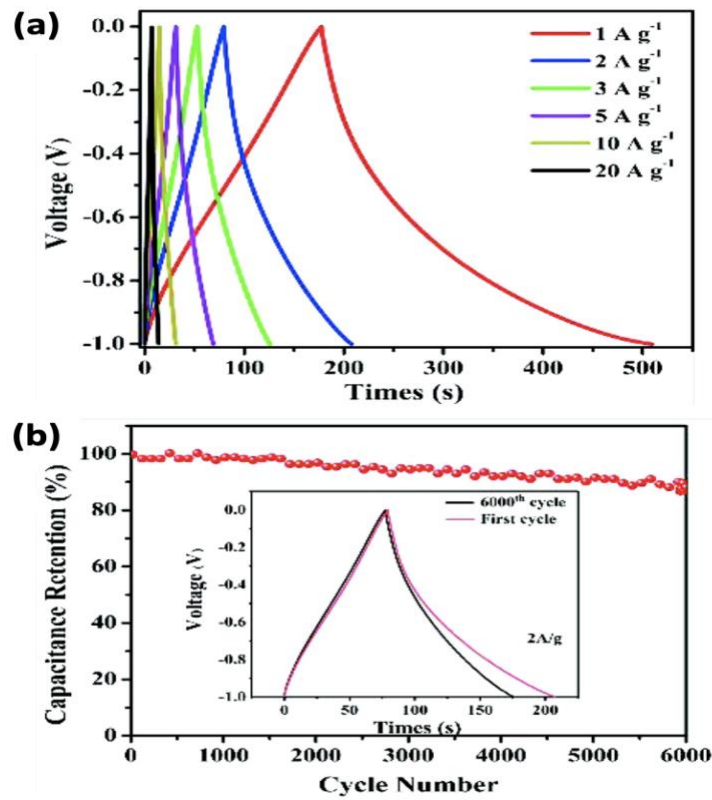


Figura 2. 6 Curvas GCD grabadas (a) a distintas densidades de corriente y (b) con retención de capacitancia después de múltiples ciclos de carga/descarga [43].

2.6.1 Caracterización electroquímica

El rendimiento electroquímico de los supercapacitores basados en electrodos PPG y PPGCCO obtenidos en este trabajo, en una configuración de dos electrodos, se estudió con la ayuda de las curvas de voltamperometría cíclica (CV) y de carga/descarga galvanostática (GCD), utilizando una estación de trabajo electroquímica (Galvanostato/Potenciostato, Wavenow). También, se desarrolló un análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) utilizando otra estación (Galvanostato/Potenciostato, Biologic SP-300). En primer lugar, las curvas CV fueron obtenidas dentro de una ventana de potencial de 0-1.2 V a barridos de potencial de 20, 50, 70 y 100 mV s⁻¹. Después, Las curvas GCD fueron grabadas de la siguiente manera: para lograr cargar los dispositivos, una corriente positiva de 10 mA fue aplicada a estos durante 10 segundos. Una vez que los SCs alcanzaron completamente un voltaje de carga de 0-1.2 V, se aplicó una corriente negativa de -10 mA para descargar los dispositivos. Mas tarde, para el experimento EIS, las medidas fueron realizadas al aplicar un voltaje de corriente alterna AC con una amplitud de 30 mV, en el rango de frecuencia de 10 Hz-100 kHz, y bajo un estado potencial de circuito abierto. Para poder completar todo el estudio electroquímico de los dispositivos, la capacitancia específica de cada uno de ellos fue calculada utilizando las curvas GCD y la siguiente ecuación:

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

Donde I es la corriente de descarga, $\int V(t)dt$ es el área total bajo la componente de descarga de la curva GCD, m es la masa total de los electrodos y ΔV es la caída de voltaje después de una descarga completa. Con el valor de capacitancia obtenido previamente, la densidad de energía (E) en Wh kg⁻¹ de los supercapacitores fue obtenida mediante la siguiente ecuación:

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

Adicionalmente, la densidad de potencia fue calculada utilizando la ecuación:

$$P = \frac{3600 \cdot E}{\Delta t} \dots \dots (3)$$

Donde Δt es el tiempo(s) de descarga.

Es importante destacar, que todas las curvas aquí mostradas para la caracterización electroquímica de los dispositivos fabricados, fueron obtenidas al promediar 5 curvas representativas de 5 diferentes SCs fabricados para cada tipo de configuración ensamblada.

2.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Como se mencionó en líneas anteriores, otra técnica importante para el análisis electroquímico de los materiales y celdas electroquímicas es la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La técnica EIS, es ampliamente aplicada para caracterizar el rendimiento de los dispositivos para el almacenamiento de energía, debido a que puede proveer un entendimiento del mecanismo electroquímico que está ocurriendo dentro de una interfaz eléctrica en una sola medición. El enfoque de medición de EIS típicamente consiste en aplicar una corriente o voltaje senoidal, de una cierta amplitud y frecuencia, y medir la amplitud y el cambio de fase de la corriente o voltaje de salida, respectivamente. Este procedimiento se repite por un número de frecuencias, típicamente en el rango de Hz a kHz, generando así un espectro de impedancia característico. De esta manera es posible medir procesos que se desarrollan, a dinámicas de tiempo distintas (transporte de masa, transferencia de carga, absorción), en la reacción electroquímica que se presenta en la interface electrodo-electrolito dentro de la celda. Las características del espectro adquirido por EIS, que normalmente se muestra utilizando una gráfica Nyquist, donde se grafica la parte imaginaria y real de la impedancia sobre los ejes vertical y horizontal, respectivamente, permiten la parametrización de la resistencia, capacitancia, e inductancia de los varios componentes y procesos del dispositivo de almacenamiento de energía (batería, celda, supercapacitor, etc.). La figura 2.7 dentro del presente, muestra una gráfica Nyquist idealizada, donde se describen las propiedades intrínsecas de los materiales de los electrodos para una celda electroquímica en tres principales segmentos: región de frecuencia baja, mediana

frecuencia y alta frecuencia. La región de alta frecuencia describe la combinación de la resistencia (R_s) del electrolito, separador y colector de corriente. En la región de media frecuencia el semicírculo entrega detalles de la transferencia de carga y de la capacitancia de doble capa. La región de baja frecuencia puede ser atribuida a la difusión de iones sobre la superficie del electrodo, lo que indica el comportamiento capacitivo del mismo [44]. El valor de resistencia que intercepta con el eje horizontal, (R_s) en la región de alta frecuencia (figura 2.8), es también conocida como la resistencia en serie equivalente (ESR, *Equivalent Series Resistance*) y es el valor más importante utilizado para entender de mejor manera el mecanismo electroquímico del dispositivo, mediante un circuito equivalente modelado con resistores y capacitores, ya que un alto valor de R_s ofrece una mayor resistencia electrolítica, la cual puede ser perjudicial para el sistema electroquímico.

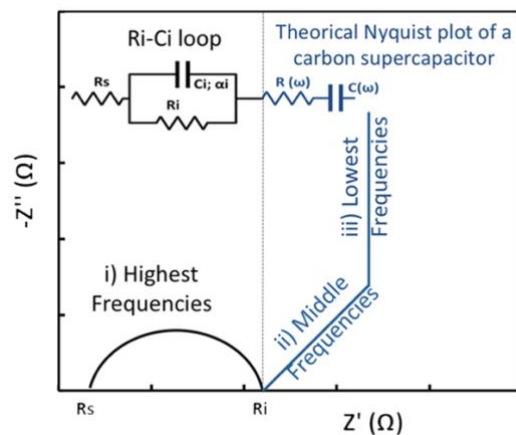


Figura 2. 7 Grafica Nyquist teórica segmentada por regiones de frecuencia correspondientes a los distintos procesos electroquímicos [45].

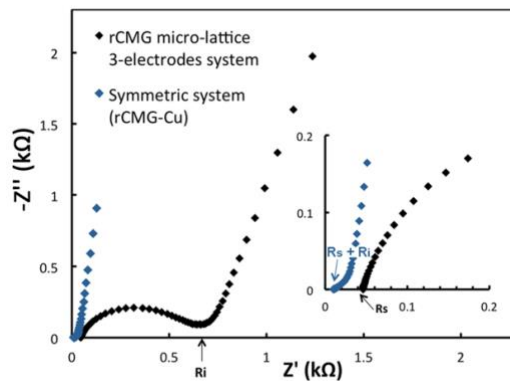


Figura 2. 8 Valores de resistencia R_s ubicados en una gráfica Nyquist [45].

Capítulo 3 Resultados y Discusión

3.1 Síntesis del compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO)

Los materiales precursores en polvo CaCO_3 y Co_3O_4 fueron adquiridos de Sigma-Aldrich con al menos un 99% de pureza y utilizados sin ninguna purificación adicional. La muestra $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fue sintetizada mediante el método convencional de reacción de estado sólido de la siguiente manera. En primer lugar, cantidades estequiométricas de los polvos precursores fueron mezcladas con etanol utilizando un mortero y pistilo de ágata. Después, la mezcla fue calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 hrs en aire. A continuación, el polvo calcinado se molió y se prensó en un pellet y luego se sinterizó a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 hrs. El procedimiento anterior se repitió varias veces y finalmente se sinterizó a $900\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener un material de fase pura.

3.2 Fabricación de los Supercapacitores (SCs) basados en Polipropileno (PP) reciclado de capsulas de café desechadas.

Para la construcción de los SCs basados en PP, como primer paso se cortaron diversas piezas de capsulas de café plásticas recicladas, con un tamaño de $2 \times 1\text{ cm}^2$. Después de esto, dos piezas fueron seleccionadas y calentadas, hasta su temperatura de fusión de $170\text{ }^\circ\text{C}$, en una placa calefactora para derretirlas y remodelarlas en una forma más plana y adecuada con un grosor $\sim 1\text{ mm}$. A continuación, las piezas fueron una vez más colocadas en la placa calefactora y sobre la parte superior de una cara seleccionada de cada pieza, se depositó una tinta de grafeno utilizando una micropipeta, mientras se mantenía una temperatura constante para asegurar la adherencia de las capas de grafeno. Es importante señalar que la tinta de grafeno fue hecha al mezclar microhojuelas de grafeno comerciales, metanol y CTAB a una razón de peso de 0.4:1:0.1, respectivamente. Después de solo 8 capas de grafeno agregadas, las piezas de Polipropileno más grafeno (PPG) fueron retiradas de la placa calefactora y demostraron ser conductoras al exhibir una resistencia de hoja promedio en la capa de grafeno de 50-100 Ω /cuadro, medida con el método de las cuatro puntas. Para este momento, las piezas

PPG pueden ser consideradas como electrodos PPG, a los cuales se les adhirió sobre el borde de la superficie de la capa de grafeno una cinta de cobre conductora para ejercer de colectores de corriente. Una vez que se obtuvieron los electrodos PPG, otras dos piezas fueron preparadas al repetir todo el proceso anterior y después, fueron recubiertas por una capa del compuesto en polvo CCO. Para esto, el CCO fue previamente diluido, y los electrodos PPG fueron colocados sobre la placa calefactora una vez más, donde la solución del CCO obtenida se dejó caer sobre la superficie de grafeno de los PPGs, con la misma técnica de deposición utilizada previamente. Después de que las superficies de los electrodos PPGs fueron completamente cubiertas con el compuesto CCO, las piezas fueron removidas de la placa calefactora y de igual manera dos piezas de cinta de cobre fueron colocadas sobre el borde de la superficie de los electrodos PPG más CCO (PPGCCOs). Mas tarde, dos piezas de papel filtro (celulosa) para cada electrodo fueron recortadas con una medida de $1.8 \times 1 \text{ cm}^2$ y a su vez, fueron colocadas sobre la superficie de cada electrodo PPGCCO y PPG. Después, un gel electrolítico de PVA/ H_3PO_4 (AC), hecho con una mezcla de PVA, ácido fosfórico y agua destilada a una razón de peso de 0.1:0.7:1, fue vertida para humedecer las dos piezas de papel. Enseguida, se completó la configuración tipo Sándwich de los supercapacitores (SCs) para cada tipo de electrodo con su respectivo separador, al colocar sobre la parte superior del separador el segundo electrodo PPG y PPGCCO, respectivamente. Finalmente, el ciclo de fabricación (figura 3.1) se terminó al sellar cada SC simétrico mediante la aplicación de presión y silicón para después denotarlos como, PPG/AC/PPG (PPG-SC) y PPGCCO/AC/PPGCCO (PPGCCO-SC) para los SCs basados en electrodos de PPG y PPGCCO, respectivamente.

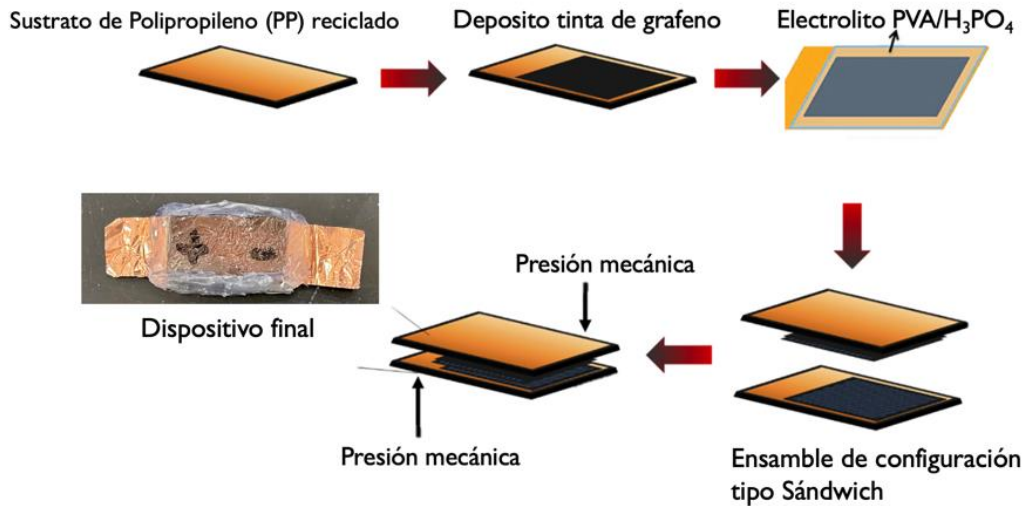


Figura 3. 1 Esquema del ciclo de fabricación de los SCs armados en este trabajo.

3.2.1 Análisis morfológico y estructural de los electrodos PPG y PPGCCO.

La imagen SEM de los sustratos PP recubiertos con las microhojuelas de grafeno (electrodo PPG), las cuales tienen una dimensión promedio de $270.91 \mu\text{m}^2$ y están constituidas por 8-12 capas de grafeno, se muestra en la figura 3.2a. Como se observa, las microhojuelas están apiladas aleatoriamente unas sobre otras (ver círculos rojos) y se unen parcialmente (ver círculos azules) creando la formación de largas ranuras/canales y una estructura porosa con una distribución de tamaño de poro promedio de $5.7 \mu\text{m}$. Además, el recuadro de la figura 3.2 exhibe la morfología superficial del sustrato PP. La figura 3.2b muestra la micrografía del compuesto en polvo CCO, el cual tiene en su mayoría una morfología de grano y exhibe la formación de granos en forma de microplatos aleatoriamente orientados (ver círculos amarillos) y con una medida (longitud) promedio de $3.84 \mu\text{m}$. Esta última observación concuerda con literatura previamente reportada [46]. La figura 3.2c muestra la estructura superficial del electrodo PPG decorado con el polvo CCO donde se aprecia que, algunos granos se adhieren a las microhojuelas de grafeno (ver círculos verdes) y otros son embebidos en los poros de la red de grafeno del electrodo PPG (ver círculos naranjas).

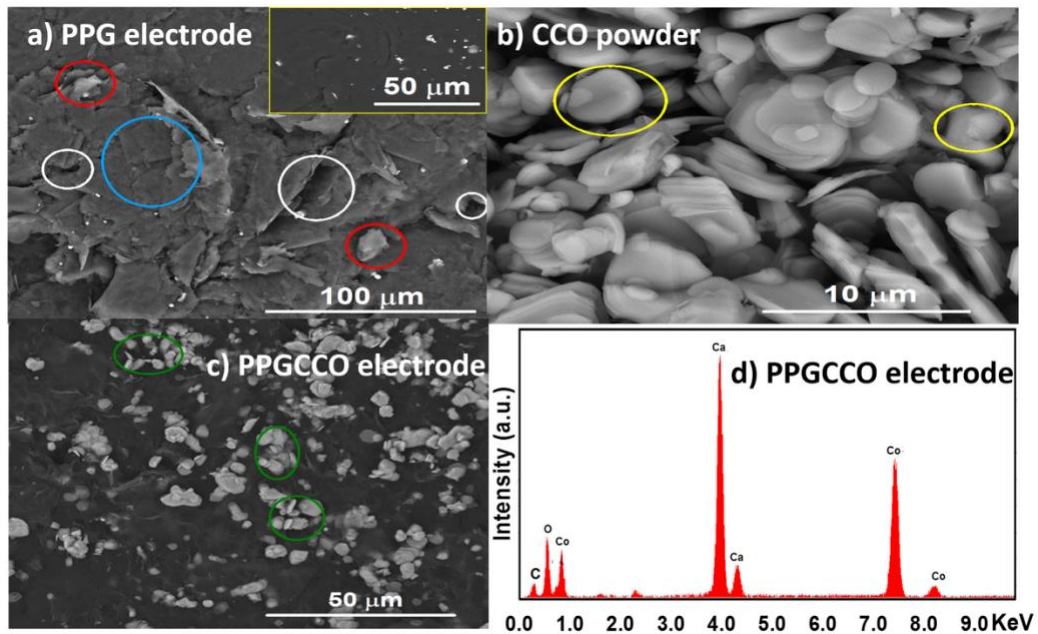


Figura 3. 2 Imágenes SEM para: a) Electrodo PPG, b) Compuesto CCO, c) Electrodo PPGCCO; d) muestra el espectro EDS para el electrodo PPGCCO. El recuadro en la figura 3.2 a) muestra la morfología del sustrato de PP.

De la micrografía SEM del electrodo basado en el compuesto PPGCCO, puede ser estimado que el compuesto/polvo CCO cubre un aproximado del 52% de la estructura de la red de grafeno en el electrodo. Finalmente, la figura 3.2d exhibe el espectro EDS obtenido del electrodo PPGCCO. Como se puede observar, los elementos C, O, Co y Ca de las microhojuelas de grafeno y el polvo CCO depositados en el sustrato PP son representados como los elementos principales encontrados en el electrodo sin ninguna adición de impureza importante. Por lo tanto, el electrodo PPGCCO fue fabricado como un compuesto puro de elementos PP, grafeno y CCO.

La figura 3.3a muestra el patrón XRD del sustrato puro de PP obtenido mediante el reciclaje de capsulas de café plásticas, este difractograma muestra cuatro picos principales, 110, 040, 130 y 111, asociados con la estructura cristalina α -monoclínica característica del PP y centrados a 14.2° , 17.0° , 18.7° y 21.2° , respectivamente [47, 48].

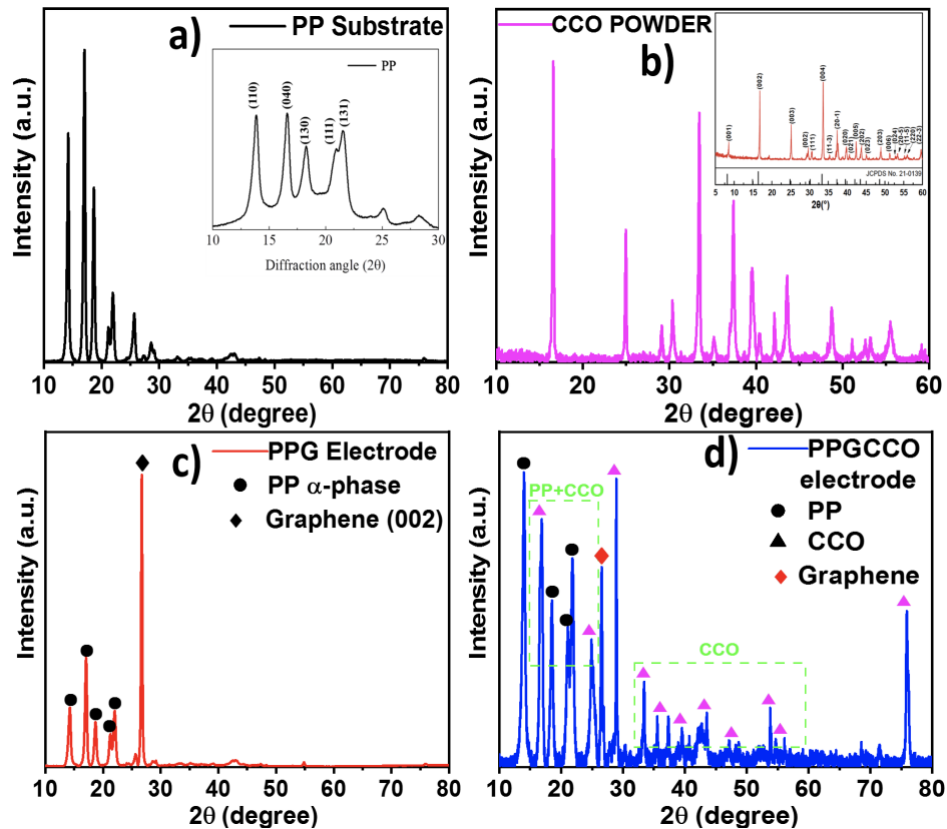


Figura 3. 3 Patrones XRD para: a) sustrato PP, b) polvo CCO, c) electrodo PPG y d) electrodo PPGCCO.

A su vez, el patrón XRD del polvo CCO mostrado en la figura 3.3b exhibe todos los planos de reflexión principales para el compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, de acuerdo a JCPDS cards (PDF# 21-0139), los cuales pueden ser indexados a la fase monoclinica del compuesto [49]. Además, la figura 3.3c muestra el patrón XRD del electrodo PPG fabricado en el presente trabajo, junto con los picos de difracción característicos del PP, este patrón particular exhibe dos picos adicionales en 26.7° y 54.8° , los cuales son asociados con la presencia de grafeno, como estructura cristalina 2D, y relacionados a sus planos cristalográficos 002 y 004, respectivamente [50]. Finalmente, el patrón XRD del electrodo PPG más CCO se muestra en la figura 3.3d. Este resultado exhibe la presencia coexistente de los picos relacionados con PP, grafeno y CCO, lo cual confirma la fabricación exitosa del electrodo PPGCCO como compuesto. En este sentido, los picos de difracción principales afines al plano 002 del grafeno experimentan un pequeño corrimiento hacia la derecha, a 29.5° , debido a la superposición de los picos de CCO cercanos a su posición.

3.2.2 Análisis FTIR para los electrodos PPG y PPGCCO

Con la finalidad de corroborar el excelente rendimiento electroquímico de los SCs ensamblados, el análisis mediante el espectro FTIR de la presencia de grupos funcionales sobre la superficie de los electrodos fabricados es bastante útil. En este sentido, la figura 3.4a (ver curva roja) muestra el análisis del electrodo PPG, el cual exhibe bandas vibracionales en 1177, 1452, 2862 and 2944 cm^{-1} , relacionadas al movimiento del enlace C-H, la flexión simétrica del CH_3 , el estiramiento del CH_3 y el estiramiento simétrico de los grupos CH_3 de la estructura isotáctica del PP, respectivamente [51]. Mientras tanto, la banda observada en 1729 cm^{-1} es asociada al estiramiento grupal del enlace C=O de la red de grafeno [52]. Además, el análisis FTIR del polvo CCO (ver curva rosa en la figura 3.4a) exhibe dos bandas vibracionales iniciales a 520 y 717 cm^{-1} , asociadas a la presencia en el compuesto de los grupos Co-O y Ca-O, respectivamente [53]. Las bandas observadas en 1216, 1370, 1744, 2110, 2334 y 2975 cm^{-1} , muestran diferentes modos de elongación, y sus vibraciones armónicas, asociados a los enlaces de carbonato C-O y C=O del ion carbonato [54]. Mientras que, para la banda ubicada en 3723 cm^{-1} , esta corresponde al enlace O-H como componente remanente del proceso de carbonización [53, 54]. Con el mismo propósito, en la figura 3.4b (ver curva verde) el espectro FTIR del electrodo PPGCCO fue grabado y mostró las bandas asociadas a los principales reactivos del compuesto CCO ubicadas en 520 y 717 cm^{-1} ; así como también la banda asociada con el grafeno a 1734 cm^{-1} [55]. Para el fenómeno de interacción del electrodo PPGCCO con el electrolito PVA/ H_3PO_4 , tal como ocurre en el supercapacitor ensamblado con estos electrodos, se grabó un espectro FTIR (ver curva morada en la figura 3.4b). Las dos bandas amplias iniciales ubicadas en 470 cm^{-1} y 944 cm^{-1} , son nuevas comparadas con los espectros FTIR previamente reportados, esto es porque están íntimamente relacionadas a la presencia del electrolito debido a la superposición de las vibraciones de P-O(C) y HPO_4^{2-} , así como de la flexión de los grupos C-H [56]. Junto con esto, las bandas en forma hombros ubicadas en 2827 y 3462 cm^{-1} , afines a los estiramientos de los enlaces C-H y O-H, confirman la presencia del electrolito [56, 57]. Mientras tanto, la presencia del compuesto CCO es representada por las bandas de sus correspondientes modos de elongación (2129 y 2326 cm^{-1}), y los picos en 1626 y 1744

cm^{-1} son atribuidos a la absorción de agua C-H y grafeno, respectivamente [57, 58]. Por lo anterior, el compuesto PPGCCO trabajando como electrodo para el SC ensamblado, exhibe grupos carboxílicos y compuestos de oxígeno sobre su superficie, los cuales dotan al compuesto de la capacidad para ser un material redox activo importante en el mecanismo de almacenamiento de energía del dispositivo fabricado con estos electrodos [59].

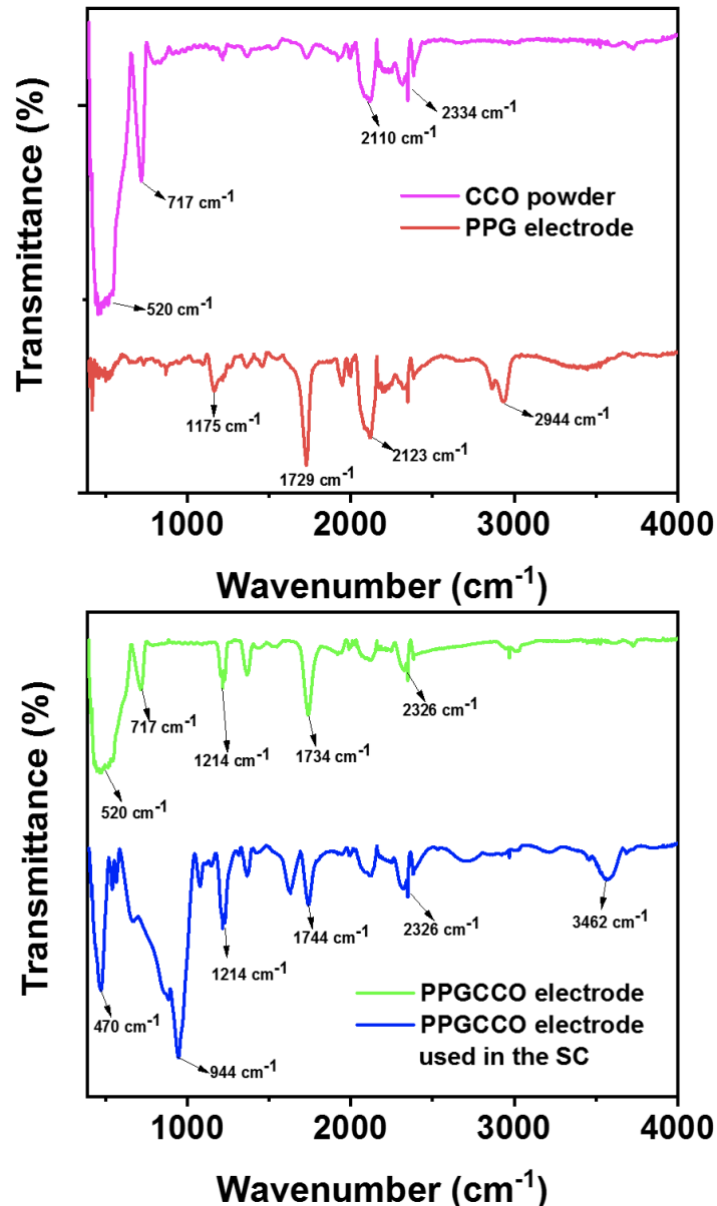


Figura 3. 4 Espectros FTIR para el: a) electrodo PPG, polvo CCO y b) electrodo PPGCCO antes y después de ser utilizado en el supercapacitor ensamblado.

3.2.3 Rendimiento electroquímico de los supercapacitores PPG-SC y PPGCCO-SC

La figura 3.5a exhibe las curvas de voltamperometría cíclica (CV) obtenidas del PPG-SC, bajo una ventana de potencial de 0-1.2 V y a barridos de escaneo de 50, 7 y 100 mVs⁻¹. Como se observa, las CVs mantienen una forma ovalada con una amplitud de 0.7 a 1.2 V, que ligeramente disminuye conforme se incrementa el barrido de voltaje, mientras la ausencia de picos redox es también evidente. Lo anterior sugiere un valor bajo de capacitancia y un mecanismo de almacenamiento EDLC para el dispositivo basado en electrodos PPG, respectivamente. Por otra parte, cuando el CCO es agregado, como lo es para el dispositivo PPGCCO, se observa la presencia de varios picos redox, que inclusive parecen superponerse como hombros a voltajes de 0.17 y 0.6 V en cualquier tasa de escaneo, generando CVs más amplias. Ver figura 3.5b.

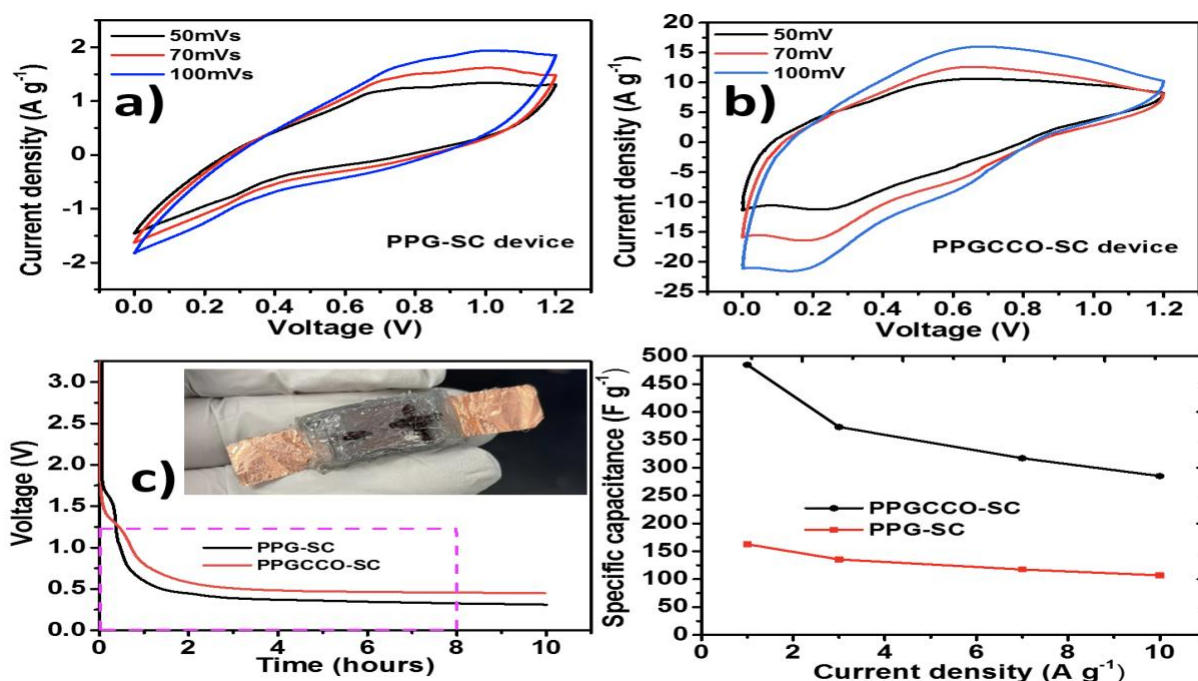


Figura 3. 5 Curvas CV para los dispositivos: a) PPG y b) PPGCCO. c) muestra las curvas GCD para los dispositivos PPG y PPGCCO. d) exhibe la capacitancia específica en función de la densidad de corriente (corriente de carga). En el recuadro de la figura 3.5c se muestran fotografías de los dispositivos basados en Polipropileno.

En consecuencia, un incremento en el valor de capacitancia para el PPGCCO-SC parece lograrse debido a las reacciones redox que se están llevando a cabo dentro del dispositivo. Además, la figura 3.5c muestra las curvas GCD obtenidas para los SCs

basados en electrodos PPG y PPGCCO. El decremento exponencial entre las primeras cuatro horas de descarga, señalados dentro del recuadro punteado rosa, donde ocurre la liberación de carga almacenada capacitivamente, es más notable para el dispositivo PPGCCO que para el dispositivo PPG. Esta parte puede ser considerada como la componente capacitiva de las curvas GCD. Después de esto, desde $t=4$ h hasta $t=10$ h, los valores de voltaje de salida permanecen constantes a 0.45 y 0.31 V para los supercapacitores PPGCCO y PPG, respectivamente. Este último límite es denotado como la componente de comportamiento tipo batería de las curvas GCD, ya que el voltaje entregado por el dispositivo se mantiene constante en esta región comprendida. Además, el recuadro de la figura 3.5c muestra las imágenes de los SCs basados en polipropileno fabricados en el presente documento. Al considerar el área bajo la curva encerrada por el recuadro punteado rosa en la figura 3.5c (componente capacitiva), donde el comportamiento tipo batería del dispositivo es completamente evitado, junto con las ecuaciones de la sección 2.6.1, los valores de capacitancia y densidad de energía de los dispositivos ensamblados en este trabajo fueron calculados. Como se observa, los dispositivos PPG y PPGCCO exhibieron valores de capacitancia específica de 162.4 y 484.5 $F g^{-1}$, respectivamente. Alcanzando a su vez, valores de densidad de energía de 27.3 y 73.7 $Wh kg^{-1}$, correspondientemente. Por lo tanto, la mejora de la capacitancia y densidad de energía debido al agregado del compuesto CCO como una capa adicional sobre los electrodos PPG del SC ensamblado, fue confirmada. De hecho, estos valores de capacitancia y densidad de energía para el SC basado en grafeno más CCO fueron 170% y 200%, respectivamente más altos que los obtenidos por el SC ensamblado con electrodos puramente recubiertos de grafeno. Mas aun, la densidad de potencia fue calculada también para ambos dispositivos, exhibiendo valores de 3.9 y 10.5 $W kg^{-1}$ para los SCs basados en PPG y PPGCCO, respectivamente. Agregando estos resultados a los previamente obtenidos, el depositar la Peroskita CCO completamente mejora el rendimiento electroquímico del SC ensamblado, al incrementar aproximadamente un 93% la velocidad de liberación de energía del dispositivo. La figura 3.5d muestra el mayor valor de capacitancia específica entregado por el PPGCCO-SC comparado con el PPG-SC y la estabilidad capacitiva conforme se incrementa la densidad de corriente de 1 a 10 $A g^{-1}$ para ambos dispositivos. Como se puede apreciar, la capacidad de almacenamiento

de carga disminuye en un 35% y 42% para los dispositivos PPGCCO y PPG, respectivamente. En relación a esta caída de capacitancia, la literatura previamente reportada vincula este decremento, a la resistencia interna del dispositivo y la frecuencia de carga/descarga, ya que conforme más rápido es el proceso de carga/descarga, más lenta es la dinámica de migración de iones provenientes de las reacciones redox a través de las porosidades superficiales de los electrodos [28]. El rendimiento cíclico para ambos dispositivos fue también obtenido con la retención de capacitancia en función de los ciclos de carga y descarga mostrada en la figura 3.6a.

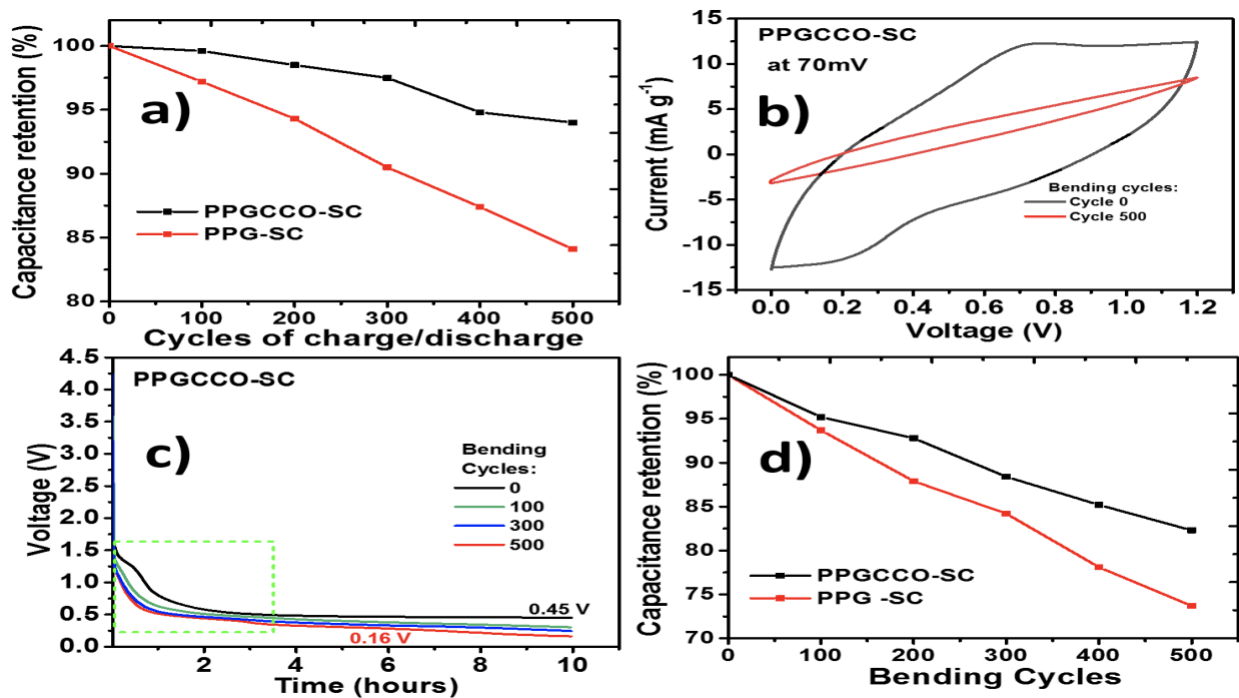


Figura 3. 6 a) capacitancia específica en función de los ciclos de carga/descarga (dispositivos PPG y PPGCCO), b) Curvas CV para el dispositivo PPGCCO antes de ser doblado (ciclo =0) y después de 50, 100, 150 y 200 ciclos de doblado, c) curvas GCD para el dispositivo PPGCCO obtenidas para los ciclos de doblado de 0 a 500 y d) capacitancia específica en función de los ciclos de doblado (dispositivos PPG y PPGCCO).

Al final de 500 ciclos de carga/descarga, los SCs basados en electrodos PPG y PPGCCO retuvieron 84% y 94% de su capacitancia original, respectivamente. Dado que, en práctica, donde un proceso intermitente de carga/descarga es utilizado, el dispositivo PPGCCO-SC demostró una mayor estabilidad de rendimiento electroquímico, debido a la deposición del polvo CCO sobre los electrodos PPG, comparado con el PPG-SC. Por

lo anterior, el dispositivo basado en PPGCCO fue considerado como el mejor dispositivo ensamblado en el presente trabajo y su estabilidad electroquímica fue estudiada más a fondo después de doblar 500 veces el dispositivo, para posteriormente grabar sus curvas CV cada 100 ciclos de doblado, ver figura 3.6b. Como puede observarse, al final de los 500 ciclos de doblado, la amplitud/área de las curvas CV se reduce completamente y los picos redox desaparecen totalmente, ver curva roja en figura 3.6b. En consecuencia, se obtuvo una disminución de la capacitancia de 484.5 a 119.6 F g⁻¹, es decir, la capacitancia disminuyó un 75%. Desde el ciclo de doblado 100 hasta el 500, las curvas CV permanecieron planas, lo que implicó la desaparición total de los centros redox para el mecanismo de almacenamiento de carga del dispositivo PPGCCO-SC. De hecho, se estudió más a fondo la capacidad con respecto a los ciclos de doblado mediante las curvas GCD mostradas en la figura 3.6c. Como se aprecia, dentro del recuadro punteado de color verde (4 h), se observó que conforme incrementan los ciclos de doblado, el tiempo necesario para la caída de voltaje disminuye, así como también lo hace el voltaje de salida de los SCs. Por ejemplo, en estado plano (ciclo 0 de doblado) un voltaje de salida de 0.45 V fue alcanzado después de una caída con dinámica lenta, desde el máximo voltaje de carga hasta este voltaje de operación, al final de los 10 minutos. Después de los primeros 100 y 300 ciclos de doblado, el voltaje de salida cayó más rápido a un voltaje de 0.30 V, ver curvas negra y verde en la figura 3.6c. Al final de los 500 ciclos de doblado, el voltaje de salida decrece a 0.16 V. El decremento en la capacitancia puede ser relacionado al incremento en porosidad debido a las fracturas/grietas sobre la capa de grafeno depositada sobre los electrodos, provocadas por la flexión, las cuales perturban la presencia y transferencia de iones del polvo CCO. En la figura 3.6d se exhibe la estabilidad a los ciclos de doblado, con la retención de capacitancia mantenida después de 500 ciclos de doblado a un ángulo de 30 grados para ambos dispositivos, PPG-SC y PPGCCO-SC. De estos resultados, se obtuvo un abrupto decremento de la capacitancia respectiva al SC basado en electrodos PPG, cuantificado con una reducción del 27% de su capacitancia original. Comparado lo anterior con el dispositivo PPGCCO, que exhibió una disminución del 18%, el dispositivo PPG mostró la mayor reducción de capacitancia después de los 500 ciclos de doblado, lo que en consecuencia representa la menor retención de capacitancia. Como se esperaba, este último resultado fue confirmado

debido a la presencia del compuesto CCO depositado sobre los electrodos PPG, que a su vez puede generar un incremento de capacitancia en el dispositivo y es además responsable de la mejor retención de capacitancia obtenida por el SC basado en electrodos PPGCCO. Por lo anterior, se corroboró el superior rendimiento electroquímico y alta estabilidad cíclica para el SC ensamblado con el CCO agregado a las capas de grafeno depositadas sobre los sustratos de polipropileno.

Como el dispositivo con el mejor rendimiento electroquímico, el SC basado en PPGCCO exhibió una capacitancia específica de 484.5 F g^{-1} y una densidad de energía de 73.7 Wh kg^{-1} . Tales valores, fueron comparados con otros ya reportados en la literatura, donde la principal novedad fue el uso de grafeno/nanocompuestos para dispositivos como electrodos/SCs. Como se puede observar, los valores conseguidos en este trabajo, fueron más altos comparados con aquellos encontrados, tales como: Co_3O_4 /nanohojas de grafeno (140 F g^{-1} , 2.38 Wh kg^{-1}) [60], rGO/CNT-NH₂/Polydopamine (47.5 F g^{-1} , 4.22 Wh kg^{-1}) [61], fibras de carbono/nanotubos de carbono multi-pared (177 F g^{-1} , 13.1 Wh kg^{-1}) [62] y Fe_3O_4 /GO/chitosan aerogel (160 F g^{-1} , 14.6 Wh kg^{-1}) [63]. Los valores aquí obtenidos fueron también comparados con los conseguidos por dispositivos, electrodos/SCs, fabricados al utilizar materiales de carbon activado procesados a partir de la carbonización y síntesis de desechos plásticos. Parte de la literatura publicada sobre aplicaciones en el almacenamiento de energía incluye materiales de carbon activado obtenidos al reciclar y carbonizar plásticos tales como: Carbon poroso 3D a partir de poliestireno (69.3 F g^{-1} , 19.2 Wh kg^{-1}) [25], nanohojas de carbon activadas de polipropileno (204 F g^{-1} , 23 Wh kg^{-1}) [27], nanohojas de carbon (CNS) de desechos mezclados de PP, PE, PS, PET y PVC (207 F g^{-1} , 30.4 Wh kg^{-1}) [26], CNS porosas de PET (121 F g^{-1} , 30.6 Wh kg^{-1}) [63], Carbon poroso con una estructura de red 3D de espuma de Poliestireno (208 F g^{-1} , 22.5 Wh kg^{-1}) [64], y nanohojas de grafeno/ZnO de plástico desechado (72.8 F g^{-1} , 1.5 Wh kg^{-1}) [65]. Comparado con lo anterior, el rendimiento electroquímico de los supercapacitores basados en electrodos PPGCCO obtenidos en este trabajo con sus correspondientes valores de capacitancia y densidad de energía, fue mejor que los previamente reportados y resumidos en la tabla 3. Cabe mencionar que, en algunos casos, tal como para nanohojas activadas (CNS) o carbón poroso procesado de espuma

de PS, nuestros valores obtenidos no presentaron una gran diferencia con los reportados, lo que permitió pensar que el PPGCCO-SC fabricado en este trabajo no solamente se encuentra en un nivel de rendimiento superior que otros dispositivos, sino que también se encuentra a niveles comunes para aplicaciones de almacenamiento de energía.

A partir de nuestros resultados, fue demostrado que el enfoque sustentable utilizado en este trabajo para la transformación de polipropileno reciclado de capsulas de café, las cuales son masivamente producidas y desechadas, en un material de valor agregado (sustrato) exitosamente permitió la fabricación de un SC con un costo-beneficio positivo, esto debido al bajo costo del proceso de fabricación y alto rendimiento electroquímico logrado por los dispositivos ensamblados. De hecho, la superior retención de capacitancia aquí obtenida estuvo por encima del 75% cuando el dispositivo fue sometido, por las pruebas de estabilidad electroquímica, a cientos de ciclos de carga/descarga y de doblado. Cabe destacar que las investigaciones que comúnmente se reportan enfatizan, como se aprecia en la tabla 3, en los procesos de carbonización y pirolisis para la mayoría de los plásticos, debido a su alto contenido en carbon y viabilidad, para así obtener electrodos basados en carbono para el ensamblaje de SCs. Sin embargo, en algunas ocasiones y para algunos plásticos (termoplásticos) este proceso puede ser inadecuado, ya que involucra temperaturas tan altas como 800-1000 °C, que implican un alto consumo de energía y a que su vez afecta negativamente en el costo-beneficio de la producción comercial masiva de SCs como dispositivos de almacenamiento de energía amigables con el medio ambiente.

Tabla 3 Parámetros electroquímicos para SCs hechos con materiales de carbono y grafeno/nanocompuestos previamente publicados.

Material	Capacitancia (F g ⁻¹)	Densidad de energía (Wh kg ⁻¹)	Tipo	Ref.
Co ₃ O ₄ /graphene nanosheets	140	2.38	Electrodo	[60]
rGO/CNT-NH ₂ /Polydopamine	47.5	4.22	SSC	[61]
Graphite fibers/MWCNTs	177	13.1	ASSSC	[62]
Fe ₃ O ₄ /GO/chitosan aerogel	160	14.6	SSC	[63]
Waste polystyrene	69.3	19.2	SSC	[25]
Mixed waste PP, PE, PS, PET and PVC	207	30.4	SC	[26]
Waste polypropylene	204	23	SSC	[27]
Waste PET	121	30.6	SC	[63]
Waste PS Foam	208	22.5	SC	[64]
Mixed plastic waste	72.8	1.5	SC	[65]
Waste PP coffee capsules	254	35.3	SC	Este trabajo

3.2.4 Mecanismos electroquímicos para el almacenamiento de carga en los SCs basados en polipropileno

El supercapacitor (PPGCCO-SC) con el mejor rendimiento electroquímico aquí ensamblado, exhibió picos redox en sus curvas CV. Por lo que, estos centros redox presentes dentro del dispositivo son los responsables del mecanismo de almacenamiento de carga y es importante clasificarlos con las mediciones de absorbancia obtenidas para el electrodo PPGCCO, ver figura 3.7a.

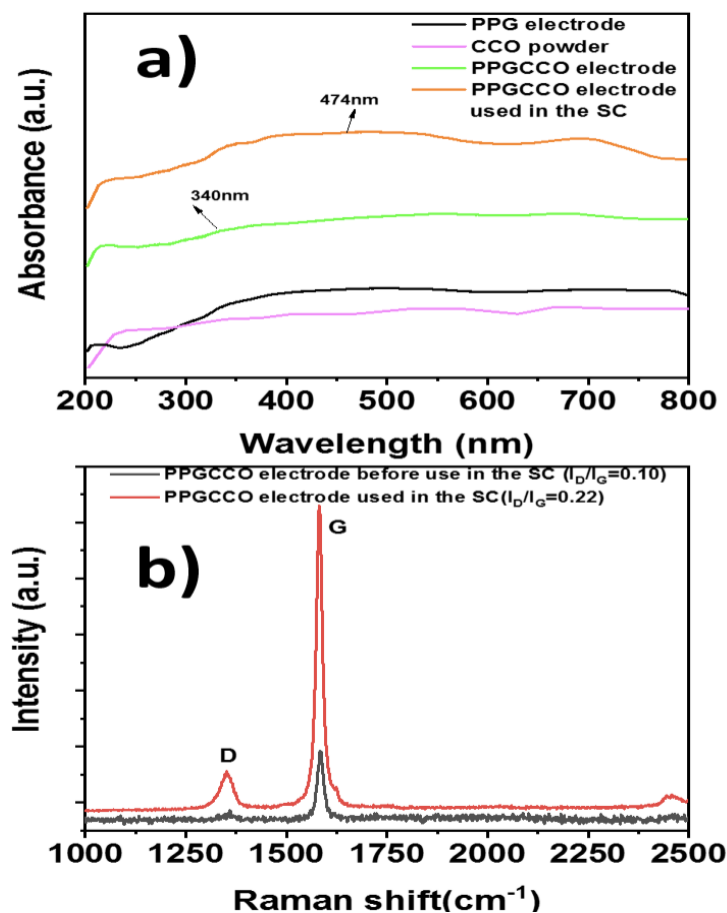


Figura 3. 7 a) espectro de absorbancia y b) Raman para el electrodo PPG, PPGCCO (antes y después de ser utilizado en los SCs) y el compuesto CCO.

Como se observa, el electrodo PPG mostró una extensa banda de absorción que abarca desde 250 hasta 800 nm (ver curva negra en la figura 3.7a). Mientras tanto, el compuesto CCO en polvo mostró en su respectivo espectro de absorbancia (ver curva rosa), una banda de absorción de 204 a 800 nm debido a la presencia de los enlaces Ca-O y Co-O [66]. Para el electrodo PPGCCO, antes de ser utilizado como SC, (sin la presencia del ácido electrolítico) su espectro de absorbancia exhibe dos principales bandas (hombros) ubicadas en 204 y 340 nm con la misma intensidad que las correspondientes al polvo CCO y al electrodo PPG, ver curva verde. Este último resultado confirma la presencia del compuesto CCO depositado sobre el electrodo PPG. En contraste a lo anterior, el espectro de absorbancia del electrodo PPGCCO después de ser utilizado como SC, es decir, con la presencia superficial del gel electrolito PVA/H₃PO₄ (ver curva naranja), muestra bandas de absorbancia más amplias y extensas comparado con el electrodo

PPG. De hecho, si las curvas verde y naranja son comparadas, la diferencia en intensidad entre ellas es ligeramente mayor para la curva naranja, la cual exhibe un valle de 700 a 800 nm provocado por las bandas más amplias y extensas presentes en la región visible del espectro de absorbancia para esta curva. De acuerdo a la literatura, este último resultado puede estar relacionado a la presencia de vacancias de oxígeno como defectos estructurales en el material [67]. Estos defectos estructurales creados, debido a la interacción del electrolito, sobre la superficie del electrodo PPGCCO en consecuencia funcionan como centros redox para el mecanismo de almacenamiento de carga del dispositivo. Tal comportamiento ha sido previamente reportado para muestras de N_2 -TiO₂ [68].

Más aun, tales defectos fueron confirmados por las mediciones Raman efectuadas sobre la superficie de los electrodos para los SCs. El espectro Raman del grafeno o los materiales basados en carbono típicamente exhiben la presencia de las bandas G y D, las cuales son importantes para entender la evolución de las capas y el dopado de grafeno. El pico D se ubica cerca de 1350 cm^{-1} y corresponde al modo de respiración de los fonones κ -punto para la simetría A_{1g} . Su intensidad está relacionada a la cantidad de desorden que se crea a partir de defectos tales como, vacancias, límites de grano, etc. El pico G ubicado cerca de 1580 cm^{-1} corresponde al fonon E_{2g} del enlace C-C [69]. Tomando en cuenta lo anterior, la razón entre la intensidad de los picos D y G (I_D/I_G), como una herramienta útil para indicar la calidad del material base carbono, puede ser utilizada para estimar el número de defectos presentes en el electrodo fabricado con el compuesto PPGCCO. Como se observa en la figura 3.7b. Los valores obtenidos para la razón I_D/I_G , calculados para el electrodo PPGCCO antes y después de ser utilizado en los SCs, fueron 0.10 y 0.22, respectivamente. En relación a este último resultado, adjunto con el espectro de absorbancia resultante de la figura 3.7a, el electrodo PPGCCO que interactúa con el electrolito, se confirmó como el electrodo fabricado en el presente trabajo con mayor número de defectos estructurales.

3.2.5 Curvas Nyquist para los SCs fabricados con polipropileno

Debido a la íntima relación que existe entre la difusión de iones y la conducción de electrones con la eficiencia del mecanismo de almacenamiento de carga en los dispositivos PPG y PPGCCO. Mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica fueron aplicadas para caracterizar la resistencia interna entre los componentes de los SCs (electrodos, electrolito, colectores de cobre, etc.). Para así, entender la dinámica del proceso de transferencia de carga y también el rendimiento capacitivo en los dispositivos. A partir de esto, se obtienen e interpretan las gráficas de Nyquist con el uso de un circuito RC equivalente (ver recuadro de la figura 3.8) donde R_{ct} se define como el valor de resistencia en la interface electrodo/electrolito y R_s como la resistencia en serie, es definida como la suma de la resistencia del electrolito, el electrodo y el contacto entre el electrodo y los colectores de corriente [70].

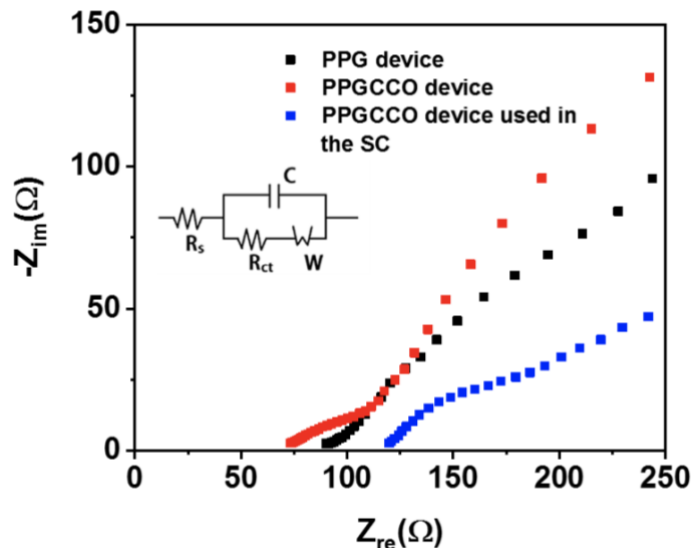


Figura 3. 8 Graficas Nyquist de los dispositivos PPG-SC y PPGCCO-SC. En el recuadro de la figura 8 se muestra el circuito equivalente empleado para ajustar las curvas Nyquist

Para nuestro trabajo, los valores de R_{ct} y R_s para los SCs basados en electrodos PPG fueron de 8.2 y 1.2 Ω , mientras que para el SC basado en electrodos PPGCCO, fueron de 7.2 y 0.8 Ω , respectivamente. La remarcable diferencia entre estos valores permitió sugerir que la deposición del polvo CCO sobre la superficie de los electrodos PPG para

el supercapacitor ensamblado, redujo tanto el valor de resistencia R_{ct} como también el de la resistencia R_s . En consecuencia, el sobresaliente rendimiento electroquímico (alta densidad de energía y capacitancia) fue logrado por el SC basado en PPGCCO. En relación a lo anterior, se recuerda que el compuesto CCO con una morfología tipo microplato fue embebido dentro de los poros de las microhojuelas de grafeno al ser depositado sobre los electrodos PPG, como fue exhibido en los círculos naranja de la figura 3.2c. En este sentido, el polvo CCO embebido fue útil para reducir la resistencia interna de los electrodos PP más grafeno, debido a que los granos CCO interconectan, como puentes, las microhojuelas de grafeno responsables de la difusión de carga. Finalmente, las gráficas Nyquist del PPGCCO-SC después de 500 ciclos de carga/descarga fueron obtenidas para un estudio más profundo de estabilidad electroquímica del dispositivo. Como se observa en la figura 3.8, la curva azul correspondiente al 500 ciclo de carga/descarga exhibió un incremento en la resistencia interna del dispositivo mediante los valores de R_{ct} y R_s dados por 9.8 y 130.3 Ω , respectivamente. El notable incremento de la resistencia del electrodo PPGCCO bajo un estado de flexión dificulta la difusión de iones y conducción de electrones a través de la configuración de dos electrodos del SC. Este último inconveniente es responsable de la disminución de retención de capacitancia de 100% a 92.8% después de 500 ciclos de carga y descarga para el SC basado en electrodos PPGCCO, mostrada en la figura 3.6a.

3.2.6 Identificación de especies redox sobre la superficie de los electrodos PPGCCO

A través de mediciones XPS, se identificaron los estados de valencia y defectos estructurales que actúan como centros redox para el mecanismo de almacenamiento de carga del electrodo PPGCCO, antes y después de ser utilizado en los SCs. En la figura 3.9a, se exhibe la deconvolución del espectro XPS (orbital O 1s) para el compuesto PPGCCO previo a su interacción con el electrolito PVA/H₃PO₄ en el SC. Como se observa, se ilustran tres bandas ubicadas en 533.8, 531.6 y 532.9 eV, las cuales están generalmente asignadas al enlace C-O-C de la capa de grafeno y las estructuras de oxígeno (enlaces oxígeno-metal) de las superficies CaO y CoO₂ de la capa CCO,

respectivamente [71, 72]. Para el mismo orbital y después de la utilización del electrodo PPGCCO en el SC, el espectro XPS mostrado en la figura 3.9b revela la formación, a menores energías de enlace, de dos bandas adicionales centradas a 528.2 y 529.6 eV. En particular, la banda de CoO_2 a 528.2 eV se relaciona al corrimiento hacia energías inferiores del enlace oxígeno-metal (CoO_2), debido a la rápida excitación de los electrones alrededor de la red cristalina de oxígeno, lo cual permite inferir que esto es creado a partir de una posible transformación del estado de oxidación Co^{3+} a Co^{2+} , en las reacciones redox generadas por la interacción del PVA/ H_3PO_4 sobre la superficie del electrodo PPGCCO [73]. Para la banda ubicada en 529.6 eV, la presencia de vacancias de oxígeno (V_o) se confirman presentes dentro del electrodo PPGCCO empleado en el SC [74]. Junto con las bandas deconvolucionadas previamente reportadas, las bandas ubicadas en 531.5, 532.7 y 534.14 eV representan la presencia de iones OH^- u O^{2-} , la superficie de CaO y el corrimiento a energías superiores del enlace C-O-C debido a la interacción PPGCCO/ H_3PO_4 [72, 73].

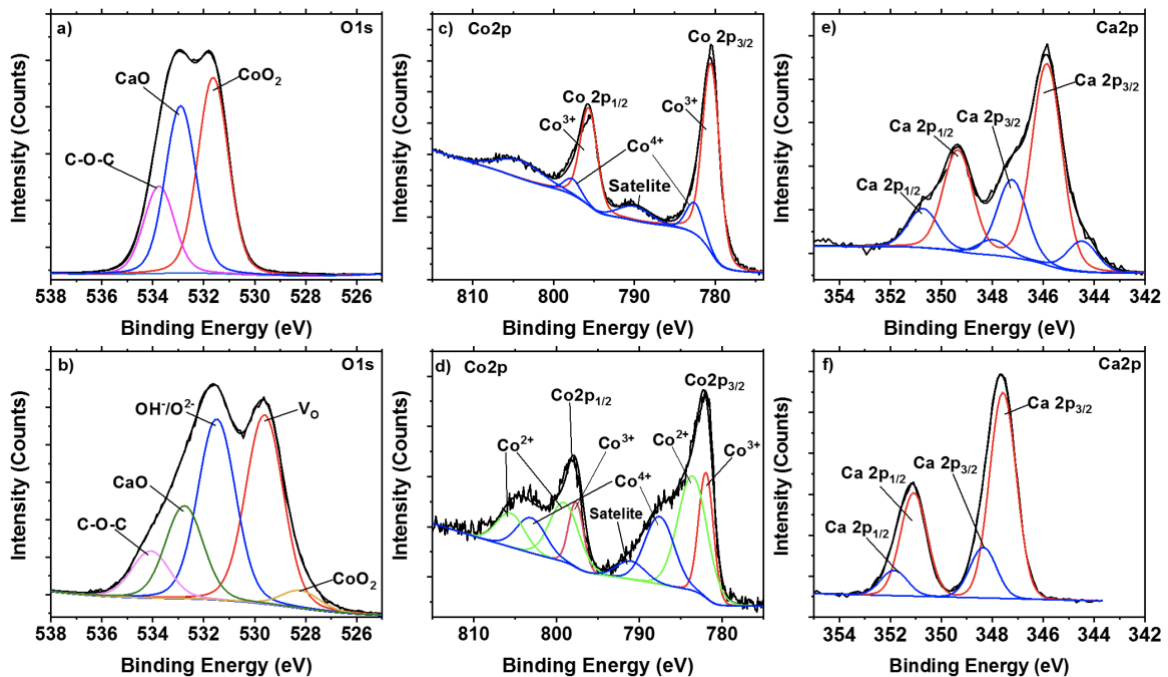


Figura 3. 9 Espectros XPS para los electrodos PPGCCO, antes y después de su utilización de los SCs: a) y b) correspondientes a el orbital O1s, c) y d) para el orbital Co 2p, mientras que e) y f) corresponden al orbital Ca 2p.

Además, la figura 3.9c demuestra el espectro XPS deconvolucionado del orbital Co 2p para el electrodo PPGCCO antes de ser utilizado como SC. Las bandas centradas en 780.6 y 795.7 eV, corresponden a los satélites Co 2p_{3/2} y Co 2p_{1/2}, relacionados al estado de oxidación Co³⁺ del cobalto en la capa CCO. Mientras tanto, ambas bandas ubicadas a 782.6 y 797.7 eV, se atribuyen al estado de oxidación Co⁴⁺ [75]. Después de la utilización del electrodo PPGCCO en el SC, su espectro XPS (orbital Co 2p) mostrado en la figura 3.9d, revela dos bandas adicionales que yacen, junto con las bandas previamente citadas (780.6 y 795.7 eV para el Co³⁺ y 782.6 y 797.7 eV para los estados de valencia Co⁴⁺), a 780.3 y 796.0 eV relacionadas al estado de oxidación Co²⁺ [75]. La formación de estas nuevas especies químicas, debido a la cinética de reacciones redox generadas por la interacción PPGCCO/electrolito sobre la superficie del electrodo PPGCCO, confirmó que el cobalto trabajó como un centro redox para el mecanismo de almacenamiento de carga dentro del SC basado en electrodos PPGCCO durante su prueba de rendimiento electroquímico. Finalmente, las figuras 3.9e y 3.9f muestran la deconvolución del espectro XPS (orbital Ca 2p) para el electrodo PPGCCO, previa y posteriormente a su utilización en el SC, respectivamente. Antes de que el electrodo PPGCCO fuera empleado en el SC, las bandas relacionadas a los satélites Ca 2p_{3/2} y Ca 2p_{1/2} aparecen centradas en 345.8 y 347.2 eV, así como en 349.4 y 350.7 eV, respectivamente [76]. Después de la utilización del electrodo PPGCCO dentro del SC, estas mismas bandas se corren a energías de enlace superiores de 347.6 y 348.4 eV, para el Ca 2p_{3/2}, y a 351.1 y 351.9 eV, para el Ca 2p_{1/2}. Debido a este corrimiento superior en las energías de enlace de las especies Ca dentro del SC, es posible deducir que después de la interacción entre el electrolito y la capa CCO, la estructura de red del Ca sufre un desorden en la densidad de electrones alrededor de los átomos de calcio, lo cual es indicativo de defectos estructurales que actúan como vacancias de oxígeno sobre la superficie de los electrodos PPGCCO [77, 78]. Por lo anterior, el análisis XPS corroboró que las especies Co⁴⁺/Co³⁺/Co²⁺ localizadas sobre la interface PPGCCO/electrolito dentro del SC basado en PPGCCO electrodos, junto con los defectos estructurales, que permitieron la presencia de vacancias de oxígeno en la capa CCO con la posterior presencia del electrolito PVA/H₃PO₄, fungen como centros redox. En consecuencia, el

dispositivo PPGCCO-SC exhibió el mejor rendimiento electroquímico obtenido en este trabajo de tesis.

Capitulo 4 Conclusiones

Con el paso de los años, el café se ha posicionado como una de las bebidas más consumidas en cantidades justo por detrás de aquellas correspondientes al consumo de agua. Entre su cadena de suministro, los sistemas de empaquetado, tales como las capsulas plásticas, han causado un impacto ambiental negativo debido a su incrementada producción y masiva generación de residuos. En este trabajo, se demostró que las capsulas de café desechadas, en su mayoría hechas de polipropileno, pueden ser recolectadas y transformadas en un material de valor agregado tal como, un sustrato para la fabricación de supercapacitores. El novedoso procedimiento utilizado para tal objetivo, que en el mejor de nuestro conocimiento nunca se ha hecho o reportado, incluyo la deposición de una tinta de grafeno sobre piezas de polipropileno reciclado, las cuales después de esto, adquirieron una propiedad conductora que permitió su utilización como electrodos para el ensamble de un supercapacitor de estado sólido.

4.2 Generalidades de los SCs basados en PPG y PPGCCO

El dispositivo basado en electrodos de PP más grafeno, ensamblado en este trabajo, logró una alta capacitancia de 162.6 F g^{-1} y exhibió una densidad de energía de 27.3 Wh kg^{-1} . Después, se obtuvo, debido a la deposición del compuesto CCO sobre la superficie de los electrodos PPG, un sobresaliente incremento correspondiente al 200% y 170% de los valores de capacitancia y densidad de energía anteriores, respectivamente. Además, los microplatos de CCO embebidos dentro de la red de grafeno de los electrodos incrementó completamente el rendimiento electroquímico del SC basado en electrodos PPGCCO, con un aumento de su voltaje de operación de 0.31 a 0.45 V después de 10 horas de continua descarga. Se encontró también, una alta estabilidad electroquímica del dispositivo PPGCCO-SC, demostrada por valores obtenidos del 94% y 82% de su retención de capacitancia, después de 500 ciclos de carga/descarga y de doblado,

respectivamente. Mas aun, fue demostrado que la presencia del compuesto CCO mejoró la dinámica de la transferencia de carga y difusión de iones dentro de la configuración de dos electrodos del SC al disminuir la resistencia total del dispositivo. Adicionalmente, la presencia de los defectos estructurales en forma de vacancias de oxígeno permitió en el dispositivo la presencia de centros redox, inducidos por las especies químicas $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, como mecanismo de almacenamiento de energía. Mientras que, la ausencia del CCO en los electrodos basados en PPG indujo un mecanismo de almacenamiento de carga EDCL en el dispositivo basado en polipropileno/grafeno.

4.3 Trabajo a futuro

En general, el novedoso enfoque aquí utilizado para la producción de bajo costo de un dispositivo de almacenamiento de energía, que entregó un rendimiento sobresaliente, exitosamente demostró que el utilizar un plástico reciclado, tal como el propileno, a partir de un producto desechado masivamente, tal como las capsulas de café, puede reducir el impacto ambiental del desecho de plásticos mientras que se fabrica un SC altamente eficiente y sostenible como dispositivo auto-recargable para aplicaciones portables de un futuro cercano o próximo.

La importancia en destacar lo anterior radica en la apertura de una línea de investigación relacionada con la fabricación de supercapacitores utilizando sustratos plásticos reciclados, donde además de continuar explorando nuevos compuestos, principalmente óxidos metálicos mixtos, tal como MnCo_2O_4 , etc., que demuestran una alta capacitancia específica y materiales activos redox para la potencialización de las propiedades electroquímicas de los dispositivos ensamblados, que aún tiene un amplio margen de mejora, también se buscara utilizar otros tipos de sustratos plásticos, como polietileno de alta densidad (HDPE), obtenido a partir del reciclaje de productos masivamente desechados, tales como botellas de detergen, productos de higiene capilar, taparrosas, etc. Además de lo anterior, el HDPE, como la mayoría de los termoplásticos tiene un punto de fusión entre 160-180 °C, lo que le permite al igual que el PP ser recalentado, derretido y remodelado para un nuevo propósito de uso y además presenta propiedades débiles de barrera contra oxígeno, lo cual le hace ser susceptible para un tratamiento de

recubrimiento con grafeno, y flexibilidad bajo condiciones de calor aplicado. Todo lo anterior, son oportunidades de mejora que se pretenden explorar para la fabricación de SCs basados en materiales reciclados.

Capitulo 5 Referencias

- [1] A. H. Siddique, R. Butt, S. W. Bokhari, D. V. Raj, X. Zhou, Z. Liu, "All graphene electrode for high-performance asymmetric supercapacitor," *International Journal of Energy Research*, vol. 44 (2020), 1244-1255.
- [2] Y. Zhang, F. M. Heim, N. Song, J. L. Bartlett, X. Li, "New Insights into Mossy Li Induced Anode Degradation and Its Formation Mechanism in Li–S Batteries," *ACS Energy Letters*, vol. 2 (2017), 2696-2705.
- [3] P. Meshram, A. Mishra, Abhilash, and R. Sahu, "Environmental impact of spent lithium ion batteries and green recycling perspectives by organic acids – A review," *Chemosphere*, vol. 242 (2020), 125291.
- [4] D. O. Reid, "Advanced fibre based energy storage," 2017.
- [5] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, and B. Jang, "Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density," *Nano Letters*, vol. 10 (2010), 4863-4868.
- [6] J. Soares, I. Miguel, C. Venâncio, I. Lopes, and M. Oliveira, "Public views on plastic pollution: Knowledge, perceived impacts, and pro-environmental behaviours," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 412 (2021), 125227.
- [7] O. K. Helinski, C. J. Poor, and J. M. Wolfand, "Ridding our rivers of plastic: A framework for plastic pollution capture device selection," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 165 (2021), 112095.
- [8] R. Sudhakar, "Mesoporous Materials for High-Performance Electrochemical Supercapacitors," 2019.
- [9] P. Simon, Y. Gogotsi, and B. Dunn, "Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?," *Science*, vol. 343 (2014), 1210-1211, 2014.
- [10] A. Velasco, Y.K. Ryu, A. Boscá, A. Ladrón-de-Guevara, E. Hunt, J. Zuo, J. Pedrós, F. Calle, J. Martinez, Recent trends in graphene supercapacitors: from large area to microsupercapacitors, *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 5 (2021), 1235-1254.
- [11] Q. Ke and J. Wang, "Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review," *Journal of Materiomics*, vol. 2 (2016), 37-54.
- [12] X. Chen, R. Paul, L. Dai, "Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage," *National Science Review*, vol. 4 (2017), 1-37.
- [13] C. S. Lee, S. H. Ahn, D. J. Kim, J. H. Lee, A. Manthiram, and J. H. Kim, "Flexible, all-solid-state 1.4 V symmetric supercapacitors with high energy density based on comb polymer electrolyte and 1D hierarchical carbon nanotube electrode," *Journal of Power Sources*, vol. 474 (2020).
- [14] K. Wu, Z. Ye, Y. Ding, Z. Zhu, X. Peng, D. Li, G. Ma "Facile co-deposition of the carbon nanotube@MnO₂ heterostructure for high-performance flexible supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 477 (2020).
- [15] P. Lu, X. Jiang, W. Guo, L. Wang, T. Zhang, Y. Boyjoo, W. Si, F. Hou, J. Liu, S. X. Dou, J. Liang, A Ni–Co sulfide nanosheet/carbon nanotube hybrid film for high-energy and high-power flexible supercapacitors, *Carbon* (2021), vol. 178, pp. 355-362.
- [16] H. L. Huang, L. M. Chiang, C. A. Su, and Y. Y. Li, "MnO₂/carbon nanotube-embedded carbon nanofibers as core–shell cables for high performing asymmetric flexible supercapacitors," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 103 (2021), 142-153

- [17] Q. Wang, Y. Ma, X. Liang, D. Zhang, and M. Miao, "Flexible supercapacitors based on carbon nanotube-MnO₂ nanocomposite film electrode," *Chemical Engineering Journal*, vol. 371 (2019), 145-153.
- [18] D. Saptarshi, R. Arkapal, and M. Sudip, "Nanocomposites of polypyrrole/graphene nanoplatelets/single walled carbon nanotubes for flexible solid-state symmetric supercapacitor," *European Polymer Journal*, vol. 120 (2019).
- [19] X. Dandan, X. Congxu, L. Xinyu, L. Zhangbin, W. Zhun, T. Tao, W. Jianfeng, L. Ming, X. Jianrong, Novel helical carbon nanotubes-embedded reduced graphene oxide in three-dimensional architecture for high-performance flexible supercapacitors, *Electrochimica Acta*, vol. 339 (2020).
- [20] A. S. C. d. Bomfim, M. M. A. Maciel, H. J. C. Voorwald, K. C. C. Benini, D. M. d. Oliveira, and M. O. H. Cioffi, "Effect of different degradation types on properties of plastic waste obtained from espresso coffee capsules," *Waste Management*, vol. 83 (2019), 123-130, 2019.
- [21] Y. Lian, M. Ni, Z. Huang, R. Chen, L. Zhou, W. Utetiwabo, W. Yang "Polyethylene waste carbons with a mesoporous network towards highly efficient supercapacitors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 366 (2019), 313-320.
- [22] H. Zhang, X. L. Zhou, L. M. Shao, F. Lü, and P. J. He, "Hierarchical Porous Carbon Spheres from Low-Density Polyethylene for High-Performance Supercapacitors," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 7 (2019), pp. 3801-3810.
- [23] H. Zhang, X. L. Zhou, L. M. Shao, F. Lü, and P. J. He, "Upcycling of PET waste into methane-rich gas and hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitor by autogenic pressure pyrolysis and activation," *Science of The Total Environment*, vol. 772 (2021), 2021.
- [24] S. Sathyamoorthi, W. Tejangkura, and M. Sawangphruk, "Turning carbon-ZnMn₂O₄ powder in primary battery waste to be an effective active material for long cycling life supercapacitors: In situ gas analysis," *Waste Management*, vol. 109 (2020), 202-211.
- [25] C. Ma, J. Min, J. Gong, X. Liu, X. Mu, X. Chen, T. Tang, Transforming polystyrene waste into 3D hierarchically porous carbon for high-performance supercapacitors, *Chemosphere*, vol. 253 (2020), p. 126755.
- [26] Y. Wen, K. Kierzek, X. Chen, J. Gong, J. Liu, R. Niu, E. Mijowska, T. Tang, "Mass production of hierarchically porous carbon nanosheets by carbonizing "real-world" mixed waste plastics toward excellent-performance supercapacitors," *Waste Management*, vol. 87 (2019), 691-700.
- [27] X. Liu, C. Ma, Y. Wen, X. Chen, X. Zhao, T. Tang, R. Holze, E. Mijowska, Highly efficient conversion of waste plastic into thin carbon nanosheets for superior capacitive energy storage, *Carbon*, vol. 171 (2021), 819-828.
- [28] M. d. S. Klem, R. M. Morais, R. J. G. Rubira, and N. Alves, "Paper-based supercapacitor with screen-printed poly (3, 4-ethylene dioxythiophene)-poly (styrene sulfonate)/multiwall carbon nanotube films actuating both as electrodes and current collectors," *Thin Solid Films*, vol. 669 (2019), 96-102.
- [29] L. X. Cheng, L. Zhang, X. Y. Chen, and Z. J. Zhang, "Efficient conversion of waste polyvinyl chloride into nanoporous carbon incorporated with MnO_x exhibiting superior electrochemical performance for supercapacitor application," *Electrochimica Acta*, vol. 176 (2015), 197-206.

- [30] D. N. Sangeetha, M. S. Santosh, and M. Selvakumar, "Flower-like carbon doped MoS₂/Activated carbon composite electrode for superior performance of supercapacitors and hydrogen evolution reactions," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 831 (2020), p. 154745.
- [31] M. Kannan, "Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Applications," 2018, 81-92.
- [32] C. Ni, "Scanning Electron Microscopy (SEM)," in *Encyclopedia of Tribology*, 2013, 2977-2982.
- [33] A. A. Bunaciu, E. Udrişţioiu, and H. Aboul-Enein, "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications," *Critical reviews in analytical chemistry / CRC*, 45 (2015).
- [34] A. Vandenbroucke, "Abatement of volatile organic compounds by combined use of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis," 2015.
- [35] J. Padilla-Cuevas, H. Yee-Madeira, A. Merino-García, C. Hidalgo, and J. Etchevers, "ANÁLISIS DE LOS ELEMENTOS MINERALES ESENCIALES Y TÓXICOS EN TEJIDOS VEGETALES," *Agrociencia*, vol. 54 (2020), 413-434.
- [36] G. Greczynski and L. Hultman, "X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing," *Progress in Materials Science*, vol. 107 (2020), 100591.
- [37] A. S. Fred and L. D. Carrie, "Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 38 (2020), 063204.
- [38] M. Linford, "Introduction to Surface and Material Analysis and to Various Analytical Techniques," *Vacuum Technology & Coating*, 2014, 27-33.
- [39] A. S. Khan, S. B. Khan, L. U. Khan, A. Farooq, K. Akhtar, and A. M. Asiri, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization," in *Handbook of Materials Characterization*, 2018, 317-344.
- [40] A. Cannuli, M. T. Caccamo, G. Castorina, F. Colombo, and S. Magazù, "Laser Techniques on Acoustically Levitated Droplets," *EPJ Web of Conferences*, vol. 167 (2018), 05010.
- [41] S. Y. Choudhary, L. Jothi, and G. Nageswaran, "Chapter 2 - Electrochemical Characterization," in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, 2017, 19-54.
- [42] H. Borchert, "Cyclic Voltammetry," in *Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystals*, 2014, 111-117.
- [43] C. Jianfa, J. Tianxiang, D. Hangchun, H. Jie, R. Guangyuan, and Q. Yong, "MoO₂ nanoparticles confined in N,P-codoped graphene aerogels with excellent pseudocapacitance performance," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 99 (2021), 303-310.
- [44] T. Ramesh, R. Vedarajan, N. Rajalakshmi, and L. R. G. Reddy, "Dynamic electrochemical impedance spectroscopy as a rapid screening tool for supercapacitor electrode materials," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31 (2020), 1681-1690.
- [45] V. G. Rocha *et al.*, "Multimaterial 3D Printing of Graphene-Based Electrodes for Electrochemical Energy Storage Using Thermoresponsive Inks," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9 42 (2017), 37136-37145.

- [46] B. Özkurt, M. E. Aytakin, M. A. Madre, A. Sotelo, M. A. Torres, Improving thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9+\delta$ through both Na doping and K addition at optimal values, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30 (2019), 8832-8837.
- [47] G. Mathew, C. Nah, J. M. Rhee, S. H. Goh, Recycling of Dichlorocarbene Modified and Reclaimed Natural Rubber Rejects in Polypropylene, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44 (2005), 645-662.
- [48] Ž. Andrić, M.D.Dramićanin, V.Jokanović, T.Dramicanin, M.Mitrić, B.Viana, Luminescent properties of nano- $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ /polypropylene composite, *Journal of Optoelectronic and Advanced Materials*, 8, (2006), 829-834.
- [49] Z. Wang, Y. Wang, X. Yue, G. Shi, M. Shang, Y. Zhang, Z. Lv, G. Ao, Misfit-layered cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9+\delta$ as a new electrode for supercapacitor with excellent cycling stability, *Journal of Alloys and Compounds*, 792 (2019), 357-364.
- [50] Q. T. Ain, S. H. Haq, A. Alshammari, M. A. Al-Mutlaq, M. N. Anjum, The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 10 (2019), 901-911.
- [51] J. Fang, L. Zhang, D. Sutton, X. Wang, T. Lin, Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibres, *Journal of Nanomaterials*, 2012, p. 9.
- [52] Z. Çiplak, N. Yildiz, A. Çalimli, Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23 (2015), 361-370.
- [53] K. Jiráťová, R. Perekrestov, M. Dvůráková, J. Balabánová, P. Topka, M. Koštej, J. Olejníček, M. Čada, Z. Hubička, F. Kovanda, Cobalt Oxide Catalysts in the Form of Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering on Stainless-Steel Meshes: Performance in Ethanol Oxidation, *Catalysts*, 9 (2019), 806.
- [54] M. Galván-Ruiz, J. Hernández, L. Baños, J. Noriega-Montes, M. Rodríguez-García, Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 21 (2009), 625-708.
- [55] L. L. Tan, W. J. Ong, S. P. Chai, A. Mohamed, Reduced graphene oxide- TiO_2 nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide, *Nanoscale research letters*, 8 (2013), p. 465.
- [56] S. Alipoori, M. M. Torkzadeh, S. Mazinani, S. H. Aboutalebi, F. Sharif, Performance-tuning of PVA-based gel electrolytes by acid/PVA ratio and PVA molecular weight, *SN Applied Sciences*, 3 (2021), 310.
- [57] A. Iribarren, A. López-Marzo, H. Lemmetyinen, Absorption in Polyvinyl alcohol-phosphoric acid films under different processing conditions. Kinetic study, *Revista Cubana de Química*, 21 (2009), 3-9.
- [58] A. Kharazmi, N. Faraji, R. Hussin, E. Saion, W. M. Mat Yunus, K. Behzad, Structural, optical, opto-thermal and thermal properties of ZnS -PVA nanofluids synthesized through a radiolytic approach, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6 (2015), 529-536.
- [59] X. Zhang, Z. Xiao, X. Liu, P. Mei, Y. Yang, Redox-active polymers as organic electrode materials for sustainable supercapacitors, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 147 (2021), 111247.

- [60] R. Lakra, R. Kumar, P. K. Sahoo, D. Sharma, D. Thatoi, A. Soam, Facile synthesis of cobalt oxide and graphene nanosheets nanocomposite for aqueous supercapacitor application, *Carbon Trends*, vol. 7 (2022) 100144.
- [61] R. Zeng, H. Deng, Y. Xiao, J. Huang, K. Yuan, Y. Chen, Cross-linked graphene/carbon nanotube networks with polydopamine “glue” for flexible supercapacitors, *Composites Communications*, vol. 10 (2018), 73-80.
- [62] C. Yang, Q. Pan, Q. Jia, Y. Xin, W. Qi, H. Wei, S. Yang, B. Cao, Multifunctional microporous activated carbon nanotubes anchored on graphite fibers for high-strength and high-rate flexible all-solid-state supercapacitors, *Applied Surface Science*, vol. 502 (2020), 144423.
- [63] Y. Wen, K. Kierzek, J. Min, X. Chen, J. Gong, R. Niu, X. Wen, J. Azadmanjiri, E. Mijowska, T. Tang, Porous carbon nanosheets with high surface area derived from waste poly(ethylene terephthalate) for supercapacitor applications, *Applied Polymer science*, vol. 137 (2019), 48338.
- [64] Y. Zhang, Z. Shen, Y. Yu, L. Liu, G. Wang, A. Chen, Porous carbon derived from waste polystyrene foam for supercapacitor, *Journal of Materials Science*, vol. 53 (2018), 12115-12122.
- [65] M. Karakoti, S. Pandey, G. Tatrari, P.S. Dhapola, R. Jangra, S. Dhali, M. Pathak, S. Mahendia, N.G. Sahoo, A waste to energy approach for the effective conversion of solid waste plastics into graphene nanosheets using different catalysts for high performance supercapacitors: a comparative study, *Materials Advances*, vol. 3 (2022) 2146-2157.
- [66] K. Agilandeswari and A. Ruban Kumar, "Synthesis, characterization, temperature dependent electrical and magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by a starch assisted sol-gel combustion method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 364 (2014) 117-124.
- [67] Y. Zeng, J. Zhong, H. Wang, M. Fu, D. Ye, and Y. Hu, "Synergistic effect of tunable oxygen-vacancy defects and graphene on accelerating the photothermal degradation of methanol over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites," *Chemical Engineering Journal*, vol. 425 (2021), 131658.
- [68] Y. Cao *et al.*, "Synergic effect of oxygen vacancy defect and shape on the photocatalytic performance of nanostructured TiO_2 coating," *Polyhedron*, vol. 175 (2020), 114214.
- [69] F. T. Johra, J. W. Lee, and W. G. Jung, "Facile and safe graphene preparation on solution based platform," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20 (2014) 2883-2887.
- [70] B. A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, and L. Pilon, "Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122 (2018), 194-206.
- [71] Z. Shi, J. Xu, J. Zhu, R. Zhang, M. Qin, Z. Lou, T. Gao, M. Reece, F. Gao, High thermoelectric performance of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics with duplex structure fabricated via two-step pressureless sintering, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31 (2020), 2938-2948.
- [72] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, and M. A. Atieh, XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods, *Ceramics International*, vol. 45 (2019), 4439-14448.

- [73] Y. Duan, L. Yang, J. Gao, S. Guo, M. Hou, T. Hu, J. Qiu, Graphene In Situ Coated High-Oxygen Vacancy Co_3O_4-x Sphere Composites for High-Stability Supercapacitors, *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 45 (2020), 4809-4816.
- [74] J. Yue, G. Lu, P. Zhang, Y. Wu, Z. Cheng, X. Kang, Oxygen vacancies modulation in graphene/MnOx composite for high performance supercapacitors, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 569 (2019), 10-17.
- [75] M. A. Mohammed, M. B. Uday, S. Izman, Enhanced thermoelectric performance of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ doped with aluminum, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31 (2020), 16569-16582.
- [76] J. Liu, M. Liu, S. Chen, B. Wang, J. chen, D.P. Yang, S. Zhang, W. Du, Conversion of Au(III)-polluted waste eggshell into functional CaO/Au nanocatalyst for biodiesel production, *Green Energy & Environment*, vol. 7 (2022), 352-359.
- [77] A. Achour, A. Arman, M. Islam, A. A. Zavarian, A. B. Al-Zubaidi, J. Szade, Synthesis and characterization of porous CaCO_3 micro/nano-particles, *The European Physical Journal Plus*, vol. 132 (2017), 267.
- [78] N. Ming, B. Ratner, Differentiation of Calcium Carbonate Polymorphs by Surface Analysis Techniques - An XPS and TOF-SIMS study, *Surface and Interface Analysis*, vol. 40 (2008).