

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



Desarrollo de capacitores electroquímicos flexibles basados en fosfato de vanadio y un alótropo de carbono mediante manufactura aditiva

Por

Reynaldo Hiracheta Torres

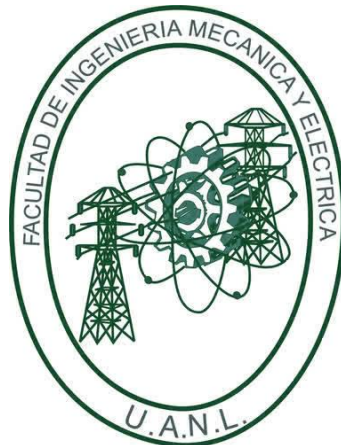
Como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Nanotecnología.

Cd. Universitaria

Octubre

2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



Desarrollo de capacitores electroquímicos flexibles basados en fosfato de vanadio y un alótropo de carbono mediante manufactura aditiva

Por

Reynaldo Hiracheta Torres

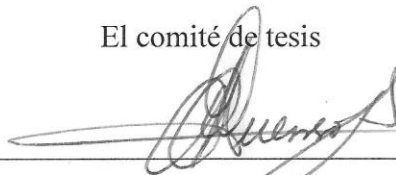
Como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Nanotecnología.

Cd. Universitaria
Octubre
2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Los miembros del comité de tesis recomendamos que el trabajo “desarrollo de capacitores electroquímicos flexibles basados en fosfato de vanadio y un alótropo de carbono mediante manufactura aditiva” realizado por el estudiante Reynaldo Hiracheta Torres, con número de matrícula 1425733, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Nanotecnología.

El comité de tesis



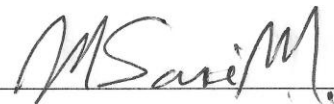
Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar

Presidente



Dr. Marco Antonio Garza Navarro

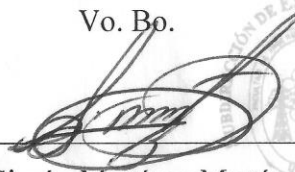
Secretario



Dr. Manuel García Méndez

Vocal

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirección de estudios de posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León

Octubre 2018

Dedicatoria

A mi familia por brindarme todo su apoyo y esfuerzo, así como haberme educado con los principios de trabajo, honestidad y respeto.

A mi madre y mi padre que a pesar de lo que han pasado siempre me han apoyado con sus consejos y experiencias, y siempre han creído en mis metas y sueños aunque parezcan imposibles. Por hacerme sentir que puedo hacer lo que sea ya que ellos siempre están atrás de mí aplaudiéndome y viendo por mí sin importar nada.

A mis hermanos por sus consejos y apoyo que me brindan cuando las cosas no suceden de la mejor manera.

A mi novia por apoyarme en todas las cosas que hago, que aunque a veces no me salen y me frustro ella siempre hace que vea las cosas buenas de cada situación, por entenderme y aguantarme todos estos años, por estar ahí siempre que las cosas o las metas no salen bien, por hacerme valorar mi trabajo y por hacerme siempre reír con sus locuras y sus risas contagiosas.

A dios por haberme permitido estar aquí para concluir y empezar nuevos proyectos y metas.

Agradecimientos

Agradezco a las instituciones universidad autónoma de nuevo león (UANL) y la facultad de ingeniería mecánica y eléctrica (FIME), por proporcionarme un lugar de trabajo así como el apoyo para desarrollar el presente proyecto. Además por darme la oportunidad de desarrollarme y superarme profesionalmente.

A la ingeniera María Guadalupe por proporcionarme sus consejos y conocimientos para desarrollar el proyecto, así como la paciencia que me brindo cuando las cosas salían mal o de forma diferente a las deseadas y hacerme ver que la calidad de trabajo que hacía era muy buena.

A mis compañeros de investigación y del laboratorio por acompañarme durante todo el proyecto.

A todos los profesores del posgrado de nanotecnología por brindarme y enseñarme los conocimientos necesarios para llevar acabo la realización del proyecto y la finalización de la maestría. En especial a al Dr. Juan Luna y a la Dra. Selene por sus apoyos y consejos para utilizar los equipos del CIIDIT, así como la ayuda desinteresada proporcionada para la realización del proyecto.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por la beca proporcionada.

Al coordinador de la maestría Dr. Virgilio González por todo el apoyo proporcionado dentro y fuera de la maestría, además de estar siempre al pendiente de las necesidades y complicaciones de la maestría y proporcionarme siempre una solución a cada problema de una manera amable y cordial.

A los doctores Carlos Guerrero, Marco Garza y Manuel García por los conocimientos y el apoyo proporcionada para poder finalizar la maestría.

Lista de Figuras

Figura 1. Avance tecnológico del celular en el tiempo [2].	3
Figura 2. Proyección de la demanda global de energía hasta el año 2100 [16].	5
Figura 3. Energía por procesos renovables, (A) energía eólica, (B) energía solar [16].	6
Figura 4. Sistema de almacenamiento de una batería Li-ion [20].	7
Figura 5. Capacitor electrostático y su representación electrónica [19].	8
Figura 6. Capacitor electrolítico [19].	10
Figura 7. Capacitor Electroquímico de Doble Capa Eléctrica [19].	11
Figura 8. Pseudocapacitor de MnO ₂ [20].	13
Figura 9. Grupos funcionales oxigenados y nitrogenados en la superficie de los materiales de carbono [27].	14
Figura 10. Capacitancias específicas reportadas para diversos compuestos de materiales de carbono, polímeros, óxidos metálicos y óxidos de rutenio [45].	16
Figura 11. Gráfica de Ragone de los dispositivos más comunes de almacenamiento de energía electroquímica [4].	18
Figura 12. Fabricación de electrodos para supercapacitores flexibles con impresión láser utilizando una computadora con el programa LightScribe para grabar carátulas los DVDs [13].	22
Figura 13. a) Impresión por proceso aditivo, b) Impresión con láser por medio de curación de resina fotocurable [58].	24
Figura 14. Láminas de grafeno 2D en forma de bloques de construcción para otros materiales de carbono como: (a) 0D nanopartículas, (b) 1D nanotubos y (c) 3D grafito [61].	25
Figura 15. Ruta de síntesis de óxido de grafeno reducido mediante reacciones de oxidación-reducción [64].	27
Figura 16. Diferentes estructuras cristalinas reportadas para VOPO ₄ [84].	28
Figura 17. (a) Estructura cristalina de fosfato de vanadio con estado de oxidación 4+, (b) con estado de oxidación 3+ [72].	29
Figura 18. Celda electroquímica de tres electrodos.	32
Figura 19. Celda electroquímica de dos electrodos usada para evaluar el desempeño de los CEs ensamblados.	33
Figura 20. Técnica de electrohilado para nanofibras poliméricas [107].	34
Figura 21. Metodología experimental seguida en este trabajo de tesis.	37
Figura 22. Diagrama de la síntesis del fosfato de vanadio.	39
Figura 23. Fotografía de las partículas obtenidas de RHC-1, RHC-2, RHC-3 y RHC-4.	40
Figura 24. Diagrama de la síntesis de grafeno.	41
Figura 25. Nanospider para electrohilar nanofibras poliméricas [108].	42
Figura 26. a) Nanospider con solución polimérica de PCL, b) nanofibra retirada del colector en forma de membrana.	43
Figura 27. Electrodo de trabajo de una celda electroquímica de tres electrodos	44

Figura 28. a) Nanoimpresora 3D para imprimir electrodos de materiales nanoestructurados desarrollada por el grupo de investigación, b) impresión 3D de un electrodo de grafeno.....	45
Figura 29. Tintas de RGO y fosfato de vanadio para la Nanoimpresora 3D.	46
Figura 30. Diseño del electrodo realizado en un programa de diseño 3D y diseño codificado para el movimiento por capas de la Nanoimpresora 3D.	47
Figura 31. a) Electrodos impresos de RGO (material como colector de corriente) y fosfato de vanadio nanoestructurado (material almacenador de energía) sobre un sustrato flexible de PCL, b) celda electroquímica de dos electrodos ensamblada con los electrodos impresos. ...	48
Figura 32. Vistas del diseño de la Nanoimpresora 3D.....	49
Figura 33. Nanoimpresora 3D desarrollada como parte del presente trabajo para la impresión de electrodos para CE en sustratos flexibles.....	50
Figura 34. Partículas obtenidas para los experimentos RHC-1 y RHC-2 (el color de ambas es verde).	57
Figura 35. Partículas obtenidas para los experimentos RHC-3 y RHC-4 (color verde para RHC-3 y amarillo para RHC-4).	58
Figura 36. a) Partículas obtenidas para el experimento RHC-1, b) esferas, c) partículas irregulares.	60
Figura 37. a) Imagen de SEM para las partículas obtenidas de la reacción RHC-2, b) partículas irregulares, c) partículas tipo esferas.	61
Figura 38. a) Imagen de SEM de las partículas obtenidas para RHC-3, b) diferente zona de la muestra con solamente partículas irregulares tipo roca.	62
Figura 39. Imagen de SEM para las partículas irregulares tipo roca obtenidas en RHC-4.....	62
Figura 40. Difractogramas de rayos X correspondiente a los experimentos RHC-1 y RHC-2.	64
Figura 41. Difractogramas de rayos X correspondiente a los experimentos RHC-3 y RHC-4.	65
Figura 42. FTIR de los experimentos RHC-1, RHC2, RHC-3 y RHC4.	66
Figura 43. Óxido de grafeno reducido obtenido por oxidación química y reducción.....	68
Figura 44. Espectrometría Raman para las muestra de la placa de grafito (GF1), óxido de grafito (GF2) y óxido de grafeno reducido (RGO).	69
Figura 45. Imagen de SEM de la placa de grafito (GF1) utilizada como material precursor.	72
Figura 46. a) Imagen SEM del óxido de grafito (GF2) que muestra el grosor de las placas, b) forma en que se apilan las placas en el óxido de grafito.	73
Figura 47. Imagen SEM para el óxido de grafeno reducido obtenido.	74
Figura 48. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-1 con electrolito KOH 1M.	75
Figura 49. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-2 con electrolito KOH 1M.	76
Figura 50. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-1 con electrolito H ₃ PO ₄ 1M.	78
Figura 51. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-2 con electrolito H ₃ PO ₄ 1M.	78

Figura 52. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para el fosfato de vanadio RHC-1 con electrolito LiNO_3 5M.....	80
Figura 53. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para el experimento RHC-2 con electrolito LiNO_3 5M.	80
Figura 54. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-3 con electrolito KOH 1M.	82
Figura 55. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-4 con electrolito KOH 1M.	83
Figura 56. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-3 con electrolito H_3PO_4 1M.	84
Figura 57. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-4 con electrolito H_3PO_4 1M.	85
Figura 58. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-3 con electrolito LiNO_3 5M.	86
Figura 59. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-4 con electrolito LiNO_3 5M.....	87
Figura 60. Voltamperograma obtenido para la muestra RHC-4 con electrolito LiNO_3 5M a una rapidez de 5 mV s^{-1}	90
Figura 61. Voltamperograma para RGO con electrolito LiNO_3 5M.....	91
Figura 62. Voltamperograma de RGO en electrolito LiNO_3 5M, con una rapidez de barrido de 5 mV s^{-1}	92
Figura 63. Impresión de los materiales a) RGO (material como colector de corriente) y b) fosfato de vanadio RHC-4 (material activo) sobre fibras de PCL.	93
Figura 64. a) Imagen SEM de la fibra PCL con únicamente óxido de grafeno reducido (RGO), b) imagen donde se observan las fibras de PCL sin RGO.	94
Figura 65. Imagen SEM de las fibras de PCL con óxido de grafeno reducido (RGO) y fosfato de vanadio RHC-4.	95
Figura 66. CE ensamblado con dos electodos opuestos, impresos de fosfato de vanadio y óxido de grafeno reducido sobre fibras de PCL, colocados de forma opuesta y separados con un electrolito gel de LiNO_3	96
Figura 67. a) CE ensamblado y conectado a un potencióstato para realizarle las pruebas electroquímicas, b) flexibilidad mecánica que presenta el CE.	97
Figura 68. Curvas CV del microsupercapacitor ensamblado con electrolito LiNO_3 en estado gel.	98
Figura 69. a) Imagen SEM de las fibras de PCL con CNT.....	99
Figura 70. Imagen SEM de la fibra PCL con nanotubos de carbono y fosfato de vanadio RHC-4.....	100
Figura 71. Imagen SEM del electrodo donde se muestra la altura aproximada que tiene un electrodo del microsupercapacitor impreso con nanotubos de carbono y fosfato de vanadio.	101
Figura 72. Voltamperograma del CE en electrolito gel de LiNO_3	102

Figura 73. Curvas de cronopotenciometria a diferentes corrientes obtenidas para el CE ensamblado con CNT y fosfato de vanadio RHC-4, sobre fibras de PCL y con electrolito gel de LiNO_3 .	104
Figura 74. Forma de obtener el tiempo de descarga en una curva de cronopotenciometria.	105
Figura 75. Grafica Ragone de los principales sistemas de almacenamiento de energía electroquímica, junto con el desempeño que tiene el CE desarrollado en este trabajo de tesis [4].	107
Figura 76. Capacitancia específica del CE desarrollado con respecto al número de ciclos de carga-descarga.	108
Figura 77. Diagrama esquemático para obtener la difracción de rayos X [140].	132
Figura 78. Esquema ilustrativo para obtener un espectro FTIR de una muestra [144].	133
Figura 79. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [114].	135
Figura 80. Diagrama para la obtención de un espectro Raman [138].	136
Figura 81. Curvas de voltamograma cíclico de (a) capacitor ideal, (b) materiales para capacitores electroquímicos (c) baterías [4].	138
Figura 82. Gráfica de cronopotenciometria de carga-descarga en un supercapacitor simétrico de Na_2SO_4 . La caída de IR se resalta en el cuadro azul [151].	139

Lista de Tablas

Tabla 1. Morfología y capacitancia específica de algunos óxidos metálicos en CEs con pseudocapacitancia [4].....	16
Tabla 2. Principales propiedades de los principales sistemas de almacenamiento de energía [3].....	17
Tabla 3. Técnicas de fabricación de electrodos para CE y microsupercapacitores [46].....	20
Tabla 4. Algunos métodos de síntesis reportados para fosfatos de vanadio	30
Tabla 5. Listado de materiales y reactivos adquiridos de Sigma-Aldrich.....	36
Tabla 6. Condiciones experimentales llevadas a cabo para la síntesis de fosfato de vanadio	38
Tabla 7. Capacitancias específicas a diferente rapidez de barrido para los fosfatos RHC-1 y RHC-2 con el electrolito KOH 1M.....	77
Tabla 8. Capacitancias específicas a diferente rapidez de barrido para los fosfatos RHC-1 y RHC-2 con el electrolito H ₃ PO ₄ 1M.....	79
Tabla 9. Capacitancias específicas a diferente rapidez de barrido para los fosfatos RHC-1 y RHC-2 con el electrolito LiNO ₃ 5M.....	81
Tabla 10. Capacitancias específicas a diferente rapidez de barrido para los fosfatos RHC-3 y RHC-4 con el electrolito KOH 1M.....	84
Tabla 11. Capacitancias específicas a diferente rapidez de barrido para los fosfatos RHC-3 y RHC-4 con el electrolito H ₃ PO ₄ 1M.....	86
Tabla 12. Capacitancias específicas a diferente rapidez de barrido para los fosfatos RHC-3 y RHC-4 con el electrolito LiNO ₃ 5M.....	87
Tabla 13. Capacitancia máxima obtenida para RHC-4 con el desglose de los valores de la capacitancia debido al mecanismo de doble capa eléctrica y al pseudocapacitivo.....	89
Tabla 14. Capacitancias específicas a diferente rapidez de barrido RGO en electrolito LiNO ₃ 5M.....	92
Tabla 15. Capacitancias específicas del CE con rapidez de barrido de 5 y 10 mV s ⁻¹ en electrolito LiNO ₃	103
Tabla 16. Energía y potencia específica del CE a diferentes corrientes.....	106

Índice

Resumen	1
1. Introducción	3
2. Antecedentes	5
2.1 Sistemas de almacenamiento de energía	5
2.2 Baterías	6
2.3 Capacitores Electrostáticos	8
2.4 Capacitor Electrolítico	9
2.5 Capacitor Electroquímico de Doble Capa Eléctrica	10
2.6 Pseudocapacitor	12
2.7 Comparación entre los principales sistemas de almacenamiento de energía	17
2.8 Técnicas para preparar electrodos en CEs	19
2.9 Óxido de Grafeno Reducido	25
2.10 Fosfato de Vanadio	27
2.11 Celdas electroquímicas de tres y dos electrodos	31
2.11.1 Características de una celda electroquímica de tres electrodos	31
2.11.2 Características de una celda electroquímica de dos electrodos	32
2.12 Técnica de Electrohilado para la obtención de sustratos flexibles utilizados en los CEs	33
2.13 Hipótesis y objetivos	35
2.13.1 Hipótesis	35
2.13.2 Objetivo General	35
2.13.3 Objetivos Específicos	35
3. Parte experimental	36
3.1 Materiales y reactivos	36
3.2 Metodología general	36
3.3 Síntesis de Materiales	37
3.3.1 Síntesis de fosfato de vanadio	37
3.3.2 Síntesis de Óxido de Grafeno reducido (RGO)	40
3.3.3 Preparación de Nanofibras poliméricas de PCL por electrohilado.	42

3.3.4 Preparación de electrodos para la caracterización electroquímica.....	43
3.4 Desarrollo de Nanoimpresora 3D utilizada para imprimir los electrodos del CE.....	48
3.5 Metodología para la caracterización estructural del fosfato de vanadio y del RGO.....	53
3.5.1 Caracterización por difracción de rayos X, DRX	53
3.5.2 Caracterización de Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, FTIR	54
3.5.3 Caracterización por Fisisorción de N ₂	54
3.5.4 Caracterización por microscopio electrónico de barrido, SEM	54
3.5.5 Caracterización por espectroscopia Raman	55
3.6 Caracterización Electroquímica.....	55
3.6.1 Caracterización electroquímica de los materiales sintetizados y del capacitor electroquímico ensamblado	55
4. Resultados y discusión.....	57
4.1 Síntesis y caracterización de los fosfatos de vanadio	57
4.1.1 Síntesis.....	57
4.1.2 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)	59
4.1.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	63
4.1.4 Espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	66
4.2 Síntesis y caracterización de RGO.....	68
4.2.1 Síntesis.....	68
4.2.2 Espectrometría Raman	69
4.2.3 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)	71
4.3 Caracterización electroquímica de los Fosfatos de Vanadio	75
4.3.1 Voltamperometría cíclica (CV).....	75
4.4 Caracterización electroquímica de RGO	91
4.4.1 Voltamperometría cíclica (CV).....	91
4.5 Caracterización estructural del capacitor electroquímico, desarrollado con materiales de RGO y fosfato de vanadio (RHC-4) sobre nanofibras de PCL.....	93
4.5.1 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)	94
4.6 Caracterización electroquímica del CE ensamblado con dos electrodos de RGO y RHC-4 sobre nanofibras de PCL.	96
4.6.1 Voltamperometría cíclica (CV).....	97

4.7 Caracterización estructural del CE, desarrollado con CNT y fosfato de vanadio (RHC-4) sobre nanofibras de PCL.	99
4.7.1 Microscopia electrónica de Barrido	99
4.8 Caracterización electroquímica del CE ensamblado con dos electrodos de CNT y RHC-4 sobre nanofibras de PCL.....	101
4.8.1 Voltamperometría cíclica (CV).....	101
4.8.2 Cronopotenciometría.....	104
4.8.3 Grafica de Ragone.....	106
4.8.4 Ciclado de carga-descarga (5000 ciclos)	108
5. Conclusiones y recomendaciones	109
5.1 Conclusiones	109
5.2 Recomendaciones	110
6. Referencias Bibliográficas	111
Anexos	126
Anexo A. Registros para patentes de utilidad de la Nanospider y de la Nanoimpresora 3D.	126
A.1 Registro para la Nanospider	126
A.1 Registro para la Nanoimpresora 3D	127
Anexo B. Diagramas de flujo del funcionamiento y del sistema de inyección de la Nanoimpresora 3D.....	128
B.1 Diagrama de flujo del funcionamiento de la Nanoimpresora 3D.....	128
B.2 Diagrama de flujo del sistema de inyección de la Nanoimpresora 3D.....	131
Anexo C. Técnicas utilizadas para la caracterización estructural de los materiales sintetizados y del CE desarrollado.....	132
C.1 Difracción de Rayos X (DRX)	132
C.2 Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	133
C.3 Técnica de Fisisorción de N ₂	134
C.4 Microscopía Electrónica de barrido (SEM).....	134
C.5 Raman	136
Anexo D. Técnicas utilizadas para la caracterización electroquímica de los materiales sintetizados y del CE desarrollado.....	137
D.1 Voltamperometría cíclica (CV).....	137

D.2 Cronopotenciometria (CP)	138
------------------------------------	-----

Resumen

En el presente proyecto se propone la generación de conocimiento científico sobre el desarrollo de capacitores electroquímicos mediante manufactura aditiva (impresora 3D) basados en fosfato de vanadio nanoestructurado y un alótropo de carbono. Los capacitores se imprimieron sobre nanofibras poliméricas de policaprolactona permitiéndoles flexibilidad mecánica.

Como material activo en los electrodos del capacitor electroquímico impreso se utilizaron nanopartículas de fosfato de vanadio, las cuales se obtuvieron por un proceso de síntesis de precipitación y como colector de corriente en los electrodos se trató de utilizar un óxido de grafeno reducido obtenido por procesos de oxidación química y reducción. Ambos materiales se dispersaron en Tritón X-100 con diferentes concentraciones, para generar tintas (dispersiones) las cuales posteriormente fueron utilizadas por la Nanoimpresora 3D para realizar la impresión de los electrodos del capacitor electroquímico con el diseño deseado. La Nanoimpresora 3D fue concebida, diseñada, construida y puesta en marcha para la realización de este proyecto, en colaboración con la estudiante María Guadalupe Bautista Sánchez.

La composición química de las nanopartículas de fosfato de vanadio y del óxido de grafeno reducido se obtuvo utilizando diferentes técnicas de caracterización como Raman, difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectrometría de infrarrojo con transformada de fourier (FTIR) y análisis de fisisorción de N₂. La caracterización electroquímica de ambos materiales se llevó a cabo mediante la voltamperometría cíclica (CV).

Finalmente la caracterización estructural del capacitor electroquímico impreso se realizó mediante microscopia electrónica de Barrido (SEM), y con las técnicas de voltamperometría cíclica (CV) y cronopotenciometría se analizó el desempeño del capacitor obteniendo una energía específica de 11.9 Wh Kg⁻¹ y una potencia

específica de 800 W kg^{-1} . Estos resultados colocan al capacitor electroquímico desarrollado en este proyecto como un buen dispositivo de almacenamiento energía superando a la mayoría de las baterías y a varios capacitores electroquímicos reportados, con la ventaja de ser mecánicamente flexible y estar compuesto por materiales no tóxicos y fácilmente sintetizables.

1. Introducción

Con la llegada del siglo XXI, se ha producido un auge vertiginoso de la nanotecnología y un creciente optimismo acerca de sus posibles aplicaciones, además su descubrimiento ha propiciado el desarrollo de máquinas y dispositivos a escala nanométrica aprovechando el cambio de propiedades de algunos materiales a esta escala, con referencia a la escala micro y/o macroscópica. También estos dispositivos han generado que la microelectrónica y otras tecnologías desarrollen productos que han mejorado la vida del ser humano [1].

Toda esta revolución en el área de la microelectrónica y la creación de nuevos dispositivos con tendencia hacia la miniaturización, ha dado como resultado el incremento en la demanda de energía en dispositivos, propiciando el desarrollar de nuevos sistemas de almacenamiento. Esto se ha vuelto crítico hoy en día en los dispositivos móviles, como el teléfono celular (Figura 1), que anteriormente solo hacía y recibía llamadas lo que requería poca energía para su funcionamiento, contrario a los teléfonos inteligentes de hoy día (smarthphones), los cuales tienen la capacidad de realizar tareas similares a una computadora, para lo cual ocupan una mayor cantidad de energía.



Figura 1. Avance tecnológico del celular en el tiempo [2].

Una posible solución a este problema de mayor uso de energía en los dispositivos es la introducción de capacitores electroquímicos también llamados supercapacitores, los cuales tienen una potencia específica y un ciclo de vida mayor [3,4] a las de una batería normal, aunque una energía específica similar (en microdispositivos). Lo anterior podría permitir que los dispositivos móviles se carguen en un tiempo menor y almacenen más energía. Además, se ha reportado el desarrollo de capacitores electroquímicos flexibles, lo que podría permitir desarrollar dispositivos electrónicos flexibles [5-14].

Teniendo en mente lo anterior, el propósito del presente trabajo es desarrollar un capacitor electroquímico mediante manufactura aditiva que tenga cierta flexibilidad mecánica y que, comparado con otros dispositivos de almacenamiento de energía, posea un desempeño superior, medidos en términos de potencia y energía específicas, así como en su ciclo de vida. En el desarrollo del dispositivo se buscará el uso de materiales fácilmente sintetizables y amigables con el medio ambiente.

2. Antecedentes

2.1 Sistemas de almacenamiento de energía

Se ha reportado [15] que en los próximos años existirá una escasez de combustibles fósiles (Figura 2), incrementándose la demanda de energía, debido al incremento al aumento que tendrá en la población mundial el uso diario de aparatos o dispositivos móviles que facilitan y mejoran la vida. Sin embargo las formas convencionales de generación de energía serán inefficientes para solventar la demanda mundial, llevándonos a buscar nuevas formas de generar y almacenar energía [15,16].

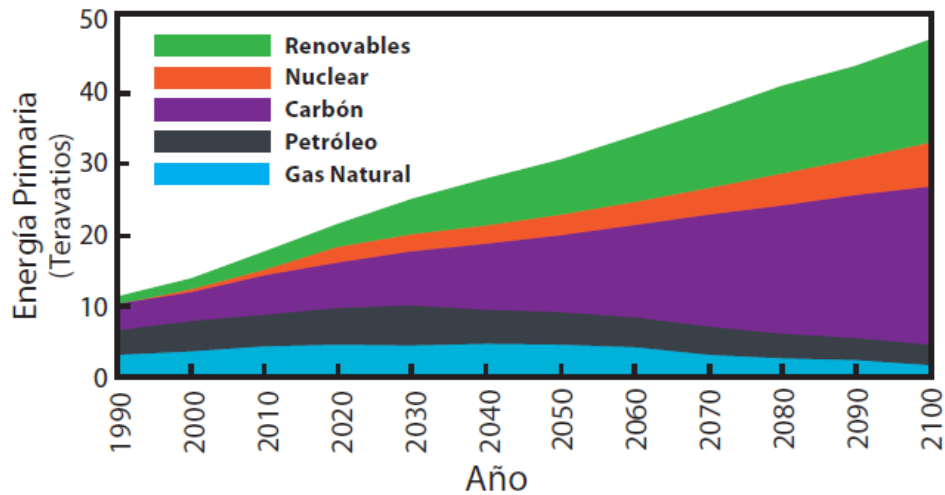


Figura 2. Proyección de la demanda global de energía hasta el año 2100 [16].

Una forma alterna de generar energía es mediante las llamadas energías “renovables”, las cuales se obtienen por diversos procesos (Figura 3) como por ejemplo la energía solar y la energía eólica [16]. Sin embargo el aprovechamiento de este tipo de energías renovables requiere del uso de sistemas de almacenamiento de energía eficientes, ya que dichas fuentes no generan energía de manera continua.

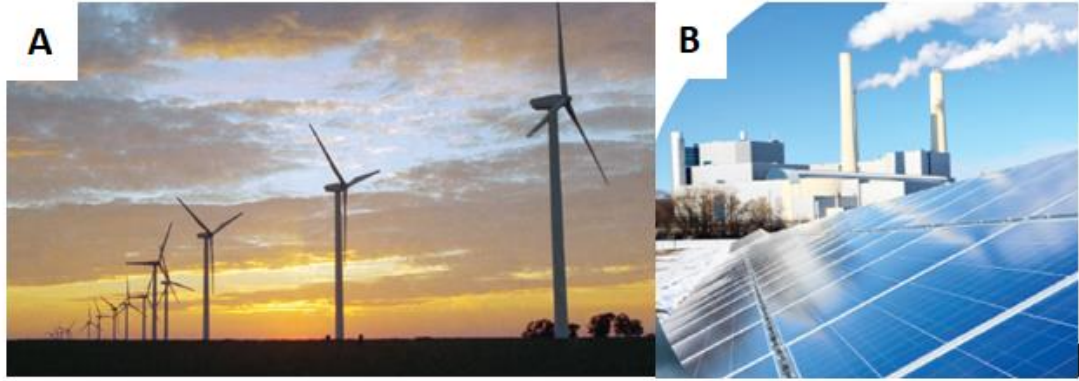


Figura 3. Energía por procesos renovables, (A) energía eólica, (B) energía solar [16].

Las baterías son dispositivos que se utilizan para almacenar energía, sin embargo, presentan el problema de que su potencia es muy baja, además de largos periodos de carga, con la subsecuente pérdida de energía al realizarlo. Este problema ha llevado a los investigadores a buscar nuevos y mejores sistemas de almacenamiento de energía que presenten una mayor energía y potencia específica con relación a las baterías [3,4,16,17].

En esta búsqueda destacan los capacitores electrostáticos, los electrolíticos, y los capacitores electroquímicos, comúnmente llamados supercapacitores. Se ha afirmado que la tecnología de almacenamiento de energía será la clave para el desarrollo de futuras fuentes de energía [15-17]. A continuación se presentan las principales características de los sistemas de almacenamiento más comunes.

2.2 Baterías

Las baterías son uno de los principales sistemas de almacenamiento de energía que se utilizan actualmente. Están compuestas por dos electrodos y un electrolito. Su

mecanismo de almacenamiento se basa en reacciones de oxidación y reducción, redox (figura 4), que ocurren en todo el volumen de los electrodos, sin embargo por el hecho de que todo el material del electrodo se reduce o se oxida durante la carga y descarga, provoca que el electrodo se vaya degradando por reacciones secundarias, dando como resultado que los ciclos de vida de las baterías estén por debajo de los mil ciclos [3,17-19]. Además, el hecho de que la reacción redox ocurra en todo el volumen, afecta directamente la potencia específica, incrementando su tiempo de carga [3,17-19].

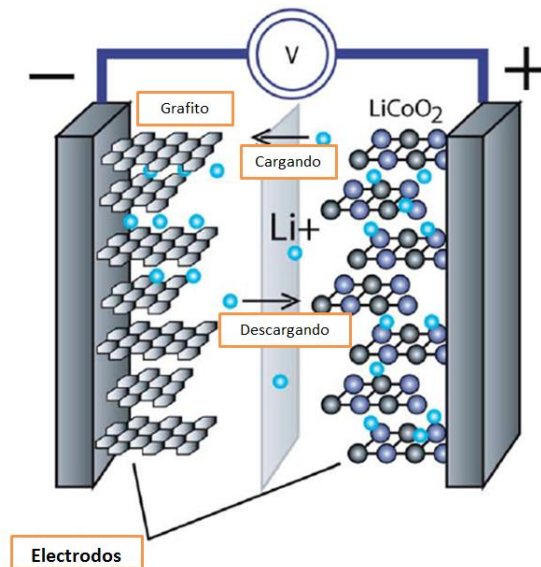


Figura 4. Sistema de almacenamiento de una batería Li-ion [20].

La principal ventaja de las baterías es su alta energía específica, siendo su principal desventaja su baja potencia, lo que ha llevado que en dispositivos móviles, donde se requiere una gran cantidad de energía por periodos cortos de tiempo (alta potencia), se tengan que hacer arreglos de baterías con otros sistemas de almacenamiento para cumplir con funciones específicas [19,20].

2.3 Capacitores Electrostáticos

El capacitor electrostático es otro sistema de almacenamiento de energía que comúnmente es usado en la electrónica, el cual está formado por dos placas de metal (electrodos) separadas por un dieléctrico [19]. Este tipo de capacitores almacena energía mediante la generación de un campo electrostático entre las placas, las cuales adquieren cargas opuestas (Figura 5). Para cargar estos capacitores simplemente se conectan a una fuente de voltaje externa lo que genera un flujo de corriente y provoca que las cargas se acumulen directamente en las placas, generando así una diferencia de potencial (voltaje) entre ambos electrodos [19].

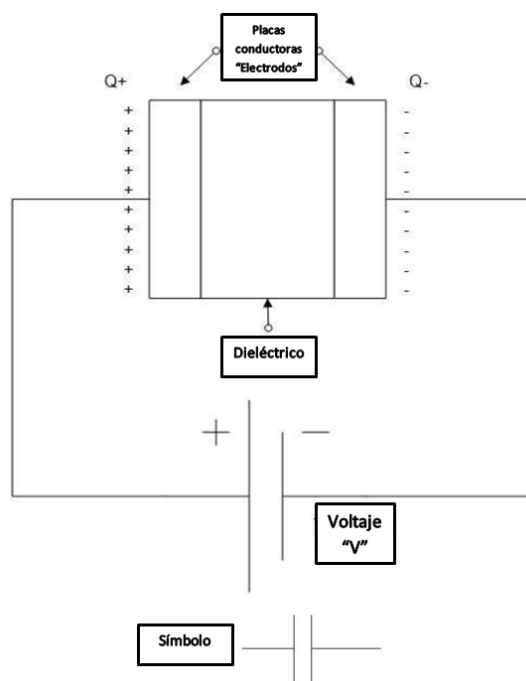


Figura 5. Capacitor electrostático y su representación electrónica [19].

El voltaje "V" a través del capacitor electrostático está relacionado con la carga acumulada en los electrodos de acuerdo a la ecuación 1 [19].

$$Q=CV, \quad \text{Ec. (1)}$$

C es la capacitancia en faradios, Q es la carga eléctrica almacenada en culombios y V es la diferencia de potencial en voltios. La relación entre el voltaje “V” y corriente “I” de un capacitor se puede definir de la siguiente forma [19],

$$I = C \frac{dv}{dt}, \quad \text{Ec. (2)}$$

C refleja la capacidad del dispositivo para mantener la carga, I es la corriente en Amperios y $\frac{dv}{dt}$ está dada en voltios por segundo [19].

Tomando en cuenta la geometría del capacitor y la permitividad del medio que separa los electrodos, podemos definir la capacitancia como [19],

$$C = \frac{\epsilon A}{d}, \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde A es el área de la placa, d es la distancia de separación de las placas y ϵ es la permitividad del medio dieléctrico del capacitor. En esta fórmula podemos observar que si se incrementa el área de contacto y se disminuye la distancia de separación de los electrodos aumentará la capacitancia del dispositivo.

2.4 Capacitor Electrolítico

Otro sistema de almacenamiento de energía que también se usa en la electrónica es el capacitor electrolítico el cual está formado por un electrolito y una placa de metal. Haciendo una analogía con el capacitor electrostático, se puede que el electrolito forma un electrodo y la placa de metal formaría el otro electrodo dando como resultado una capa eléctrica [19].

Para el funcionamiento de este capacitor (figura 6) se requiere de la existencia de dos medios conductores ya que la presencia de portadores libres (electrones en el caso de un metal o iones en el caso de un electrolito) permite que exista o se genere una carga entre los electrodos [19].

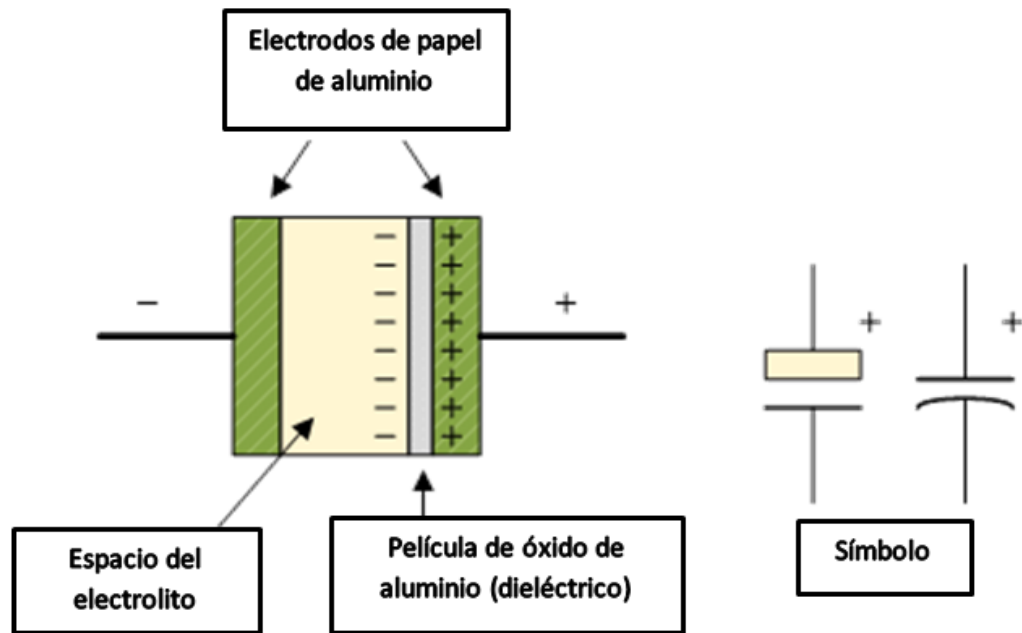


Figura 6. Capacitor electrolítico [19].

Estos capacitores poseen una capacitancia por unidad de volumen mayor que los electrostáticos. Para aumentar más esta capacitancia generalmente la placa de metal que forma un electrodo se hace con una superficie rugosa con el fin de aumentar el área superficial de contacto [19]. El electrolito utilizado en estos capacitores puede ser tanto sólido como líquido. Este tipo de capacitores generalmente siempre están polarizados [19].

2.5 Capacitor Electroquímico de Doble Capa Eléctrica

Los capacitores electroquímicos (CEs), también conocidos como supercapacitores, son sistemas de almacenamiento de energía con una alta potencia específica, donde existen dos tipos diferentes, capacitor electroquímico de doble capa eléctrica y pseudocapacitor, que difieren en la forma de almacenar la energía [19,21].

Los capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica están formados por dos electrodos separados por un electrolito (figura 7), donde la carga se almacena por procesos electrostáticos superficiales, en las interfaces del electrodo/electrolito [19,21]. Es decir, cuando el capacitor electroquímico de doble capa eléctrica es polarizado, un electrodo se carga negativamente y el otro positivamente provocando la difusión de iones a la superficie de los electrodos, donde los iones del electrolito son atraídos con la carga opuesta de los electrodos, promoviendo la neutralidad del sistema en un lapso de tiempo estimado de 10^{-8} s, formando así una doble capa eléctrica entre electrodo/electrolito, lo que explica el origen del nombre [18-19,21-23].

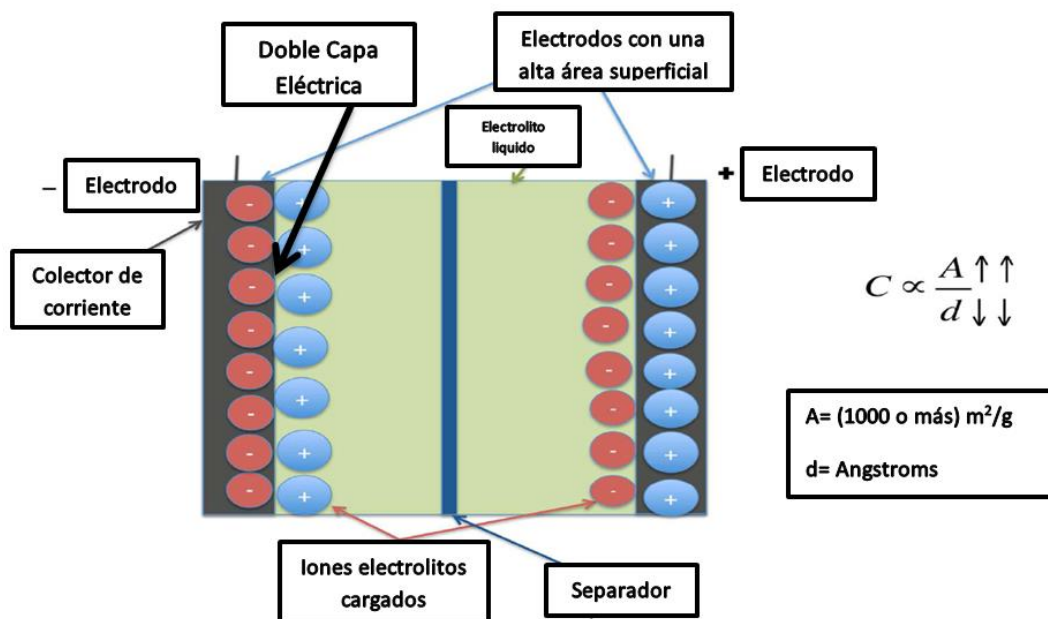


Figura 7. Capacitor Electroquímico de Doble Capa Eléctrica [19].

Además, al no existir reacciones químicas en los capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica les confiere una mayor velocidad de carga-descarga en

comparación con las baterías, y ciclos de carga-descarga de alrededor de un millón [3,4,18,19,23-26].

Por otro lado, si se parte de la ecuación 3, y se sustituye los valores de “A” (área del material) y “d” (distancia de separación de las cargas). Se observa que los capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica poseen capacitancias específicas más altas que los capacitores electrostáticos; ya que en los de doble capa eléctrica la distancia es de unos cuantos angstroms, y que generalmente se usan materiales nanoestructurados que poseen una alta área superficial por unidad de volumen [18,19,21]. Sin embargo, en estos capacitores el voltaje de operación está limitado por la estabilidad del electrolito [18,19].

Para el desarrollo de este tipo de capacitores se han usado diversos alótropos de carbono, los cuales poseen una área superficial elevada y una conductividad eléctrica de 0.1 s/cm. Se han reportado capacitancias específicas en un rango de 150 a 200 F/g usando alótropos de carbono como carbono activado, nanotubos de carbono y grafeno, en electrodos de capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica [4,27-30]. Más aún el bajo costo de fabricación, abundancia y alta conductividad eléctrica de los alótropos de carbono los hacen ideales para la fabricación de electrodos en los capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica [4,27-30].

2.6 Pseudocapacitor

Los pseudocapacitores son un híbrido entre una batería y un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica, también consiste en dos electrodos separados por un electrolito (figura 10), sin embargo el almacenamiento de carga ocurre por medios tanto electroquímicos como electrostáticos [19].

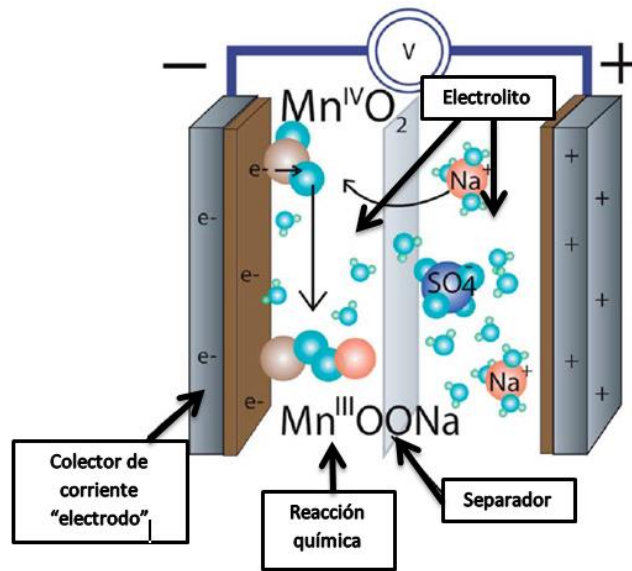


Figura 8. Pseudocapacitor de MnO₂ [20].

En este tipo de capacitor existen principalmente tres mecanismos de almacenamiento de carga, a saber: (a) doble capa eléctrica que la mayoría de las veces es despreciable; (b) la intercalación de iones del electrolito; y (c) reacciones de reducción-oxidación (redox). El mecanismo completo es de naturaleza superficial y por lo tanto, las tasas de descarga-carga son comparables al capacitor electroquímico de doble capa eléctrica [19,31].

Asimismo las reacciones redox que suceden en el pseudocapacitor son más rápidas en comparación con las que hay en una batería, ya que solamente suceden en la superficie del electrodo debido a una menor penetración de los iones del electrolito a la estructura y no en todo el material como sucede en una batería [19,31].

La existencia de procesos redox en el almacenamiento de carga en los pseudocapacitores, les confiere la capacidad de almacenar valores más altos que los capacitores de doble capa, muy cerca de los valores que tienen las baterías. Los ciclos de vida útil del pseudocapacitor se encuentran entre los de una batería y un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica [19,31].

Entre los materiales usados comúnmente para la fabricación de electrodos para pseudocapacitores se encuentran los óxidos de metales de transición, que tienen varios estados de oxidación lo que permite que a través de las reacciones redox se almacenen más electrones dando como resultado una mayor densidad de energía en comparación a los CE de doble capa eléctrica [19,31]. Por ejemplo se han reportado valores de capacitancia de 1300 Fg^{-1} para electrodos nanoestructurados de óxido de rutenio [31,32]. Sin embargo el óxido de rutenio es un material muy costoso por lo que tiene limitantes para su comercialización [31,33].

En la búsqueda de materiales alternativos más amigables con el medio ambiente y de bajo costo que muestren características electroquímicas equivalentes a las presentadas por el óxido de rutenio, se han explorado extensamente varios materiales orgánicos, polímeros conductores, e incluso otros óxidos de metales de transición [4,31,33].

Los materiales de carbón en los sistemas de almacenamiento pseudocapacitivo han alcanzado capacitancias específicas entre los intervalos de 250 a 300 F/gr; lo que se atribuye a la existencia de reacciones redox reversibles con los grupos oxigenados y/o nitrogenados presentes en la estructura del carbono (figura 9) [4,27-30].

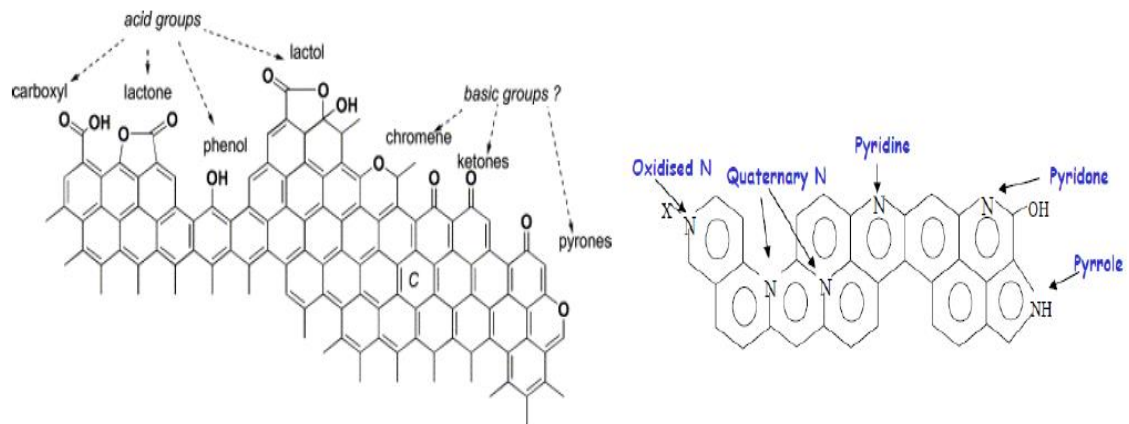


Figura 9. Grupos funcionales oxigenados y nitrogenados en la superficie de los materiales de carbono [27].

Otros materiales utilizados para pseudocapacitores son los polímeros conductores que son de tipo amorfo. Estos materiales tienen un amplio intervalo de voltajes, una conductividad eléctrica del orden de 10-50 S/cm y son materiales flexibles que se adhieren con facilidad a los colectores de corriente del pseudocapacitor [4,27,34].

Sin embargo, durante los períodos de carga y descarga, los polímeros conductores cambian entre dos estados de dopaje (*p*-doping/*n*-doping) donde los iones del electrolito se insertan y extraen, provocando que se degraden mucho con el ciclado, la cual es su principal desventaja [4,27,34].

Por otro lado, los óxidos metálicos de metales de transición presentan varios estados de oxidación, lo que genera una capacitancia mayor en los pseudocapacitores; y donde, el almacenamiento de carga se debe principalmente a reacciones redox, con muy poca aportación de la doble capa eléctrica [4,27,35].

Uno de los materiales más populares de óxidos metálicos de transición es el óxido de rutenio RuO₂ debido a su buena reversibilidad, tiene tres estados de oxidación dentro de un rango de potencial de 1.2V y un ciclo de vida mayor a 100 000 ciclos de carga/descarga. Pero el RuO₂ es un metal tóxico y muy costoso debido a su escasa disponibilidad por lo que solo se ha utilizado en supercapacitores con aplicaciones militares [4,27,36-40].

Esto ha llevado a investigar metales no preciosos y que se encuentran disponibles comercialmente como los óxidos de cobalto, manganeso, níquel y vanadio, cuyas capacitancias específicas reportadas son expuestas en la tabla 1 [4,27].

Tabla 1. Morfología y capacitancia específica de algunos óxidos metálicos en CEs con pseudocapacitancia [4].

Compuesto	Morfología	Capacitancia específica (F / g)	Ref.
Co ₃ O ₄	Nanocables	1525	[41]
MnO ₂	Nanocables	~800	[42]
NiO	Nanohojas	710	[43]
V ₂ O ₄	Red nanoporosa	316	[44]

Más aún, como se muestra en la figura 10, materiales tales como óxidos metálicos, carbono y polímeros han superado a diversos óxidos de rutenio; además de ser de menor costo y no tóxicos.

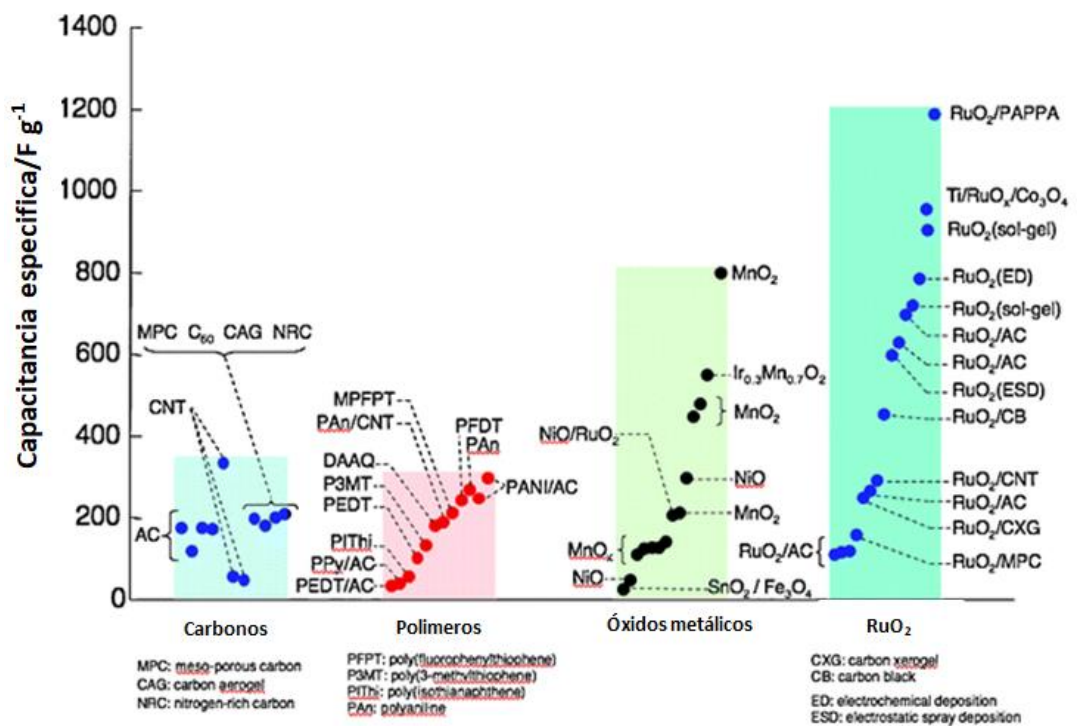


Figura 10. Capacitancias específicas reportadas para diversos compuestos de materiales de carbono, polímeros, óxidos metálicos y óxidos de rutenio [45].

2.7 Comparación entre los principales sistemas de almacenamiento de energía

En la Tabla 2 se resumen algunas de las principales propiedades entre las baterías, capacitores electrostáticos y los CEs (de doble capa eléctrica y pseudocapacitores). Donde se puede observar que los CEs tienen como ventajas una alta densidad de potencia, cortos tiempos y alta eficiencia en la carga-descarga, largos ciclos de vida (en comparación con la batería) y una densidad de energía 10 veces más alta que el capacitor electrostático [3].

Por lo tanto, se puede decir que los CEs han llenado el espacio que existe entre el capacitor electrostático y la batería en la eficiencia en almacenamiento de energía [3].

Tabla 2. Principales propiedades de los principales sistemas de almacenamiento de energía [3].

Principales propiedades de baterías, capacitores electrostáticos y CEs			
Propiedad	Batería	Capacitor Electrostático	Capacitores electroquímicos
Tiempo de descarga	0.3-3 h	10^{-3} a 10^{-6} s	0.3-30s
Tiempo de carga	1-5 h	10^{-3} a 10^{-6} s	0.3-30s
Densidad de energía (Wh/Kg)	10-100	<0.1	01-10
Potencia específica (W/Kg)	50-200	>10,000	≈1000
Eficiencia de carga y descarga	0.7-0.85	≈1 ^e	0.85-0.98
Ciclos de vida	500-2000	>500,000	>100,000

La gráfica Ragone en la figura 11 muestra la energía y potencia específica de los principales sistemas de almacenamiento. En ella se observa que las baterías poseen una alta energía específica, pero muy baja potencia específica, lo que da como resultado que requieran generalmente horas para cargarse; mientras que los CE (o supercapacitores) muestran una energía específica casi comparable a las baterías, pero una potencia específica muy superior e incluso comparable a la de los capacitores convencionales [3].

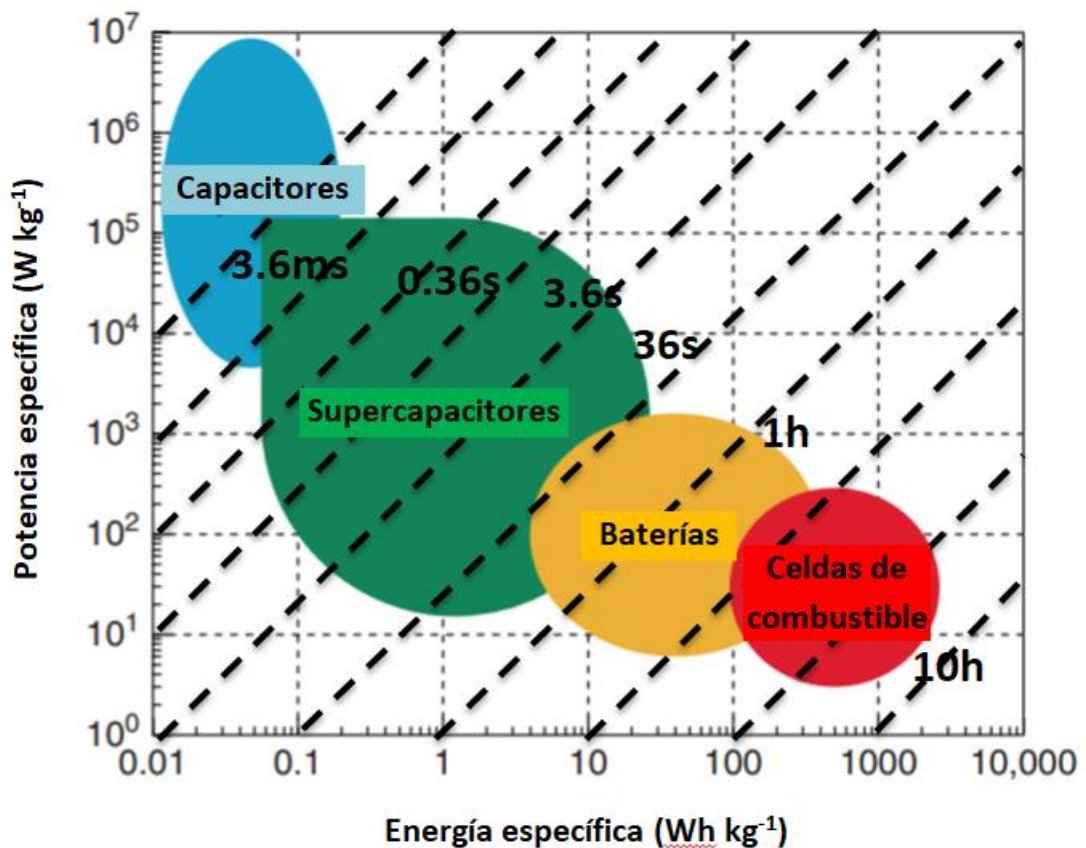


Figura 11. Gráfica de Ragone de los dispositivos más comunes de almacenamiento de energía electroquímica [4].

Los CE no habían llamado mucho la atención hasta hace muy poco tiempo, ya que en varias aplicaciones se empezaron a necesitar sistemas de almacenamiento de energía con mayor potencia que la que proporcionan las baterías. Los CE juegan un

papel muy importante en la complementación o sustitución de las baterías en el campo del almacenamiento de energía en aplicaciones donde se necesita alcanzar potencias específicas de alrededor de 10 kW / kg [3].

Como ya se mencionó anteriormente en los CEs existen dos mecanismos de almacenamiento el de doble capa eléctrica y el pseudocapacitor. Sin embargo los pseudocapacitores tienen una capacidad para almacenar energía, que es de aproximadamente 100 veces más que los de doble capa eléctrica, además poseen velocidades de carga-descarga superiores a las baterías convencionales. Esto los hace una opción viable para su uso en diversas aplicaciones [3].

2.8 Técnicas para preparar electrodos en CEs

La creciente demanda de dispositivos electrónicos portátiles, miniaturizados, flexibles y livianos, ha provocado que sea un desafío diseñar y fabricar electrodos para CEs [46]. Además, la tendencia tecnológica que existe sobre miniaturizar los dispositivos ha llevado a que los investigadores busquen y desarrollen sistemas de almacenamiento miniaturizados (llamados micro CEs o microsupercapacitores) [46]. Al respecto, se ha reportado que los microsupercapacitores en comparación con las microbaterías ofrecen mayor densidad de energía y potencia, soporta un mayor número de ciclos de carga y descarga y presentan una mayor rapidez de carga y descarga [46].

Sin embargo, las tecnologías o técnicas para desarrollar estos microsupercapacitores son escasas o muy costosas [46]. En la tabla 3 se enumeran diversas técnicas reportadas para el desarrollo de microsupercapacitores [46].

Tabla 3. Técnicas de fabricación de electrodos para CE y microsupercapacitores [46].

Técnica	Características	Ejemplos	Ref.
Impresión por inyección de tinta	<p>Técnica de impresión directa, que proporciona control sobre la arquitectura, la localización, el grosor y la conductividad eléctrica de los electrodos impresos en una variedad de sustratos. Se utiliza ampliamente para la fabricación de patrones conductivos y también en transistores orgánicos de película delgada, celdas solares, sensores, dispositivos de almacenamiento de energía electroquímicos, dispositivos emisores de luz, dispositivos magnéticos y de memoria, etc. Las tintas utilizadas en esta técnica se basan principalmente en dispersiones de nanopartículas.</p>	<p><i>Siliang Wang</i> fabricó un supercapacitor asimétrico con una ventana de voltaje de 1.8 v, densidad de energía de 1.28 mW h cm⁻³ y una densidad de potencia de 96 mWcm⁻³. <i>Huan Pang</i>, microcapacitor asimétrico, capacitancia específica de 6 F cm⁻³, densidad de energía 0.96 mW h cm⁻³ y ventana de voltaje de 1.07 v.</p>	[5,47]
Técnica de impresión de pantalla	<p>En la técnica de serigrafía, se obtiene un patrón deseado utilizando una malla tejida para soportar una plantilla de un bloqueo de tinta. En esta técnica, las nanopartículas contenidas en tintas de diversos materiales son presionadas directamente contra la abertura de una malla. Se pueden hacer patrones sobre una variedad de sustratos, tales como tela y papel. La impresión de pantalla permite la deposición y el diseño de un electrodo al mismo tiempo y, por lo tanto, reduce el tiempo de procesamiento y su complejidad. También la impresión de pantalla se puede usar para sintetizar patrones en un corto período de tiempo a gran escala con un grosor uniforme.</p>	<p><i>Johannes Ph</i>, supercapacitor simétrico, capacitancia específica 690 F g⁻¹, ventana de voltaje 0.8 v. <i>Shuangyu Liu</i>, microsupercapacitor en estado sólido, capacitancia específica 3.4 mF cm⁻² y densidad de energía 0.3 mW h cm⁻³. <i>Y.N.Sudhakar</i>, supercapacitor simétrico, capacitancia específica 201 F g⁻¹, densidad de energía 11 W h kg⁻¹. <i>Ashish B. Dighe</i>, supercapacitor asimétrico, capacitancia específica 59 F g⁻¹, ventana de voltaje de 1.5 v y densidad de energía de 19 Wh kg⁻¹.</p>	[6,7, 48-50]
Impresión láser	<p>La impresión láser es una técnica de impresión simple, fácil y rápida que ofrece un control preciso de la</p>	<p><i>Haibo Hu</i>, microsupercapacitor con electrodos interdigitales,</p>	[8-9]

	<p>distancia entre electrodos hasta una escala de 100 micras. Una impresora láser generalmente es una impresora de computadora típica que utiliza un rayo láser para dibujar patrones en un tambor con recubrimiento de selenio. Luego este tambor se enrolla en un tóner que es un tipo de tinta de polvo seco. Posteriormente, la tinta se transfiere a los sustratos mediante la aplicación de calor y presión, luego se eliminan la tinta y la carga excedente en el tambor</p>	<p>capacitancia específica 26.49 mF cm^{-1}, densidad de energía 5.83 mWh cm^{-3}, ventana de voltaje de 0.8 v.</p>	
<p>Técnica de impresión de rollo a rollo (R2R)</p>	<p>Esta técnica consta de tres procesos principales, proceso de raspado, apagado y proceso establecido. Inicialmente, durante el proceso de raspado, la tinta se elimina con la ayuda de una rasqueta para que pueda llenar la celda grabada de un rodillo patrón. El proceso de apagado implica la transferencia de tinta de la celda grabada a una manta suave hecha de caucho de silicona aplicando suficiente fuerza, mientras que durante el proceso establecido, la tinta se transfiere a los sustratos flexibles para imprimir el patrón deseado seguido del secado térmico.</p>	<p><i>Junyeob Yeo</i>, supercapacitor flexible, capacitancia específica 99.4 F g^{-1}, ventana de potencial 1 v. <i>Fei Xiao</i>, capacitancia específica 581 F g^{-1}, ventana de voltaje de 0.8 v. <i>Yongcai Qiu</i>, pseudocapacitor, capacitancia específica 108.5 F g^{-1}, ventana de voltaje de 1.8 v, densidad de energía 46.8 Wh kg^{-1}</p>	<p>[10-12, 51].</p>
<p>Impresión por microextrusión</p>	<p>La técnica de microextrusión es una técnica de impresión de alto rendimiento que proporciona impresión programable y controlable para arquitecturas 2D y 3D. También permite la impresión en diferentes sustratos con diversos materiales de impresión.</p>	<p><i>Gengzhi Sun</i>, microsupercapacitores, capacitancia específica de 56.6 F cm^{-3} y ventana de voltaje de 1 V,</p>	<p>[52].</p>

Sin embargo, no todas las técnicas de fabricación presentadas en la tabla anterior, pueden usarse para el desarrollo de CEs sobre sustratos flexibles debido a que necesitan un sustrato rígido; pero dos de éstas destacan por su simpleza y bajo costo, para el desarrollo de microsupercapacitores y CEs en sustratos flexibles [53,54]

Una de estas dos técnicas es la impresión láser, la cual fue usada para el desarrollo de electrodos de grafeno en un sustrato flexible [13-14]. Este desarrollo consistió en

colocar una suspensión de óxido de grafito (GO) sobre un sustrato; posteriormente, el sustrato se colocó en la cara superior de un disco de DVD y éste fue introducido en un “quemador” comercial de DVDs (provocando así que el láser reduzca el GO a grafeno, figura 12). Usando esta técnica y un programa de diseño de carátulas DVDs es posible diseñar electrodos con patrones en 2D. Sin embargo, por el momento esta técnica está limitada a la preparación de electrodos de grafeno [13-14].

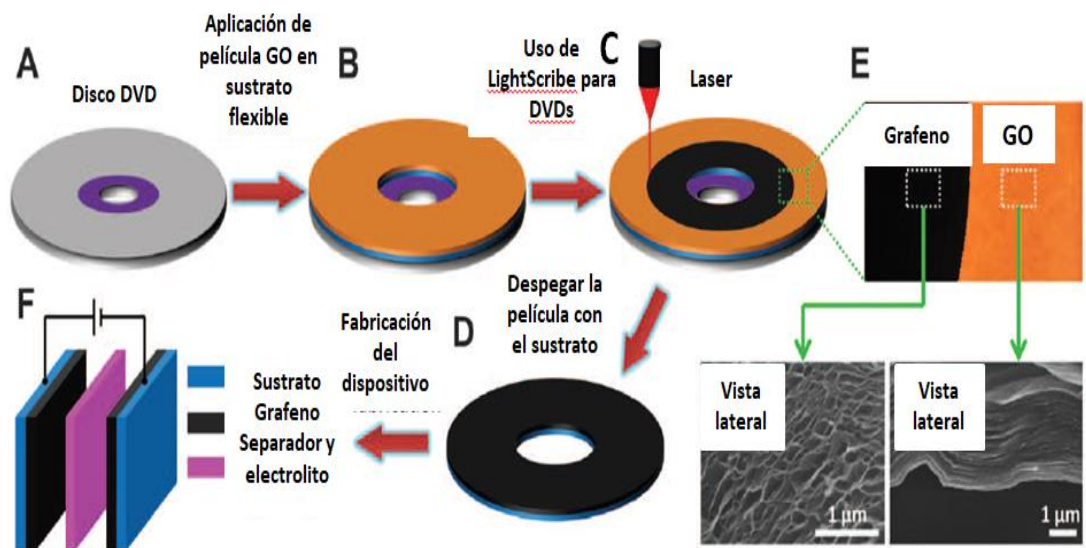


Figura 12. Fabricación de electrodos para supercapacitores flexibles con impresión láser utilizando una computadora con el programa LightScribe para grabar carátulas los DVDs [13].

La segunda técnica usada para este fin se llevó a cabo usando una impresora comercial, donde los sustratos flexibles fueron papel o polietilentereftalato (PET). La tinta de los cartuchos de la impresora fue reemplazada por una dispersión de nanotubos de carbono o grafeno. Los electrodos quedan impresos en el sustrato flexible por medio de la inyección de tinta (dispersión de nanopartículas) realizada por la impresora. Sobre el patrón impreso, es posible depositar otro tipo de materiales

como óxidos metálicos. Sin embargo, el uso de esta técnica está limitada a la impresión de electrodos en 2D [55-57].

Una técnica diferente que se propone en este proyecto para desarrollar CEs sobre sustratos flexibles es la impresión 3D, la cual es una tecnología usada en otras áreas, pero no con este fin. Teóricamente, la impresión 3D permitirá crear CEs en un menor tiempo, con la posibilidad de controlar el diseño de los electrodos y generar patrones más complejos que con los otros métodos [58]. Esta técnica, además, permitirá imprimir CEs en 2D y 3D (dependiendo de las capas que se depositen). Asimismo, se podrá imprimir sobre una gran diversidad de sustratos tanto flexibles como rígidos [58].

Dentro de la técnica de impresión 3D existen dos formas distintas para imprimir, una de éstas es el proceso aditivo (también llamada manufactura aditiva, véase figura 13a), donde la impresión de la pieza comienza desde cero y posteriormente se van añadiendo capa tras capa (dependiendo de la altura será la cantidad de capas) de material hasta formar la pieza deseada. Con este método se pueden imprimir figuras muy complejas de manera rápida y relativamente más económica que por otros métodos [58].

La segunda forma es con láser (figura 13b), la cual consiste en imprimir capa a capa en un baño de resina fotocurable (el láser de luz ultravioleta activa la curación de la resina líquida, solidificándola) o en un baño de un polímero líquido fotocurable (el láser impacta en el polvo y funde el material y lo solidifica) [58], consiguiendo una mayor precisión en las piezas impresas, y más rapidez al imprimir que por la anterior forma, pero con un mayor costo [58].

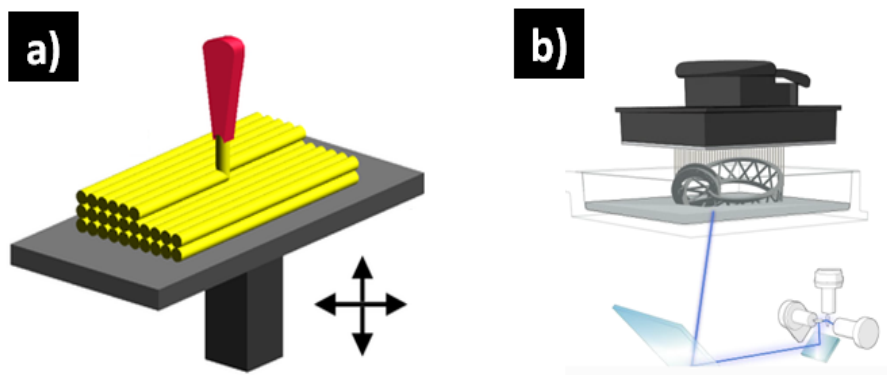


Figura 13. a) Impresión por proceso aditivo, b) Impresión con láser por medio de curación de resina fotocurable [58].

Así, en este trabajo de tesis se propone la técnica de impresión 3D mediante manufactura aditiva, para lo cual se diseñó, construyó y se puso en marcha una Nanoimpresora 3D para desarrollar CEs basados en sustancias económicas y amigables con el medio ambiente. La nanoimpresora deberá ser capaz de imprimir sobre sustratos rígidos y flexibles usando dispersiones (tintas) de nanopartículas. El solvente se evaporará al depositar la tinta capa por capa, finalizando con una estructura (electrodo) de nanopartículas en 3D. Después se ensamblaran dos electrodos separados por un electrolito en forma de gel para formar el CE completo.

Los materiales que se utilizaran para desarrollar el CE en esta tesis serán los siguientes: como colector de corriente se utilizará un alótropo de carbono el cual será el óxido de grafeno reducido RGO, ya que se ha reportado que este material posee una alta conductividad térmica y eléctrica (podría ayudar en la conducción de energía en el CE), es fácil de fabricar, tiene un bajo costo de producción en “masa” y es un material amigable con el medio ambiente [4-27-30]. Como material activo en el CE (material encargado de almacenar la energía) se utilizara fosfato de vanadio ya que presenta varios estados de oxidación, lo que generaría una capacitancia mayor, ya que durante la carga del CE se podría almacenar mayor cantidad de electrones en las

reacciones redox, además es un material no tóxico y que por medio de precipitación química es relativamente sencillo de sintetizar con bajo costo de producción y con posibilidad de sintetizarlo a escalas mayores de producción [4,27-40].

2.9 Óxido de Grafeno Reducido

El grafeno es una lámina 2D (figura 14) con un espesor de un átomo de carbono. Los átomos de carbono forman planos de hexágonos, donde cada átomo se une a otros tres, con una hibridación sp^2 [4,59-63]. Además, es un material muy utilizado en CEs ya que se distingue de otros materiales de carbono por tener una excelente conductividad térmica y eléctrica, una alta resistencia mecánica, estabilidad química, una gran área superficial teórica de hasta $2675 \text{ m}^2/\text{g}$ y una capacitancia específica de aproximadamente 550 F/g si se utiliza el área total disponible [4,59-60].

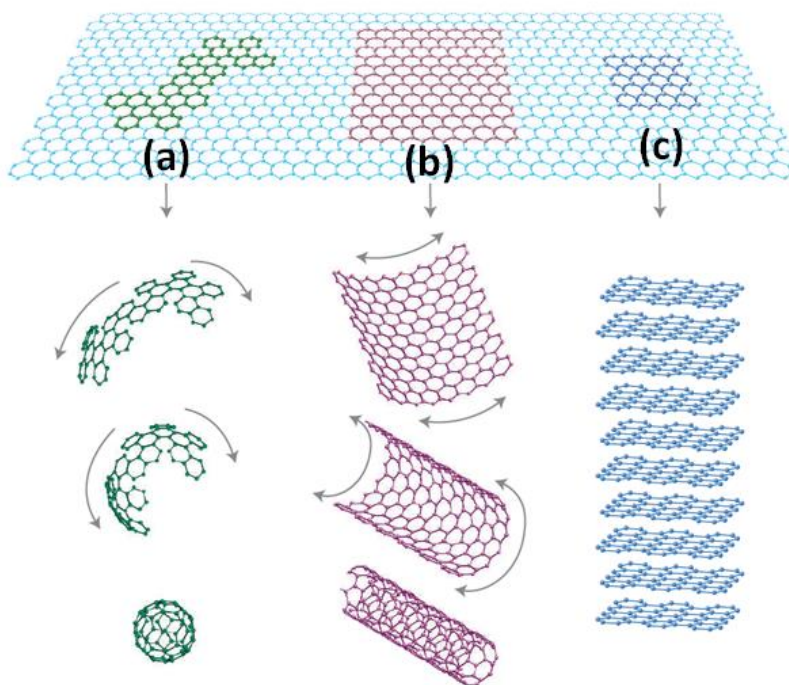


Figura 14. Láminas de grafeno 2D en forma de bloques de construcción para otros materiales de carbono como: (a) 0D nanopartículas, (b) 1D nanotubos y (c) 3D grafito [61].

El grafeno puro es producido generalmente por métodos químicos, como la deposición química de vapor (CVD), para lo cual se utiliza un sustrato, generalmente metálico, que funciona como catalizador y un gas precursor como metano e hidrógeno, a temperaturas muy cercanas a 1000°C [59-68]. Por otro lado, el método físico consiste en retirar por medio de una cinta adhesiva capas de grafito y repetir este proceso hasta obtener muestras cada vez más finas de unas cuantas capas o incluso una monocapa de grafeno [59,65]. Finalmente, usando ultrasonido se obtiene el grafeno mediante la exfoliación no oxidante del grafito en fase líquida, en soluciones acuosas o no acuosas [59,66,67].

Sin embargo estos métodos para obtener grafeno puro son largos, costosos y difíciles de realizar [59-69]. Por lo que el óxido de grafeno reducido (RGO) ha recibido atención en los últimos tiempos debido a que conserva gran parte de las propiedades del grafeno puro (material altamente valorado por sus propiedades), además de ser más fácil y económica su fabricación a gran escala [69]. También se ha demostrado que su contenido significativo de oxígeno es muy atractivo para cultivar estructuras químicas en su superficie [59-67,69].

El óxido de grafeno reducido se obtiene a partir del grafito mediante reacciones de oxidación-reducción [59,70-72], donde, en una primera etapa se hace reaccionar el grafito con agentes oxidantes fuertes como ácido sulfúrico, ácido nítrico, clorato de potasio y permanganato de potasio, formando óxido de grafito. En una segunda etapa se separan las capas del óxido de grafito, expansión térmica y exfoliación en solventes por ultrasonido [59,70].

En la reducción se pretende remover grupos funcionales insertados en la etapa de la oxidación química, para ayudar a restablecer en parte la forma de la red aromática del grafeno [59,71,72]. En la figura 15 podemos observar la obtención de grafeno reducido por la vía indirecta uniendo los métodos de oxidación química con el de reducción [64]. En el presente proyecto se propone la obtención de RGO (por oxidación electroquímica y reducción) para utilizarlo como colector de corriente en los electrodos del CE a desarrollar.

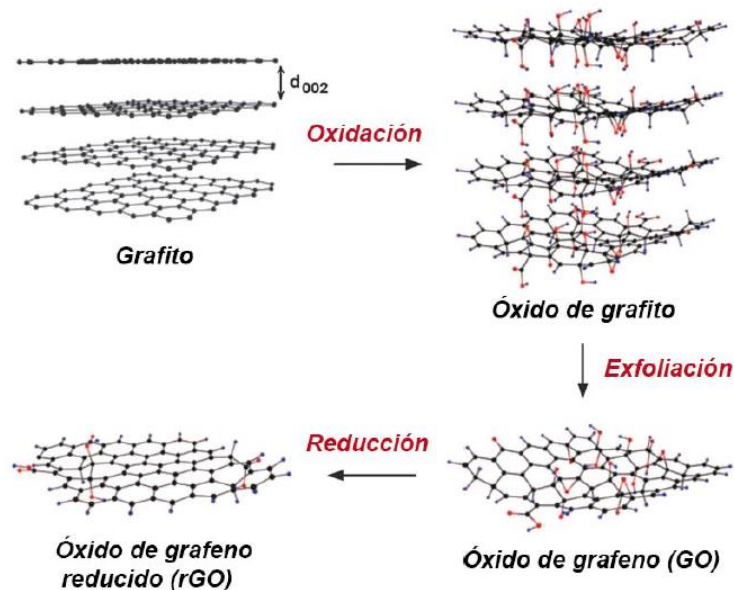


Figura 15. Ruta de síntesis de óxido de grafeno reducido mediante reacciones de oxidación-reducción [64].

2.10 Fosfato de Vanadio

El fosfato de vanadio es un material con características tales que permiten usarlo como electrodo en un CE con mecanismo pseudocapacitivo (pseudocapacitor) en dispositivos de almacenamiento de energía [73-79]. Una de éstas es que al introducir el grupo fosfato PO_4^{3-} en la estructura cristalina, un grupo más grande que el “grupo” O_2 , genera arreglos cristalinos con “túneles” que se extienden en una, dos y tres dimensiones; que permiten la inserción o intercalación de cationes, e incrementan la estabilidad de los electrodos en los ciclos de carga-descarga [80-86]. Además, el fosfato de vanadio es un conductor iónico y semiconductor electrónico [73-79].

La superficie de los fosfatos de vanadio tiene diversos grupos funcionales como ácidos de Lewis (V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+}); ácidos de Bronsted ($-\text{POH}$, V-OH); diferentes

parejas redox con transferencia de un electrón (V^{5+}/V^{4+} , V^{4+}/V^{5+} , V^{4+}/V^{3+} , V^{3+}/V^{2+}); o de dos electrones (V^{5+}/V^{3+} , V^{4+}/V^{2+}); distintos tipos de enlace (V-O-V, V-O-P, V-O-H, PO-H, V=O); y presentan un efecto inductivo generado por el grupo PO_4 , que además tiene un efecto directo en el potencial de los pares redox de los iones de vanadio presentes en el fosfato [75,80-83].

Además el elemento vanadio posee diversos estados de oxidación, lo que le permite almacenar más electrones en una reacción, siendo esta propiedad esencial para el almacenamiento de energía en el pseudocapacitor [73-76]. El fosfato de vanadio se encuentra principalmente con tres estados diferentes de oxidación los cuales son el $VOPO_4$ con estado de oxidación +5 (Figura 16), $VOHPO_4$ con estado de oxidación +4 y VPO_4 con estado de oxidación +3 [73-76].

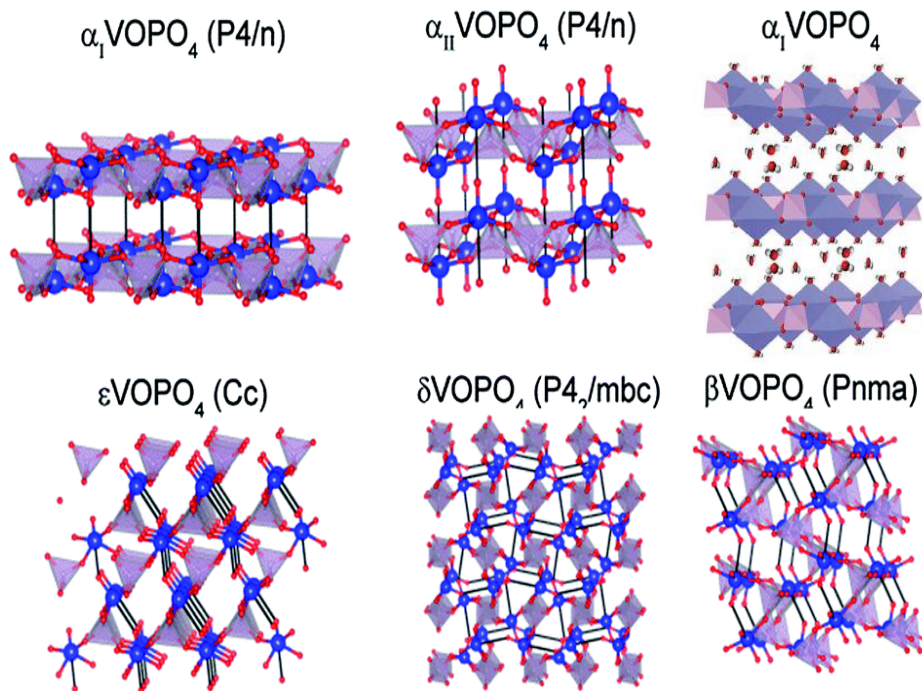


Figura 16. Diferentes estructuras cristalinas reportadas para $VOPO_4$ [84].

La Figura 16 muestra diferentes estructuras cristalinas de VOPO_4 reportadas para el fosfato de vanadio con estado de oxidación 5+. La diferencia entre las estructuras es la forma en la que están enlazados los octaedros (VO_6) y tetraedros (PO_4) [84-86]. La fase $\alpha\text{-VOPO}_4$, $\alpha\text{II-VOPO}_4$ y $\delta\text{-VOPO}_4$ tienen una estructura cristalina con túneles en dos dimensiones, en cambio las fases $\beta\text{-VOPO}_4$ y $\varepsilon\text{-VOPO}_4$ tienen estructuras con túneles en tres dimensiones [84-86].

Para el fosfato VOHPO_4 con estado de oxidación +4 se conoce al menos la fase α y β y una fase preparada recientemente $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, ambas con estructuras que presentan túneles en una dimensión (figura 17a). La fase VPO_4 es una de las menos estudiadas, pero se ha reportado con una estructura cristalina de túneles en 1D (figura 17b). Por último, cabe mencionar que los fosfatos antes mencionados pueden ser preparados con diferente grado de hidratación [76,86-90].

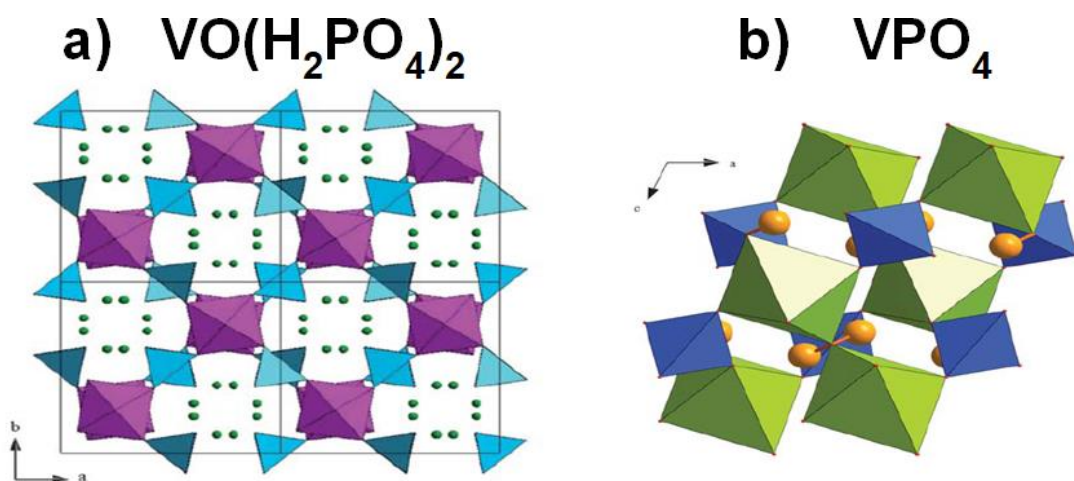


Figura 17. (a) Estructura cristalina de fosfato de vanadio con estado de oxidación 4+, (b) con estado de oxidación 3+ [77].

Existen diversos métodos para sintetizar el fosfato de vanadio desde métodos hidrotermales, en donde la síntesis del compuesto ocurre a alta presión y temperaturas elevadas; así como por métodos de química suave, tales como sol-gel, síntesis

“sonoquímica”, entre otros. En la tabla 4 se presentan diferentes métodos de síntesis usados para la preparación del fosfato de vanadio, así como el estado de oxidación del metal de transición [91].

Tabla 4. Algunos métodos de síntesis reportados para fosfatos de vanadio

	Método de síntesis usado	compuesto obtenido	Estado de oxidación del vanadio	Estudio realizado	Ref.
1	Reacción en estado sólido y calcinación	β -VOPO ₄	5+	Cátodo para baterías recargables de litio	[85]
2	Precipitación y calcinación	δ -VOPO ₄ y ϵ -VOPO ₄	5+	Cátodo para baterías recargables de litio	[85]
3	Sonoquímico	VOPO ₄ ·2H ₂ O	5+	Material para cátodo en una batería de litio	[92]
4	Reflujo (pirrol en presencia de etanol)	VOPO ₄ · 2H ₂ O (PPY)	5+	Caracterización y propiedades eléctricas	[93]
5	Solvotermal	VOHPO ₄ ·0.5H ₂ O	4+	Propiedades catalíticas	[94]
6	Reducción de VOPO ₄ ·2H ₂ O por isobutanol	VO(HPO ₄)·0.5 H ₂ O	4+	Propiedades catalíticas	[95]
7	Reducción de V ₂ O ₅ con clorhidrato de hidroxilamina	VO(HPO ₄)·0.5 H ₂ O	4+	Propiedades catalíticas	[96]
8	Método dihidratado	VO(HPO ₄)·0.5 H ₂ O	4+	Propiedades catalíticas	[97]
9	Sol-gel	VPO ₄ /C	3+	Material para Ánodo en una batería de litio	[76]
10	Hidrotermal	VPO ₄ ·H ₂ O	3+	Caracterización de compuesto obtenido	[90]
11	Hidrotermal y calcinación	VPO ₄ / C	3+	Material para Ánodo en una batería de litio	[89]

Los métodos de síntesis del fosfato de vanadio mostrados en la tabla 4 presentan diversas desventajas, como el uso de solventes de alto costo y difíciles de remover; además de que requieren alta temperatura para su síntesis; y muestran poco control en

el tamaño de partícula lo que convierte a estas rutas en complejas y costosas de escalar a nivel industrial [91].

En contraste, el método de precipitación química es una ruta de síntesis atractiva debido a su simpleza, estabilidad y relativamente buen control de tamaño de partícula y de morfología [91,98,99]. Para este proyecto se sintetizarán cuatro fosfatos de vanadio con diferentes condiciones por el método de precipitación química con el propósito de encontrar el mejor para ser utilizado como material activo en los electrodos del CE. A continuación se presentan las diferentes celdas electroquímicas las cuales son y serán utilizadas para analizar y evaluar el desempeño de los materiales (fosfato de vanadio y RGO), y de los CEs desarrollados.

2.11 Celdas electroquímicas de tres y dos electrodos

Una celda electroquímica es un sistema que permite evaluar el desempeño de materiales que serán utilizados como electrodos en capacitores electroquímicos, y en dispositivos completos [4]. Existen dos tipos de celdas electroquímicas: (1) las de tres electrodos que permite la evaluación de los materiales que se desean usar como electrodos en los CEs, (2) la de dos electrodos, que permite analizar y estudiar un dispositivo completo, con los dos electrodos y el electrolito ensamblados. Esta última celda se utilizó para evaluar el desempeño del CE desarrollado en el presente trabajo de tesis [4].

2.11.1 Características de una celda electroquímica de tres electrodos

La celda electroquímica de tres electrodos está conformada por un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo (figura 18), donde el electrodo de trabajo está construido con el material que se desea estudiar; aquí es donde se lleva a cabo la reacción electroquímica de interés [4].

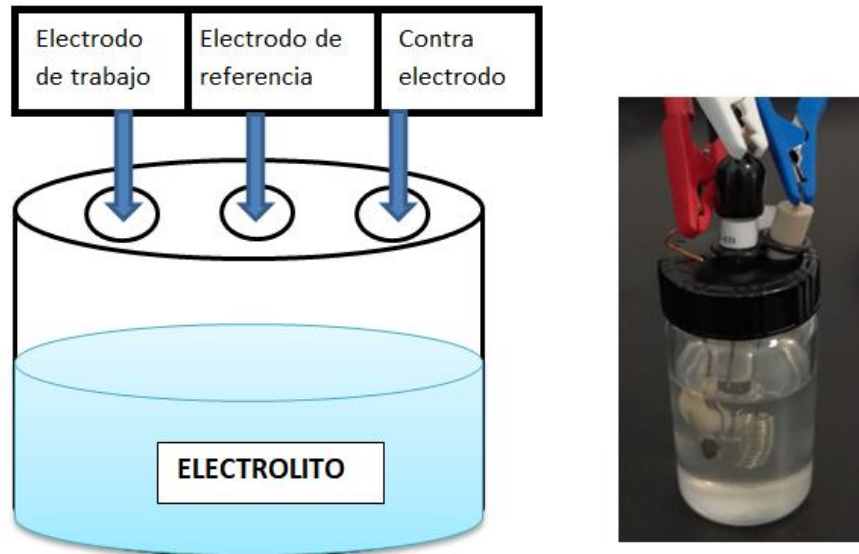


Figura 18. Celda electroquímica de tres electrodos.

El electrodo de referencia establece un potencial de base en el sistema al adquirir un potencial fijo. Algunos de los electrodos de referencia más comunes son el electrodo de hidrógeno normal (NHE), el electrodo de cloruro de plata (Ag/AgCl) y el electrodo de calomelano saturado (SCE) [4].

Por último, el contraelectrodo, también conocido como electrodo auxiliar, equilibra la reacción que está ocurriendo en el electrodo de trabajo ajustando su potencial. Para este fin, materiales altamente conductores pero inertes tales como mallas de platino o varillas de grafito se emplean como contraelectrodos [4].

2.11.2 Características de una celda electroquímica de dos electrodos

Una celda electroquímica de dos electrodos está conformada por dos electrodos activos (figura 19), los cuales se encuentran separados por un electrolito, ya sea en

estado sólido o gel para evitar cortocircuito entre ambos. Este tipo de celda se utilizó en este proyecto de tesis para evaluar el desempeño del CE ensamblado.

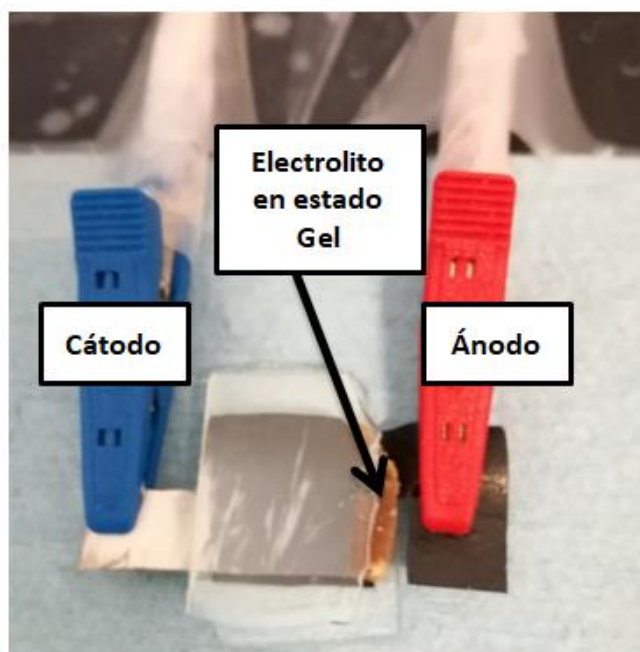


Figura 19. Celda electroquímica de dos electrodos usada para evaluar el desempeño de los CEs ensamblados.

2.12 Técnica de Electrohilado para la obtención de sustratos flexibles utilizados en los CEs

La técnica consiste en el electrohilar nanofibras poliméricas de policaprolactona, las cuales serán usadas como sustratos flexibles en los CEs desarrollados. Una de las principales ventajas en usar esta técnica es el hecho de que al agregar nanopartículas para su funcionalización de forma homogénea, las nanofibras no pierden sus propiedades de flexibilidad [100-106].

La Figura 20 muestra el proceso para la obtención de nanofibras poliméricas con la técnica de electrohilado. El proceso consiste en el uso de una fuente de poder, la cual es conectada a dos terminales, una de estas terminales es una jeringa con aguja metálica, la cual es la terminal positiva; y la terminal negativa es un colector metálico [100-106]. La jeringa contiene una dispersión polimérica y cuando se aplica un diferencial de potencial entre las dos terminales, se genera el depósito de nanofibras en el colector. Durante el trayecto de la dispersión al colector, el solvente se evapora y se obtienen nanofibras poliméricas en estado sólido [100-106].

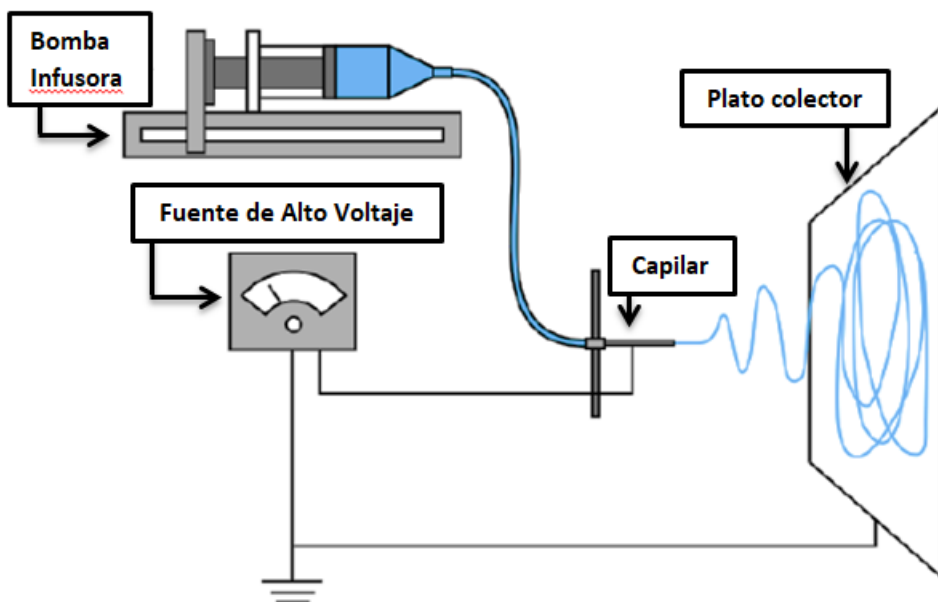


Figura 20. Técnica de electrohilado para nanofibras poliméricas [107].

Para la obtención de nanofibras se debe generar un campo eléctrico que supere la tensión superficial de la dispersión polimérica, provocando que el polímero sea expulsado hacia el colector en forma de hilos. Después de un tiempo los hilos depositados en el colector van formando un material nanofibroso con cierto espesor. Dependiendo de las condiciones de operación es posible obtener fibras con diámetros dentro del intervalo nanométrico (usualmente menores a 500 nm). Se han obtenido una variedad de nanofibras poliméricas mediante la técnica de electrohilado. Más

aún, mediante esta técnica es posible procesar una solución polimérica con nanopartículas para la obtención de compósitos, lo que permitiría en principio funcionalizar nanofibras poliméricas con nanomateriales electroactivos para electrodos en los supercapacitores [100-106].

2.13 Hipótesis y objetivos

2.13.1 Hipótesis

Utilizando fosfato de vanadio nanoestructurado y un alótropo de carbono sobre nanofibras de policaprolactona como sustrato flexible y mediante la manufactura aditiva es posible desarrollar un capacitor electroquímico con flexibilidad mecánica.

2.13.2 Objetivo General

Preparar haciendo uso de la impresión 3D capacitores electroquímicos flexibles basado en fosfato de vanadio y un alótropo de carbono, para evaluarlos mediante técnicas estructurales y electroquímicas como dispositivos de almacenamiento de energía, permitiendo así futuros desarrollos en la electrónica flexible.

2.13.3 Objetivos Específicos

- a) Síntesis y caracterización de los materiales utilizados para la construcción de los CEs.
- b) Diseño y construcción de dispositivo de impresión 3D.
- c) Construcción de CE haciendo uso del dispositivo de impresión 3D.
- d) Evaluación y comparación del desempeño de los CEs construidos.

3. Parte experimental

3.1 Materiales y reactivos

Los precursores y reactivos se adquirieron todos en Sigma Aldrich y se utilizaron tal y como se recibieron, sin haberles hecho ninguna purificación o tratamiento, el listado de estas sustancias se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Listado de materiales y reactivos adquiridos de Sigma-Aldrich

Nombre	Fórmula	Identificación
Grafito en placa	C	GF1
Sulfato de vanadio	VOSO ₄	VOSO ₄
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	C ₁₉ H ₄₂ BrN	CTAB
Tritón 100	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O) _n (n=9-10)	TX-100
Fosfato dibásico de potasio	K ₂ HPO ₄	K ₂ HPO ₄
hidróxido de potasio	KOH	KOH
Ácido fosfórico al 85% de concentración	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄
Hidróxido de sodio	NaOH	NaOH
Nanotubos de carbono	C	CNT
Ácido ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	C ₆ H ₈ O ₆

3.2 Metodología general

La metodología seguida para desarrollar el CE basado en fosfato de vanadio nanoestructurado y un alótropo de carbono sobre fibras de PCL es mostrada en la Figura 21.

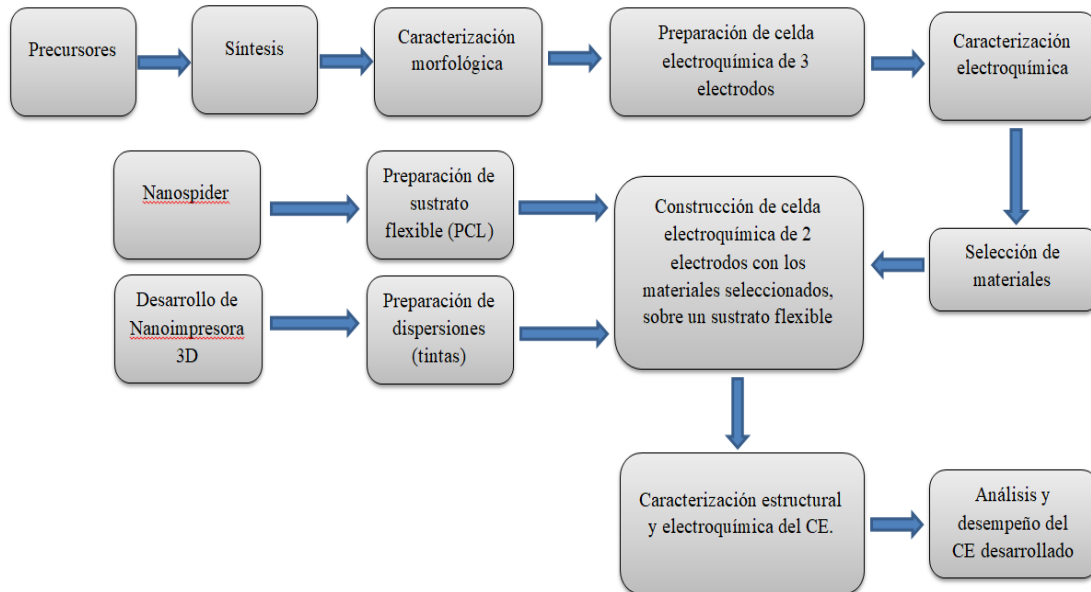


Figura 21. Metodología experimental seguida en este trabajo de tesis.

3.3 Síntesis de Materiales

3.3.1 Síntesis de fosfato de vanadio

Se sintetizaron cuatro fosfatos de vanadio mediante el método de precipitación química, utilizando como surfactante catiónico el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, variando la razón estequiométrica y el tiempo de reacción (Tabla 6) para ayudar a controlar el tamaño y morfología de las nanopartículas. La reacción se describe en la ecuación 4.



Donde el fosfato dibásico de potasio es nuestro agente precipitante y el sulfato de vanadio es el precursor.

Las condiciones de síntesis se presentan en la Tabla 6, donde se muestra que ciertos parámetros como la temperatura (70°C), porcentaje de surfactante CTAB (5%) y relación molar de CTAB/K₂HPO₄ (6) son constantes; sin embargo, las condiciones como el tiempo y la relación molar de VOSO₄/K₂HPO₄ son variables.

Tabla 6. Condiciones experimentales llevadas a cabo para la síntesis de fosfato de vanadio

No.	CTAB (W%)	CTAB/K ₂ HPO ₄	VOSO ₄ /K ₂ HPO ₄	Temperatura (°C)	Tiempo (Hr.)
RHC-1	5%	6	1.2	70	0.5
RHC-2	5%	6	0.83	70	0.5
RHC-3	5%	6	1	70	0.5
RHC-4	5%	6	1	70	24

Siguiendo los parámetros indicados en la Tabla 6, la síntesis consistió, en general, en agregar agua desionizada a un matraz de tres bocas con agitación magnética y un sistema de reflujo (figura 22). Posteriormente se agregó el surfactante CTAB y el agente precipitante K₂HPO₄, esperando que los compuestos se mezclaran y alcanzaran una temperatura de 70°C bajo agitación magnética.

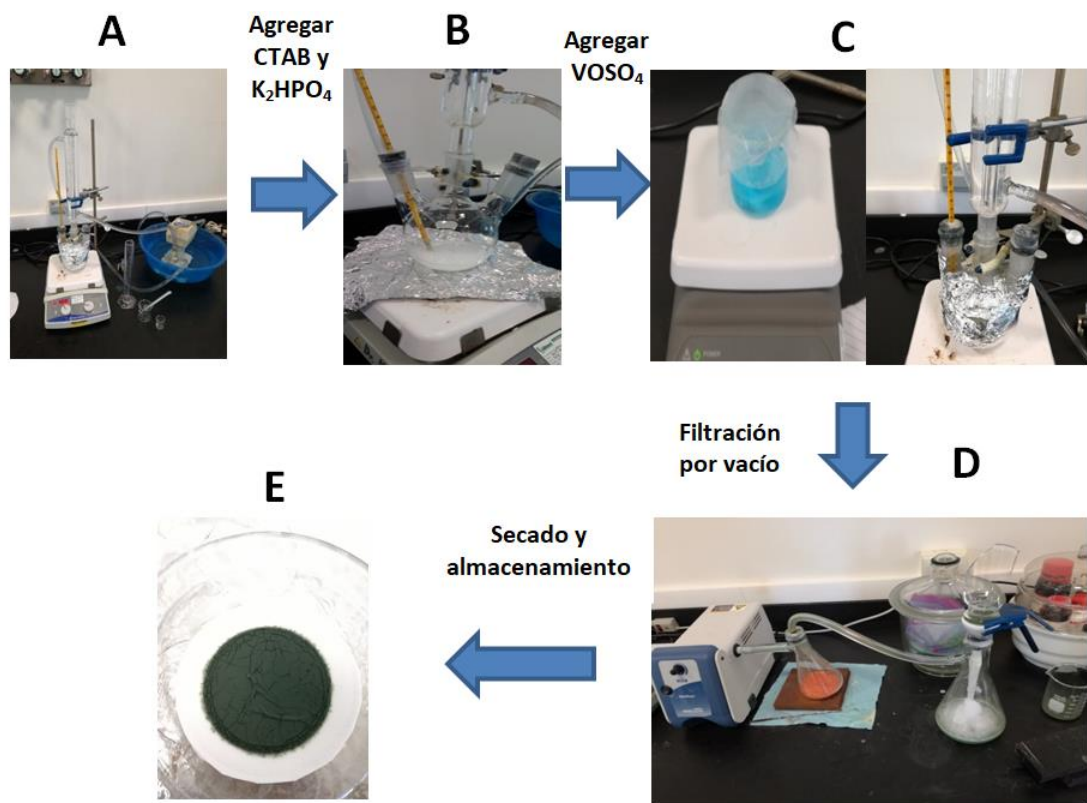


Figura 22. Diagrama de la síntesis del fosfato de vanadio

A continuación se agregó el precursor $VOSO_4$, previamente disuelto en agua desionizada a temperatura ambiente, por medio de una bureta. Se dejó la solución en agitación magnética y con reflujo durante el tiempo requerido para cada experimento (véase Tabla 6). Finalmente, la solución se filtró y se lavó con agua desionizada, y posteriormente los productos obtenidos del lavado se dejaron secar a temperatura ambiente. De la síntesis de las muestras RHC-1, RHC-2 y RHC-3 se obtuvieron polvos de color verde (figura 23), y de RHC-4 un polvo de color amarillo.

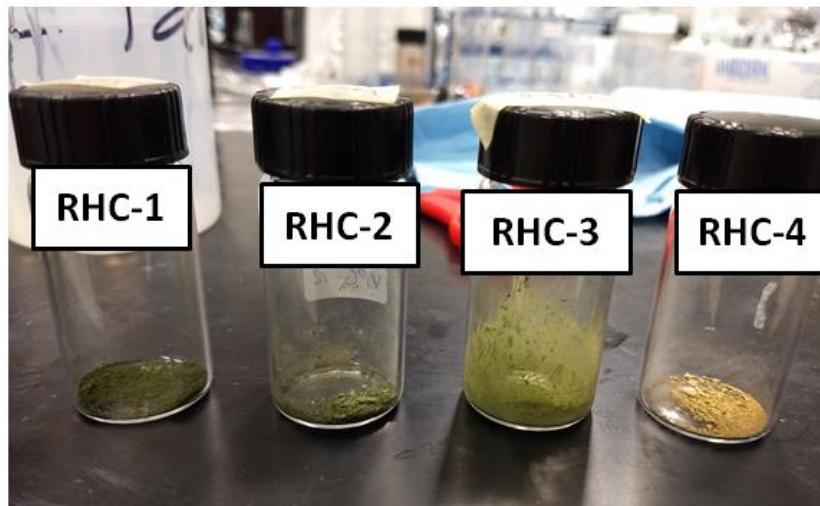


Figura 23. Fotografía de las partículas obtenidas de RHC-1, RHC-2, RHC-3 y RHC-4.

3.3.2 Síntesis de Óxido de Grafeno reducido (RGO)

La síntesis de óxido de grafeno reducido (figura 24) se llevó a cabo mediante los procesos de oxidación electroquímica y reducción, partiendo de una placa de grafito con dimensiones de 2.2cm de largo, 1cm de ancho y con un espesor de 0.5cm. Primero se colocó la placa de grafito en 20 ml de una solución de H_3PO_4 al 85% de concentración, con una malla de acero inoxidable (etapa de oxidación); usando una distancia de separación entre la malla y la placa de grafito fue de un 1cm.

Después, entre la placa de grafito (positivo) y la malla (negativo) se aplicó un voltaje de 10 volts y una corriente de 5 amperes con una fuente externa durante 10 minutos, para obtener óxido de grafito. Posteriormente se precipitó el óxido de grafito de la suspensión ácida mediante centrifugación, y se agregó una solución de KOH (10M) para cambiar su pH de ácido a básico. A continuación se filtró la solución por vacío con agua destilada hasta tener un pH neutro, para finalmente secar la muestra de óxido de grafito obtenida bajo condiciones ambientales.

Finalmente, el óxido de grafito obtenido anteriormente se exfolio y se redujo (eliminación de oxígeno), mediante la adición de 150 ml de NaOH (4M), 0.6 g de ácido ascórbico y 150 ml de agua desionizada a 0.3 g de óxido de grafito en un matraz de tres bocas; después la solución se dejó durante 1 hora en agitación ultrasónica (etapa de exfoliación) con una frecuencia de 37 KHz y a temperatura de 80°C. Al término, se filtró por vacío y se secó a temperatura ambiente.

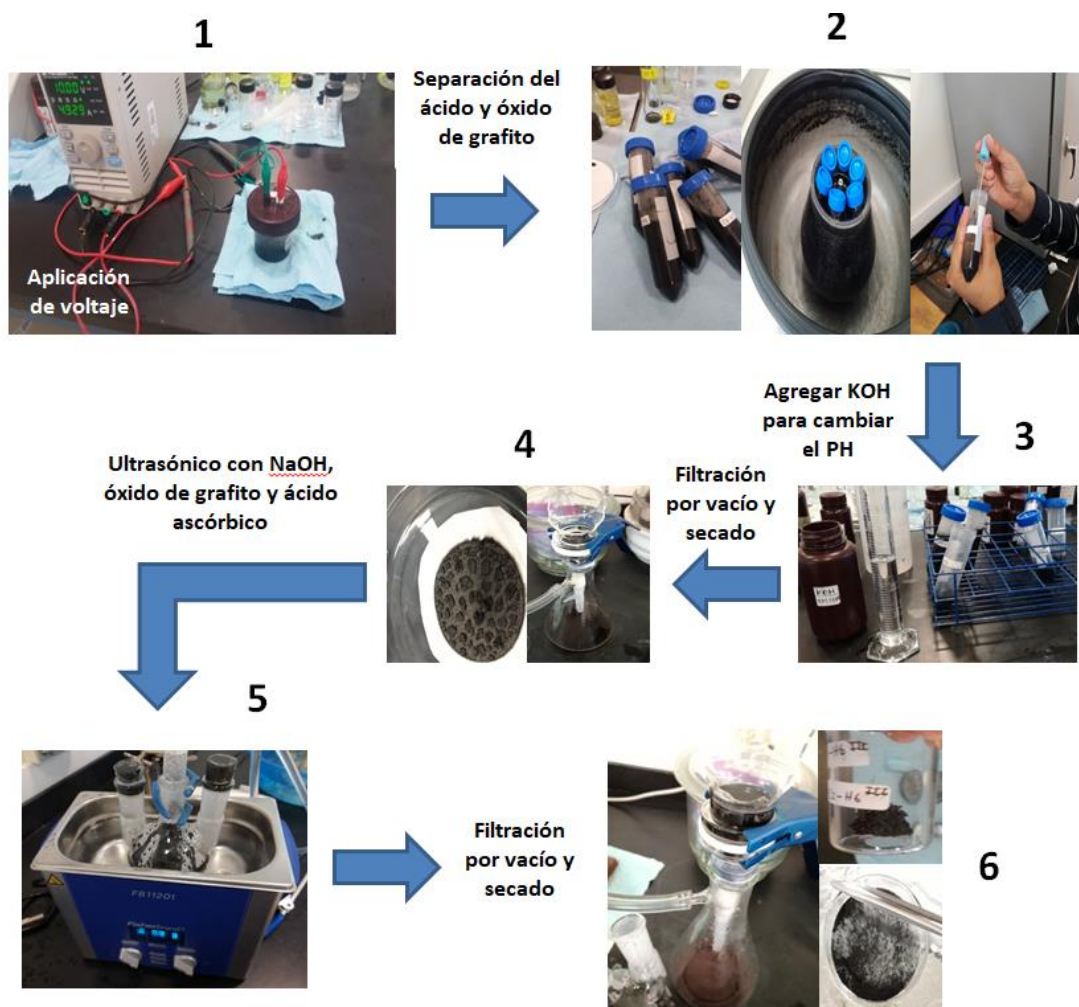


Figura 24. Diagrama de la síntesis de grafeno.

3.3.3 Preparación de Nanofibras poliméricas de PCL por electrohilado.

La preparación de las nanofibras se hizo mediante la técnica de electrohilado utilizando un sistema continuo experimental, llamado “nanospider”, el cual fue desarrollado durante la realización de este proyecto, en colaboración con la Ing. María Guadalupe Bautista (véase figura 25), y registrado ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (véase Anexo A.1, patente en trámite). Para más detalles sobre el funcionamiento de esta máquina consultar la referencia [108].

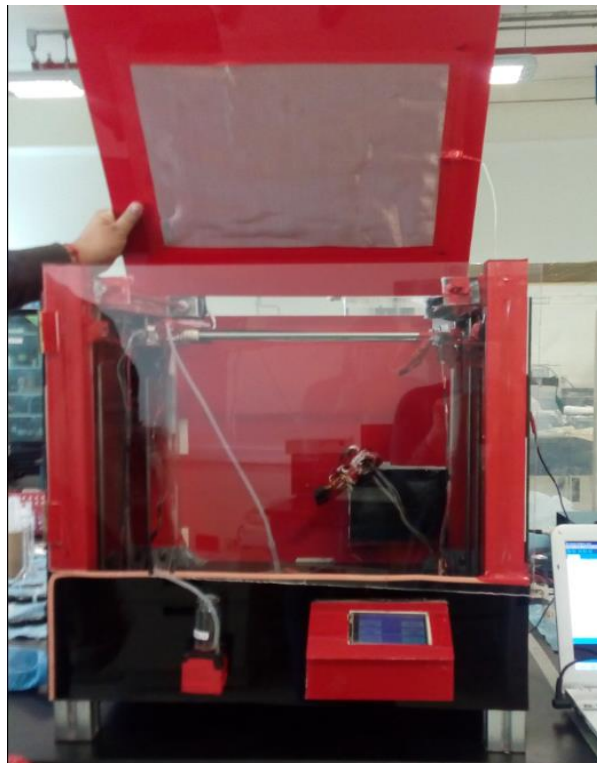


Figura 25. Nanospider para electrohilar nanofibras poliméricas [108].

Para preparar las nanofibras de PCL, primero se generó una solución polimérica con 13% de PCL en peso, en una mezcla de solventes de ácido fórmico y ácido acético con relación volumétrica de 1 (10 ml de ácido fórmico) a 3 (30 ml de ácido acético)

respectivamente. Posteriormente, esta solución se depositó en la nanospider para su electrohilado durante 4 horas aproximadamente, con los siguientes parámetros: un voltaje de 20kV; y distancia entre colector y solución polimérica de 12 cm. Por último se retiraron las nanofibras obtenidas en forma de membrana del colector (véase Figura 26) y se cortó en cuadros de 2cm para su uso.

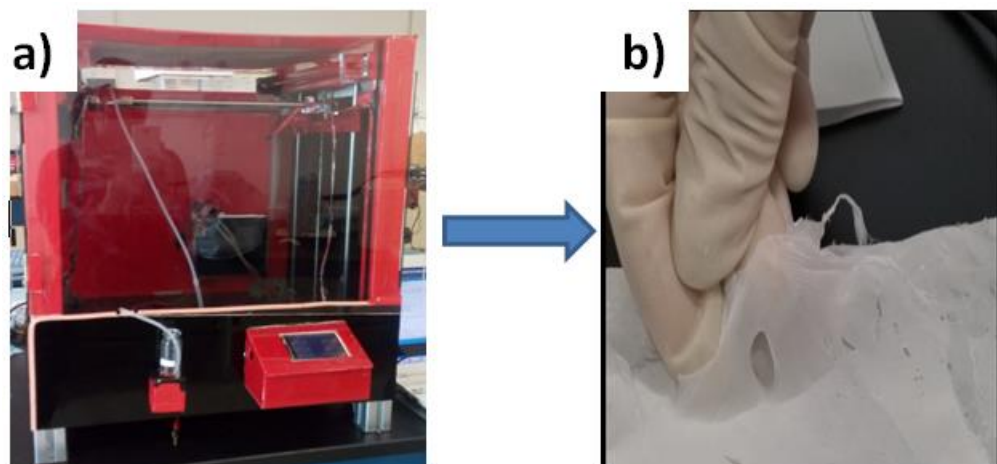


Figura 26. a) Nanospider con solución polimérica de PCL, b) nanofibra retirada del colector en forma de membrana.

3.3.4 Preparación de electrodos para la caracterización electroquímica

Preparación de electrodos de trabajo para una celda electroquímica de tres electrodos

Los pasos para la construcción del electrodo de trabajo en este tipo de celda fueron los siguientes:

1. Primero se fabricó una película con el material (fosfato de vanadio) electroactivo. Para fabricar la película se realizó una mezcla de 70% de

material activo en peso con 20% de carbono activado y 10% de politetrafluoroetileno (PTFE) [109,110].

2. Se homogeniza la mezcla moliéndola en un mortero de ágata, agregándose unas cuantas gotas de acetona para obtener una mezcla “pastosa”. A continuación, se pasó un rodillo sobre la mezcla hasta generar una película con un espesor entre 80 y 100 μm [110].
3. Posteriormente se le realizaron cortes circulares en la película con una área aproximada de 0.28 cm^2 . Los círculos se colocaron en una malla de acero inoxidable con un tamaño de poro de 104 μm . Esta malla sirvió como soporte del electrodo. Luego, el “círculo” de película se colocó en la malla y se sometió a una presión de 4 toneladas junto con un cable de cobre de 10 cm. Formando así el electrodo de trabajo (figura 27) [109,110].

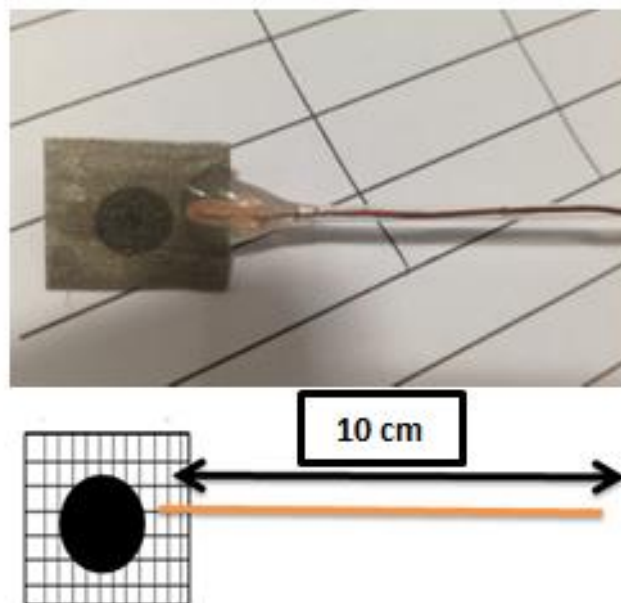


Figura 27. Electrodo de trabajo de una celda electroquímica de tres electrodos

Preparación de electrodos para una celda electroquímica de dos electrodos

La preparación de electrodos para esta celda electroquímica se hizo mediante la utilización de una nueva máquina desarrollada durante la realización de este proyecto, la “Nanoimpresora 3D” (Figura 28), misma que se registró ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (véase Anexo A.2, patente en trámite). Esta máquina es esencialmente una impresora que usa como tinta las dispersiones de nanopartículas; la tinta se depositan en un sustrato siguiendo patrones diseñados en “software” comerciales, tales como Solid work, AutoCAD, entre otros. Los electrodos se diseñan con este software, de acuerdo a las especificaciones que se desean. El número de capas de impresión del electrodo, corresponderá a la altura del mismo. Para más detalle sobre el diseño, desarrollo y las características de esta máquina consultar la sección 4.4.

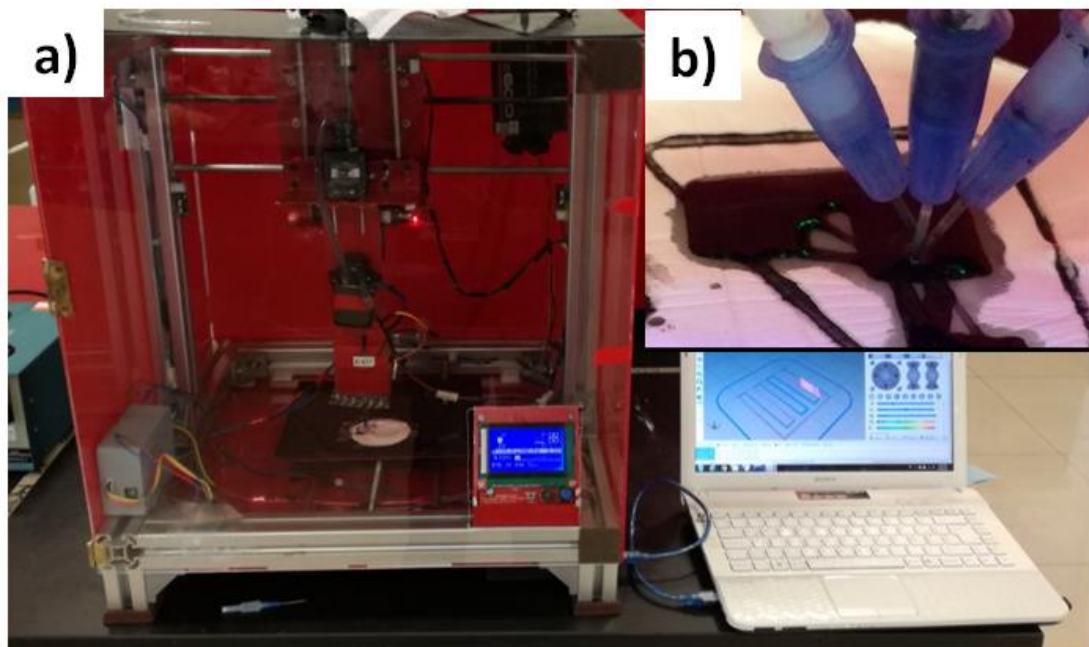


Figura 28. a) Nanoimpresora 3D para imprimir electrodos de materiales nanoestructurados desarrollada por el grupo de investigación, b) impresión 3D de un electrodo de grafeno.

Para llevar a cabo la impresión de los electrodos del CE en la Nanoimpresora 3D, primero se generaron las dispersiones (tintas) que contienen el material activo y el colector de corriente para el CE, que en este trabajo de investigación son las muestras de fosfato de vanadio y RGO, respectivamente. Las tintas se fabricaron con ayuda de ultrasonido. Para la preparación de la tinta de material activo se dispersó por 20 minutos 100 mg de fosfato de vanadio en 20 ml de tritón X-100 (TX-100) al 5%; mientras que para la tinta del colector de corriente se dispersó 250 mg de RGO en 20 ml de TX-100 al 5% (véase Figura 29).

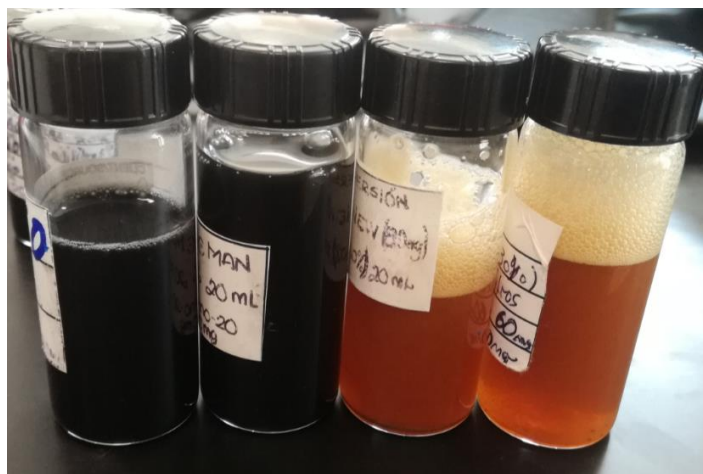


Figura 29. Tintas de RGO y fosfato de vanadio para la Nanoimpresora 3D.

Las tintas se colocan dentro de un compartimiento de dispersiones en la Nanoimpresora 3D, el diseño del electrodo se introduce en la computadora que controla a la impresora (véase Figura 30), donde, por medio de un programa de impresión, se genera el código necesario para imprimirlo por capas, esto acorde a las características tanto de la Nanoimpresora 3D como del diseño (dimensiones que tenga el diseño, en este trabajo de tesis las dimensiones del diseño son; 1 cm de ancho, 2 cm de alto y 10 micrómetros de espesor). Es decir, el número de capas impresas dependerá directamente del grosor que tenga el diseño, y la separación de cada línea impresa dependerá del diámetro de la punta del inyector usada.

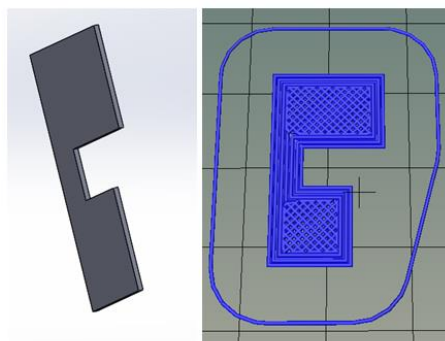


Figura 30. Diseño del electrodo realizado en un programa de diseño 3D y diseño codificado para el movimiento por capas de la Nanoimpresora 3D.

Finalmente, la impresión de los electrodos se realizó de la siguiente forma: (1) se depositó una capa con un espesor de 10 micrómetros de tinta de óxido de grafeno reducido (material conductor) sobre un sustrato flexible de nanofibras poliméricas de PCL; y (2) luego de la evaporación del solvente (de la tinta del material conductor), se procedió a depositar una capa más de la dispersión de material activo (fosfato de vanadio). De esta forma se realizaron todos los electrodos (véase Figura 31). Para formar el CE completo se ensamblaron dos electrodos de manera opuesta (un electrodo encima del otro con las caras en sentido contrario en forma de “sándwich”) separados por un electrolito, el cual evita que pueda existir un corto circuito entre ambos electrodos. El número de capas impresas se determinó con respecto a las dimensiones del diseño del electrodo realizado, ya que se le dio una altura de 10 micrómetros y el software de impresión generó una capa de impresión acorde a las características de la Nanoimpresora 3D y del diámetro de la punta del inyector usada)

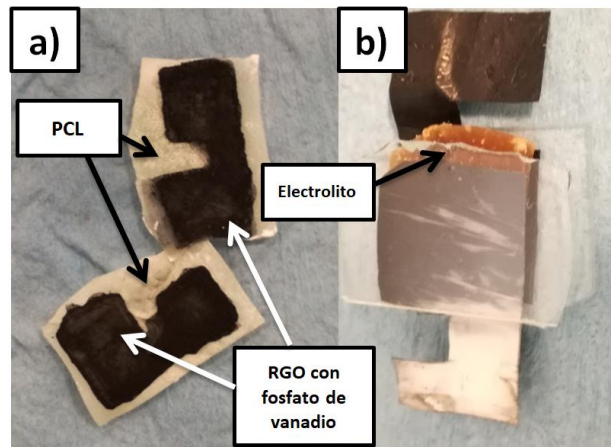


Figura 31. a) Electrodos impresos de RGO (material como colector de corriente) y fosfato de vanadio nanoestructurado (material almacenador de energía) sobre un sustrato flexible de PCL, b) celda electroquímica de dos electrodos ensamblada con los electrodos impresos.

3.4 Desarrollo de Nanoimpresora 3D utilizada para imprimir los electrodos del CE

Como parte del presente trabajo se diseñó (véase Figura 32), construyó y se puso en marcha un dispositivo de impresión en 3-D que se denominó “Nanoimpresora” 3D, la cual se registró ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (Anexo A.2, patente en trámite). La nanoimpresora 3D es capaz de imprimir nanomateriales en estados básicos, ácidos, neutros y polímeros. Para imprimir estos nanomateriales, la nanoimpresora utiliza la técnica de impresión por proceso aditivo descrita en la sección 2.8. Además, permite imprimir micro y nano dispositivos sobre superficies sólidas o flexibles a temperatura ambiente de cualquier índole para la miniaturización de los componentes electrónicos y el desarrollo de nuevos dispositivos.

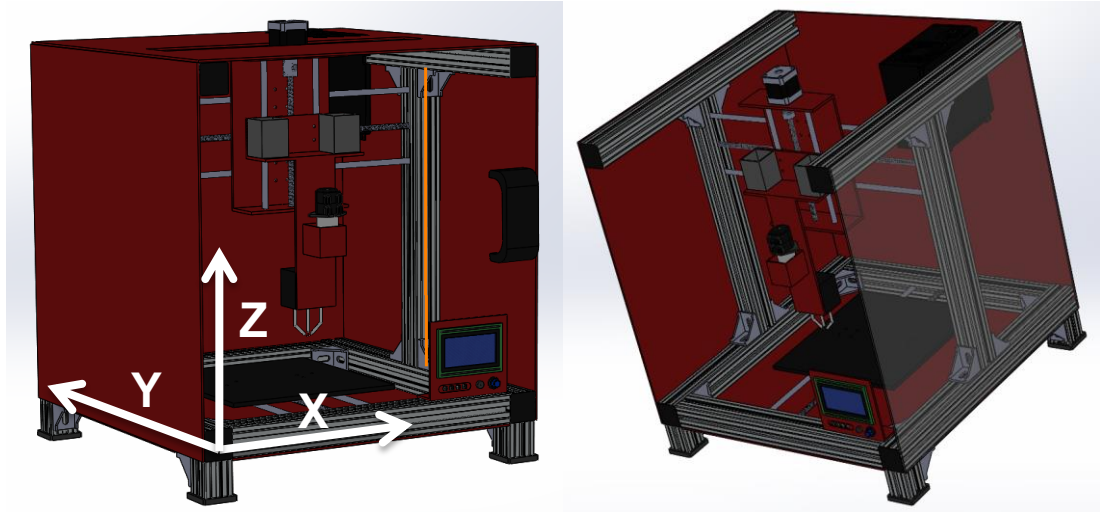


Figura 32. Vistas del diseño de la Nanoimpresora 3D

A diferencia de las demás impresoras 3D esta cuenta con un carrusel de tres inyectores (se pueden agregar más) que permiten la impresión simultanea o secuencial de tres nanomateriales diferentes, soluciones, o líneas celulares con la configuración deseada, generando micro y nanoestructuras de alta complejidad con la configuración deseada.

Así como una impresora ink-jet requiere de tintas basadas en pigmentos, la Nanoimpresora 3D (véase Figura 33) requiere de dispersiones de nanomateriales (nanopartículas en solventes), donde las dispersiones actúan como la tinta y los nanomateriales como el pigmento. El sistema de inyección de la Nanoimpresora 3D se controla por varias bombas peristálticas que permite la impresión de nanomateriales controlando el tamaño de la gota depositada y la velocidad de depósito.

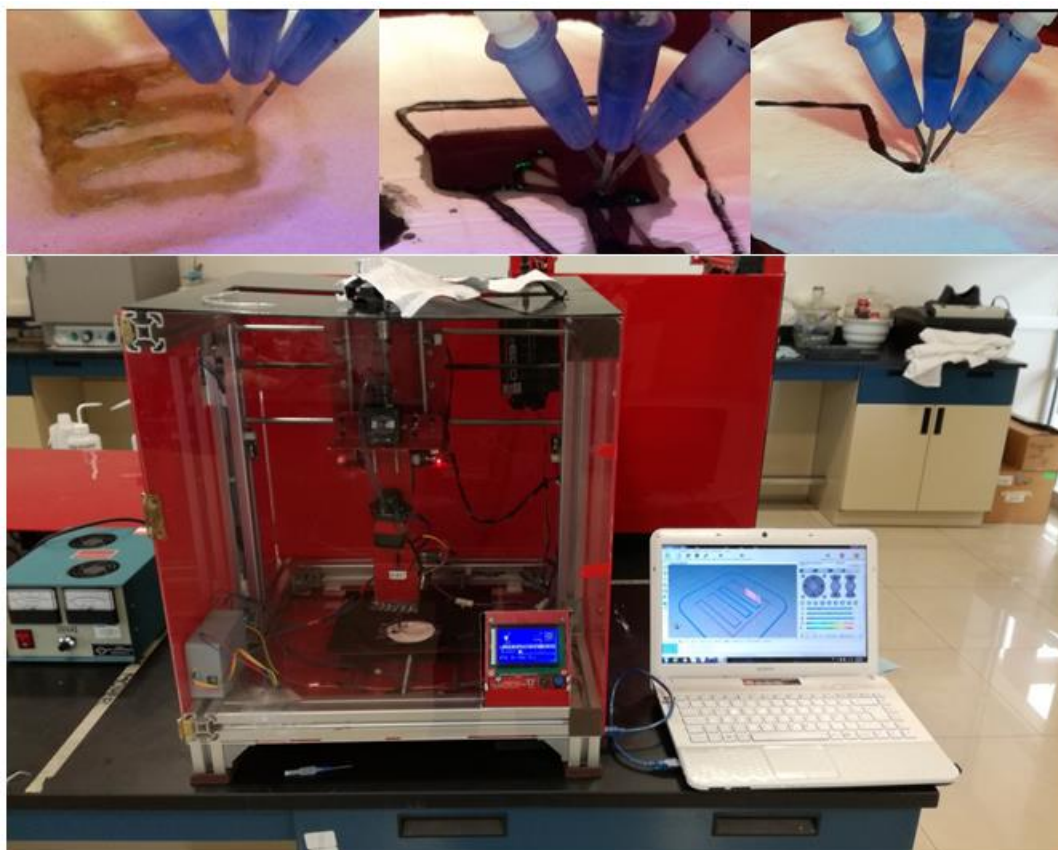


Figura 33. Nanoimpresora 3D desarrollada como parte del presente trabajo para la impresión de electrodos para CE en sustratos flexibles.

Por otra parte, la nanoimpresora 3D cuenta con un láser, el cual permite calentar la dispersión de nanomateriales depositada para lograr la evaporación completa del solvente, con el fin de que solamente estén presentes los nanomateriales en la superficie. Dependiendo del tiempo de exposición y la intensidad del láser, se pueden llevar a cabo reacciones químicas en los nanomateriales impresos, por lo cual estamos hablando de una nanoimpresora 3D que imprime y que también es capaz de generar nuevos grupos funcionales en los nanomateriales. Además, puede ser utilizada para generar reacciones químicas capa por capa, utilizando soluciones de reactivos en los inyectores (en lugar de dispersiones) y la energía radiante del láser.

Incrementando así la diversidad de reacciones químicas que se pueden llevar a cabo, es decir la nanoimpresora 3D podría permitir sintetizar nanomateriales en 3D.

Para llenar los inyectores con las dispersiones o soluciones de nanomateriales desde el depósito de dispersiones, se utilizan diversas bombas peristálticas así como de un sistema de mangueras que permiten el bombeo de las dispersiones hasta la punta de inyección evitando cualquier tipo de contaminación durante el traslado de las soluciones. La punta de los inyectores es de un polímero flexible, la cual puede ser remplazada de manera fácil con otras puntas con diámetros diferentes, acorde al tamaño de la gota deseado. Las bombas peristálticas de la impresora se controlan mediante controladores, tarjetas de integración y procesadores los cuales nos permiten controlar el flujo de la dispersión de hasta 100 ml por minuto.

La nanoimpresora 3D tiene 3 ejes de movimiento X, Y, Z controlados mediante motores, los cuales tienen una resolución máxima de 48 nm por movimiento en cualquiera de los ejes. Para conocer la resolución de movimiento que tienen los ejes primero se debe conocer los pasos (pulsos) que necesitan los motores para completar una revolución 360° (en este caso se están usando motores NEMA 17 con 400 pasos por revolución es decir 0.9° por paso). Segundo, también se debe saber si el controlador usado con los motores está dividiendo los pasos normales del motor en micropasos, es decir el controlador puede dividir un paso normal del motor en pasos más pequeños, en nuestro caso estamos utilizando un controlador que divide el paso normal de un motor en 64 micropasos. Entonces para que los motores de la nanoimpresora 3D giren una revolución completa necesita 25600 micropasos. Tercero, tenemos que conocer el paso normal de la varilla roscada utilizada (distancia por revolución) en la Nanoimpresora 3D (en este caso se está utilizando varillas roscadas M8 con paso normal de 1.25).

Finalmente, teniendo los tres datos mencionados y usando la ecuación 5, que es utilizada para calcular el movimiento lineal generado en una barra giratoria (varilla roscada M8) con las revoluciones del motor, podemos obtener los pasos necesarios

para que los ejes X, Y, Z de la Nanoimpresora 3D se desplacen 1 milímetro en forma lineal [111].

$$\begin{aligned} & \textit{Pasos necesarios para moverse un milímetro} \\ & = \frac{(\textit{pasos del motor por revolucion}) * (\textit{micropasos del driver})}{(\textit{paso de varilla roscada})} \quad \textit{EC.5} \end{aligned}$$

$$\textit{pasos por milímetro} = \frac{(400) * (64)}{1.25}$$

$$\textit{pasos por milímetro} = 20480$$

Entonces, para que los ejes de la Nanoimpresora 3D se muevan 1 milímetro en forma lineal con las varillas roscadas M8 y los controladores, los motores NEMA 17 necesitan moverse 20480 pasos. Por lo tanto, si se divide 1 milímetro por los pasos que se ocupan para mover ese milímetro obtendremos la resolución máxima de movimiento lineal de los motores usados la cual es de 48 nanómetros por paso como se expresa a continuación.

$$\textit{resolucion máxima por paso del dispositivo} = \frac{1 \textit{ milímetro}}{20480 \textit{ pasos}}$$

$$\textit{resolucion máxima por paso del dispositivo} = 4.8828 \times 10^{-05} \textit{ milímetros}$$

$$\textit{resolucion máxima por paso del dispositivo} = 48.28 \textit{ nanómetros}$$

La Nanoimpresora 3D se puede controlar manualmente mediante una pantalla de alta resolución con entrada SD card que permite la impresión de microestructuras a través de microSD. También la impresión se puede realizar mediante Bluetooth o con conexión USB a través de una computadora con un software de impresión 3D de código abierto. Todo el sistema de control de la Nanoimpresora y del sistema de

bombeo e inyección de nanomateriales fueron programados utilizando tarjetas y códigos de libre acceso. En los anexos B.1 y B.2 se muestran los diagramas de flujo del funcionamiento y del sistema de inyección para la Nanoimpresora 3D desarrollada. La impresora mide aproximadamente 50 cm x 50 cm x 60 cm y tiene un peso aproximado de 7 kilos. Lo que le permite ser un dispositivo compacto que se puede tener en un laboratorio, hogar o industria. Además requiere de un sistema de alimentación convencional de 127 volts sin ningún otro aditamento.

Los parámetros de la Nanoimpresora 3D utilizados para la impresión de los electrodos del capacitor electroquímico desarrollado en esta tesis fueron los siguientes: velocidad de impresión normal, se utilizó solo un inyector, el diseño del electrodo impreso es el mostrado en la sección 3.3.4 en la Figura 30, se utilizaron 20 mililitros de cada dispersión impresa (tintas), el flujo de inyección fue de 5 ml por minuto y la impresión se realizó utilizando una conexión USB con una computadora con un software de impresión.

3.5 Metodología para la caracterización estructural del fosfato de vanadio y del RGO.

Para caracterizar el fosfato de vanadio se utilizaron las técnicas de DRX, FTIR, Fisorción de N₂ y SEM. Para RGO se utilizaron las técnicas de SEM y Raman. A continuación se describen las condiciones de preparación de las muestras.

3.5.1 Caracterización por difracción de rayos X, DRX

Estos análisis (técnica de caracterización descrita en el Anexo C.1) se realizaron utilizando un Empyrean de Panalytical, con el fin de identificar la estructura cristalina de las muestras obtenidas. Se comparan los patrones de difracción obtenidos con los patrones de difracción reportados y los existentes en diferentes bases de datos. El equipo usado emplea una radiación monocromática CuK_α con una longitud de onda

de 0.154 nm, la cual es generada a un voltaje de 45 kV y con una corriente de 40 mA en el filamento termo-emisor. Las muestras se analizaron usando un intervalo 2θ de 10 y 100°; y con una velocidad de barrido de 0.005 °/s durante una hora.

3.5.2 Caracterización de Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, FTIR

Para la caracterización por FTIR (técnica descrita en el Anexo C.2) se utilizó un equipo Nicolet 6700 Thermoscientific con un barrido de 4000-400 cm^{-1} de longitud de onda. Las muestras se prepararon de la siguiente forma: primero se depositó KBr y el fosfato a analizar en un mortero de ágata, con una relación 1:100 en peso, después se hizo una mezcla homogénea. Posteriormente, se depositó una pequeña cantidad de la mezcla en un portamuestras, y se aplicó una presión de 4 toneladas para formar una pastilla. Todas las muestras de los fosfatos sintetizados se analizaron y prepararon de la misma forma.

3.5.3 Caracterización por Fisisorción de N_2

La medición de la superficie específica (técnica descrita en el Anexo C.3.) de las muestras se realizó en un equipo Betbel japan. Las muestras se corrieron de manera estándar con adsorción de nitrógeno. Para el análisis se utilizó 150 mg de muestra, la desgasificación de las muestras se realizó en el mismo equipo a 25°C. Todas las muestras sintetizadas se analizaron y prepararon de la misma forma.

3.5.4 Caracterización por microscopio electrónico de barrido, SEM

Las muestras fueron caracterizadas por SEM (técnica de caracterización estructural descrita en el Anexo C.4) utilizando un microscopio FEI Nova NanoSEM, con un voltaje de aceleración de 10 kV, un “spot” ajustado a 4.0. Mediante la técnica de

imagen por electrones secundarios se determinó la morfología estructural y superficial de las muestras. La preparación de las muestras para su caracterización fue de la siguiente forma: primero se pulverizó la muestra en un mortero de ágata, para obtener un polvo lo más fino posible, posteriormente, se recubrió un portamuestras metálico de SEM con cinta de carbono, finalmente se depositó una pequeña cantidad de material pulverizado sobre la cinta de carbono y se procedió a caracterizar la muestra en el equipo. Todas las muestras se prepararon de la misma forma.

3.5.5 Caracterización por espectroscopia Raman

Las muestras para esta técnica de caracterización descrita en el Anexo C.5 se prepararon de la siguiente forma: primero, el material a caracterizar se pulverizó en un mortero de ágata, esto para mejorar su distribución hasta obtener un polvo fino, posteriormente, éste se colocó en un portamuestras y se procedió a colocarlo en la rejilla de análisis del equipo Raman. El Equipo utilizado fue un Micro-RAMAN DXR de Thermoscientific con un láser de longitud de onda de 532nm.

3.6 Caracterización Electroquímica

3.6.1 Caracterización electroquímica de los materiales sintetizados y del capacitor electroquímico ensamblado

Para la caracterización electroquímica se utilizó un Potenciostato SP-150 BioLogic, donde se conectaron las celdas de dos y tres electrodos para correr las pruebas de voltamperometría cíclica y cronopotenciometría, técnicas de caracterización descritas en el Anexo D.

Para evaluar el desempeño individual de cada material (RGO y fosfato de vanadio en nuestro caso) se utilizó la celda electroquímica de tres electrodos y para evaluar el desempeño del CE ensamblado sobre un sustrato flexible de nanofibras de PCL, se utilizó la celda electroquímica de dos electrodos, utilizando un gel como electrolito (PVA-KOH). Para la caracterización electroquímica, tanto en una celda de tres y dos electrodos, se tiene que encontrar inicialmente la ventana de potencial de cada material.

También se realizó una prueba de estabilidad electroquímica a la celda de dos electrodos (capacitor electroquímico) con respecto al número de ciclos de carga-descarga, esto consiste esencialmente en utilizar la técnica de voltamperometría cíclica para cargar y descargar la celda por 5000 ciclos y analizar si los electrodos presentan una caída en su capacitancia conforme aumentan los ciclos.

4. Resultados y discusión

4.1 Síntesis y caracterización de los fosfatos de vanadio

4.1.1 Síntesis

Como ya se mencionó en el punto 4.3.1 se sintetizaron cuatro fosfatos de vanadio por el método de precipitación, utilizando CTAB como surfactante, sulfato de vanadio como precursor (VOSO_4) y fosfato dibásico de potasio como agente precipitante (K_2HPO_4).

Para los experimentos RHC-1 y RHC-2 (figura 34) se dejaron constante las variables de concentración de CTAB, relación molar ($\text{CTAB}/\text{K}_2\text{HPO}_4$), el tiempo de reacción (30 min) y la temperatura (70°C). La variable que se modificó en estos dos experimentos fue la relación molar de ($\text{VOSO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$).

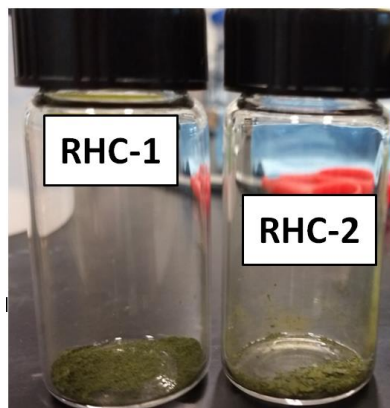


Figura 34. Partículas obtenidas para los experimentos RHC-1 y RHC-2 (el color de ambas es verde).

Los reportes en literatura sobre la estructura y composición química de fosfatos de vanadio, indican que de acuerdo al estado de oxidación, estos materiales adquieren un color característico [112-117]. El fosfato de vanadio con estado de oxidación V^{+3} es de color verde, con estado de oxidación V^{+4} es azul y con estado de oxidación V^{+5} es

amarillo. Sin embargo, el color verde también está asociado a un fosfato de vanadio con estado de oxidación mixto, V^{+4} y V^{+5} [112-117].

Asimismo, el color verde de los precipitados obtenidos de RHC-1 y RHC-2 podría sugerir la presencia de dos estados de oxidación para el vanadio presente en las partículas V^{+4} y V^{+5} . El estado de oxidación V^{+3} se descarta, considerando que el agente precursor utilizado ($VOSO_2$) tiene iones de vanadio con estado de oxidación V^{+4} y la reacción se llevó a cabo en presencia de oxígeno y bajo estas condiciones de reacción, no es posible reducir el vanadio de un estado de oxidación de V^{+4} al V^{+3} .

Para los experimentos RHC-3 y RHC-4 (véase Figura 35) se dejaron constante las variables de concentración CTAB, relación molar de $(CTAB/K_2HPO_4)$, la relación molar de $(VOSO_4/K_2HPO_4)$ y la temperatura ($70^\circ C$). La variable que se modificó en estos dos experimentos fue el tiempo de reacción, 30 min y 24 horas respectivamente, con el fin de observar que efecto tiene el tiempo de reacción en la morfología de las partículas. Sin embargo la relación molar de $(VOSO_4/K_2HPO_4)$ se dejó en 1 difiriendo con los anteriores experimentos RHC-1 y RHC-2.

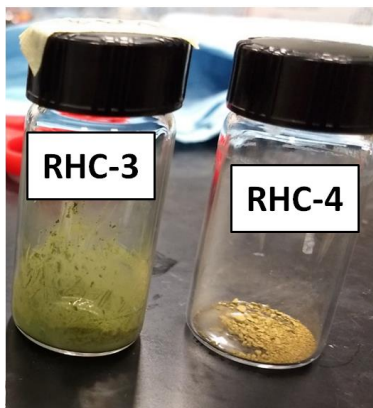


Figura 35. Partículas obtenidas para los experimentos RHC-3 y RHC-4 (color verde para RHC-3 y amarillo para RHC-4).

Para estos dos experimentos podemos observar que hay diferencia en el color. Es decir, para el experimento RHC-3 el color del polvo es verde, parecido al color de los experimentos RHC-1 y RHC-2. Sin embargo para el experimento RHC-4 el color del

polvo es amarillo. Entonces, para el experimento RHC-3 se podría decir que las partículas obtenidas tienen dos estados de oxidación V^{4+} y V^{5+} por lo explicado anteriormente para los experimentos RHC-1 y RHC-2.

Sin embargo para el experimento RHC-4 el estado de oxidación del vanadio en las partículas podría ser de V^{5+} esto de acuerdo a los reportes en la literatura y al color que presenta el polvo obtenido [112-117]. Ya que se ha reportado en la literatura que el tiempo de reacción prolongado (24 horas en nuestro caso) permite que los átomos de vanadio V^{4+} sean oxidados por completo a V^{5+} , debido a la presencia de oxígeno en la reacción. En cambio, cuando el tiempo de reacción es menor (30 minutos para los experimentos RHC-1, RHC-2 y RHC-3), la oxidación del todo el vanadio en la solución no es completa y puede presentar dos estados de oxidación, V^{4+} y V^{5+} originando el color verde [98].

Acorde a la literatura consultada, los materiales con mayores estados de oxidación pueden almacenar mayor energía debido a que en las reacciones redox estos pueden liberar o ganar más electrones [98]. En dicho caso y considerando estas observaciones, la muestra RHC-4 pudiera presentar mejores propiedades pseudocapacitivas que las demás reacciones ya que el vanadio con estado de oxidación V^{5+} es capaz de almacenar más energía durante las reacciones redox, mismas que tienen lugar durante la descarga y carga de los capacitores electroquímico.

4.1.2 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de la muestra RHC-1 se muestra en la Figura 36. En esta figura se observa que se obtuvieron dos morfologías diferentes, esferas (véase Figura 36b); y partículas irregulares en forma de rocas (véase Figura 36c). La presencia de dos morfologías en la reacción RHC-1 podría dificultar su posterior análisis como material activo para electrodos en CE, debido a que será muy difícil atribuirle a alguna de estas dos morfologías la característica de buen almacenador de energía.

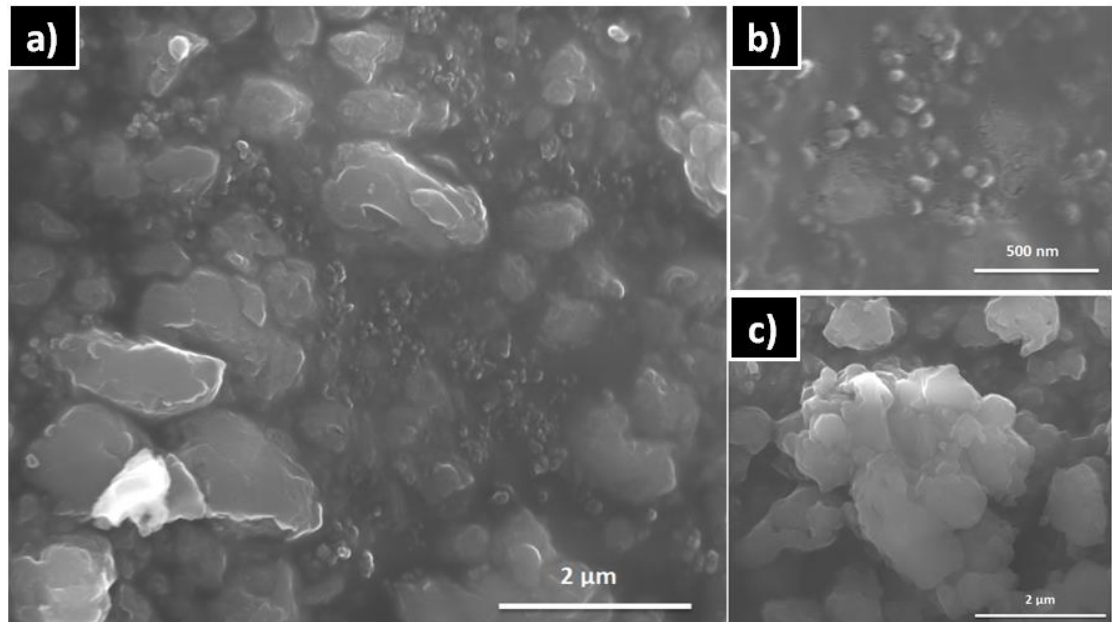


Figura 36. a) Partículas obtenidas para el experimento RHC-1, b) esferas, c) partículas irregulares.

Para el caso de la muestra RHC-2, para la que se modificó sólo la relación molar de ($\text{VOSO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$), se obtuvieron dos tipos de morfologías; esferas (Figura 37c) y partículas irregulares (Figura 37b), que asemejan lo observado en RHC-1. No obstante, en este caso se aprecia que ambos tipos de partículas se encuentran más aglomeradas que en la muestra RHC-1 (Figura 37c).

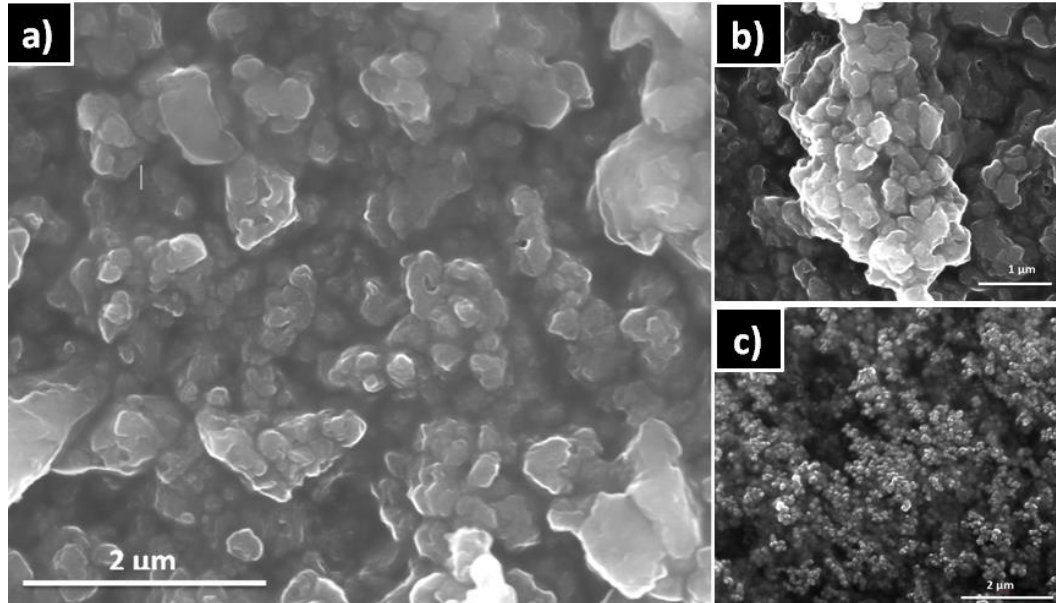


Figura 37. a) Imagen de SEM para las partículas obtenidas de la reacción RHC-2, b) partículas irregulares, c) partículas tipo esferas.

En las reacciones RHC-3 y RHC-4 permaneció constante la relación molar ($\text{VOSO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) aunque ligeramente diferente a la usada en RHC-1 y RHC-2. La variable que se modificó en RHC-3 y RHC-4 fue el tiempo de reacción.

La figura 38 muestra la imagen de SEM obtenida para RHC-3 con un tiempo de reacción de 30 min. La única morfología presente en la muestra son partículas irregulares en forma de roca. Se analizaron diferentes zonas de la muestra (figura 38b) y a diferencia de los anteriores experimentos en esta reacción solo se encontró un tipo de partículas.

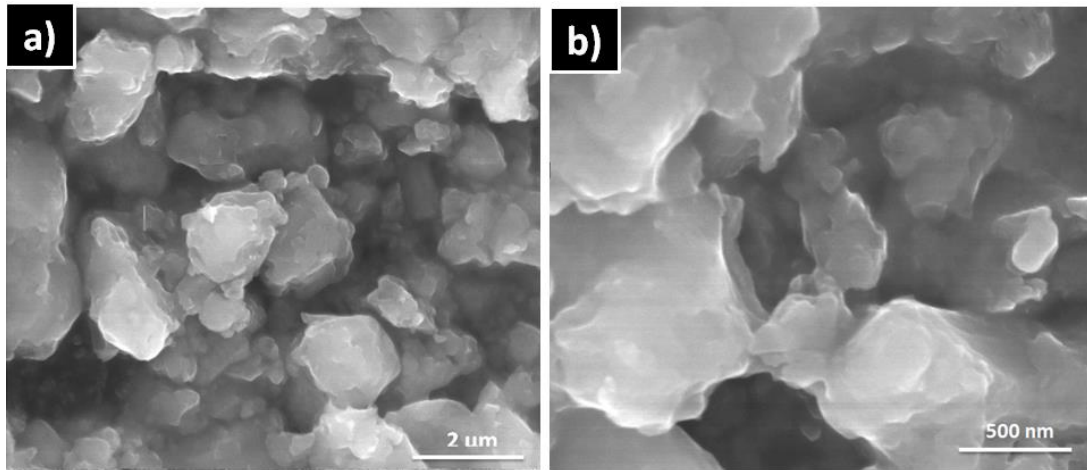


Figura 38. a) Imagen de SEM de las partículas obtenidas para RHC-3, b) diferente zona de la muestra con solamente partículas irregulares tipo roca.

La imagen SEM resultante para RHC-4 con un tiempo de reacción de 24 horas se muestra en la figura 39. Donde se observa que también solo se obtuvo un solo tipo de morfología (partículas irregulares tipo roca), al igual que en RHC-3.

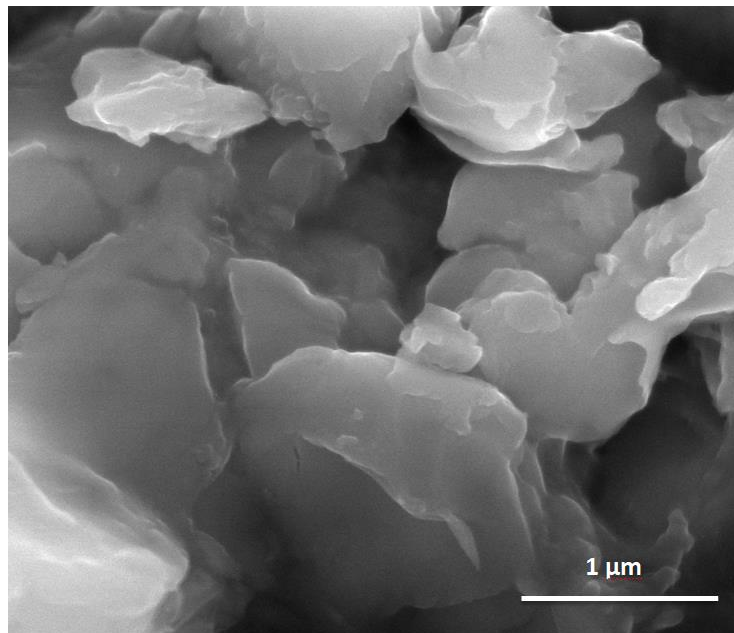


Figura 39. Imagen de SEM para las partículas irregulares tipo roca obtenidas en RHC-4.

En base a las imágenes de SEM obtenidas para las cuatro reacciones se puede observar que la relación molar del agente precursor con el agente precipitante ($\text{VOSO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$), afectó la morfología de las partículas, ya que aunque en los experimentos RHC-1 y RHC-2, relación molar de 1.2 y 0.83 respectivamente, no se observó ningún cambio en la morfología (en ambos experimentos se obtuvieron morfologías de partículas irregulares tipo roca y esferas), en los experimentos RHC-3 y RHC-4, relación molar igual a 1, si se observó un cambio, ya que en ambos casos solo se formó un solo tipo de morfología (partículas irregulares).

Con respecto al cambio en el tiempo de reacción en los experimentos RHC-3 y RHC-4 se puede observar que se afectó el estado de oxidación del vanadio como ya se mencionó anteriormente. En los experimentos con tiempo de reacción de 30 min, el vanadio presenta un estado de oxidación mixto V^{+4} y V^{+5} (color verde). Para el experimento RHC-4 donde el tiempo de reacción fue de 24 horas, se obtuvo en mayoría un estado de oxidación V^{+5} (color amarillo). Se puede concluir que a menor tiempo de reacción se generan dos estados de oxidación en el vanadio (V^{+4} y V^{+5}) y a mayor tiempo de reacción se obtiene un solo estado de oxidación (V^{+5}).

Tomando como base los resultados hasta ahora presentados la muestra RHC-4 parece ser la mejor en comparación con las otras, ya que presumiblemente contiene vanadio V^{+5} (color amarillo); y como ya se mencionó anteriormente podría almacenar más energía. Además, solamente posee un solo tipo de morfología lo cual facilita su estudio, considerando que se ha reportado, que al tener partículas con morfologías distintas, es difícil explicar el origen del almacenamiento de energía de los capacitores electroquímicos [46,47,58,98,112-117].

4.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 40 se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras RHC-1 y RHC-2. Ambas muestras tienen dos “picos” de difracción, a 8.2° y 19.60° . Sin embargo, estos picos son anchos, lo que sugiere un tamaño de cristal pequeño.

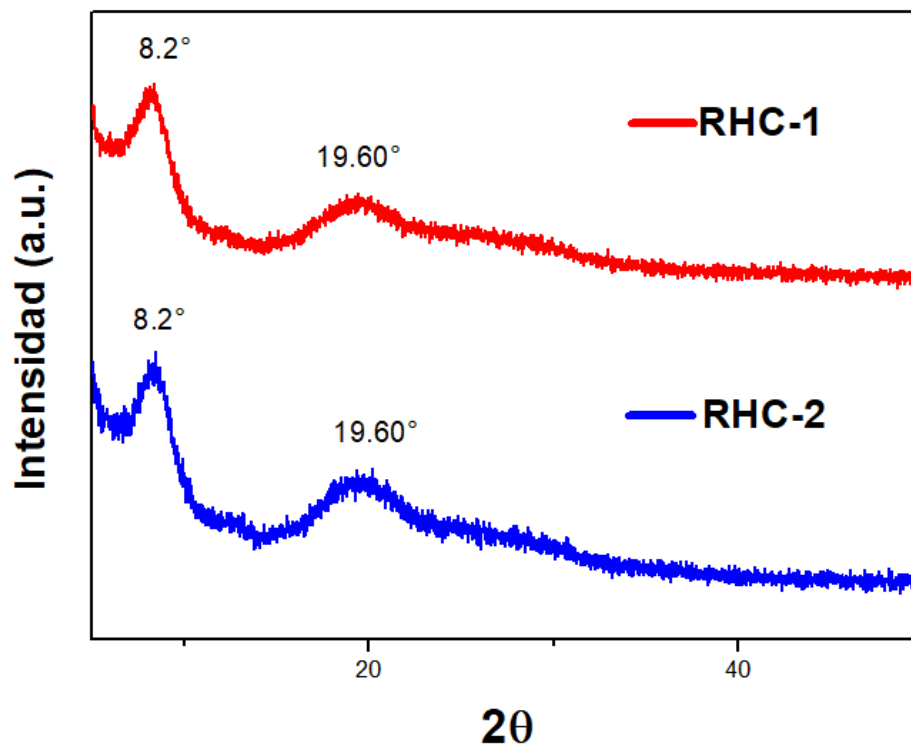


Figura 40. Difractogramas de rayos X correspondiente a los experimentos RHC-1 y RHC-2.

Para las reacciones RHC-3 y RHC-4, la figura 41 muestra los difractogramas correspondientes. Se obtuvieron los mismos dos picos (8.11° y 19.60° de 2θ) para la muestra RHC-3 que en las dos anteriores muestras. Para la muestra RHC-4 el pico 19.60° de 2θ es igual que en las anteriores pero el primer pico de 8.11° se recorrió a 8.80° de 2θ y está un poco más definido que en las demás.

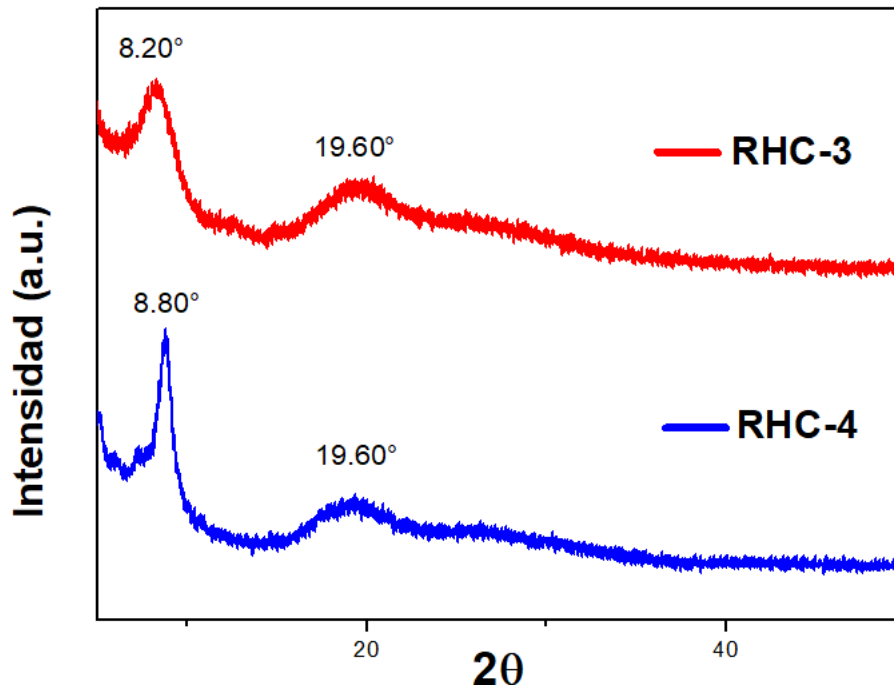


Figura 41. Difractogramas de rayos X correspondiente a los experimentos RHC-3 y RHC-4.

Se realizó una búsqueda en artículos y en bases de datos a las que se tiene acceso, con el fin de encontrar una estructura que coincida con las muestras analizadas. Sin embargo no se logró encontrar alguna que coincida con los patrones obtenidos, ya que los picos encontrados en las muestras analizadas son pocos y no están bien definidos a diferencia de los reportados.

En base a lo anterior, solamente se puede decir que las muestras RHC-1, RHC-2 y RHC-3 tienen una estructura semicristalina (para que sea una estructura cristalina los picos deben ser estrechos y bien definidos). Sin embargo, para la muestra RHC-4 se puede decir que es un poco más cristalina que las demás, ya que el primer pico 8.80° de 2θ se encuentra más definido, además tiene un corrimiento de posición con respecto a las demás muestras analizadas, esto puede deberse al estado de oxidación del vanadio que presenta la muestra RHC-4 ya que cambia con respecto a las primeras tres muestras que tienen el mismo estado de oxidación mixto como ya se mencionó anterior mente.

4.1.4 Espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 43 muestra los FTIR obtenidos para los experimentos RHC-1, RHC-2, RHC-3 Y RHC-4, donde las diferentes bandas identificadas en los espectros corresponden a los diferentes modos de vibración de los diferentes grupos químicos de las diferentes muestras analizadas.

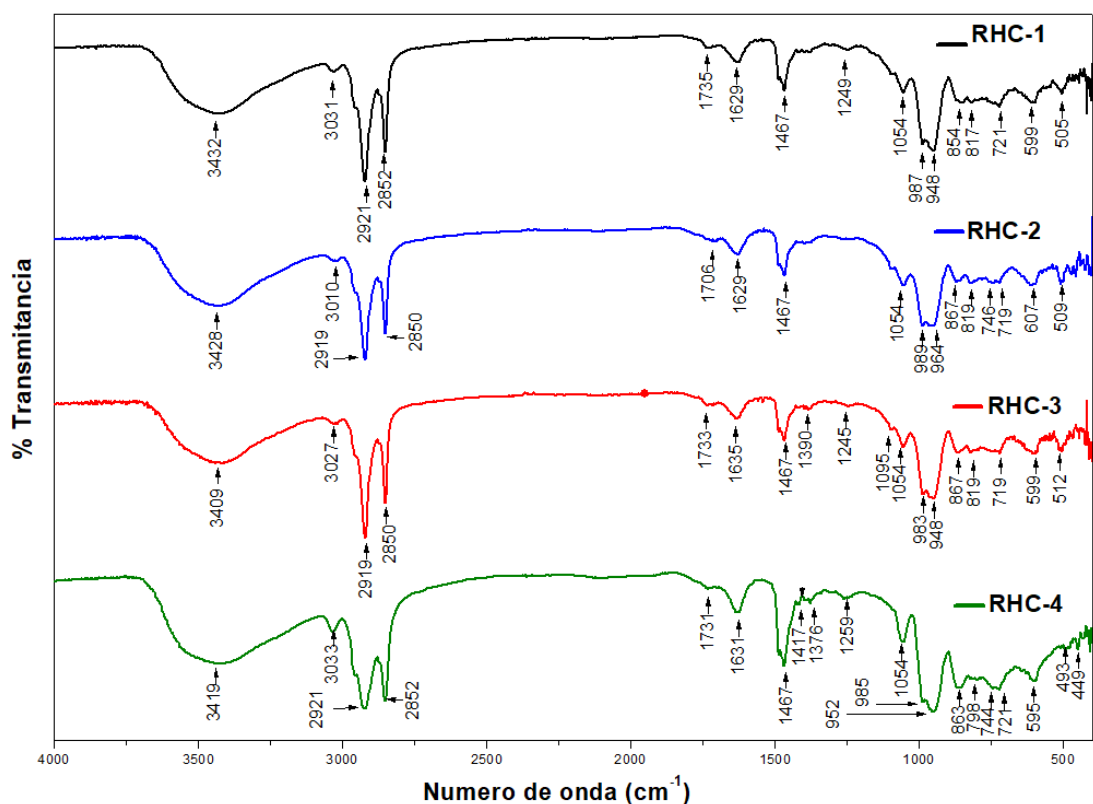


Figura 42. FTIR de los experimentos RHC-1, RHC2, RHC-3 y RHC4.

Las bandas identificadas en el intervalo de 3409 cm^{-1} a 3432 cm^{-1} corresponde a la vibración por estiramiento de los grupos O-H del agua [115]. Las bandas 3010 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} son generados por los modos de estiramiento en los enlaces C-H en los grupos de metilo y metileno del CTAB utilizado en la síntesis de las muestras [116].

Las pequeñas bandas entre 1706 cm^{-1} y 1735 cm^{-1} en la Figura 42 pueden atribuirse a los grupos carboxilo [118]. Las bandas en 1629 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} y 1631 cm^{-1} pertenecen a los modos vibracionales de estiramientos simétricos y asimétricos de los enlaces O-H presentes en las moléculas del agua [113]. Para la banda 1467 cm^{-1} , la cual se repite en los espectros de FTIR de las cuatro muestras analizadas corresponde a los grupos C-H que resultan de las vibraciones de flexión en la molécula [119]; así mismo, las bandas a 1376 cm^{-1} y 1417 cm^{-1} corresponden a los mismos grupos de C-H [119].

Además, las bandas a 1259 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} y 1249 cm^{-1} están relacionadas al estiramiento asimétrico en PO_2 [117]. Las bandas en 1054 cm^{-1} y 1095 cm^{-1} corresponden a las vibraciones asimétricas P-O del grupo fosfato PO_4^{3-} [112,113,115], con lo que podemos corroborar que se obtuvieron materiales “fosfatados”.

Las bandas que se encuentran entre 989 cm^{-1} y 948 cm^{-1} corresponden a las vibraciones provocadas por el estiramiento V=O con doble enlace [112,115] y las bandas a 854 cm^{-1} , 863 cm^{-1} y 867 cm^{-1} se atribuyen a los estiramientos V-O [116]. También existe en los cuatro FTIR analizados la presencia de vibraciones simétricas del grupo P-O-P con las bandas 721 cm^{-1} , 719 cm^{-1} [117]. Se presenta además un estiramiento asimétrico O-P-O en las banda 607 cm^{-1} y 449 cm^{-1} [114]. Finalmente, las bandas a 512 cm^{-1} , 509 cm^{-1} y 505 cm^{-1} corresponden a los estiramientos simétricos PO + VO existentes en las muestras [112].

Además, se puede observar que los FTIR obtenidos para los cuatro experimentos son similares, y presentan bandas vibracionales correspondientes a los grupos fosfatos y vanadio [112-119], lo que indica que en las cuatro muestras RHC-1, RHC-2, RHC-3 y RHC-4, son fosfatos de vanadio. Asimismo, los espectros FTIR muestran modos de vibración que indican la presencia de una gran diversidad de grupos funcionales en los fosfatos de vanadio, lo que puede ayudar en el proceso capacitivo para almacenar más energía, en comparación de otros materiales que no presentan esta diversidad [112-119].

4.2 Síntesis y caracterización de RGO

4.2.1 Síntesis

Como ya se mencionó anteriormente, se obtuvo óxido de grafeno reducido (véase la Figura 43) mediante los procesos de oxidación electroquímica y reducción, partiendo de una placa de grafito con dimensiones de 2.2cm de largo, 1cm de ancho y con un espesor de 0.5cm.

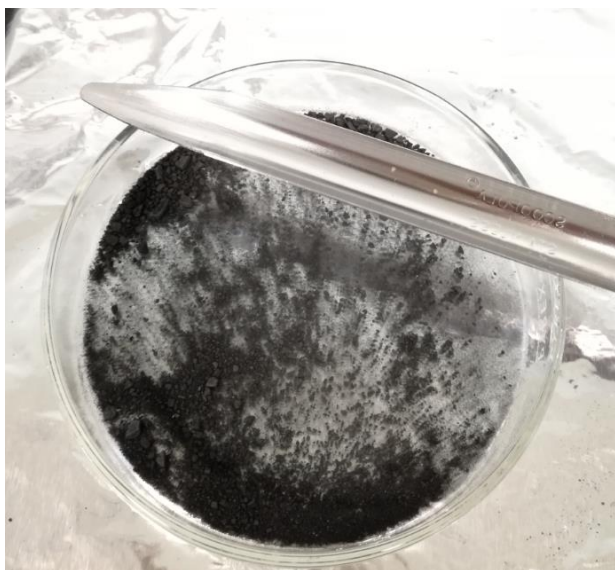


Figura 43. Óxido de grafeno reducido obtenido por oxidación química y reducción.

Se utilizaron diferentes agentes oxidantes, sin embargo el ácido fosfórico al 85% fue el que mejor funcionó tomando en cuenta la cantidad de óxido de grafeno producido (aproximadamente 200 mg), luego de aplicar una diferencia de potencial durante un tiempo definido. Para realizar la reducción de oxígeno en el óxido de grafeno se utilizó una solución de 150 ml NaOH (4M), 0.6 g de ácido ascórbico y 150 ml de agua desionizada junto con 0.3 g de óxido de grafeno.

4.2.2 Espectrometría Raman

Para la caracterización del óxido de grafeno reducido mediante espectroscopia Raman, se tomaron muestras de la placa de grafito (GF1), del óxido de grafito (GF2, después de la oxidación) y del óxido de grafeno reducido (RGO).

En la figura 44 se muestra el espectrograma las tres muestras anteriormente mencionadas (GF1, GF2 y RGO).

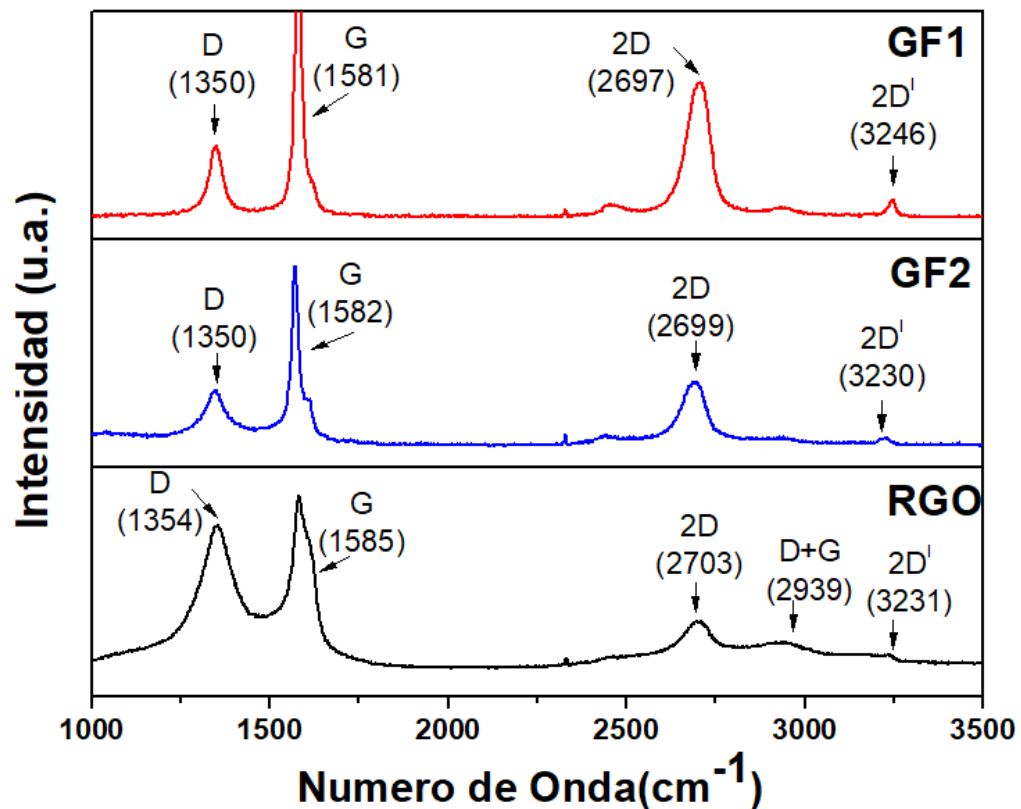


Figura 44. Espectrometría Raman para las muestra de la placa de grafito (GF1), óxido de grafito (GF2) y óxido de grafeno reducido (RGO).

De acuerdo a la literatura consultada, se puede indicar el pico D está relacionado al desorden del carbono, a los defectos o impurezas en la estructura cristalina y a la

ruptura de la simetría traslacional [69,120-126]. El pico G es generado por la dispersión de primer orden del modo E_{2g} del dominio sp^2 de grafito [125] característica de estos materiales [69,120-129]. Las intensidades en los picos D y G generalmente son utilizadas para determinar el grado de desorden en la estructura y como una medida de calidad de las estructuras gráficas; en consideración que para un grafito pirolítico altamente ordenado, esta relación se aproxima a cero [120-129]. Además se ha reportado que una mayor intensidad en la banda D sugiere la remoción de grupos oxigenado en el óxido de grafeno reducido y la relación de intensidades, I_D/I_G también se incrementa significativamente en el RGO [130].

Como se puede observar en la figura 44, el pico G se presenta alrededor de 1580 cm^{-1} para todas las muestras, mientras que el pico D aparece alrededor de 1350 cm^{-1} ; donde hay diferencia es en la relación de intensidades I_D/I_G la cual es pequeña para el grafito, ya que hay poco desorden en la estructura [120-129]. El valor para la relación de I_D/I_G en la muestra GF1 es de 0.255, para GF2 es de 0.4 y de RGO es 0.91. y acorde a la literatura consultada los valores de la relación I_D/I_G corresponden con grafito, óxido de grafito y grafeno reducido [120-129].

Para el RGO la banda D a 1354 cm^{-1} se vuelve prominente, lo que indica la reducción en el tamaño de los dominios sp^2 en el plano, posiblemente debido a la oxidación. Además, la relación I_D/I_G aumenta en el RGO en comparación con las de GF1 y GF2 lo que sugiere una disminución en el tamaño promedio de los dominios sp^2 debido a que se crearon nuevos dominios gráficos con menor tamaño pero de mayor número que los presentes en GF1 y GF2 antes de la exfoliación y reducción, además de la remoción de restos de oxígeno en el RGO [130].

El pico G se encuentra bien definido en las tres muestras lo que sugiere que la vibración de un gran número de átomos de carbono con hibridación sp^2 , la cual es característica de los materiales de carbono. Sin embargo en las muestra GF2 y RGO existe un corrimiento del pico G indicando la presencia de impurezas en RGO luego de la oxidación y de la reducción, respectivamente; lo cual pudiera relacionarse a la existencia de vacancias o impurezas debidas a la eliminación del oxígeno en la

estructura después del proceso de reducción [120-129]. Además la proporción similar en la intensidad de los picos D y G indica una reducción en el tamaño promedio de las regiones con enlaces tipo sp^2 [129].

El pico 2D corresponde a la frecuencia de vibración característica y simétrica del grafeno, es decir al orden de apilamiento en las hojas de grafeno con respecto al eje c. por lo tanto la posición y la forma del pico 2D dependen del número de capas de grafeno, y se puede usar para distinguir entre un grafeno con capa única, bicapa y multicapa [129]. Por ejemplo, se ha reportado que una sola capa de grafeno tiene una única banda 2D nítida situada por debajo de 2700 cm^{-1} ; un bicapa tiene un pico más amplio a 2700 cm^{-1} ; y un multicapa tiene picos 2D significativamente desplazados a posiciones superiores a 2700 cm^{-1} [120-130]. Dado que la muestra de RGO analizada presenta una banda 2D (figura 44) en 2703 cm^{-1} , se puede decir que la región analizada del RGO obtenido consistía en un óxido de grafeno reducido con multicapas.

De acuerdo con estos resultados, es seguro que en las muestras analizadas se obtuvo RGO de multicapas, con tamaño promedio de los dominios sp^2 más pequeños que en GR2 debido a que se crearon nuevos y más dominios gráfiticos durante la exfoliación y reducción. Asimismo, el RGO obtenido tiene impurezas, las cuales pudieron generarse por la eliminación del oxígeno, así como también por la separación de las capas de grafeno en la exfoliación.

4.2.3 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 45 se presenta la imagen SEM del grafito donde se observan placas no uniformes, gruesas y no plegadas. Donde teóricamente las placas se encuentran conformadas por muchas capas de carbono apiladas de forma ordenada [120,129].

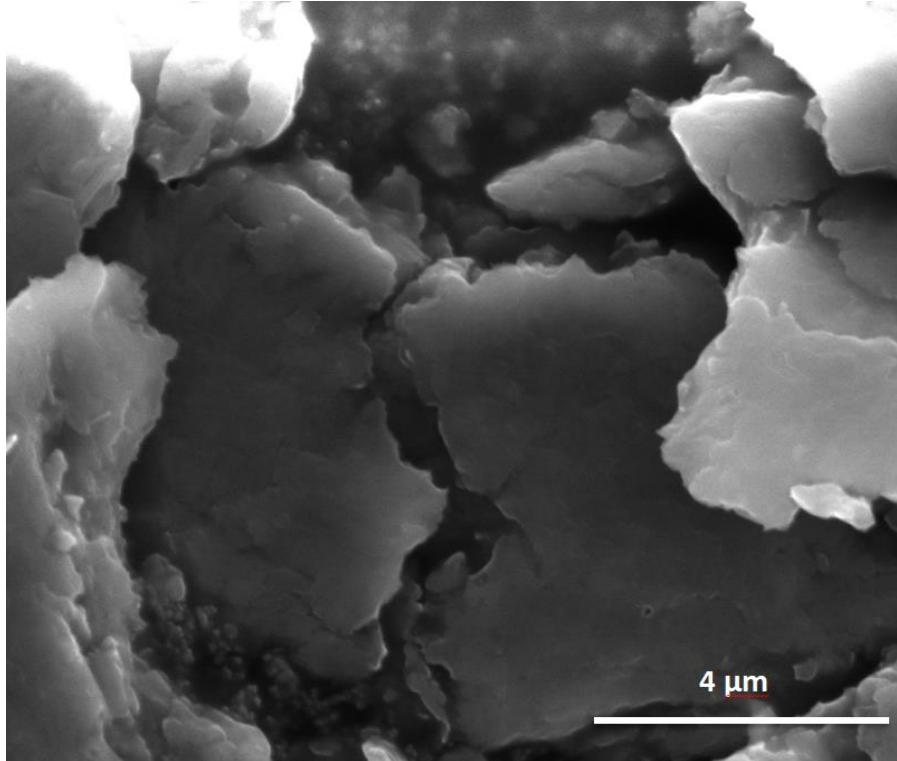


Figura 45. Imagen de SEM de la placa de grafito (GF1) utilizada como material precursor.

Por otro lado, la Figura 46 muestra imágenes para la muestra de óxido de grafito, donde se puede observar cómo las capas de carbono están apiladas de manera menos ordenada (figura 46b) y son de menor tamaño que en la anterior muestra, provocado por la inserción de oxígeno en la estructura del grafito lo que genera que se inicie la exfoliación (separación de capas de carbono).

Además se puede ver más definida la separación de las capas de carbono en las placas manteniendo un orden de apilamiento ya que solamente se ha oxidado el grafito lo que no ha generado muchos defectos en la estructura.

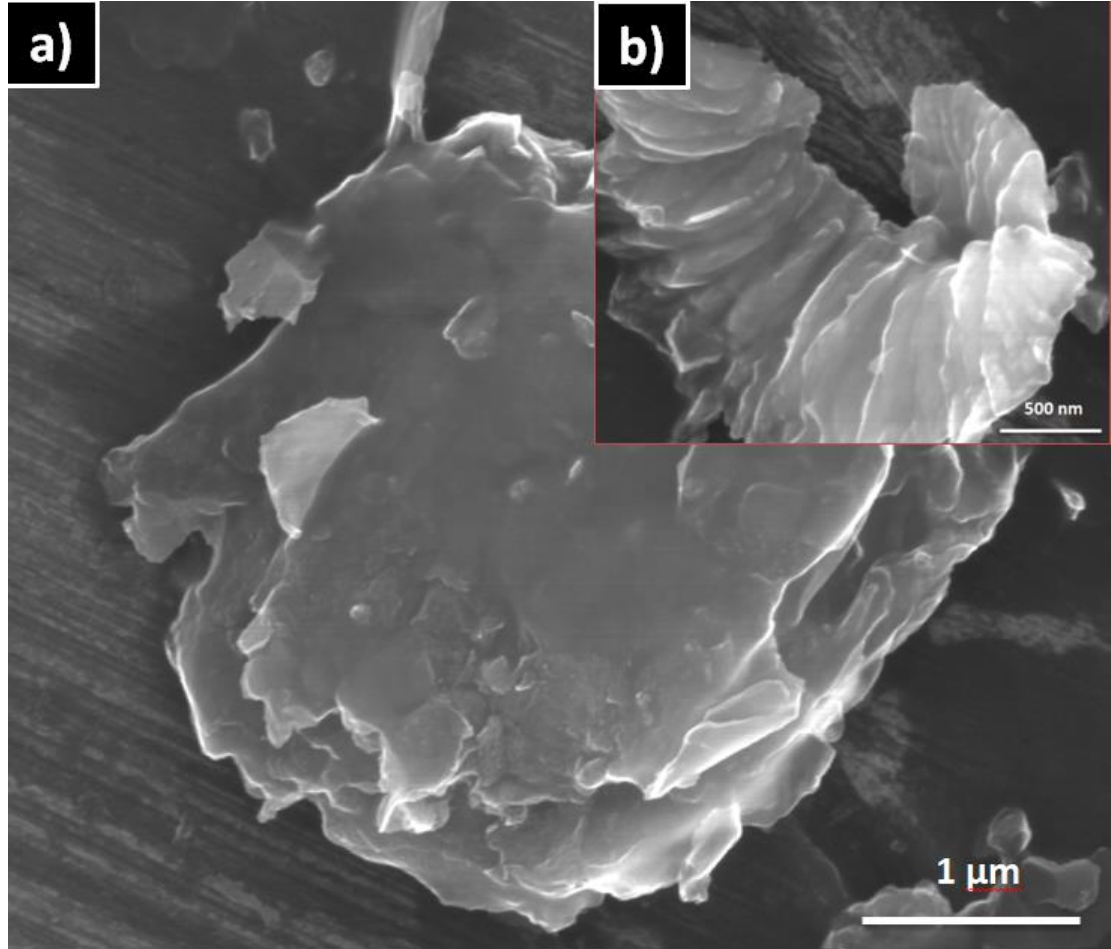


Figura 46. a) Imagen SEM del óxido de grafito (GF2) que muestra el grosor de las placas, b) forma en que se apilan las placas en el óxido de grafito.

Finalmente, la figura 47 muestra la imagen SEM obtenida para RGO. En esta figura se observa cómo el grosor de las placas de carbono disminuye considerablemente con respecto a las anteriores muestra de tal forma que parece una manta transparente, además las hojas de grafeno se encuentran dobladas y arrugadas debido a los defectos e impurezas que presenta la estructura.

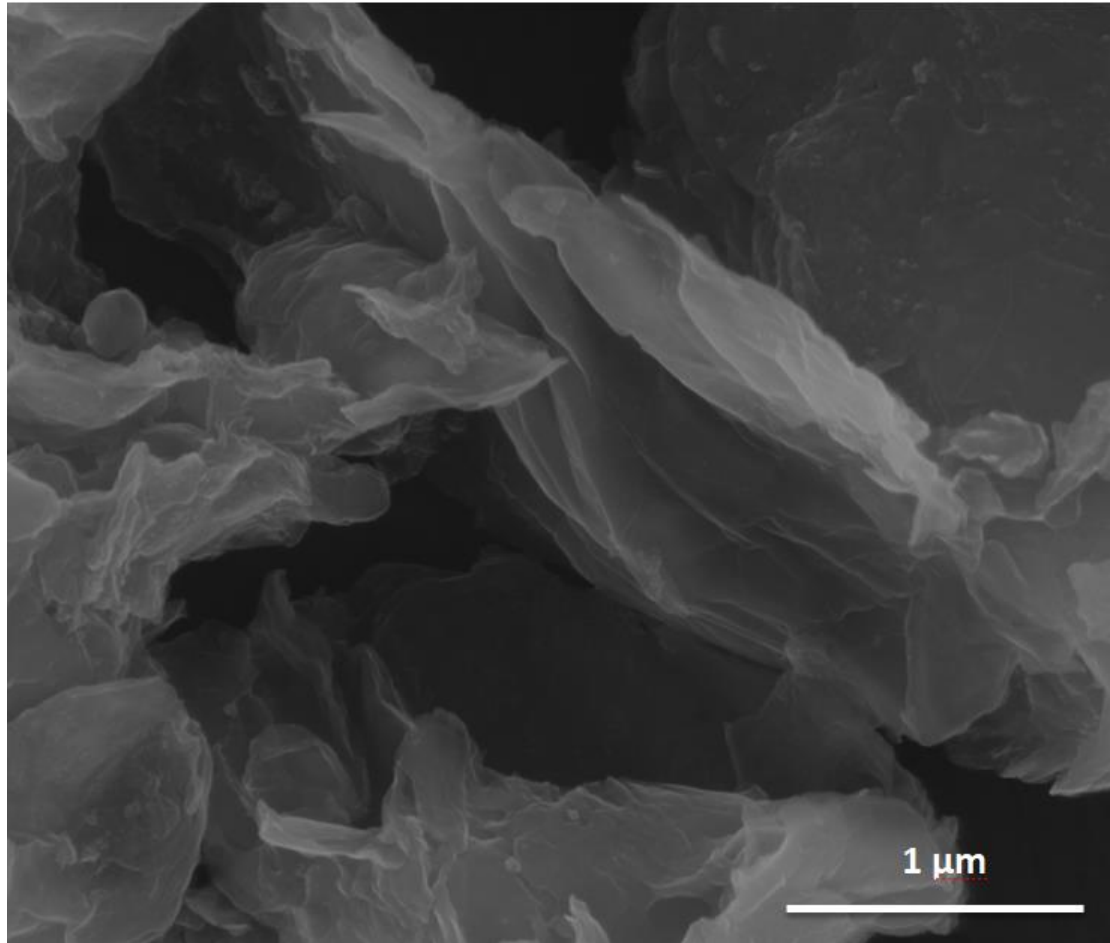


Figura 47. Imagen SEM para el óxido de grafeno reducido obtenido.

De acuerdo a las imágenes observadas, se puede decir que la estructura del grafito se encuentra apilada de una manera ordenada en forma de placas sin dobleces, con pocos defectos y de un tamaño mayor que en las demás muestras. La oxidación del grafito provoca que la estructura se separe en placas más pequeñas con arrugas provocadas por el incremento de los defectos e impurezas, debido esto a la inserción del oxígeno en la estructura del carbono.

Finalmente, la exfoliación y reducción del óxido de grafito provoca una estructura muy delgada parecida a una manta transparente con pliegues y dobleces, debidos probablemente a las impurezas y defectos causados por las vacancias generadas en la estructura del carbono al exfoliar y eliminar el oxígeno.

4.3 Caracterización electroquímica de los Fosfatos de Vanadio

4.3.1 Voltamperometría cíclica (CV)

Con el fin de analizar y seleccionar la muestra de fosfato de vanadio con mayor potencial para usarse como material activo en electrodos para capacitores electroquímicos, se realizaron pruebas de voltamperometria cíclica en diferentes electrolitos ácidos, básicos y neutros. Se analizaron más de 20 electrolitos con diferentes molaridades y pHs, seleccionándose aquellos tres donde mejor se comportó el fosfato de vanadio. A continuación se muestran los voltamperogramas obtenidos para las muestras RHC-1, RHC-2, RHC-3 y RHC-4 en tres electrolitos diferentes, , KOH 1M con pH de 14, H₃PO₄ 1M con pH de 1 y LiNO₃ 5M con pH de 7.

Las figuras 48 y 49 corresponden a los voltamperogramas de CV obtenidos en los fosfatos RHC-1 y RHC-2 con electrolito KOH 1M. La rapidez de barrido para el análisis de ambas muestras fue de 5, 10, 25, 50 y 100 mV s⁻¹. La ventana de potencial encontrada para RHC-1 en este electrolito fue de 1v (-0.7v a 0.3v) y para RHC-2 fue de 0.8v (-0.5v a 0.3v).

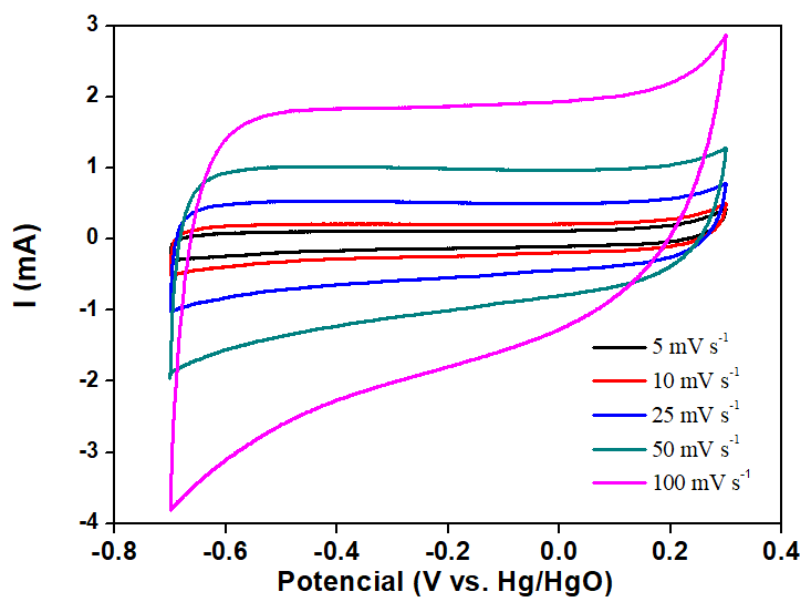


Figura 48. Voltamperograma con diferentes rapideces de barrido para la muestra RHC-1 con electrolito KOH 1M.

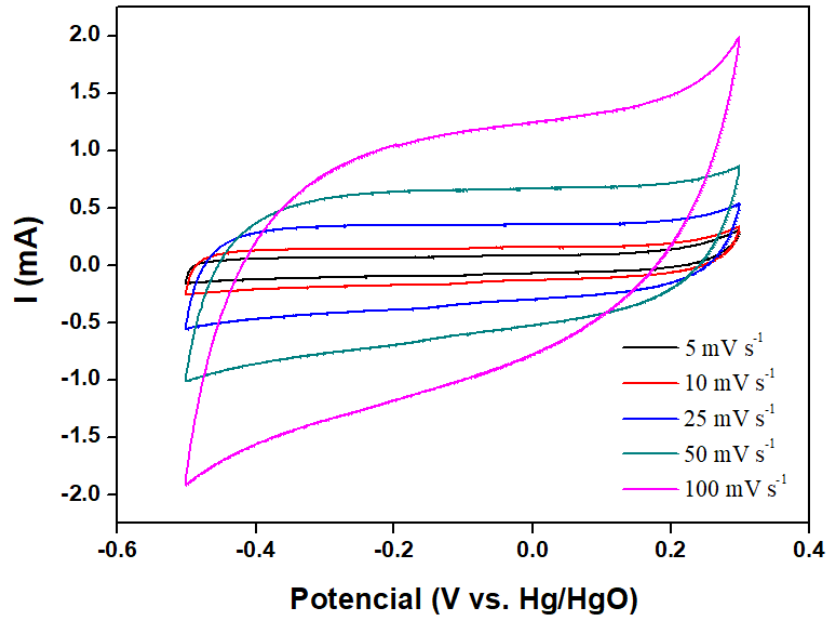


Figura 49. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-2 con electrolito KOH 1M.

En ambas figuras se puede observar que, conforme se aumenta la rapidez de barrido, la forma de la curva CV se aleja cada vez más de la curva rectangular ideal [47,110]. Esta característica se atribuye a que al aumentar la rapidez de barrido los iones del electrolito no tienen el tiempo suficiente para alcanzar todos los sitios activos en la superficie del electrodo, provocando que la curva CV ideal se vaya deformando [5-12,41-44,47-52,126-129]. También se puede observar en las curvas que al aumentar la rapidez de barrido se incrementa la corriente, característica de un comportamiento capacitivo [40,110].

Con la siguiente ecuación y con las gráficas CV obtenidas se calcula la capacitancia específica del material a diferente rapidez de barrido.

$$Capacitancia = \frac{\frac{\text{corriente promedio obtenida de la curva CV}}{\text{velocidad de barrido}}}{\text{Masa en gramos del material activo en el electrodo}} \quad \text{Ec. 6 [110]}$$

Acorde a la literatura consultada y a los resultados de CV obtenidos podemos decir que las muestras RHC-1 y RHC-2 tienen comportamiento capacitivo. La siguiente tabla muestra las capacitancias específicas obtenidas para las muestras a diferente rapidez de barrido con electrolito KOH 1M. Se puede observar que la síntesis RHC-1 alcanzó una mayor capacitancia (13.1 F g^{-1}) con rapidez de barrido de 5 mV s^{-1} .

Tabla 7. Capacitancias específicas a diferente rapidez de barrido para los fosfatos RHC-1 y RHC-2 con el electrolito KOH 1M.

Electrolito	Fosfato de vanadio	ventana de potencial	Masa activa (g)	Capacitancia específica F g^{-1}				
				Velocidad de barrido (mV s^{-1})				
				5	10	25	50	100
KOH (1M)	RHC-1	1	0.0029	13.1	11.5	10.4	9.7	9.1
	RHC-2	0.7	0.0027	9.5	7.8	6.7	4.2	--

Las figuras 50 y 51 muestran las curvas CV obtenidas de nuevo para las muestras RHC-1 y RHC-2, pero ahora con el electrolito H_3PO_4 1M; para todas las pruebas de CV, las rapidezces de barrido se conservaron iguales a las usadas con el KOH es decir 5, 10, 25, 50 y 100 mV s^{-1} . La ventana de potencial encontrada en este electrolito para ambas muestras, RHC-1 y RHC-2, fue la misma 0.7v (-0.5v a 0.2v).

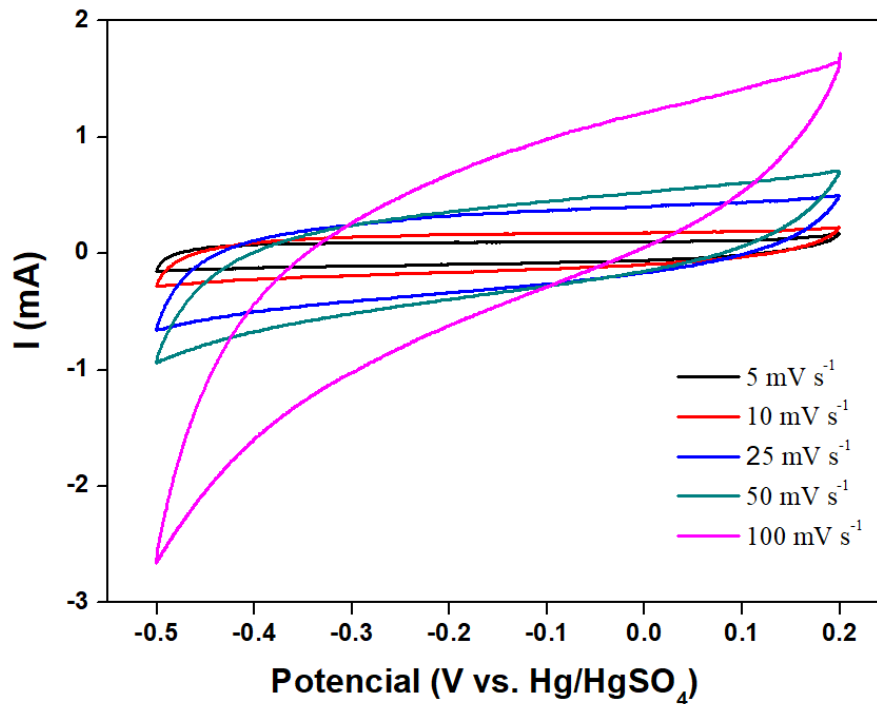


Figura 50. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-1 con electrolito H₃PO₄ 1M.

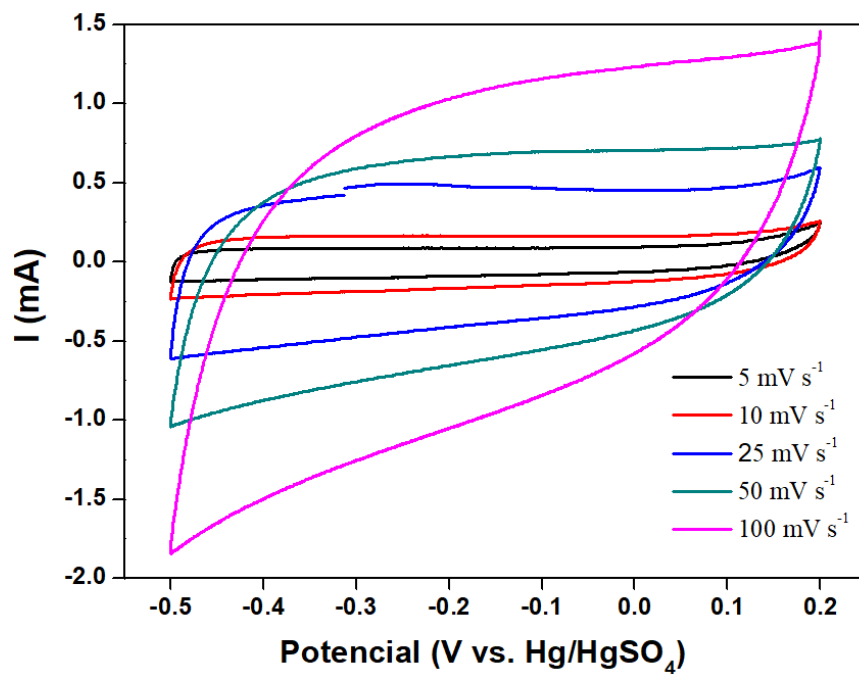


Figura 51. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-2 con electrolito H₃PO₄ 1M.

En la figura 50 se observa que con la rapidez de barrido de 100 mV s^{-1} , la forma rectangular de la curva CV obtenida se aleja demasiado de la ideal, perdiendo comportamiento capacitivo; esto no es tan marcado para la muestra RHC-2. También se observa en ambas figuras 50 y 51 que al aumentar la rapidez de barrido, se incrementa la corriente.

Tabla 8. Capacitancias específicas a diferente rapidez de barrido para los fosfatos RHC-1 y RHC-2 con el electrolito H_3PO_4 1M.

Electrolito	Fosfato de vanadio	ventana de potencial	Masa activa (g)	Capacitancia específica F g^{-1}				
				Velocidad de barrido (mV s^{-1})				
				5	10	25	50	100
H_3PO_4 (1M)	RHC-1	0.7	0.0027	9.5	7.8	6.7	4.2	--
	RHC-2	0.7	0.0024	10.7	9.3	9.6	7.1	5.7

Para conocer el comportamiento de los fosfatos RHC-1 y RHC-2 en un medio neutro se utilizó el electrolito LiNO_3 5M. Los voltamperogramas obtenidos son mostrados en las figuras 52 y 53. La ventana de potencial encontrada con este electrolito para RHC-1 fue de 0.6v (0.3v a 0.9v) y para RHC-2 fue de 0.5v (0.3v a 0.8v).

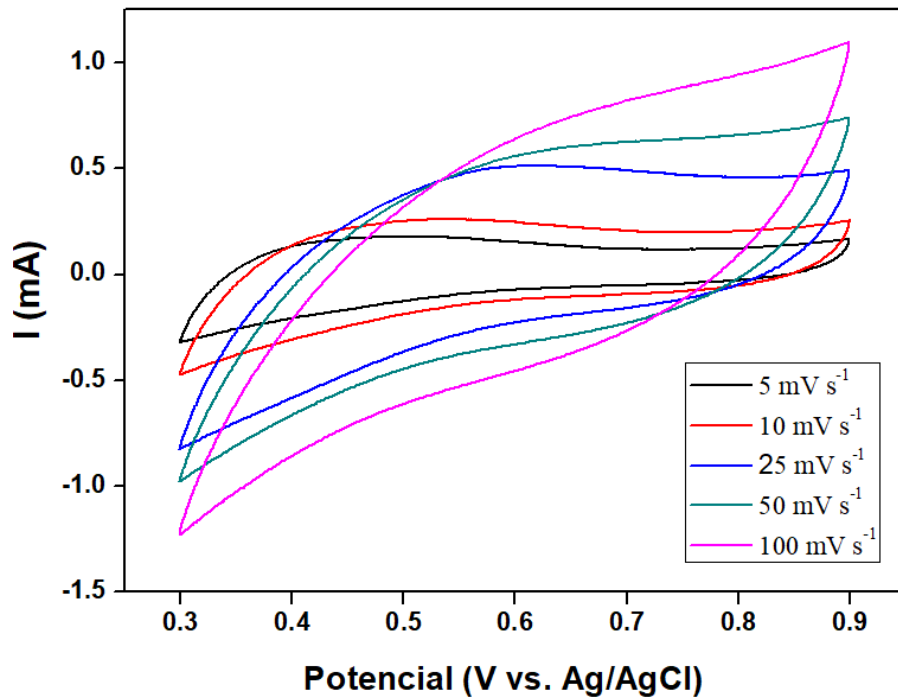


Figura 52. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para el fosfato de vanadio RHC-1 con electrolito LiNO₃ 5M.

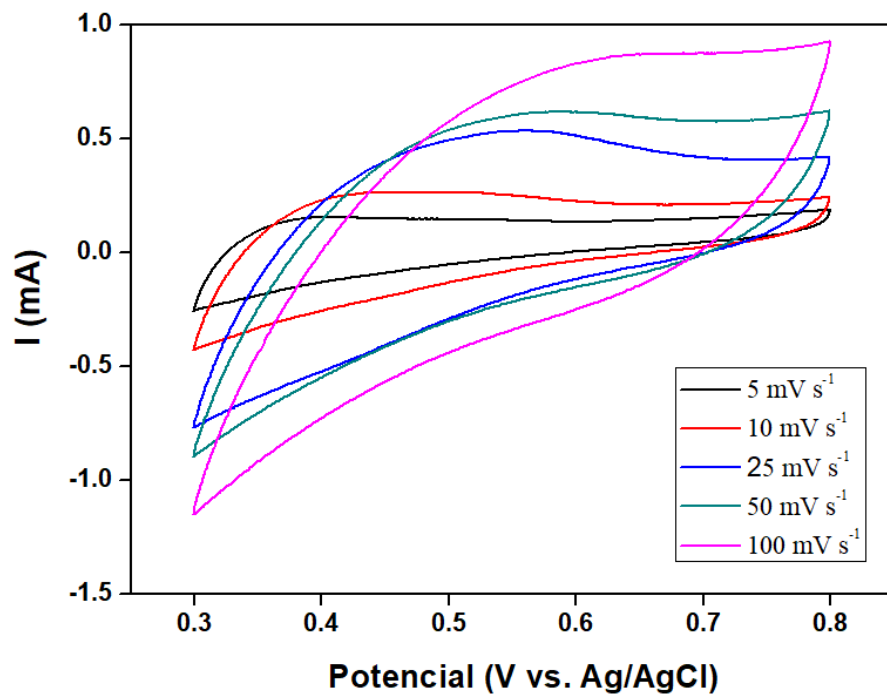


Figura 53. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para el experimento RHC-2 con electrolito LiNO₃ 5M.

En las figuras anteriores podemos observar que el comportamiento capacitivo de las dos muestras con electrolito LiNO_3 5M es menor comparado con los otros medios (ácido y básico), ya que la forma de las curvas CV obtenidas se aleja más de la ideal y además, hay mayor deformación de la curva CV a menores rapidezces que en los anteriores electrolitos analizados.

La tabla 9 muestra las capacitancias específicas obtenidas para las síntesis RHC-1 y RHC-2 a diferente rapidez de barrido en electrolito neutro (LiNO_3 5M). En este electrolito neutro la síntesis RHC-2 alcanzó la mayor capacitancia de 14.5 F g^{-1} con rapidez de barrido de 5 mV s^{-1} .

Tabla 9. Capacitancias específicas a diferente rapidez de barrido para los fosfatos RHC-1 y RHC-2 con el electrolito LiNO_3 5M.

Electrolito	Fosfato de vanadio	ventana de potencial	Masa activa (g)	Capacitancia específica F g^{-1}				
				Velocidad de barrido (mV s^{-1})				
				5	10	25	50	100
LiNO_3 (5M)	RHC-1	0.6	0.0033	10.7	11.3	8.6	--	--
	RHC-2	0.5	0.0022	14.5	11.7	8.9	--	--

Con respecto al análisis de los fosfatos de vanadio RHC-1 y RHC-2 en los tres electrolitos presentados, el valor de capacitancia específica más alto se obtuvo con el fosfato RHC-2 en el electrolito LiNO_3 a 5M, con una ventana de potencial de 0.5 V. Sin embargo, el voltamperograma (figura 53) nos muestra que el comportamiento capacitivo se va perdiendo a mayor rapidez de barrido, ya que la forma de la curva CV se aleja de la ideal, diferente a lo ocurrido con el fosfato RHC-1 en electrolito KOH 1M, donde a mayores rapidezces de barrido la forma de la curva CV no se deforma considerablemente manteniendo una forma casi rectangular con algunos picos aunque la capacitancia específica máxima obtenida fue de 13.1 F g^{-1} un valor menor al obtenido con RHC-2 en el electrolito LiNO_3 a 5M.

Continuando con la búsqueda y selección de la “mejor” muestra de fosfato de vanadio para usarse como material activo en electrodos para capacitores electroquímicos se analizaron los fosfatos de vanadio RHC-3 y RHC-4 con los mismos electrolitos KOH 1M con pH de 14, LiNO₃ 5M con pH de 7 y H₃PO₄ 1M con pH de 1, donde se analizaron las muestras RHC-1 y RHC-2.

Las figuras 54 y 55 muestran los voltamperogramas de CV obtenidos para las muestras RHC-3 y RHC-4 con electrolito KOH 1M. La ventana de potencial encontrada para RHC-3 fue de 0.8v (-0.6v a 0.2v) y para RHC-4 fue de 0.7v (-0.5v a 0.2v). La rapidez de barrido para RHC-3 fue de 5, 10, 25, 50 y 100 mV s⁻¹; y para RHC-4 fueron de 10, 25, 50 y 100 mV s⁻¹.

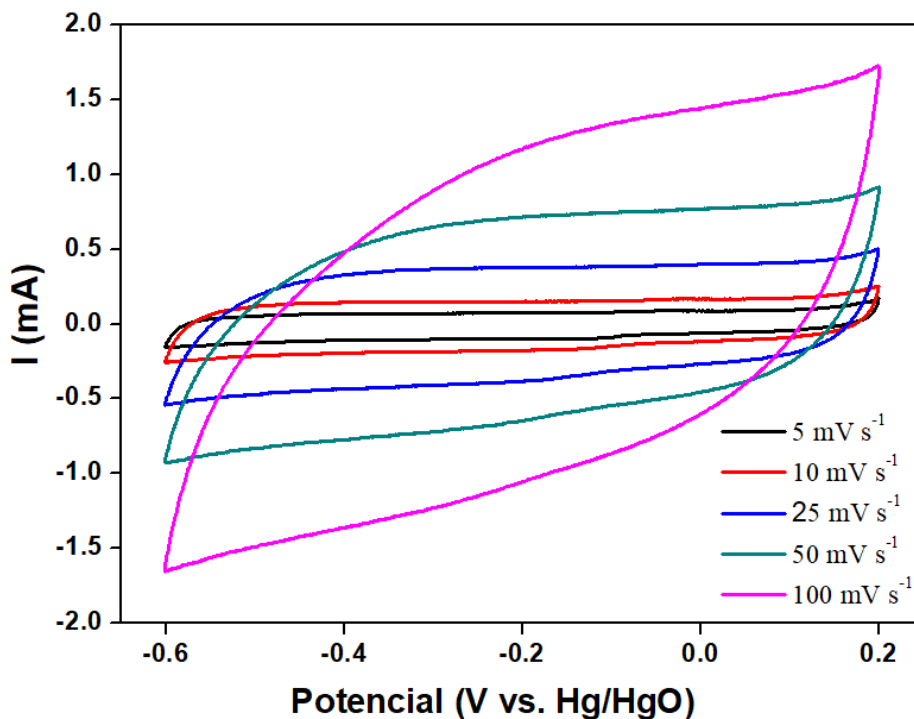


Figura 54. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-3 con electrolito KOH 1M.

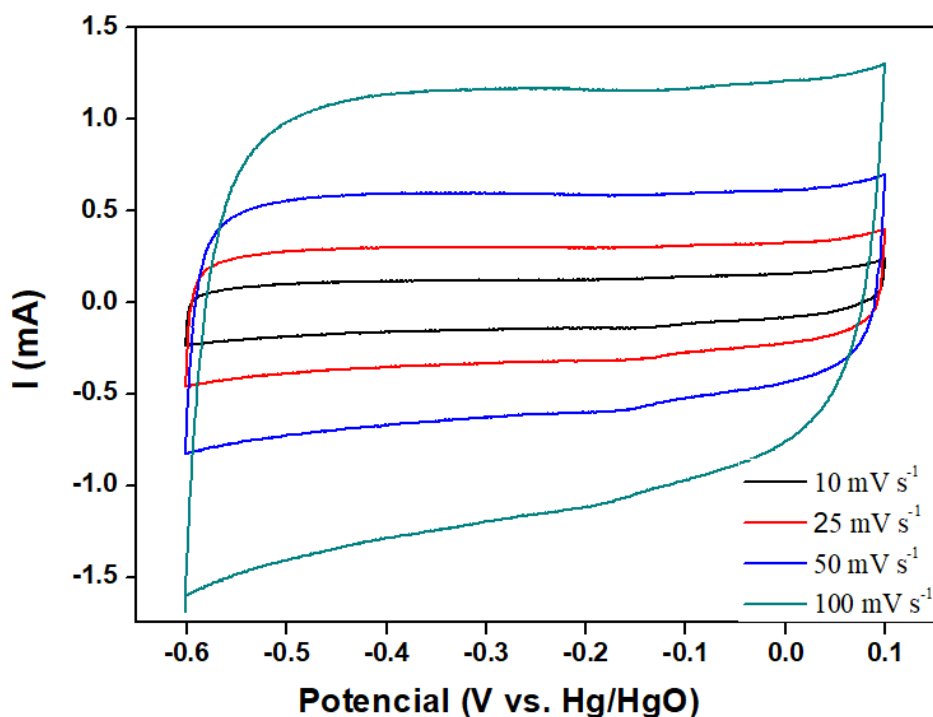


Figura 55. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-4 con electrolito KOH 1M.

En los anteriores voltamperogramas se observa que la muestra RHC-4 en electrolito KOH 1M es la que ha “soportado” una mayor rapidez de barrido sin alejarse del comportamiento esperado para un capacitor, mostrando una elevada magnitud de carga almacenada aún a una velocidad de 100 mV s^{-1} . Sin embargo, al calcular la capacitancia específica con la ecuación 6 [110], tiene baja capacitancia ya que la corriente no es tan alta con respecto a la masa del electrodo usada (véase Tabla 10) [110].

Además, como se muestra en la Tabla 10, las capacitancias específicas obtenidas para las muestras RHC-3 y RHC-4, es mayor para la muestra RHC-3 con 13 F g^{-1} , aunque con una con rapidez de barrido de 5 mV s^{-1} , ya que el comportamiento capacitivo disminuye a una mayor rapidez de barrido.

Tabla 10. Capacitancias específicas a diferente rapidez de barrido para los fosfatos RHC-3 y RHC-4 con el electrolito KOH 1M.

Electrolito	Fosfato de vanadio	ventana de potencial	Masa activa (g)	Capacitancia específica $F g^{-1}$				
				Velocidad de barrido ($mV s^{-1}$)				
				5	10	25	50	100
KOH (1M)	RHC-3	0.8	0.0018	13.0	12.2	11.0	9.7	8.1
	RHC-4	0.7	0.0022	--	8.5	7.8	7.5	7.1

Las figuras 56 y 57 muestran los voltamperogramas de CV obtenidos para RHC-3 y RHC-4 con electrolito H_3PO_4 1M, usando una rapidez de barrido de 5, 10, 25, 50 ó 100 $mV s^{-1}$. La ventana de potencial encontrada para ambas muestras es de 0.7v (-0.5v a 0.2v).

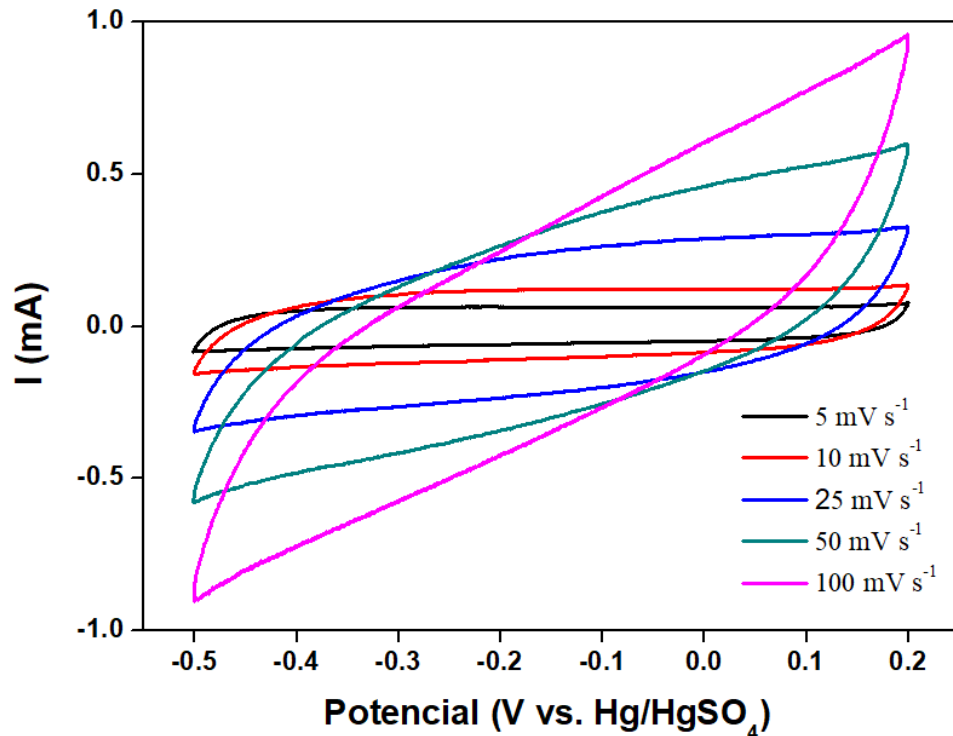


Figura 56. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-3 con electrolito H_3PO_4 1M.

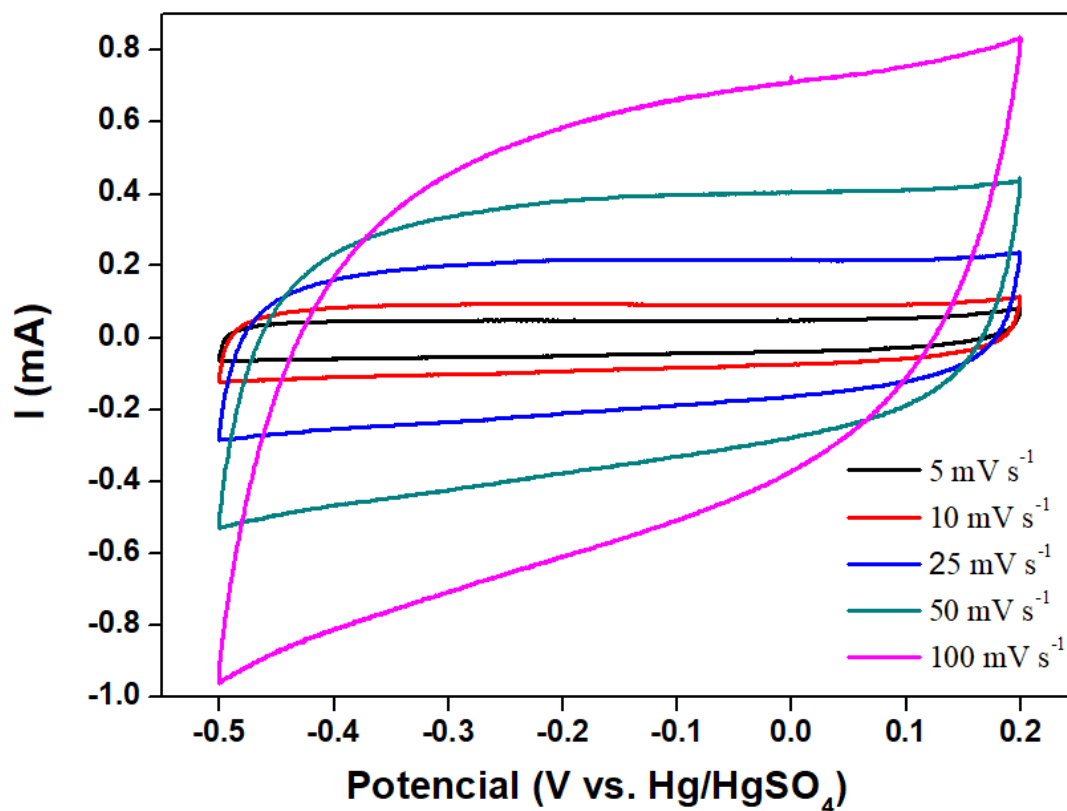


Figura 57. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-4 con electrolito H₃PO₄ 1M.

Como lo muestra la Figura 56, a medida que se aumenta la rapidez de barrido, el comportamiento capacitivo de la muestra RHC-3 disminuye, inclinándose la curva y perdiendo su forma rectangular. En la Tabla 11 se muestran las capacitancias específicas obtenidas para las muestras RHC-3 y RHC-4 a diferente rapidez de barrido, usando el electrolito H₃PO₄ 1M. En este caso, la muestra RHC-3 alcanzo una mayor capacitancia de 8.5 F g⁻¹ con rapidez de barrido de 5 mV s⁻¹.

Tabla 11. Capacitancias específicas a diferente rapidez de barrido para los fosfatos RHC-3 y RHC-4 con el electrolito H_3PO_4 1M.

Electrolito	Fosfato de vanadio	ventana de potencial	Masa activa (g)	Capacitancia específica F g^{-1}				
				Velocidad de barrido (mV s^{-1})				
				5	10	25	50	100
H_3PO_4 (1M)	RHC-3	0.7	0.0019	8.5	7.7	6.3	4.7	3.2
	RHC-4	0.7	0.0017	7.8	7.2	6.5	5.7	4.6

Las figuras 58 y 59 muestran los voltamperogramas obtenidos para las muestras RHC-3 y RHC-4 con electrolito LiNO_3 5M. La rapidez de barrido en RHC-3 fue de 5, 10 o 25 mV s^{-1} , con una ventana de potencial de 1.2 (0.1v a 1.3v); y para RHC-4 fue de 5, 10, 25 o 50 mV s^{-1} con una ventana de 0.8 V (-0.1 V a 0.7 V). Como se muestra, las curvas CV obtenidas se deforman completamente, perdiendo la forma rectangular ideal.

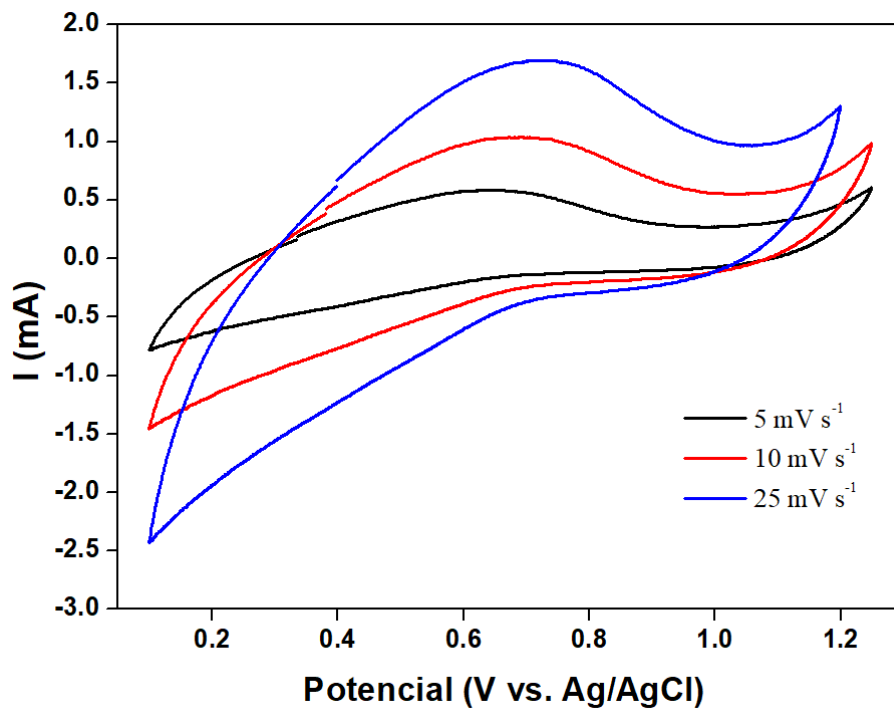


Figura 58. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-3 con electrolito LiNO_3 5M.

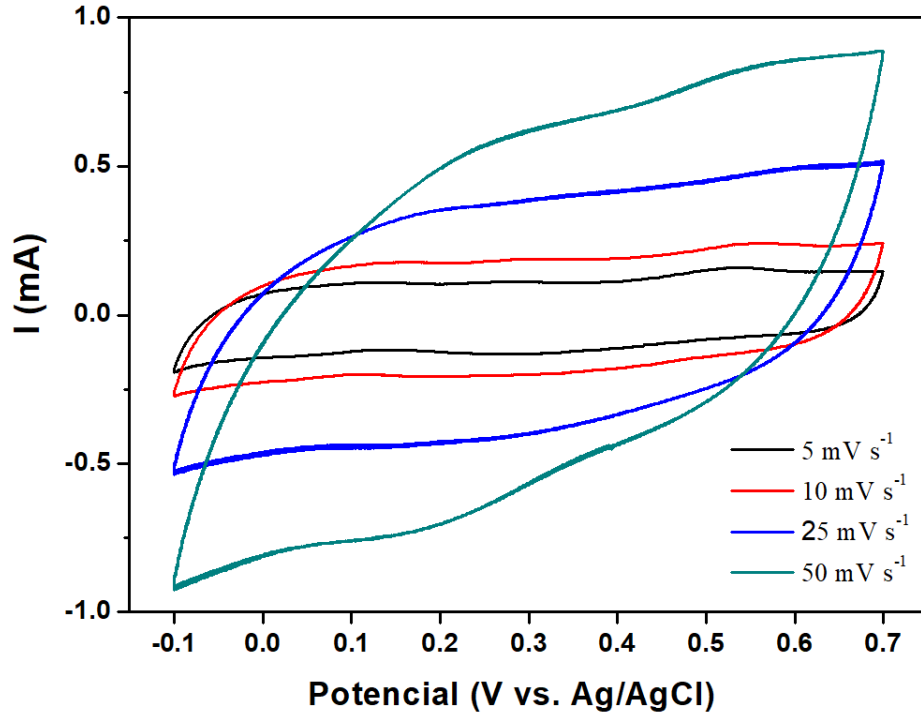


Figura 59. Voltamperograma con diferentes rapidezces de barrido para la muestra RHC-4 con electrolito LiNO_3 5M

La Tabla 12 muestra las capacitancias específicas obtenidas para las muestras RHC-3 y RHC-4, obtenidas a diferente rapidez de barrido con electrolito LiNO_3 5M. Se puede observar que la síntesis RHC-4 alcanzó la mayor capacitancia de 31.8 F g^{-1} con rapidez de barrido de 5 mV s^{-1} .

Tabla 12. Capacitancias específicas a diferente rapidez de barrido para los fosfatos RHC-3 y RHC-4 con el electrolito LiNO_3 5M.

Electrolito	Fosfato de vanadio	ventana de potencial	Masa activa (g)	Capacitancia específica F g^{-1}				
				Velocidad de barrido (mV s^{-1})				
				5	10	25	50	100
LiNO_3 (5M)	RHC-3	1.2	0.0021	--	--	--	--	--
	RHC-4	0.8	0.0014	31.8	25.4	20.1	16.0	--

Acorde a los voltamperogramas y a las tablas de capacitancia específica mostradas anteriormente para las cuatro muestras, usando como electrolitos a: KOH 1M con pH de 14; LiNO_3 5M con pH de 7; y H_3PO_4 1M con pH de 1; la muestra RHC-4 en electrolito neutro LiNO_3 5M fue la que mayor capacitancia específica alcanzó con 31.8 F g^{-1} . Además, su comportamiento capacitivo a una baja rapidez de barrido es bueno en relación a que tan rectangular es la forma de la curva CV obtenida [110]. Más aún, esta muestra, pero en electrolito KOH 1M, es la que ha soportado la mayor rapidez de barrido, ya que la forma rectangular de la curva CV obtenida casi no se aleja de la ideal, mostrando un adecuado comportamiento capacitivo hasta una rapidez de 100 mV s^{-1} .

En consideración de estos resultados, la muestra de fosfato de vanadio que presenta el comportamiento adecuado para usarse como material activo en electrodos para capacitores electroquímicos es RHC-4, usando como electrolito al LiNO_3 5M.

Para corroborar que la capacitancia específica obtenida en la muestra RHC-4 es debida al mecanismo de almacenamiento por doble capa eléctrica o pseudocapacitancia, descritos en la sección 2.5 y 2.6, respectivamente, se presentaron los resultados obtenidos en la tabla 13, donde se muestra la capacitancia específica máxima obtenida para RHC-4 en electrolito LiNO_3 5M a rapidez de barrido de 5 mV s^{-1} . La tabla también muestra el área específica de la síntesis RHC-4 obtenida y calculada mediante la técnica de fisisorción de N_2 (técnica de caracterización descrita en el anexo C.3). Además, tomando en cuenta que la capacitancia específica reportada para materiales de carbono con mecanismo de almacenamiento de doble capa eléctrica es de 50 F/cm^2 como máximo [32], podemos determinar el tipo de mecanismo de almacenamiento de energía que tiene el fosfato analizado [32, 110].

Tabla 13. Capacitancia máxima obtenida para RHC-4 con el desglose de los valores de la capacitancia debido al mecanismo de doble capa eléctrica y al pseudocapacitivo.

Fosfato	Electrolito	Área m ² /g	C.E. F/g	C.T F/m ²	C.T μF/cm ²	C.D μF/cm ²	C.P μF/cm ²	C.P F/m ²
RHC-4	LiNO ₃ (5M)	8	31.8	3.975	397.5	50	347.5	3.47

C.E: Capacitancia específica a rapidez de barrido de 5 mVs⁻¹; C.T: capacitancia total obtenida por la muestra RHC-4 en una celda electroquímica de tres electrodos; C.D: capacitancia reportada debido a la doble capa eléctrica; C.P: capacitancia debido al mecanismo pseudocapacitivo.

Para obtener los valores de la capacitancia específica de la muestra RHC-4 debido al mecanismo de doble capa eléctrica y al pseudocapacitivo; primero se dividió el valor de la capacitancia específica obtenida a rapidez de 5 mV s⁻¹ entre el área específica de RHC-4, calculada mediante la técnica de fisisorción de N₂. Después, se convirtió el valor obtenido en F/m² a μF/cm², para restarle 50 μF/cm² que es el valor reportado para los materiales con mecanismo de almacenamiento de doble capa eléctrica, finalmente el valor sobrante de la resta anterior es la capacitancia específica debido a la pseudocapacitancia de la muestra RHC-4.

Como se puede observar en la tabla 13 la capacitancia específica obtenida para el fosfato RHC-4 debido a la doble capa eléctrica es de 50 μF/cm² y a las reacciones redox (pseudocapacitivo) es de 347.5 μF/cm². Por lo que se puede decir que el fosfato RHC-4 obtenido puede funcionar como material activo en electrodos para pseudocapacitores (los cuales son un tipo de capacitores electroquímicos con mayor almacenamiento de energía).

Otra forma de conocer si la capacitancia específica obtenida en el fosfato es pseudocapacitiva es por medio de la curva CV obtenida, ya que si la curva presenta pequeñas subidas y bajadas (o viceversa) en la parte superior e inferior del rectángulo (figura 60), son atribuidas a las reacciones de oxidación-reducción que se llevan a cabo durante la carga o descarga del material analizado [32,110]. Diferente a lo que sucede en el mecanismo de doble capa eléctrica donde estas subidas y bajadas no se

perciben [32,110]. En la figura 60 se muestra el voltamperograma obtenido a una rapidez de barrido de 5 mV s^{-1} con el fosfato RHC-4 en electrolito LiNO_3 5M. Donde se muestran las subidas y bajadas provocadas por reacciones redox durante la carga y descarga del fosfato RHC-4.

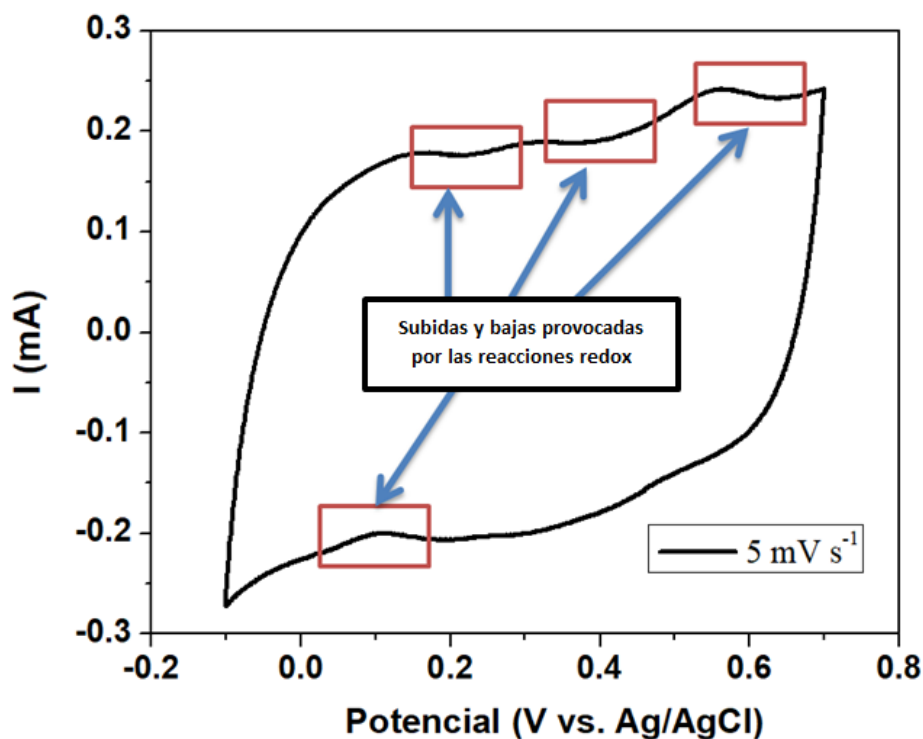


Figura 60. Voltamperograma obtenido para la muestra RHC-4 con electrolito LiNO_3 5M a una rapidez de 5 mV s^{-1}

Con base en los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica podemos decir que el fosfato de vanadio seleccionado RHC-4 alcanzó un almacenamiento de energía de $397 \mu\text{F/cm}^2$ (31.8 F g^{-1}) en electrolito LiNO_3 5M, que será el electrolito que se usará en el capacitor electroquímico a desarrollar. Asimismo, se comprobó que la capacitancia obtenida es debido principalmente a procesos redox (pseudocapacitancia), que de acuerdo a la literatura consultada muestra un valor superior a los reportados para los fosfatos de vanadio [110].

4.4 Caracterización electroquímica de RGO

4.4.1 Voltamperometría cíclica (CV)

Para observar el comportamiento capacitivo que pueda tener el RGO obtenido, se realizó una prueba de voltamperometría cíclica (figura 61) en electrolito LiNO_3 5M con pH de 7, siendo este el electrolito que se utilizará en el capacitor electroquímico a desarrollar, basado de fosfato de vanadio RHC-4.

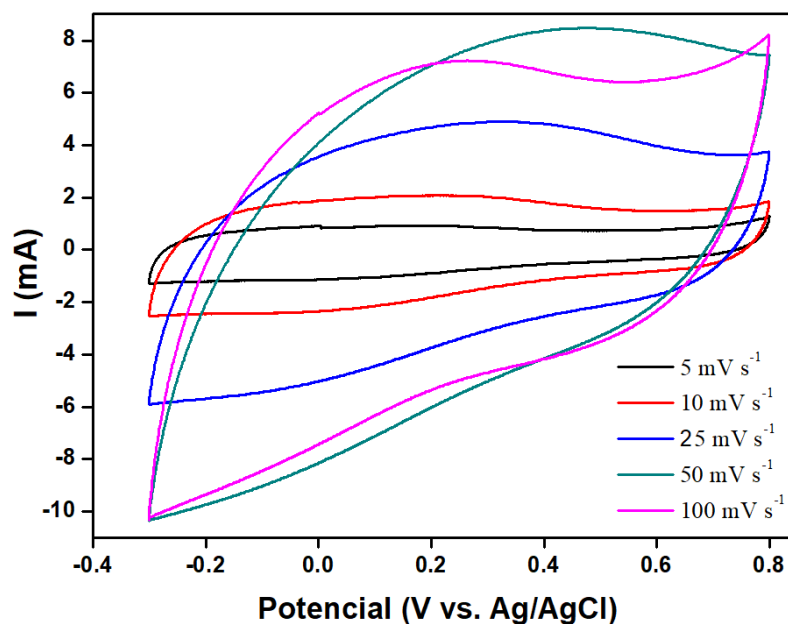


Figura 61. Voltamperograma para RGO con electrolito LiNO_3 5M.

La figura 61 muestra el voltamperogramas obtenido para el RGO en electrolito LiNO_3 5M. La ventana de potencial encontrada para RGO en este electrolito fue de 1.1v (-0.3v a 0.8v). Se puede observar que el RGO analizado no tiene buen comportamiento capacitivo ya que la forma de la curva se aleja de la ideal (forma rectangular). Esto puede deberse a que probablemente el RGO obtenido aun contiene una cantidad considerable de oxígeno en su estructura; lo que puede provocar que se pierda conducción [32,40,41,110,130,131,132].

Sin embargo, la figura 62 muestra que si tiene comportamiento capacitivo a una rapidez baja, ya que en esta figura solo se colocó la curva CV obtenida de RGO a una rapidez de 5 mV s^{-1} , y permite observar mejor la curva, que se asemeja a un rectángulo, con subidas y bajadas, las cuales pueden ser causadas por la presencia de oxígeno en la estructura RGO, provocando durante la carga-descarga del electrodo reacciones redox [32,40,41,115].

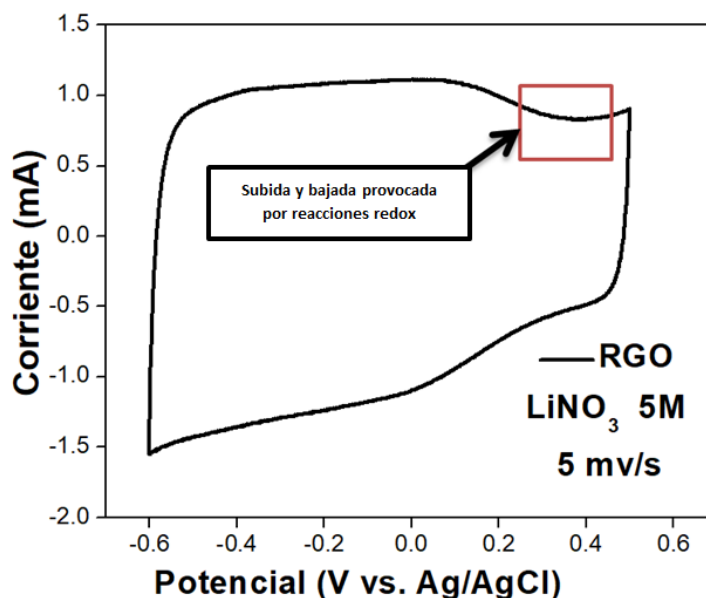


Figura 62. Voltamperograma de RGO en electrolito LiNO_3 5M, con una rapidez de barrido de 5 mV s^{-1} .

La siguiente tabla 14 muestra la capacitancia específica obtenida para RGO a diferente rapidez de barrido con electrolito LiNO_3 5M.

Tabla 14. Capacitancias específicas a diferente rapidez de barrido RGO en electrolito LiNO_3 5M.

Electrolito	Material analizado	ventana de potencial	Masa activa (g)	Capacitancia específica F g^{-1}				
				Velocidad de barrido (mV s^{-1})				
				5	10	25	50	100
LiNO_3 (5M)	RGO	1.1	0.0043	51.5	49.9	--	--	--

4.5 Caracterización estructural del capacitor electroquímico, desarrollado con materiales de RGO y fosfato de vanadio (RHC-4) sobre nanofibras de PCL.

De acuerdo a la evidencia experimental obtenida de la caracterización estructural y electroquímica de las muestras de fosfato de vanadio sintetizadas (RHC-1, RHC-2, RHC-3 Y RHC-4), se decidió utilizar RHC-4 como material activo en los electrodos del capacitor electroquímico, y un electrolito de LiNO_3 al 5M. Además, como colector de corriente en los electrodos se usó el RGO obtenido. Por lo que se procedió a realizar las tintas (dispersiones) de estos materiales, para la preparación de los electrodos (figura 63) que formaran el capacitor electroquímico como se describe en la sección 3.3.4.

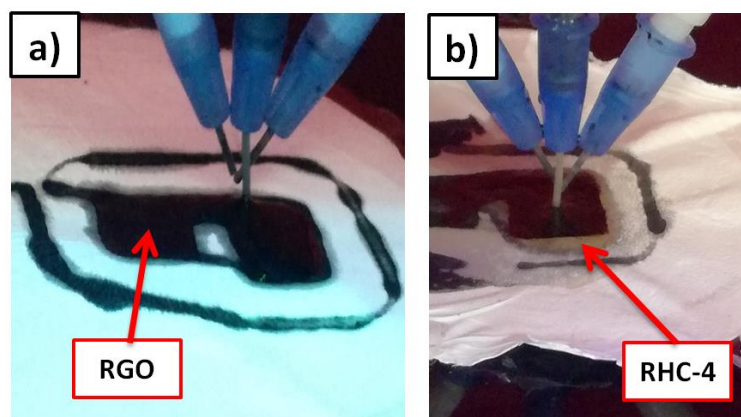


Figura 63. Impresión de los materiales a) RGO (material como colector de corriente) y b) fosfato de vanadio RHC-4 (material activo) sobre fibras de PCL.

Una vez elaboradas las tintas y con ayuda de la Nanoimpresora 3D descrita en la sección 3.4, se procedió a imprimir una capa del colector de corriente (RGO) sobre fibras de PCL (figura 63a), basado en un diseño ya disponible del electrodo. Una vez evaporado el solvente se procedió a imprimir una capa del material activo seleccionado (fosfato de vanadio RHC-4), figura 63b. Finalmente se dejó secar el

electrodo impreso por alrededor de 20 min. De esta forma se realizaron los dos electrodos que formaran el CE.

4.5.1 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

Las figuras 64 y 65 muestran las micrografías de SEM obtenidas de la fibra de PCL con impresión de RGO, sin y con fosfato de vanadio RHC-4 respectivamente.

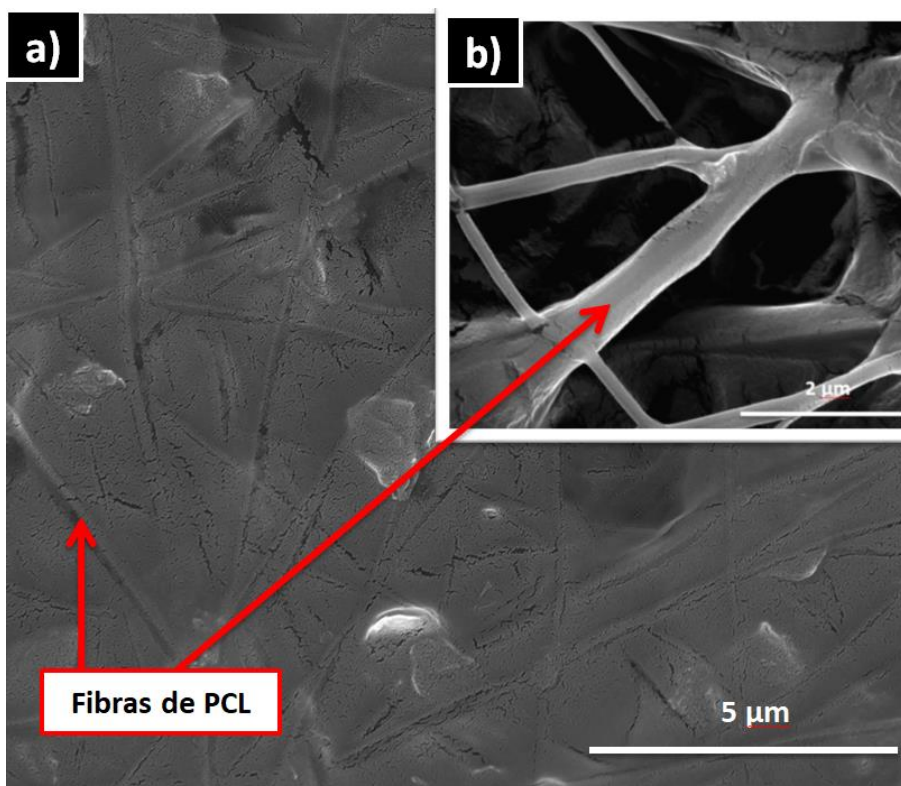


Figura 64. a) Imagen SEM de la fibra PCL con únicamente óxido de grafeno reducido (RGO), b) imagen donde se observan las fibras de PCL sin RGO.

Se puede observar en la figura 64a como las fibras de PCL se encuentran cubiertas por un tipo de manta semitransparente, que es el RGO. Las fibras de PCL en la

figura 63a se alcanzan a distinguir bajo la capa de RGO, pero en la figura 63b las fibras de PCL se observan directamente.

La figura 65 muestra la imagen SEM del RGO y RHC-4 sobre fibras de. Se puede observar la presencia de partículas con morfologías irregulares, correspondientes al fosfato de vanadio de la muestra RHC-4, (véase sección 4.1.2). No obstante, el RGO y las fibras de PCL no se distinguen en consideración de que éstas se encuentran debajo RHC-4.

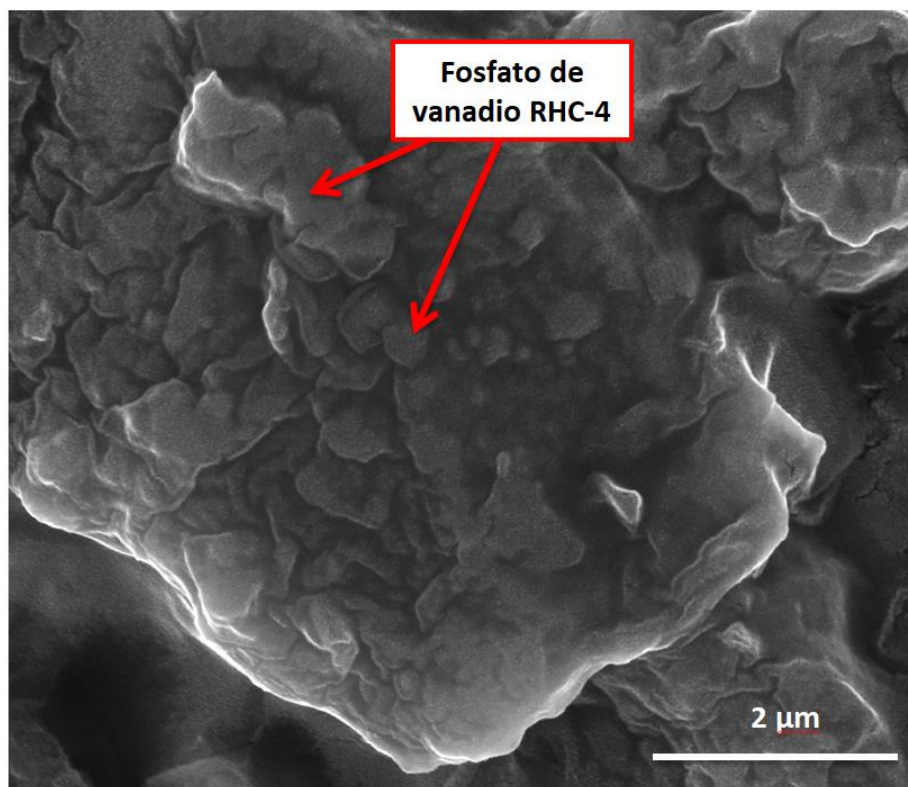


Figura 65. Imagen SEM de las fibras de PCL con óxido de grafeno reducido (RGO) y fosfato de vanadio RHC-4.

De acuerdo a las imágenes SEM mostradas, podemos decir que efectivamente se imprimió el material activo RHC-4 y el colector de corriente RGO sobre las fibras de

PCL, por lo que se procedió a realizar los análisis electroquímicos al CE ensamblado para observar su comportamiento capacitivo.

4.6 Caracterización electroquímica del CE ensamblado con dos electrodos de RGO y RHC-4 sobre nanofibras de PCL.

Para ensamblar el CE se colocaron dos electrodos impresos uno arriba del otro en forma opuesta y separados por un electrolito en estado gel de LiNO_3 , figura 66.

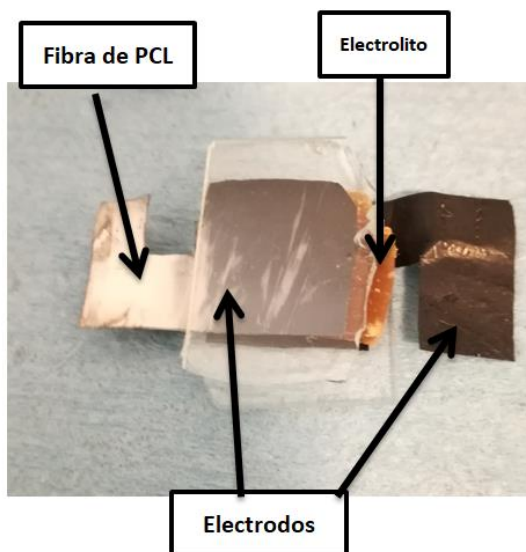


Figura 66. CE ensamblado con dos electrodos opuestos, impresos de fosfato de vanadio y óxido de grafeno reducido sobre fibras de PCL, colocados de forma opuesta y separados con un electrolito gel de LiNO_3 .

Posteriormente se conectó el CE ensamblado a un potenciostato como se muestra en la figura 67a. Se colocaron dos portamuestras en los extremos del CE para poder manipularlo sin ningún problema de contaminación. Las dimensiones aproximadas que tiene el CE son de 3.5 cm de largo, 1 cm de ancho y 0.7 mm de grosor.

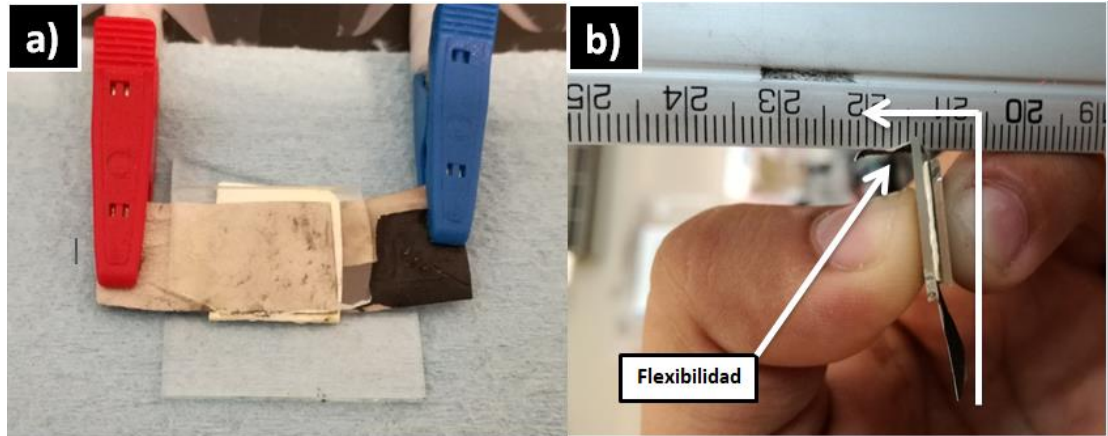


Figura 67. a) CE ensamblado y conectado a un potenciostato para realizarle las pruebas electroquímicas, b) flexibilidad mecánica que presenta el CE.

También se puede observar en la figura 67b que el CE tiene “flexibilidad” mecánica, debido a la fibra de PCL usada para la impresión de los materiales RGO y RHC-4. A continuación se le realizaron pruebas de voltamperometría cíclica

4.6.1 Voltamperometría cíclica (CV)

La figura 68 muestra que, a las rapidezces de barrido empleadas, el CE no presenta ningún comportamiento capacitivo. Se realizaron varios ensayos de voltamperometría cíclica cambiando los electrolitos y los parámetros de análisis del potenciostato, sin embargo, los resultados fueron los mismos, es decir, el CE no mostró ningún comportamiento capacitivo. Al revisar a fondo los electrodos, se observó que al imprimir el colector de corriente RGO sobre la fibra de PCL, este no se adhería de forma eficaz ya que al momento de tocar, doblar o mover el electrodo, se desprendía el RGO de las fibras.

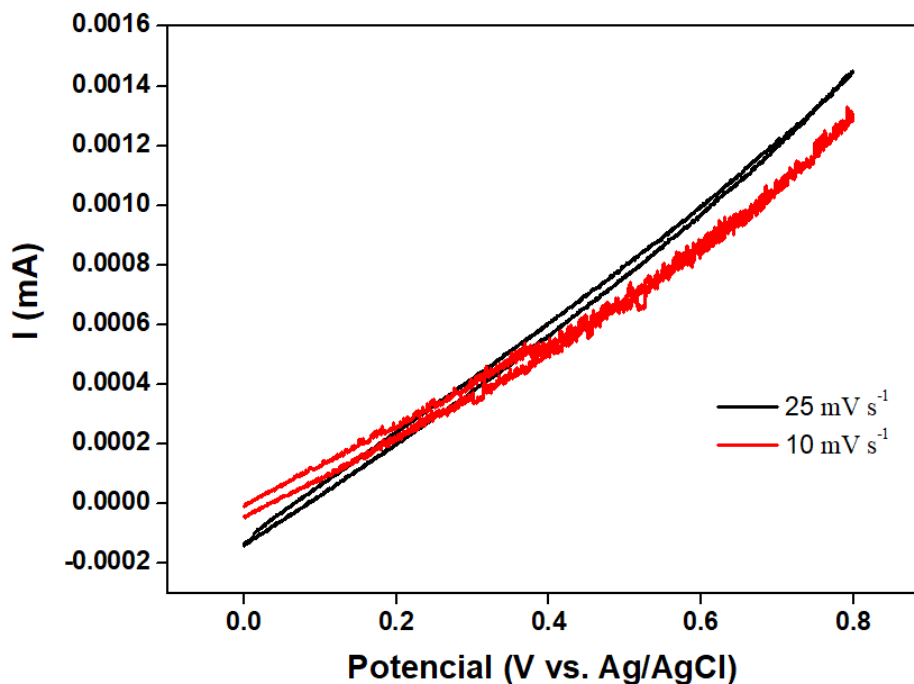


Figura 68. Curvas CV del microsupercapacitor ensamblado con electrolito LiNO_3 en estado gel.

Por lo que se tomó la decisión de utilizar nanotubos de carbono (CNT) como colectores de corriente en los electrodos de los CE, los cuales se han utilizado de una manera eficiente en el grupo de investigación y en diversos trabajos [108,110]. Sin embargo el RGO obtenido en este proyecto será investigado y analizado en trabajos posteriores para lograr adherirlo a las fibras de PCL de manera eficiente con la impresión.

Para tratar de resolver la falta de adhesión del RGO en las fibras de PCL se tomó la decisión de usar otro alótropo de carbono, recurriendo ahora a nanotubos de carbono (CNT) como colectores de corriente en los electrodos de los CE, éstos ya se han utilizado de una manera eficiente en diversos trabajos de nuestro grupo de investigación [108,110]. Se seguirá trabajando en paralelo con el RGO para lograr adherirlo a las fibras de PCL de manera eficiente durante la impresión.

La preparación de la dispersión de CNT se realizó siguiendo el mismo protocolo que para las dispersiones de RGO, es decir se dispersaron 250 mg de CNT en 20 ml de TX-100 al 5% durante 20 min con ayuda de un baño de ultrasonido. En seguida se procedió a la fabricación los electrodos del CE, imprimiendo una capa de CNT sobre la fibra de PCL y después una capa de fosfato de vanadio RHC-4 como ya se explicó anteriormente.

4.7 Caracterización estructural del CE, desarrollado con CNT y fosfato de vanadio (RHC-4) sobre nanofibras de PCL.

4.7.1 Microscopia electrónica de Barrido

La figura 69 muestra la micrografía de un electrodo con CNT (colector de corriente) sobre fibras de PCL, se puede observar como las fibras de PCL se encuentran completamente cubiertas por una capa sin poder observarlas, contrario a lo sucedido con el RGO impreso sobre el PCL. Sin embargo, se pueden observar varillas, lo que se puede asociar a la presencia de CNT.

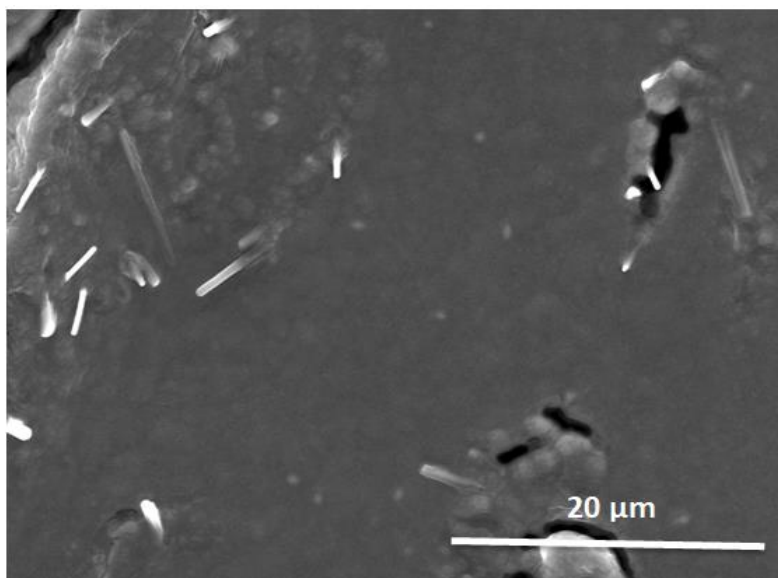


Figura 69. a) Imagen SEM de las fibras de PCL con CNT.

La figura 70 muestra la micrografía SEM obtenida de la muestra de fibras de PCL con CNT y fosfato de vanadio RHC-4. Se observa la presencia de partículas irregulares, atribuibles al fosfato de vanadio (RHC-4). Además se observa la presencia de partículas tipo barras las cuales se pueden relacionar a los CNT en la muestra. No obstante, no se logró distinguir las fibras de PCL en ningún lugar de la muestra analizada.

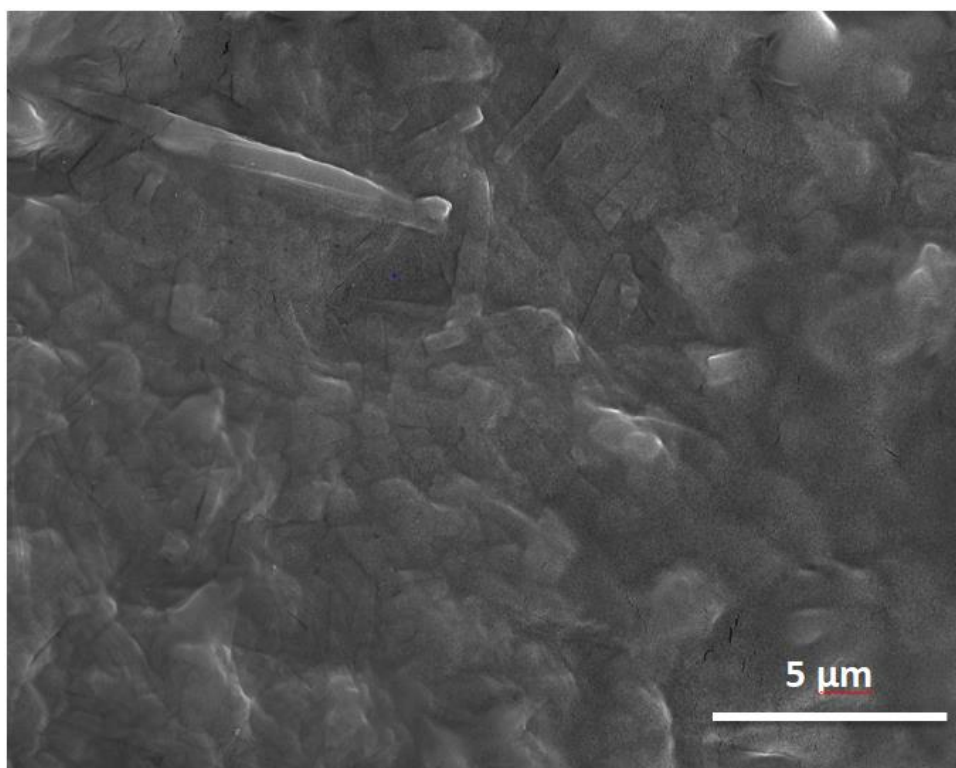


Figura 70. Imagen SEM de la fibra PCL con nanotubos de carbono y fosfato de vanadio RHC-4.

Por otro lado, la figura 71 muestra el espesor de la capa impresa con CNT Y RHC-4 sobre las nanofibras de PCL, misma que es de aproximadamente 24 μm ; lo cual ubica a estos electrodos impresos como “electrodos 3D”, con potencial para usarse en la construcción de dispositivos microelectrónicos o nanoelectrónicos [1-2,44,96].

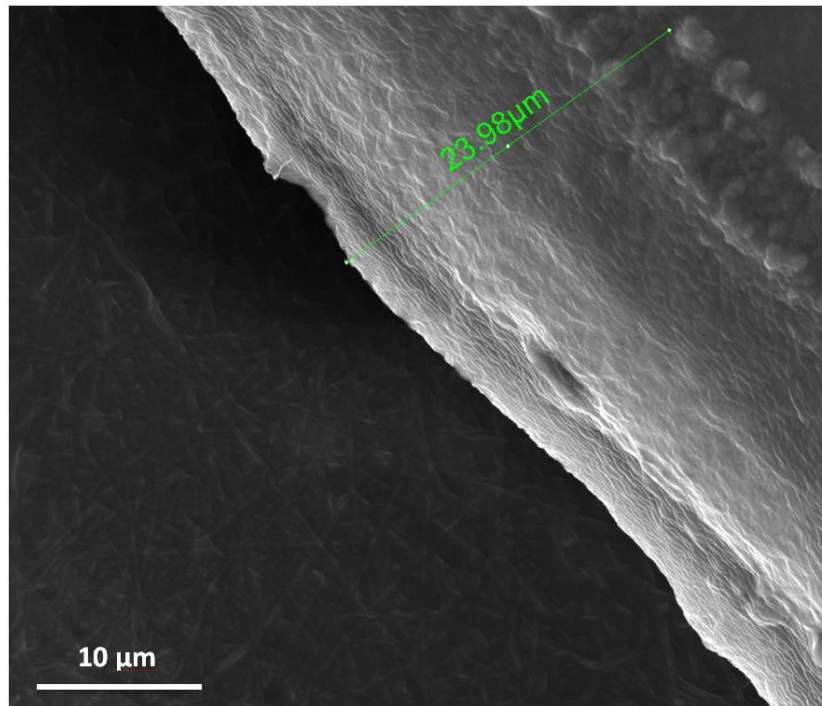


Figura 71. Imagen SEM del electrodo donde se muestra la altura aproximada que tiene un electrodo del microsupercapacitor impreso con nanotubos de carbono y fosfato de vanadio.

4.8 Caracterización electroquímica del CE ensamblado con dos electrodos de CNT y RHC-4 sobre nanofibras de PCL.

4.8.1 Voltamperometria cíclica (CV)

La siguiente figura 72 muestra las curvas CV obtenidas al analizar el CE, el cual está ensamblado con dos electrodos impresos de CNT y fosfato de vanadio RHC-4 sobre fibras de PCL, separados por un electrolito en estado gel de LiNO_3 . La rapidez de barrido que se analizaron fueron las mismas que en los otros ensayos, sin embargo, solo las de 5, 10 mV s^{-1} presentan comportamiento capacitivo, con una ventana de potencial de 0.8 V (de 0.0 V a 0.8 V).

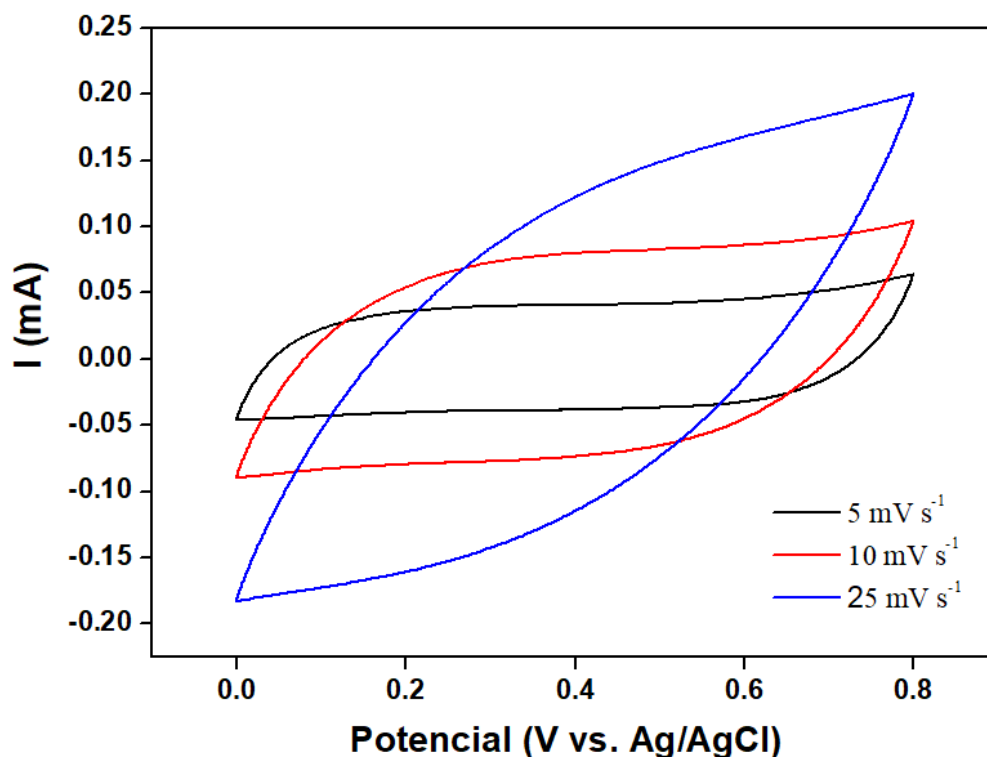


Figura 72. Voltamperograma del CE en electrolito gel de LiNO_3 .

Esto confirma que la falta de comportamiento capacitivo en el CE ensamblado con electrodos impresos de RGO, se puede deber a los problemas de adherencia que presenta el RGO con las fibras de PCL.

En la tabla 15 se muestran las capacitancias específicas obtenidas por el CE a rapidez de barrido de 5 y 10 mV s^{-1} . El área del CE ensamblado es de aproximadamente 1 cm^2 con un espesor total (con los dos electrodos y el electrolito) de 0.07 cm, dando como resultado un volumen de 0.07 cm^3 . La masa depositada del material activo (fosfato de vanadio RHC-4) en el CE es de 0.0004 g.

Tabla 15. Capacitancias específicas del CE con rapidez de barrido de 5 y 10 mV s⁻¹ en electrolito LiNO₃

Rapidez de barrido (mV s ⁻¹)	Ventana de potencial (V)	(Área) (cm ²)	C.E. (F/cm ²)	C.E. (mF/cm ²)	Espesor del electrodo (cm)	C.E. (mF/cm ³)	C.E. (F/g)
5	0.8	1	0.007	7.4	0.07	105.2	18.6
10	0.8	1	0.006	6.7	0.07	95.0	16.8

C.E: Capacitancia Específica

Se puede observar que el CE desarrollado, comparado con otros CE reportados en la literatura, tiene un buen almacenamiento de energía de 105.2 mF/cm³ o 18.6 F g⁻¹ a una rapidez de barrido de 5 mV s⁻¹. Además, soporta una rapidez de barrido de hasta 10 mV s⁻¹, lo cual es muy bueno, ya que se ha reportado que cuando se ensambla completamente el CE se genera una impedancia; lo que provoca que la capacitancia específica en comparación con la del material activo decaiga de manera considerable [96,98].

Asimismo, el CE desarrollado tiene flexibilidad mecánica, lo que podría ayudar en el futuro a la construcción de dispositivos electrónicos completamente flexibles [5-14]. No obstante, se puede ver en la Figura 72, que al aumentar la rapidez de barrido, el CE pierde comportamiento capacitivo. Esto puede deberse a que los iones tienen menos tiempo para salir o entrar en los sitios activos del electrodo, provocando que se generen menos reacciones redox las cuales son las causantes de incrementar la capacitancia en un capacitor electroquímico [14,38,57].

Para poder comparar el CE desarrollado en el presente trabajo contra otros dispositivos de almacenamiento de energía, se obtuvo la energía específica y potencia específica por medio de una prueba electroquímica llamada cronopotenciometría, a continuación se describe dicha prueba.

4.8.2 Cronopotenciometria

La cronopotenciometria es una técnica que permite comparar dispositivos de almacenamiento como capacitores y baterías por medio de la que se conoce como gráfica de Ragone. A diferencia de la voltamperometría cíclica donde se aplica un voltaje constante, en esta técnica se aplica una corriente constante. La figura 73 muestra las curvas de cronopotenciometria obtenidas aplicando corrientes de 0.4mA, 0.6mA y 0.8mA. Estas corrientes se tomaron en concordancia con lo obtenido de las curvas CV obtenidas para el CE.

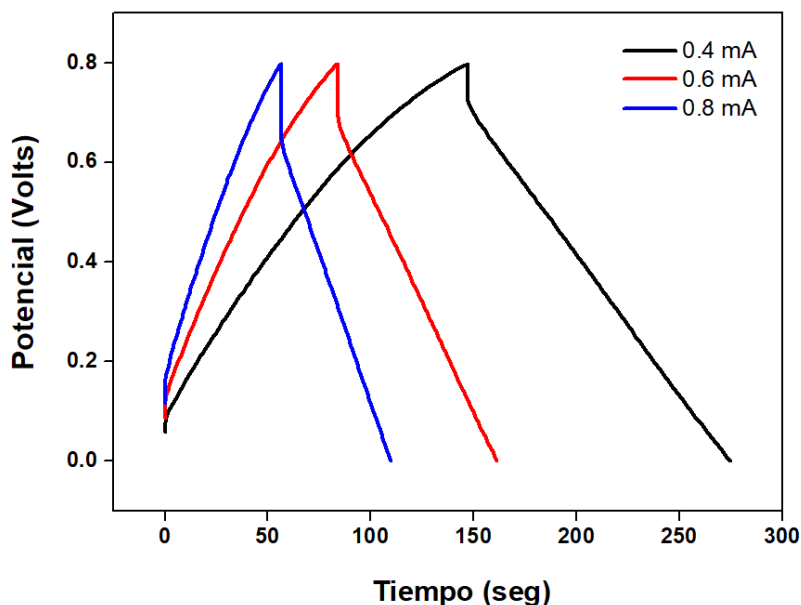


Figura 73. Curvas de cronopotenciometria a diferentes corrientes obtenidas para el CE ensamblado con CNT y fosfato de vanadio RHC-4, sobre fibras de PCL y con electrolito gel de LiNO_3 .

Se observa en la figura 72 que las curvas, a diferentes corrientes, tienen comportamiento capacitivo, ya que la forma del gráfico en los tres casos es un triángulo (forma ideal de un comportamiento capacitivo) [80,133-134]. Sin embargo

la curva con corriente de 0.8 mA tiene mejor comportamiento capacitivo, ya que su forma triangular con respecto a las demás corrientes es un triángulo más estrecho [80,133-135].

Para calcular la energía específica y potencia específica del CE desarrollado se utilizaron las siguientes ecuaciones.

$$E = \left(\frac{1}{2}\right) ItV \quad \text{Ec. (7)}$$

$$P = \frac{E}{t} \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde la I es la corriente que se aplicó (0.4, 0.6, 0.8 mA), V es el voltaje que alcanza la curva de cronopotenciometria (0.8 V) y t es el tiempo de descarga (figura 74).

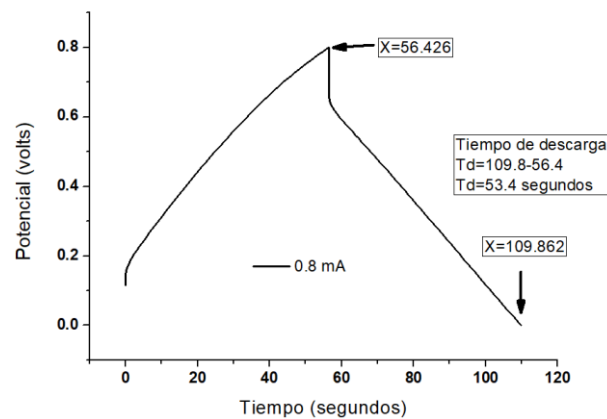


Figura 74. Forma de obtener el tiempo de descarga en una curva de cronopotenciometria.

La siguiente tabla 16 muestra las energías y potencias específicas obtenidas con las anteriores ecuaciones y partiendo de las curvas de cronopotenciometria con corrientes de 0.4, 0.6 y 0.8 mA. La masa del material activo (fosfato de vanadio RHC-4) presente en el CE es de aproximadamente 0.0004 gr.

Tabla 16. Energía y potencia específica del CE a diferentes corrientes.

Corriente aplicada (A)	Tiempo de descarga (segundos)	Ventana de potencial (volts)	Masa del material activo (Kg)	Energía Específica (Joules)	Energía Específica (Wh)	Energía Específica (Wh kg ⁻¹)	Potencia Específica (W kg ⁻¹)
4.00E-04	127.8	0.8	4.00E-07	2.04E-02	5.68E-06	14.2	400
6.00E-04	77.4	0.8	4.00E-07	1.86E-02	5.16E-06	12.2	600
8.00E-04	53.4	0.8	4.00E-07	1.71E-02	4.75E-06	11.9	800

Podemos observar en la tabla que la energía específica disminuye conforme se aumenta la corriente, lo que pudiera deberse a que los iones del electrolito tienen menos tiempo para entrar a los sitios activos de todo el electrodo, produciendo menos reacciones redox (menor cantidad de energía) en el CE. Sin embargo en la potencia específica sucede lo contrario, ya que al aumentar la corriente la potencia aumenta. Lo anterior puede deberse a que al aplicar mayor cantidad de corriente, el CE desarrollado necesita menos tiempo para cargarse y descargarse [134].

4.8.3 Grafica de Ragone

Con la potencia y la energía específica obtenida del CE se puede realizar una gráfica de Ragone, donde se compara el desempeño del CE desarrollado con otros sistemas de almacenamiento como baterías, capacitores, etc. La figura 75 muestra una gráfica de Ragone obtenida de la literatura para diversos sistemas de almacenamiento. Conforme a la energía y potencia específica calculada en el punto anterior se puede localizar nuestro CE en dicha gráfica; el punto morado muestra la posición del CE desarrollado en este trabajo.

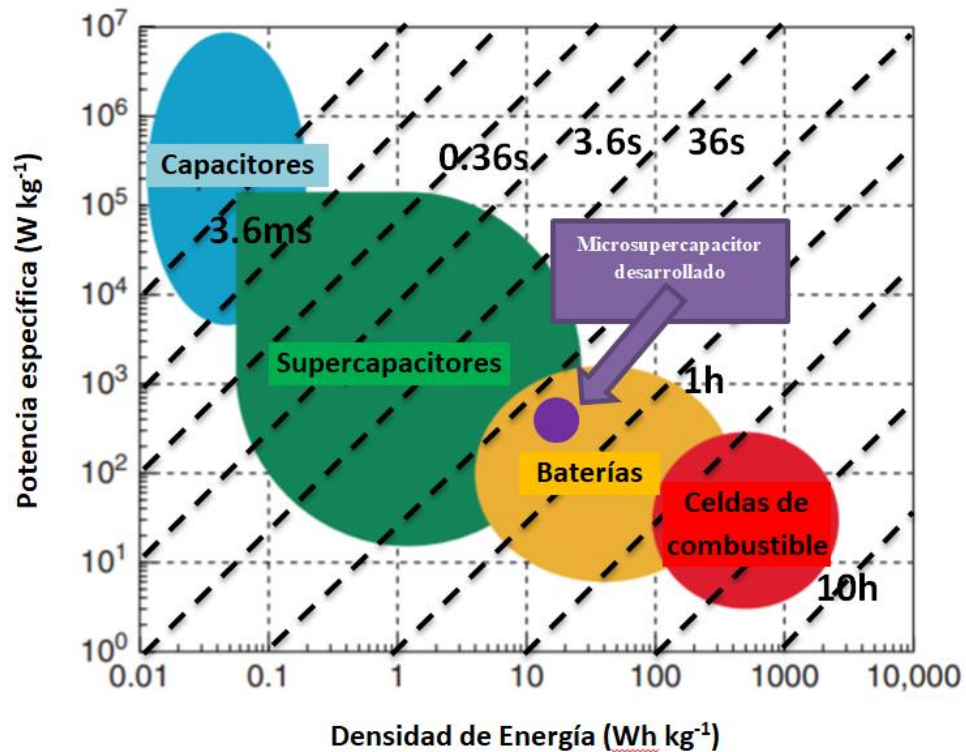


Figura 75. Grafica Ragone de los principales sistemas de almacenamiento de energía electroquímica, junto con el desempeño que tiene el CE desarrollado en este trabajo de tesis [4].

Podemos observar en la figura 75 que el CE desarrollado en este proyecto tiene buen desempeño en comparación con los otros sistemas de almacenamiento de energía, además es mecánicamente flexible, tiene un tamaño pequeño y delgado, utiliza fosfato de vanadio el cual es un material no tóxico y fácil de sintetizar en comparación con otros materiales usados en CEs. Por último, es barato de fabricar utilizando la Nanoimpresora 3D desarrollada en este proyecto en comparación con otros sistemas o dispositivos electroquímicos desarrollados.

Por ultimo para comprobar la estabilidad electroquímica que pueda presentar el CE se realizó un ciclado de carga-descarga de 5000 ciclos que se describe a continuación.

4.8.4 Ciclado de carga-descarga (5000 ciclos)

La figura 76 muestra la estabilidad electroquímica que presenta el CE desarrollado en este trabajo. La rapidez de barrido a la que se corrieron los 5000 ciclos fue de 25 mV s^{-1} con una ventana de potencial de 0.8 V. La medición de la capacitancia específica se realizó cada 500 ciclos.

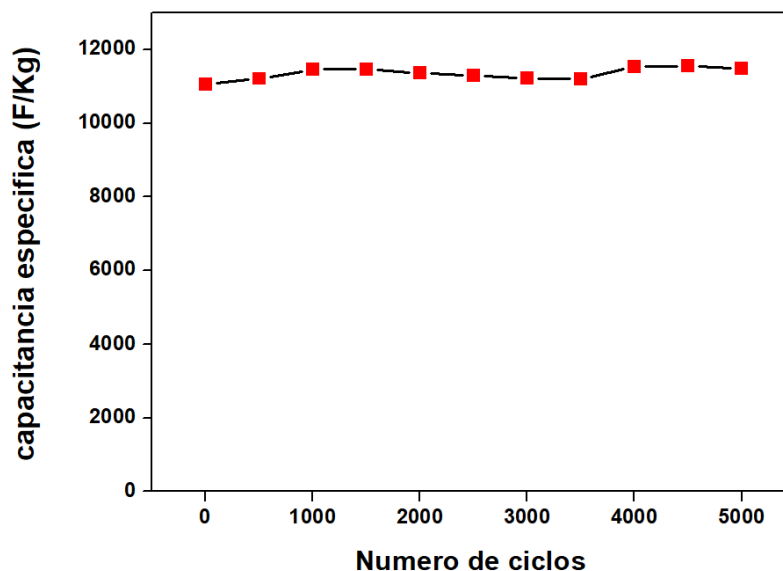


Figura 76. Capacitancia específica del CE desarrollado con respecto al número de ciclos de carga-descarga.

Como podemos observar el CE tiene una muy buena estabilidad electroquímica, ya que después de 5000 ciclos la capacitancia no tuvo ningún decaimiento, siempre se mantiene muy estable. Esto quiere decir que el fosfato de vanadio sintetizado no se oxida o se transforma en otro material, a diferencia de las baterías que soportan menos de 1000 ciclos de carga-descarga [3]. Es decir, los electrodos del CE desarrollado son muy estables (tienen poca degradación) por la estabilidad electroquímica que presentan.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Con base a los resultados obtenidos de voltamperometría cíclica, cronopotenciometría y ciclado, podemos decir que el CE desarrollado en este proyecto tiene comportamiento pseudocapacitivo a rapidez de barrido de 5 y 10 mV s^{-1} ya que a una rapidez mayor la curva CV deja de tener la forma de un rectángulo (forma ideal del comportamiento capacitivo). La ventana de potencial del CE en electrolito LiNO_3 fue de 0.8 V (de 0.0 v a 0.8 v).

La energía y potencia específica alcanzada por el CE fue de 11.9 Wh Kg^{-1} y 800 W Kg^{-1} . Además se pudo comprobar con la prueba de ciclado que el CE presenta una muy buena estabilidad electroquímica ya que después de los 5000 ciclos de carga-descarga no se observa una disminución en su capacitancia.

Estos resultados muestran que el CE desarrollado en este proyecto, y con base en la literatura consultada, es un buen dispositivo de almacenamiento de energía ya que superó a varios dispositivos de almacenamiento de energía como supercapacitores y baterías y es flexible y delgado en comparación con otros. Por lo que se puede decir que el CE desarrollado ya puede ser usado en diversos dispositivos electrónicos flexibles como celulares, además con la ayuda de la Nanoimpresora desarrollada en este proyecto, la impresión de los electrodos para ensamblar el CE es más económica y fácil que por otros procesos para desarrollar electrodos.

5.2 Recomendaciones

- a) Considerar variaciones en las condiciones de síntesis del fosfato de vanadio, a fin de estudiar los cambios que generan en la estructura y en la composición química de las nanopartículas obtenidas.
- b) Continuar analizando y estudiando el óxido de grafeno reducido, para lograr una buena adherencia con las fibras de PCL u otros polímeros, como PET o nylon.
- c) Cambiar el diseño del electrodo como electrodos interdigitales con el fin de maximizar la capacitancia, así como modificar parámetros de impresión en la Nanoimpresora 3D para realizar mejores electrodos y de menor tamaño.
- d) Imprimir más capas de material activo para incrementar la energía y potencia específica del microsupercapacitor ensamblado.
- e) Utilizar diferentes electrolitos en estado gel con el microsupercapacitor ensamblado.
- f) Realizar dispersiones (tintas) con diferentes dispersantes.

6. Referencias Bibliográficas

1. **NANOTECNOLOGÍA: DESARROLLO Y ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO. M.C. Reynaldo B. Hevia Pumariega, Dr.C. Rafael B. Pérez Cristiá, M.C. Álida O. Hernández Mullings y M.C. Alberto Céspedes Carrillo.** ISSN 1817-3152, 2009, ANUARIO CIENTÍFICO CECMED, Vol. 07, págs. 5-15.
2. **Dreamstime.** Dreamstime. [En línea] Copyright, 2000-2018. [Citado el: 20 de 09 de 2017.] <https://www.dreamstime.com/stock-images-cell-phones-evolution-vector-illustration-image36164984>.
3. **Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. Yong Zhang, Hui Feng, Xingbing Wu, Lizhen Wang, Aiqin Zhang, Tongchi Xia, Huichao Dong, Xiaofeng Li, Linsen Zhang.** junio 2009, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, págs. 4889-4899.
4. **Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. Brian Kihun Kim, Serubbable Sy, Aiping Yu, and Jinjun Zhang.** 2014, Handbook of Clean Energy Systems, Vol. 01, págs. 1-25.
5. **Lamellar $K_2Co_3(P_2O_7)_2 \cdot 2H_2O$ nanocrystal whiskers: High-performance flexible all-solid-state asymmetric micro-supercapacitors via inkjet printing. Huan Pang, Yizhou Zhang, Wen-Yong Lai, Zheng Hu, Wei Huang.** julio 2015, Nano Energy, Vol. 15, págs. 303-312.
6. **Printed all-solid flexible micro-supercapacitors: towards the general route for high energy storage devices. Ye Wang, Yumeng Shi, Cheng Xi Zhao, Jen It Wong, Xiao Wei Sun, and Hui Ying Yang.** 9, Febrero 2014, Nanotechnology, Vol. 25, pág. 8pp.
7. **Nitrogen-doped reduced graphene oxide for high-performance flexible all-solid-state micro-supercapacitors. Shuangyu Liu, Jian Xie, Haibo Li, Ye Wang, Hui Ying Yang, Tiejun Zhu, Shichao Zhang, Gaoshao Cao and Xinbing Zhao.** 2014, Journal of Materials Chemistry A, Vol. 02, págs. 18125-18131 .
8. **Flexible, in-plane, and all-solid-state micro-supercapacitors based on printed interdigital Au/polyaniline network hybrid electrodes on a chip. Haibo Hu, Kun Zhang, Shuxin Li, Shulin Jia and Changhui Ye.** 2014, Journal of Materials Chemistry A, Vol. 02, págs. 20916-20922.
9. **Conducting polymer micro-supercapacitors for flexible energy storage and Ac line-filtering. Narendra Kurra, M.K.Hota, H.N.Alshareef.** 2015, Nano Energy, Vol. 13, págs. 500-508.
10. **Flexible supercapacitor fabrication by room temperature rapid laser processing of roll-to-roll printed metal nanoparticle ink for wearable electronics application. Junyeob Yeo,**

Geonwoong Kim, Sukjoon Hong, Min Su Kim, Daewon Kim, Jinhwan Lee, Ha Beom Lee, Jinhyeong Kwon, Young Duk Suh, Hyun Wook Kang, Hyung Jin Sung, Jun-Ho Choi, Won-Hwa Hong, Jang Myoun Ko, Seung-Hyun Lee, Sung-Hoon Choa, Seung Hwan ko. 2014, Journal of Power Sources, Vol. 246, págs. 562-568.

11. *All-solid-state flexible supercapacitors by fast laser annealing of printed metal nanoparticle layers.* **Habeom Lee, Sukjoon Hong, Jinhyeong Kwon, Young D. Suh, Jinhwan Lee, Hyunjin Moon, Junyeob Yeo and Seung Hwan Ko.** 16, 2015, Journal of Materials Chemistry A, Vol. 03, págs. 8339-8345.

12. *Scalable Synthesis of Freestanding Sandwich-structured Graphene/Polyaniline/Graphene Nanocomposite Paper for Flexible All-Solid-State Supercapacitor.* **Fei Xiao, Shengxiong Yang, Zheyang Zhang, Hongfang Liu, Junwu Xiao, Lian Wan, Jun Luo, Shuai Wang & Yunqi Liu.** 9359, 2015, SCIENTIFIC REPORTS, Vol. 05.

13. *Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors.* **Maher F. El-Kady, Veronica Strong, Sergey Dubin, Richard B. Kaner.** 6074, 2012, Science, Vol. 335, págs. 1326-1330.

14. *Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage.* **Kaner, Maher F. El-Kady & Richard B.** 1475, 2013, Nature Communications, Vol. 04, págs. 1475-1480.

15. *Energy storage systems—Characteristics and comparisons.* **H. Ibrahima, A. Ilinca, J. Perron.** 05, 2008, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, págs. 1221-1250.

16. *Nanotechnology and Energy: Powerful Things from a Tiny World.* **Initiative, National Nanotechnology.** 2012, Nano.gov, págs. Rev. 0114.

17. *Battery energy storage technology for power systems—An overview.* **K.C. Divya, Jacob Østergaard.** 04, 2009, Electric Power Systems Research, Vol. 94, págs. 511–520.

18. *Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes.* **Jeffrey W. Long, Daniel Bélanger , Thierry Brousse ,Wataru Sugimoto , Megan B. Sassin , and Olivier Crosnier.** 07, 2011, Electrochemical energy storage to power the 21st century, Vol. 36, págs. 513-522.

19. **Venkataraman, Anuradha.** *Pseudocapacitors for Energy Storage.* Portland State University : ProQuest Dissertations Publishing, 2015. 1599216.

20. *Kristy Jost, Genevieve Dion and Yury Gogotsi.* **perspective, Textile energy storage in.** 2014, The Royal Society of Chemistry, Vol. 02, págs. 10776–10787.

21. *A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors.* **Guoping Wang, Lei Zhang and Jiujun Zhang.** 2012, The Royal Society of Chemistry, Vol. 41, págs. 797–828.
22. *Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries.* **A. K. Shukla, S. Sampath and K. Vijayamohan.** 12, 2000, CURRENT SCIENCE, Vol. 79, págs. 1656-1661.
23. *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?* **Martin Winter, Ralph J. Brodd.** 10, 2004, Chemical Reviews, Vol. 104, págs. 4245–4270.
24. *influence of addition of tantalum oxide on electrochemical capacitor performance of molybdenum nitride.* **Changlun Chen, Donglin Zhao , Xiangke Wang.** 01, 2006, Materials Chemistry and Physics , Vol. 97, págs. 156-161.
25. *material characterization and electrochemical performance of hydrous manganese oxide electrodes for use in electrochemical pseudocapacitors.* **Tsai, Jeng-Kuei Chang and Wen-Ta.** 10, 2003, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 150, págs. 1333-1338.
26. *preparation of nanostructures NiO and their electrochemical capacitive behaviors.* **Yong Zhang. Yanghai Gui, Xingbing Wu, Hui Feng, Ai Qin Zhang, Lizhen Wang, Tongchi Xia.** 05, 2009, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, págs. 2467-2470.
27. **Amado, Iván Aldama.** *TESIS: ELECTRODOS PARA SUPERCONDENSADORES OBTENIDOS POR ELECTRODEPOSICIÓN.* Madrid : Universidad Autónoma de Madrid, 2015.
28. **CIMAV.** *microscopía electrónica de barrido.* [En línea] CIMAV (Centro de investigación en materiales avanzados). [Citado el: 10 de 11 de 2017.] <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>.
29. **VELASCO, JAIME GONZÁLEZ.** *Métodos Experimentales en Electroquímica Volumen II: Métodos Polarográficos y voltamétricos Métodos de Barrido de Potencial.* ESPAÑA : CULTIVA LIBROS, 2012. ISBN !3: 978-84-15661-66-5.
30. **Reynaldo Ortíz R., Yris Martínez, Ricardo Hernández.** *TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS PARTE II VOLTAMPEROMETRÍA .* merida : UNIVERSIDAD DE LOS ANDES FACULTAD DE CIENCIAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA LABORATORIO DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL, 2006.
31. *Chemically Synthesized Nanostructured VN for Pseudocapacitor Application.* **Kumta, Daiwon Choi and Prashant N.** 8, 2005, The Electrochemical Society, Vol. 08, págs. A418-A422.
32. *A review for aqueous electrochemical supercapacitors.* **Zheng, Cuimei Zhao and Weitao.** 2015, Frontiers in energy research, Vol. 03, pág. 23.
33. *Proton NMR and Dynamic Studies of Hydrous Ruthenium Oxide.* **Riqiang Fu, Zhiru Ma, and Jim P. Zheng.** 14, 2002, Physical Chemistry B, Vol. 106, págs. 3592–3596.

34. *Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors.* **Andy Rudge, John Davey, Ian Raistrick and Shimshon Gottesfeld, John P. Ferraris.** 1-2, 1994, Journal of Power Sources, Vol. 47, págs. 89-107.
35. *Analysis of the Different Mechanisms of Electrochemical Energy Storage in Magnetite Nanoparticles.* **Álvaro León-Reyes, Mauro Epifani, Teresa Chávez-Capilla, Jesús Palma, Raúl Díaz.** 2014, Electrochemical science, Vol. 09, págs. 3837 - 3845.
36. *Materials for electrochemical capacitors.* **GOGOTSI, PATRICE SIMON AND YURY.** 2008, nature materials, Vol. 07, págs. 845-854.
37. *Electrochemical Characterization of Hydrrous Ruthenium Oxide ThinFilm Electrodes for Electrochemical Capacitor Applications.* **Kim, Il-Hwan Kim and Kwang-Bum.** 2, 2006, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 153, págs. A383-A389.
38. *Epitaxial growth highly conductive RuO₂ thin films on (100) Si.* **Q. X. Jia, S. G. Song, X. D. Wu, J. H. Cho, S. R. Foltyn, A. T. Findikoglu, and J. L. Smith.** 08, 1996, Applied Physics Letters, Vol. 68.
39. *Deposition and Properties of Reactively Sputtered Ruthenium Dioxide Films.* **Keizo Sakiyama, Sigeo Onishi, Kazuya Ishihara, and Kunihiko Orita, Takeshi Kajiyama, Noriko Hosoda, and Tohru Hara.** 03, 1993, J. Electrochem. Soc., Vol. 104, págs. 834-839.
40. *Understanding RuO₂·xH₂O/carbon nanofibre composites as supercapacitor electrodes.* **F. Pico, J. Ibañez, M.A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, R.M. Rojas, J.M. Amarilla, J.M. Rojo.** 2008, Journal of Power Sources, Vol. 176, págs. 417–425.
41. *Substrate dependent self-organization of mesoporous cobalt oxide nanowires with remarkable pseudocapacitance.* **R. B. Rakhi, Wei Chen, Dongkyu Cha, and H. N. Alshareef.** 05, 2012, Nano Letters, Vol. 12, págs. 2559–2567.
42. *Self-assembled manganese dioxide nanowires as electrode materials for electrochemical capacitors.* **Suk Fun Chin, Suh Cem Pang, Marc A. Anderson.** 24, 2010, Materials Letters, Vol. 64, págs. 2670-2672.
43. *Nanosheets based mesoporous NiO microspherical structures via facile and template-free method for high performance supercapacitors.* **Jeong Woo Lee, Taebin Ahn, Jong Hun Kim, Jang Myoun Ko, Jong-Duk Kim.** 13, 2011, Electrochimica Acta, Vol. 56, págs. 4849–4857.
44. *Interconnected V₂O₅ Nanoporous Network for High-Performance Supercapacitors.* **B. Saravanakumar, Kamatchi K. Purushothaman and G. Muralidharan.** 09, 2012, ACS APPLIED MATERIALS AND INTERFACES, Vol. 04, págs. 4484–4490.

45. *New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors*. **Simon, Katsuhiko Naoi and Patrice**. 01, s.l. : The Electrochemical Society Interface, 2008, Vol. 17 . 34-37.
46. *Recent progress in micro-scale energy storage devices and future aspects*. **Ankit Tyagi, Kumud Malika Tripathi and Raju Kumar Gupta**. 2015, Journal of Materials Chemistry A, Vol. 03, págs. 22507-22541.
47. *Inkjet printing of conductive patterns and supercapacitors using a multi-walled carbon nanotube/Ag nanoparticle based ink*. **Siliang Wang, Nishuang Liu, Jiayou Tao, Congxing Yang, Weijie Liu, Yuling Shi, Yumei Wang, Jun Su, Luying Li and Yihua Gao**. 2015, Journal of Materials Chemistry A, Vol. 03, págs. 2407-2413.
48. *Reduced graphene oxide derived from used cell graphite and its green fabrication as an eco-friendly supercapacitor*. **Y.N.Sudhakar, M.Selvakumar, D.Krishna Bhat and S.Senthil Kumar**. 2014, RSC Advances, Vol. 04, págs. 60039-60051.
49. *Novel surfactant-stabilized graphene-polyaniline composite nanofiber for supercapacitor applications*. **Johannes Ph. Mensing, Anurat Wisitsoraat, Ditsayut Phokharatkul, Tanom Lomas, Adisorn Tuantranont**. 2015, Composites Part B: Engineering, Vol. 77, págs. 93-99.
50. *Screen Printed Asymmetric Supercapacitors based on LiCoO₂ and Graphene Oxide*. **Ashish B. Dighe, Deepak P. Dubal, Rudolf Holze**. 14, 2014, Inorganic and General Chemistry, Vol. 640, págs. 2852–2857.
51. *Three-dimensional metal/oxide nanocone arrays for high-performance electrochemical pseudocapacitors*. **Yongcai Qiu, Yihua Zhao, Xiaowei Yang, Wanfei Li, Zhanhua Wei, Junwu Xiao, Siu-Fung Leung, Qingfeng Lin, Hongkai Wu, Yuegang Zhang, Zhiyong Fan and Shihe Yang**. 2014, Nanoscale, Vol. 06, págs. 3626-3631.
52. *Layer-by-layer printing of laminated graphene-based interdigitated microelectrodes for flexible planar micro-supercapacitors*. **Gengzhi Sun, Jia An, Chee Kai Chua, Hongchang Pang, Jie Zhang, Peng Chena**. 2015, Electrochemistry Communications, Vol. 51, págs. 33-36.
53. *Three dimensional (3D) printed electrodes for interdigitated supercapacitors*. **Chen Zhao, Caiyun Wang, Robert Gorkin III, Stephen Beirne, Kewei Shu, Gordon G. Wallace**. 2014, Electrochemistry Communications, Vol. 41, págs. 20-23.
54. *Micro-supercapacitors from carbide derived carbon (CDC) films on silicon chips*. **Peihua Huang, Min Heon, David Pech, Magali Brunet, Pierre-Louis Taberna, Yury Gogotsi, Samuel Lofland, Jeffrey D.Hettinger, Patrice Simon**. 2013, Journal of Power Sources, Vol. 225, págs. 240-244.

55. *Inkjet printing of single-walled carbon nanotube/RuO₂ nanowire supercapacitors on cloth fabrics and flexible substrates.* **Pochiang Chen, Haitian Chen, Jing Qiu, Chongwu Zhou.** 2010, *Nano Research*, Vol. 03, págs. 594-603.
56. *Highly conductive paper for energy-storage devices.* **Liangbing Hu, Jang Wook Choi, Yuan Yang, Sangmoo Jeong, Fabio La Mantia, Li-Feng Cui and Yi Cui.** 2009, *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 106, págs. 21490 – 21494.
57. *Printed energy storage devices by integration of electrodes and separators into single sheets of paper.* **Liangbing Hu, Hui Wu, and Yi Cui.** 2010, *Applied Physics Letters*, Vol. 96, págs. 183502-1 to 183502-3.
58. **MATURANA, JESÚS.** Estas son las tecnologías de impresión 3D que hay sobre la mesa y lo que puedes esperar de ellas. [En línea] [Citado el: 20 de 11 de 2017.] <https://www.xataka.com/perifericos/estas-son-las-tecnologias-de-impresion-3d-que-hay-sobre-la-mesa-y-lo-que-puedes-esperar-de-ellas>.
59. **Borges, Raquel Silveira.** *MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA ELETRODO E ELETRÓLITO DE SUPERCAPACITORES.* Universidade Federal de Minas Gerais : UFMG, 2013. Tese (doutorado).
60. *Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density.* **Chenguang Liu, Zhenning Yu, David Neff, Aruna Zhamu and Bor Z. Jang.** 12, 2010, *Nano letters*, Vol. 10, págs. 4863–4868.
61. *The rise of graphene.* **NOVOSELOV, A. K. GEIM and K. S.** 2009, *Nanoscience and Technology, A Collection of Reviews from Nature Journals*, págs. 11-19.
62. *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils.* **Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang, Richard Piner, Aruna Velamakanni.** 5932, 2009, *SCIENCE*, Vol. 324, págs. 1312-1314.
63. *Improved Synthesis of Graphene Oxide.* **Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour.** 08, 2010, *ACS Nano*, Vol. 04, págs. 4806–4814.
64. *Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene.* **Hua Bai, Chun Li , and Gaoquan Shi.** 09, 2011, *ADVANCE MATERIALS*, Vol. 23, págs. 1089-1115.
65. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.* **K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov.** 5696, 2004, *Science*, Vol. 306, págs. 666-669.

66. *Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions.* **Mustafa Lotya, Yenny Hernandez, Paul J. King, Ronan J. Smith, Valeria Nicolosi, Lisa S. Karlsson, Fiona M. Blighe, Sukanta De, Zhiming Wang, I. T. McGovern, Georg S. Duesberg and Jonathan N. Coleman.** 10, 2009, American Chemical Society, Vol. 131, págs. 3611–3620.
67. *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite.* **Yenny Hernandez, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M. Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, I. T. McGovern, Brendan Holland, Michele Byrne, Yurii K. Gun'Ko, John J. Boland, Peter Niraj, Georg Duesberg, Satheesh Krishnamurthy, Robbie Goodhue, John Hutchison.** 2008, NATURE NANOTECHNOLOGY, Vol. 03, págs. 563–568.
68. **Almeida, António Carranca de.** *Development of Graphene Based Supercapacitors.* Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad Nova de Lisboa : Mestrado em Engenharia de Micro e Nanotecnologias, 2016.
69. *Functionalized Graphene Nanocomposites.* **Paula Marques, Gil Gonçalves, Sandra Cruz, Nuno Almeida, Manoj Singh, José Grácio and António Sousa.** 2011, Advances in Nanocomposite Technology, Nanotechnology Research Division, Centre of Mechanical Technology and Automation (TEMA), University of Aveiro.
70. *Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide.* **Hannes C. Schniepp, Je-Luen Li, Michael J. McAllister, Hiroaki Sai, Margarita Herrera-Alonso, Douglas H. Adamson, Robert K. Prud'homme, Roberto Car, Dudley A. Saville, and Iihan A. Aksay.** 17, 2006, Physical Chemistry, Vol. 110, págs. 8535–8539.
71. *Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite.* **Michael J. McAllister, Je-Luen Li, Douglas H. Adamson, Hannes C. Schniepp, Ahmed A. Abdala, Jun Liu, Margarita Herrera-Alonso, David L. Milius, Roberto Car, Robert K. Prud'homme, and Iihan A. Aksay.** 18, 2007, Chemistry of Materials, Vol. 19, págs. 4396-4404.
72. *Restoring electrical conductivity of dielectrophoretically assembled graphite oxide sheets by thermal and chemical reduction techniques.* **HosungKang, AtulKulkarni, SashaStankovich, Rodney S.Ruoff, SeunghyunBaik.** 09, 2009, Carbon, Vol. 47, págs. 1520-1525.
73. *Few-layered CoHPO₄ 3H₂O ultrathin nanosheets for high performance of electrode materials for supercapacitor.* **Huan Pang, Shaomei Wang, Weifang Shao, Shanshan Zhao, Bo Yan, Xinran Li, Sujuan Li, Jing Chen and Weimin Du.** 2013, Nanoscale, Vol. 05, págs. 5752-5757 .

74. *Vanadium dodecylamino phosphate A novel efficient catalyst for synthesis of polyhydroquinolines.* **Anumula Rajini, Muralasetti Nookaraju, Ingala Ajit Kumar Reddy, Venkatathri Narayanan.** 02, 2014, Chemical Papers, Vol. 68, págs. 170–179.
75. *Synthesis, Structure and Electrochemistry of Lithium Vanadium Phosphate Cathode Materials.* **Chris J. Allen, Qingying Jia, C. N. Chinnasamy, Sanjeev Mukerjee and K. M. Abraham.** 12, 2010, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 158, págs. A1250-A1259.
76. *Core-shell VPO₄/C anode materials for Li ion batteries Computational investigation and sol-gel synthesis.* **Y.Zhang, X.J.Zhang, Q.Tang, D.H.Wu, Z.Zhou.** 2012, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 522, págs. 167-171.
77. *Transition metal hydrogenophosphates: a potential source of new protonic and lithium conductors.* **V. Pralong, V. Caignaert and B. Raveau.** 2011, Materials Chemistry, Vol. 21, págs. 12188–12201.
78. *Positive electrode materials for lithium batteries based on VOPO₄.* **N. Dupré, J. Gaubicher, T. Le Mercier, G. Wallez, J. Angenault, M. Quarton.** 2001, Solid State Ionics, Vol. 140, págs. 209-221.
79. *Electrical-Transport Properties of Hydrated and Anhydrous Vanadyl Phosphate in the Temperature Range 20–200 °C.* **Zima, M. Vlček, and L. Beneš.** 10, 1996, CHEMISTRY OF MATERIALS, Vol. 08, págs. 2505-2509.
80. *High-Performance All-Solid-State Supercapacitor Based on the Assembly of Graphene and Manganese(II) Phosphate Nanosheets.* **Chao Yang, Lei Dong, Zhongxin Chen, and Hongbin Lu.** 33, 2014, Physical chemistry, Vol. 118, págs. 18884–18891.
81. *A Hybrid Open-Framework Structure Containing Different Manganese Phosphate Chains as Its Building Blocks.* **Lindong Luan, Hejun Ding, Meng Yang, Zhien Lin, and Hui Huang.** 01, 2015, Inorganic chemistry, Vol. 54, págs. 19-21.
82. *New precursors to vanadium phosphorus oxide catalysts.* **Jay B. Benziger, Vadim Guliants, Sankaran Sundaresan.** 1997, Catalysis Today, Vol. 33, págs. 49-56.
83. *Two-dimensional vanadyl phosphate ultrathin nanosheets for high energy density and flexible pseudocapacitors.* **Changzheng Wu, Xiuli Lu, Lele Peng, Kun Xu, Xu Peng, Jianliu Huang, Guihua Yu & Yi Xie.** 2431, 2013, nature communications, Vol. 04, págs. 1-7.
84. *Phase stability and its impact on the electrochemical performance of VOPO₄ and LiVOPO₄.* **Chen Ling, Ruigang Zhang and Fuminori Mizuno.** 2014, Materials Chemistry A, Vol. 02, págs. 12330-12339.

85. *Cathodic performance of VOPO₄ with various crystal phases for Li ion rechargeable battery.* **Bustam M Azmi, Tatsumi Ishihara, Hiroyasu Nishiguchi, Yusaku Takita.** 02, 2002, *Electrochimica Acta*, Vol. 48, págs. 165-170.
86. *Redox transformations of simple vanadium phosphates: the synthesis of ε-VOPO₄.* **S.C.Lim, J.T.Vaughey, W.T.A.Harrison, L.L.Dussack, A.J.Jacobson, J.W.Johnson.** 1996, *Solid State Ionics*, Vol. 86, págs. 219-226.
87. *One-Pot Synthesis of VOHPO₄·0.5H₂O with High Growth of the (001) Plane: An Important Catalyst Precursor of (VO)₂P₂O₇.* **Noritaka Mizuno, Hiroshi Hatayama, and Makoto Misono.** 12, 1997, *Chemistry of materials*, Vol. 09, págs. 2697–2698.
88. *Crystallisation of VOHPO₄·0.5H₂O.* **L. O'Mahony, J. Henry, D. Sutton, T. Curtin, B. K. Hodnett.** 02, 2003, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 253, págs. 409-416.
89. *Electrochemical Properties of VPO₄/C Nanosheets and Microspheres As Anode Materials for Lithium-Ion Batteries.* **Jun-chao Zheng, Ya-dong Han, Bao Zhang, Chao Shen, Lei Ming, Xing Ou, and Jia-feng Zhang.** 09, 2014, *Applied Materials Interfaces*, Vol. 06, págs. 6223–6226.
90. *Synthesis, Structure, and Properties of Two New Vanadium(III) Phosphates: VPO₄·nH₂O and V_{1.23}(PO₄)(OH)_{0.69}(H₂O)_{0.31}·nH₂O.* **J. T. Vaughey, William T. A. Harrison, Allan J. Jacobson, David P. Goshorn, Jack W. Johnson.** 11, 1994, *Inorganic chemistry*, Vol. 33, págs. 2481-2487.
91. **HAMEED, ABDULRAHMAN SHAHUL.** *SYNTHESIS OF VANADIUM CONTAINING PHOSPHATE CATHODES AND REDUCED GRAPHENE OXIDE COMPOSITE ANODES FOR LITHIUM ION BATTERIES.* SINGAPORE : ScholarBank@NUS Repository, DEPARTMENT OF CHEMISTRY NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE, 2015.
92. *Sonochemical synthesis of the high energy density cathode material VOPO₄·2H₂O.* **Nam-Gyu Park, Kwang Man Kim, Soon Ho Chang.** 10, 2001, *Electrochemistry Communications*, Vol. 03, págs. 553-556.
93. *Characterization and electrical properties of vanadyl phosphate–polypyrrole nanocomposites.* **Sukanta De, Arup Dey and S K De.** 2006, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 39, págs. 500–505.
94. *Solvothermal synthesis of vanadium phosphate catalysts for n-butane oxidation.* **Ali Asghar Rownaghi, Yun Hin Taufiq-Yap, Fateme Rezaei.** 2009, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 155, págs. 514-522.
95. *On the Role of Fe and Co Dopants during the Activation of the VO(HPO₄), 0.5 H₂O Precursor of the Vanadium Phosphorus Catalyst as Studied by in Situ Laser Raman*

Spectroscopy: II. Study of VO(HPO₄), 0.5 H₂O Precursors Prepared by Reduction of VOPO₄, 2 H₂O by . **M.T. Sananés-Schulz, F.Ben Abdelouahab, G.J. Hutchings, J.C. Volta.** 02, 1996, Journal of Catalysis, Vol. 163, págs. 346-353.

96. *Novel vanadium phosphate phases as catalysts for selective oxidation.* **Arunabha Datta, Monika Agarwal, Soumen Dasgupta.** 04, 2002, Journal of Chemical Sciences, Vol. 114, págs. 379–390.

97. *Activation of VOHPO₄ · 0.5H₂O in Propane/Air Mixture: Effect on Structural, Morphological, Oxidant's Behaviour and Catalytic Property of (VO)₂P₂O₇ Catalysts for Propane Oxidation.* **Y.H. Taufiq-Yap, C.S. Saw, R. Irmawati.** 2005, Catalysis Letters, Vol. 105, págs. 103–110.

98. **quesadae, christopher. SCRIBD.** precipitacion quimica. [En línea] [Citado el: 05 de 01 de 2018.] <https://es.scribd.com/doc/10935123/precipitacion-quimica>. Attribution Non-Commercial (BY-NC).

99. **Iro Chatziadi, Miroslav Šoóš.** Preparation of micro and nanoparticles by precipitation – [PK]. [En línea] [Citado el: 08 de 01 de 2018.] https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0051~C_CODwtRSE3JLAEA.pdf?redirected.

100. *Electrospinning of nanofibers.* **Thandavamoorthy Subbiah, G. S. Bhat, R. W. Tock, S. Parameswaran, S. S. Ramkumar.** 02, 2005, Applied Polymer science, Vol. 96, págs. 557-569.

101. *Immobilization of Stable Thylakoid Vesicles in Conductive Nanofibers by Electrospinning.* **Nicholas M. Bedford, G. Douglas Winget, Srikoundinya Punnamaraju, and Andrew J. Steckl.** 03, 2011, Biomacromolecules, Vol. 12, págs. 778–784.

102. *Phage Wrapping with Cationic Polymers Eliminates Nonspecific Binding between M13 Phage and High pI Target Proteins.* **Jorge A. Lamboy, Jessica A. Arter, Kristeene A. Knopp, Denise Der, Cathie M. Overstreet, Edmund F. Palermo, Hiromitsu Urakami, Ting-Bin Yu, Ozgul Tezgel, Gregory N. Tew, Zhibin Guan, Kenichi Kuroda and Gregory A. Weiss.** 45, 2009, American Chemical Society, Vol. 131, págs. 16454–16460.

103. *Encapsulation of bacteria and viruses in electrospun nanofibres.* **W Salalha, J Kuhn, Y Dror and E Zussman.** 18, 2006, Nanotechnology, Vol. 17, págs. 4675–4681.

104. *MMPs-responsive release of DNA from electrospun nanofibrous matrix for local gene therapy: In vitro and in vivo evaluation.* **Hye Sung Kim, Hyuk Sang Yoo.** 03, 2010, Journal of Controlled Release, Vol. 145, págs. 264-271.

105. *Encapsulation of Enzymes in Biodegradable Tubular Structures.* **Y. Dror, J. Kuhn, R. Avrahami and E. Zussman.** 12, 2008, Macromolecules, Vol. 41, págs. 4187-4192.

106. *Silver/polysaccharide-based nanofibrous materials synthesized from green chemistry approach.* **M.A.Martínez-Rodríguez, M.A.Garza-Navarro, I.E.Moreno-Cortez, R.Lucio-Porto, V.A.González-González.** 2016, Carbohydrate Polymers, Vol. 136, págs. 46-53.
107. *ELECTROSPINNING: LA ERA DE LAS NANOFIBRAS.* **Lina Marcela Duque Sánchez, Leonardo Rodríguez, Marcos López.** 01, 2013, Revista Iberoamericana de Polímeros, Vol. 14, págs. 10-27.
108. **SÁNCHEZ, MARÍA GUADALUPE BAUTISTA.** *Desarrollo De Capacitores Electroquímicos Para Textiles Inteligentes Basados En Fosfato De Manganeso Y Nanofibras Poliméricas De Nailon.* Monterrey : UANL, 2018.
109. *síntesis de óxido de manganeso nanoestructurado para capacitores electroquímicos.* **Raúl Lucio Porto, Luis Carlos Torres González.** 43, 2009, Ingenierías, Vol. 12.
110. **Meléndez, Arnulfo López.** *Síntesis y Caracterización de Fosfatos de Vanadio para Electroodos en Capacitores Electroquímicos.* San Nicolás de los Garza, Nuevo León : Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Subdirección de Estudios de Posgrado, 2016.
111. **printers, Prusa.** Official Prusa 3D printers community. [En línea] Josef Průša and funded by Prusa3D, 2018. <https://www.prusaprinters.org/calculator/>.
112. *Synthesis and Crystal Structure of Potassium and Sodium Vanadium Phosphates.* **V. C. Korthuis, R. D. Hoffmann, Jinfan Huang, and A. W. Sleight.** 02, 1993, Chemistry of Materials, Vol. 05, págs. 206-209.
113. *Mild hydrothermal synthesis, structure and characterization of the vanadyl phosphate hydrate $Pb(VOPO_4)_2 \cdot 3H_2O$: the formation of spin dimers in a three dimensional crystal structure.* **Yan Chen, Tao Liu, Cheng He and Chunying Duan.** 2012, Journal of Materials Chemistry, Vol. 22, págs. 19872–19881.
114. *A Vanadium (V) Monophosphate with a Tunnel Structure: $KV_2O_4PO_4$.* **F. Berrah, M. M. Borel, A. Leclaire, M. Daturi, and B. Raveau.** 02, 1999, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 145, págs. 643-648.
115. *Electrical transport and optical properties of vanadyl phosphate—polyaniline nanocomposites.* **Sukanta De, Arup Dey, S.K. De.** 01, 2007, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 68, págs. 66-72.
116. *Mesostructured vanadium phosphorus oxides assembled with exfoliated $VOPO_4$ nanosheets.* **Yuichi Kamiya, Naoki Yamamoto, Hiroyuki Imai, Shin-ichi Komai, Toshio Okuhara.** 2005, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 81, págs. 49-57.

117. *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and FTIR studies of vanadium barium phosphate glasses.* **Abdelilah Majjane, Abdelkrim Chahine, Mohamed Et-tabirou, Bousselham Echchahed, Trong-On Do, Peter Mc Breen.** 02, 2014, Materials Chemistry and Physics, Vol. 143, págs. 779-787.
118. *Fabrication of Gold Nanorods with Tunable Longitudinal Surface Plasmon Resonance Peaks by Reductive Dopamine.* **Gaoxing Su, Chi Yang, and Jun-Jie Zhu.** 02, 2015, Langmuir, Vol. 31, págs. 817–823.
119. **Skoog, Douglas Arvid.** *PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL.* QUINTA EDICIÓN. ESPAÑA : MC GRAW HILL, 2001.
120. *Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water-Based Exfoliation and Reduction Methods.* **Vorrada Loryuenyong, Krit Totepvimarn, Passakorn Eimburanaprat, Wanchai Boonchompoo, and Achanai Buasri.** Article ID 923403, 2013, Advances in Materials Science and Engineering, Hindawi Publishing Corporation., pág. 5.
121. *Evaluation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries.* **Changjing Fu, Guogang Zhao, Haijun Zhang, Shuang Li.** 2013, International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE, Vol. 08, págs. 6269 - 6280.
122. *Covalently Functionalized Graphene Oxide – Characterization and Its Electrochemical Performance.* **Safina Iram Javed, Zakir Hussain.** 2015, International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE, Vol. 10, págs. 9475 - 9487.
123. *Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media.* **Hassan M. A. Hassan, Victor Abdelsayed, Abd El Rahman S. Khder, Khaled M. AbouZeid, James Turner, M. Samy El-Shall, Saud I. Al-Resayes and Adel A. El-Azhary.** 23, 2009, Journal of Materials Chemistry, Vol. 19, págs. 3832–3837.
124. *A novel strategy for making soluble reduced graphene oxide sheets cheaply by adopting an endogenous reducing agent.* **Kelong Ai, Yanlan Liu, Lehui Lu, Xiaoli Cheng and Lihua Huo.** 10, 2011, Journal of Materials Chemistry, Vol. 21, págs. 3365–3370.
125. **Dahlberg, Tobias.** *The first order Raman spectrum of isotope labelled nitrogen-doped reduced graphene oxide.* s.l. : Independent thesis Advanced level , 2016.
126. *Synthesis and characterization of graphene oxide and its antibacterial activity against Klebsiella and Staphylococcus.* **Satish Bykkam, Venkateswara Rao K., Shilpa Chakra CH. and Tejaswi Thunugunta.** 01, 2013, International Journal of Advanced Biotechnology and Research, Vol. 04, págs. 1005-1009.

127. **González, Claramaría Rodríguez.** *Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos.* San Nicolás de los Garza, N.L. : UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN, FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICA, 2012.
128. *Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafi to: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos.* **Jesús Marquina, Ch. Power, J. González.** 05, 2010, Revista Tumbaga, Vol. 01, págs. 183-194.
129. *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO.* **Pena Benítez, I. N., Rodríguez González, V., Martínez Orozco, R. D.** 2010, Universidad Autónoma de Querétaro, Vols. División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación, Ciencia y Tecnología.
130. *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide.* **Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T. Nguyen, Rodney S. Ruoff.** 2007, Carbon, Vol. 45, págs. 1558-1565.
131. **Lameiras, Felipe Álvarez.** *Preparación de supercondensadores de grafeno por deposición electroforética.* Madrid : Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, Escuela Politécnica Superior, UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID, 2014.
132. *Functionalized Graphene Nanocomposites.* **Paula A. A. P. Marques, Gil Gonçalves, Sandra Cruz, Nuno Almeida, Manoj K. Singh, José Grácio and Antonio C.M. Sousa.** 2011, Advances in Nanocomposite Technology, Advances in Nanocomposite Technology.
133. *Hydrothermal synthesis of manganese phosphate/graphene foam composite for electrochemical supercapacitor applications.* **Abdulmajid Abdallah Mirghni, Moshawe Jack Madito, Tshifhiwa Moureen Masikhwa, Kabir O. Oyedotun, Abdulhakeem Bello, Ncholu Manyala.** 2017, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 494, págs. 325-337.
134. *Electrochemical performance in alkaline and neutral electrolytes of a manganese phosphate material possessing a broad potential window.* **Xue-Jing Ma, Wei-Bin Zhang, Ling-Bin Kong, Yong-Chun Luo and Long Kang.** 2016, The Royal Society of Chemistry, Vol. 06, págs. 40077–40085.
135. *Supercapacitor behavior of new substituted manganese dioxides.* **E. Macheaux, T. Brousse, D. Belanger, D. Guyomard.** 02, 2007, Journal of Power Sources, Vol. 165, págs. 651–655.
136. **Antonio TEJEDA, Université Paris-Sud.** Difracción de rayos X. [En línea] [Citado el: 20 de 11 de 2017.] <https://www.equipes.lps.u-psud.fr/tejeda/spip.php?article36&lang=fr>.

137. **Pérez, Guillermo.** Espectrometría de rayos X. [En línea] [Citado el: 26 de 11 de 2017.] https://www.espectrometria.com/espectrometra_de_rayos_x.
138. **OneStat.com.** Cristalografía. [En línea] [Citado el: 22 de 11 de 2017.] <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/cascara.html>.
139. **Chemistry LibreTexts, Nancy Birkner (UCD), Qian Wang (UCD).** How an FTIR Spectrometer Operates. [En línea] 17 de 02 de 2015. [Citado el: 24 de 11 de 2017.] https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates.
140. **scientific, Thermo Fisher.** FTIR Basics. [En línea] [Citado el: 25 de 11 de 2017.] <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>.
141. **ResearchGate.** Introduction to Infrared Spectroscopy. [En línea] 2018. [Citado el: 26 de 11 de 2017.] https://www.researchgate.net/figure/224831013_fig6_Fig-5B-Schematic-illustration-of-a-modern-FTIR-Spectrophotometer.
142. **Marrujo, Hector.** Técnica BET. [En línea] 26 de 04 de 2014. [Citado el: 29 de 11 de 2014.] <https://prezi.com/gg3jlaevmhy1/tecnica-bet/>.
143. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.* **Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller.** 02, s.l. : journal of the american chemical society, 1938, Vol. 60. 309-319.
144. **avanzados), CIMAV (Centro de investigación en materiales.** Microscopía Electrónica de Barrido. [En línea] [Citado el: 10 de 11 de 2017.] <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>.
145. **Pérez, Guillermo.** ESPECTROMETRIA .COM. [En línea] [Citado el: 20 de 11 de 2017.] https://www.espectrometria.com/espectrometra_raman.
146. **InPhotonics.** An Introduction to Raman for the Infrared Spectroscopist. [En línea] [Citado el: 20 de 11 de 2017.] <http://www.inphotonics.com/technote11.pdf>.
147. **Nanophoton.** What is Raman Spectroscopy. [En línea] 2016. [Citado el: 20 de 11 de 2017.] <http://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html#section2>.
148. **Velasco, Jaime González.** *MÉTODOS EXPERIMENTALES EN ELECTROQUÍMICA.* s.l. : EDITORIAL CULTIVA, 2013. Vol. VOLUMEN I.
149. **Reynaldo Ortíz R., Yris Martínez, Ricardo Hernández.** *TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS Parte II VOLTAMPEROMETRÍA .* Mérida : UNIVERSIDAD DE LOS ANDES FACULTAD DE CIENCIAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA LABORATORIO DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL, 2006.

150. *Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors.* **Ruoff, Meryl D. Stollera and Rodney S.** 09, 2010, Energy & Environmental Science, Vol. 03, págs. 1294–1301.
151. *Carbon nanomaterials supported Ni(OH)₂/NiO hybrid flower structure for supercapacitor.* **Brian Kihun Kim, Victor Chabot, Aiping Yu.** 2013, Electrochimica Acta, Vol. 109, págs. 370–380.
152. **Conway, B. E.** *Electrochemical Supercapacitors scientific fundamentals and technological applications.* Ottawa, Ontario, Canada : Springer science+business media New York, 1999.
153. *Charging and discharging electrochemical supercapacitors in the presence of both parallel leakage process and electrochemical decomposition of solvent.* **Shuai Ban, Jiujun Zhang, Lei Zhang, Ken Tsay, Datong Song, Xinfu Zou.** 2013, Electrochimica Acta, Vol. 90, págs. 542-549.
154. *Tricobalt tetroxide nanoplate arrays on flexible conductive fabric substrate: Facile synthesis and application for electrochemical supercapacitors.* **Goli Nagaraju, Yeong Hwan Ko, Jae Su Yu.** 2015, Journal of Power Sources, Vol. 283, págs. 251-259.
155. *Characterization of sol-gel-derived cobalt oxide xerogels as Electrochemical Capacitors.* **Chuan Lin, James A. Ritter and Branko N. Popov.** 1998, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Vol. 145, págs. 4097-4103.
156. *Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured γ -MnO₂ films.* **Shulei Chou, Fangyi Cheng, Jun Chen.** 01, 2006, Journal of Power Sources, Vol. 162, págs. 727–734.
157. *The cathodic reduction mechanism of electrolytic manganese dioxide in alkaline electrolyte.* **A. Kozawa, J.F. Yeager.** 10, 1965, The Electrochemical Society, Vol. 112.

Anexos

Anexo A. Registros para patentes de utilidad de la Nanospider y de la Nanoimpresora 3D.

A.1 Registro para la Nanospider



MX/E/2018/060986

MX/U/2018/000458

DIRECCIÓN DIVISIONAL DE PATENTES.
SUBDIRECCIÓN DIVISIONAL DE PROCESAMIENTO ADMINISTRATIVO DE PATENTES.

COORDINACIÓN DEPARTAMENTAL DE RECEPCIÓN Y CONTROL DE DOCUMENTOS.

EXPEDIENTE: MX/U/2018/000458
FOLIO DE RECEPCIÓN: MX/E/2018/060986
IDENTIFICADOR DE LA SOLICITUD: 6783
LUGAR, FECHA Y HORA DE RECEPCIÓN DE LA SOLICITUD:
 CIUDAD DE MEXICO 14/08/2018 12:04:45

ACUSE DE RECIBO DE LA SOLICITUD DE:

Modelo De Utilidad

SOLICITANTE(S) O REPRESENTANTE LEGAL:

LORENA NOHEMI GONZALEZ PACHECO

DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD:

DOCUMENTO	NOMBRE ARCHIVO	TAMAÑO	HOJA(S)
SOLICITUD	Solicitud_000006783_14_08_2018.pdf	425.77 KB	5
COMPROBANTE DE PAGO	Pago.pdf	25.22 KB	1
HOJA DE DESCUENTO	HOJA DE DESCUENTO.pdf	12.11 KB	1
CONSTANCIA RGP	Poder.pdf	744.98 KB	1
DOCUMENTO COMPROBATORIO DE DIVULGACION PREVIA	7. Divulgacion previa.pdf	1084.09 KB	5
MEMORIA_TECNICA	6. Redacción Dispositivo de electrohilado.pdf	67.97 KB	17
DIBUJOS	6a. Figuras.pdf	2457.9 KB	21
OTROS	5. Declaración de inventores.pdf	1903.14 KB	3

TOTAL DE HOJAS: 54 (No se incluyen hoja(s) del acuse)

Los documentos adjuntos están sujetos al estudio correspondiente que el Instituto realice de conformidad con la Ley de la Propiedad Industrial y su Reglamento.

EL FIRMANTE MANIFESTÓ:

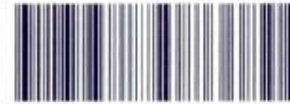
Que reconoce como propia y auténtica la información contenida en la solicitud enviada a través de este medio, asumiendo la responsabilidad por el uso de su nombre de usuario, contraseña y FIEL por persona distinta a la autorizada, por lo que de ocurrir ese supuesto se les atribuirá la autoría de la información que se envíe a través del PASE.

Declaró bajo protesta de decir verdad que cuenta con un domicilio en la República Mexicana.
 Declaró bajo protesta de decir verdad que los documentos anexos a la solicitud son copia íntegra e inalterada del documento impreso.

Bajo protesta de decir verdad declaró, que se encuentra en el supuesto con respecto al beneficio señalado en la Cuarta Disposición General de la Tarifa por los servicios que presta este Instituto, por lo que solicitó el 50% de descuento de la tarifa establecida, para los artículos que aplique dicho descuento. Se hace la presente declaración en cumplimiento de dicha disposición, según el acuerdo por el que se da a conocer la tarifa por los servicios que presta el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, publicado en el Diario Oficial de la Federación con fecha 23 de Agosto de 1995.

La presente solicitud, se recibe en los términos y fundamentos señalados en el ACUERDO por el que se establecen los lineamientos para el uso del Portal de Pagos y Servicios Electrónicos (PASE) del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, en los trámites que se indican (Diario Oficial de la Federación del 25 de abril de 2017) con la fecha y hora referida, así como los datos señalados de la que se acusa recibo.

A.1 Registro para la Nanoimpresora 3D



MX/E/2018/060971

MX/u/2018/000457

DIRECCIÓN DIVISIONAL DE PATENTES.
SUBDIRECCIÓN DIVISIONAL DE PROCESAMIENTO ADMINISTRATIVO DE PATENTES.
COORDINACIÓN DEPARTAMENTAL DE RECEPCIÓN Y CONTROL DE DOCUMENTOS.

EXPEDIENTE: MX/u/2018/000457
FOLIO DE RECEPCIÓN: MX/E/2018/060971
IDENTIFICADOR DE LA SOLICITUD: 6743
LUGAR, FECHA Y HORA DE RECEPCIÓN DE LA SOLICITUD:
 CIUDAD DE MÉXICO 14/08/2018 11:28:28

ACUSE DE RECIBO DE LA SOLICITUD DE:

Modelo De Utilidad

SOLICITANTE(S) O REPRESENTANTE LEGAL:

LORENA NOHEMI GONZALEZ PACHECO

DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD:

DOCUMENTO	NOMBRE ARCHIVO	TAMAÑO	HOJA(S)
SOLICITUD	Solicitud_000006743_14_08_2018.pdf	426.33 KB	5
COMPROBANTE DE PAGO	Pago.pdf	25.1 KB	1
HOJA DE DESCUENTO	HOJA DE DESCUENTO.pdf	12.11 KB	1
CONSTANCIA RGP	Poder.pdf	744.98 KB	1
DOCUMENTO COMPROBATORIO DE DIVULGACION PREVIA	7. Divulgación previa.pdf	823.58 KB	6
MEMORIA_TECNICA	8. Redacción Impresora 3D.pdf	407.52 KB	21
DIBUJOS	6a. Figuras Impresora 3D.pdf	1884.47 KB	23
OTROS	5. Declaración de inventores.pdf	1857.88 KB	3

TOTAL DE HOJAS: 61 (No se incluyen hoja(s) del acuse)

Los documentos adjuntos están sujetos al estudio correspondiente que el Instituto realice de conformidad con la Ley de la Propiedad Industrial y su Reglamento.

EL FIRMANTE MANIFESTÓ:

Que reconozca como propia y auténtica la información contenida en la solicitud enviada a través de este medio, asumiendo la responsabilidad por el uso de su nombre de usuario, contraseña y FIEL por persona distinta a la autorizada, por lo que de ocurrir ese supuesto se les atribuirá la autoría de la información que se envíe a través del PASE.

Declaró bajo protesta de decir verdad que cuenta con un domicilio en la República Mexicana.

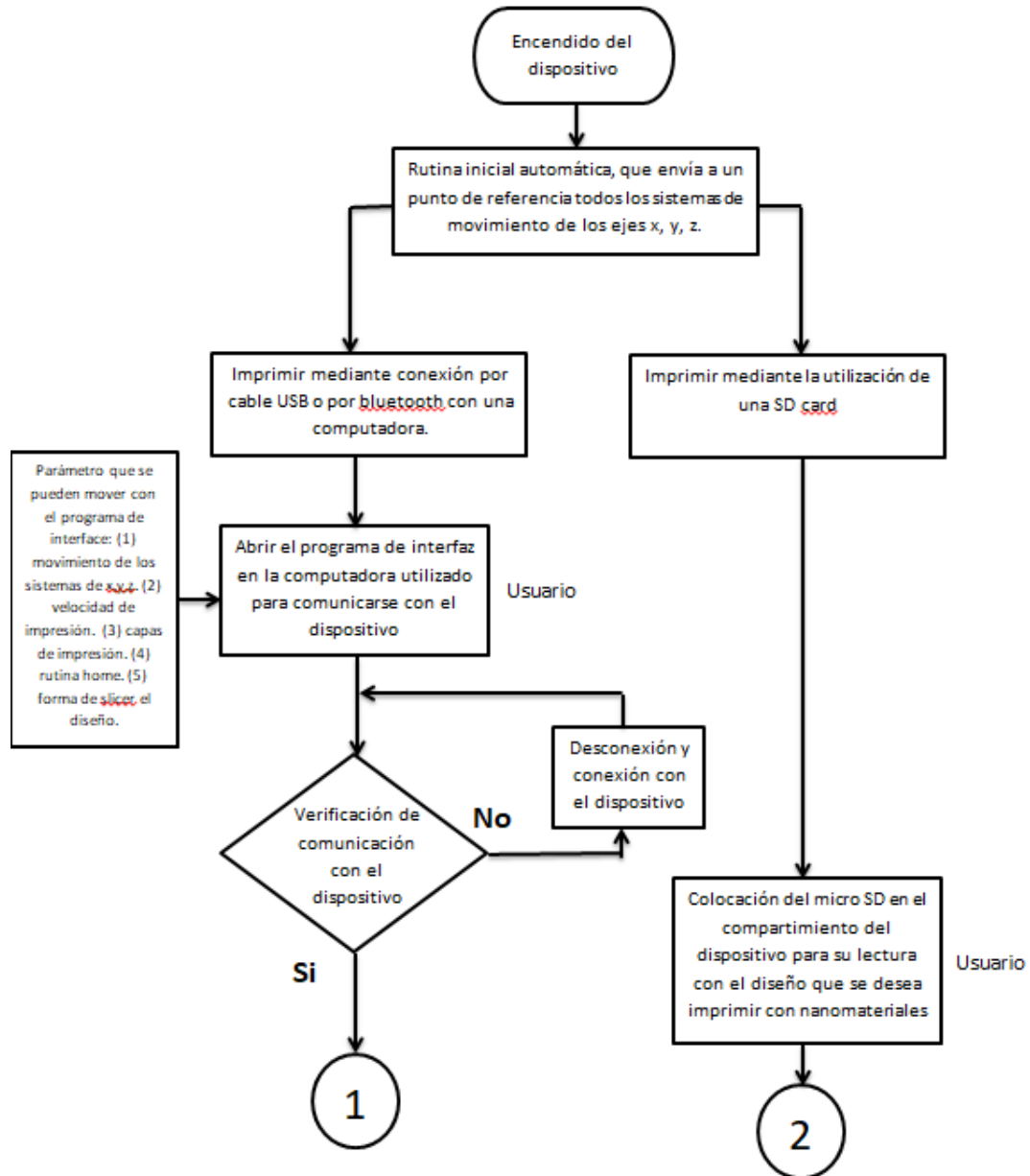
Declaró bajo protesta de decir verdad que los documentos anexos a la solicitud son copia íntegra e inalterada del documento impreso.

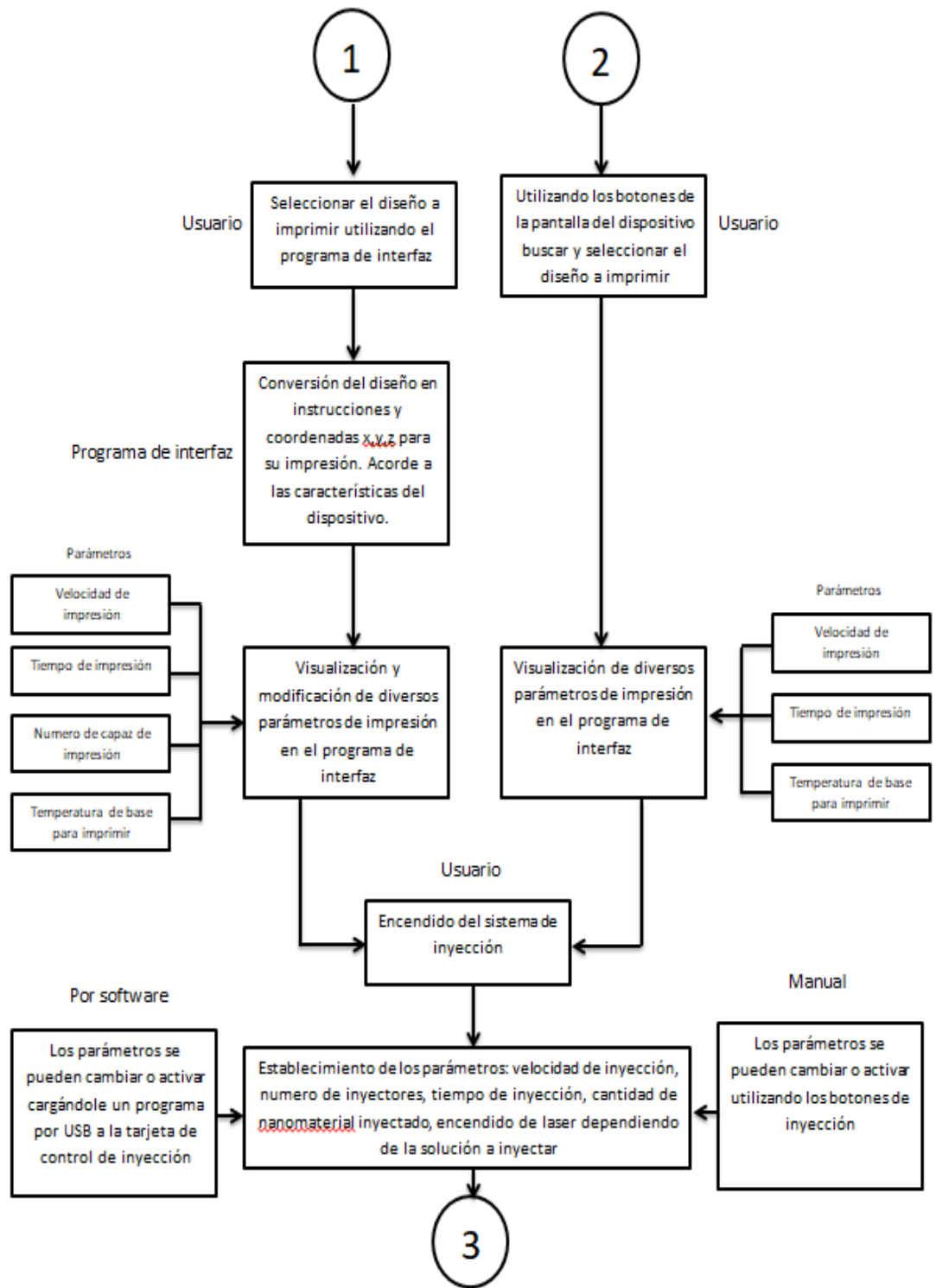
Bajo protesta de decir verdad declaró, que se encuentra en el supuesto con respecto al beneficio señalado en la Cuarta Disposición General de la Tarifa por los servicios que presta este Instituto, por lo que solicitó el 50% de descuento de la tarifa establecida, para los artículos que aplique dicho descuento. Se hace la presente declaración en cumplimiento de dicha disposición, según el acuerdo por el que se da a conocer la tarifa por los servicios que presta el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, publicado en el Diario Oficial de la Federación con fecha 23 de Agosto de 1995.

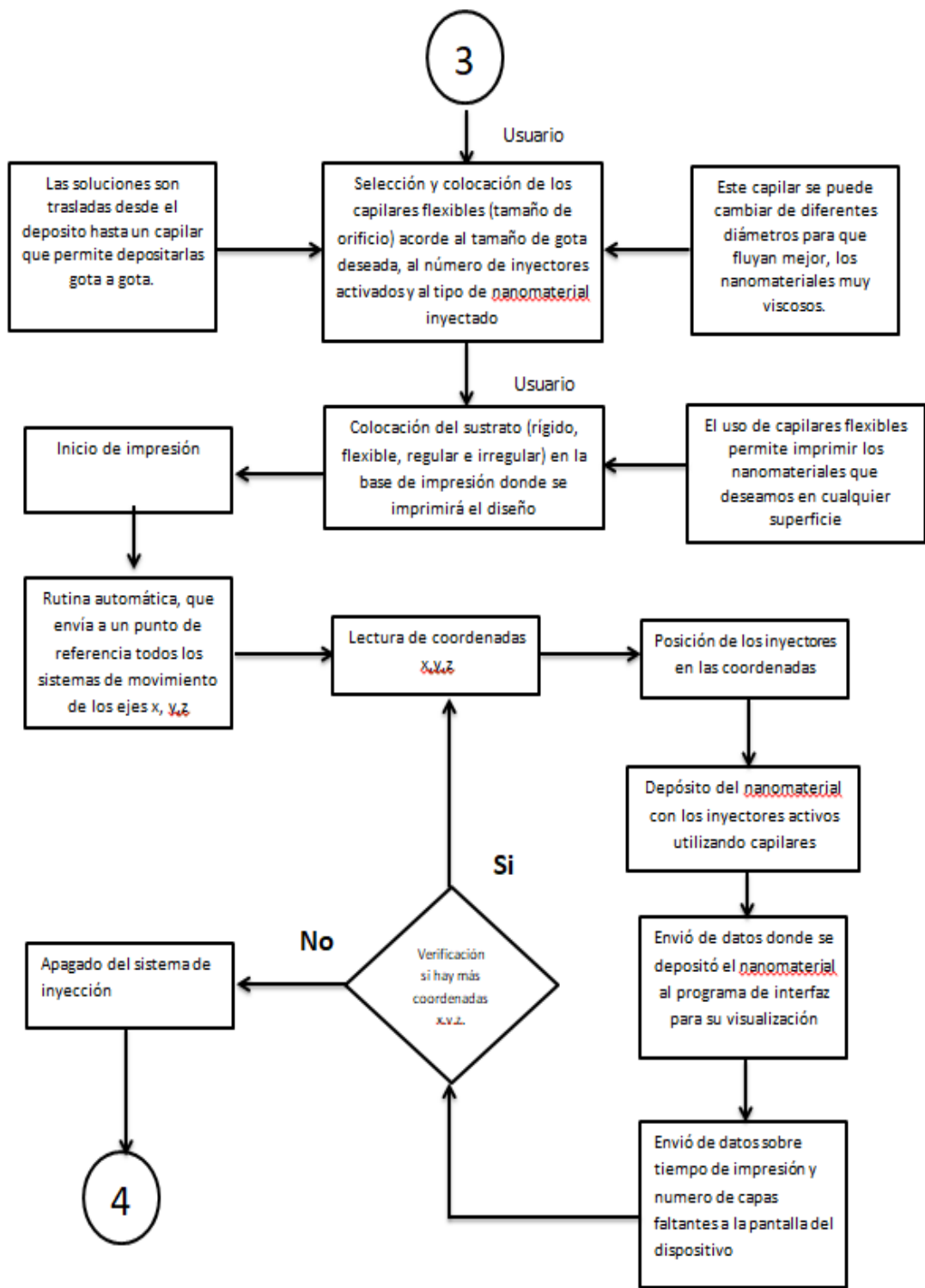
La presente solicitud, se recibe en los términos y fundamentos señalados en el ACUERDO por el que se establecen los lineamientos para el uso del Portal de Pagos y Servicios Electrónicos (PASE) del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, en los trámites que se indican (Diario Oficial de la Federación del 25 de abril de 2017) con la fecha y hora referida, así como los datos señalados de la que se acusa recibo.

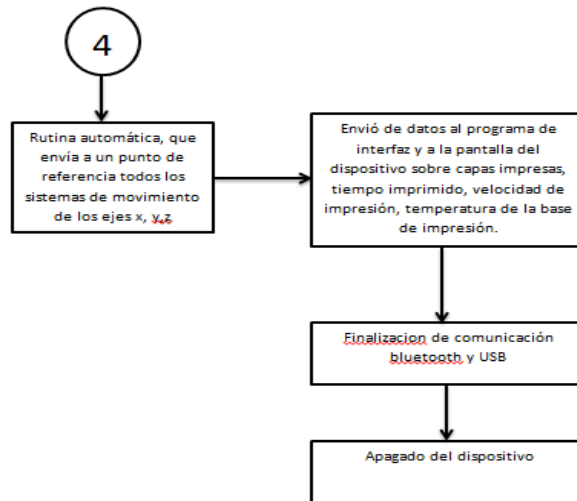
Anexo B. Diagramas de flujo del funcionamiento y del sistema de inyección de la Nanoimpresora 3D

B.1 Diagrama de flujo del funcionamiento de la Nanoimpresora 3D

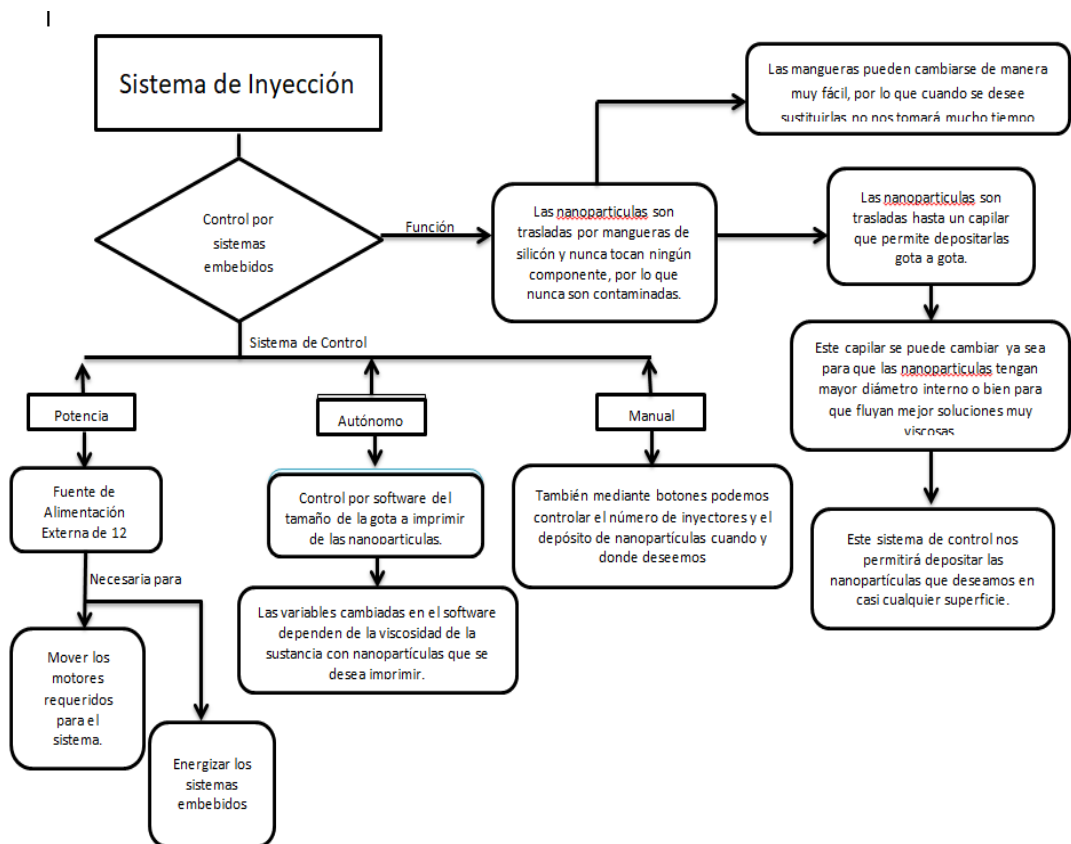








B.2 Diagrama de flujo del sistema de inyección de la Nanoimpresora 3D



Anexo C. Técnicas utilizadas para la caracterización estructural de los materiales sintetizados y del CE desarrollado.

C.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para analizar la estructura cristalina de una muestra, la cual se basa en la interacción que tienen los rayos X con la materia. Es decir, se hace incidir un haz de rayos X sobre los átomos que están dispuestos de manera periódica en la muestra (figura 77) [119,136,137]. Los rayos X son reflejados en diferentes planos cristalográficos del material, generando valores de intensidad máximos y mínimos. El ángulo donde aparecen estos valores de intensidad nos dice la información de las posiciones atómicas del material analizado [119,136,137].

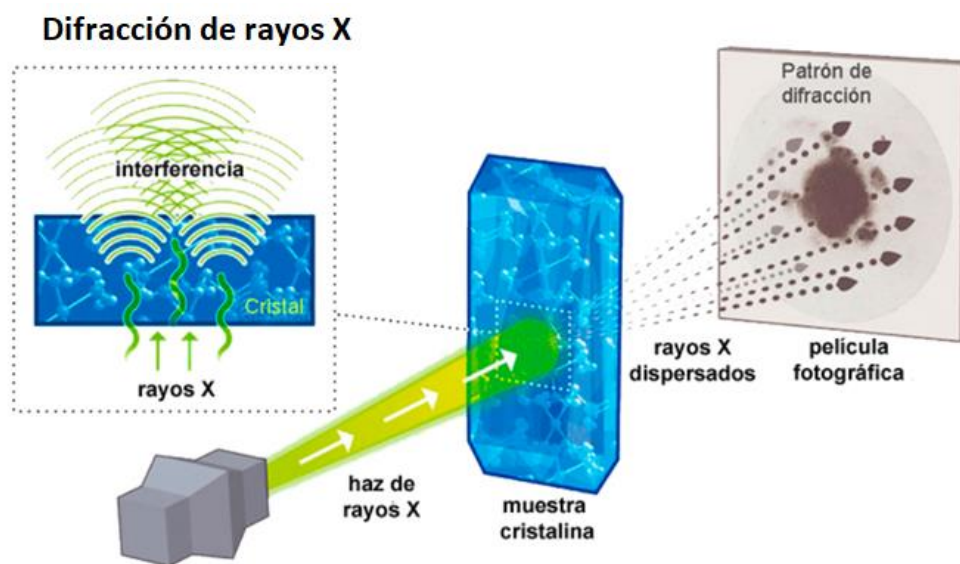


Figura 77. Diagrama esquemático para obtener la difracción de rayos X [138].

C.2 Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Para obtener el espectro FTIR (figura 78) primero se debe exponer la muestra a la radiación infrarroja, donde las moléculas que absorben radiaciones con longitudes de onda específicas provocan un cambio en el momento dipolar de las moléculas en la muestra [119,139,140]. Donde los niveles de energía vibratorios de las moléculas se transfieren desde el estado fundamental al estado excitado. Generando picos de absorción donde la frecuencia de ellos está determinada por la brecha de energía vibratoria, y su intensidad por la relación al cambio en el momento dipolar y a la transición de los niveles de energía de la molécula [119,139,140]. La cantidad de picos presentes se relaciona al número de vibraciones existentes en la molécula [119,139].

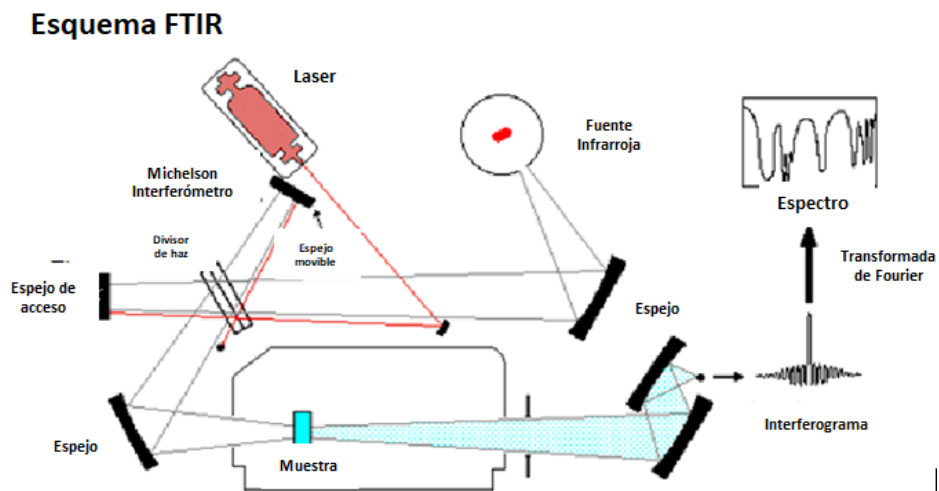


Figura 78. Esquema ilustrativo para obtener un espectro FTIR de una muestra [141].

Por lo tanto, analizando el espectro infrarrojo, uno puede obtener fácilmente información abundante de una molécula. La mayoría de las moléculas son activas para los infrarrojos a excepción de varias moléculas diatómicas homonucleares como O_2 , N_2 y Cl_2 [119,139]. La región más común utilizada para la espectroscopia de absorción infrarroja es de $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ porque la radiación de absorción de la

mayoría de los compuestos orgánicos e iones inorgánicos se encuentra dentro de esta región [119,139].

C.3 Técnica de Fisisorción de N₂

La técnica de fisisorción de N₂ se utiliza para determinar áreas superficiales y de porosidad, esta técnica está basada en la teoría de Langmuir, y se produce cuando un gas se pone en contacto con la superficie de un sólido mediante fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). Esta técnica se conoce también como método BET, ya que fue reportada en 1938 por Brunauer, Emmett y Teller [27,142].

La técnica BET es la más utilizada para la determinación del área superficial de un material, el proceso se lleva a cabo a la temperatura del nitrógeno líquido y se mide la cantidad de gas adsorbido mediante un procedimiento de flujo volumétrico [27,142-143].

El área superficial de la muestra (S) se determina con la siguiente ecuación.

$$S = \frac{V_m AN}{M}$$

Donde V_m es el volumen de gas adsorbido en la monocapa, A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida (0.162 nm²). Si el área superficial de la muestra se divide entre la masa de la muestra, se puede obtener el área de superficie específica [27,142-143].

C.4 Microscopía Electrónica de barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto (figura 79) [144]. Para formar esta

imagen el microscopio barre la superficie de la muestra con un haz de electrones produciendo diversas señales como electrones retrodispersados y secundarios [119,144]. Después estas dos señales el microscopio las detecta y las utiliza para formar una imagen con una gran profundidad de campo [119,144].

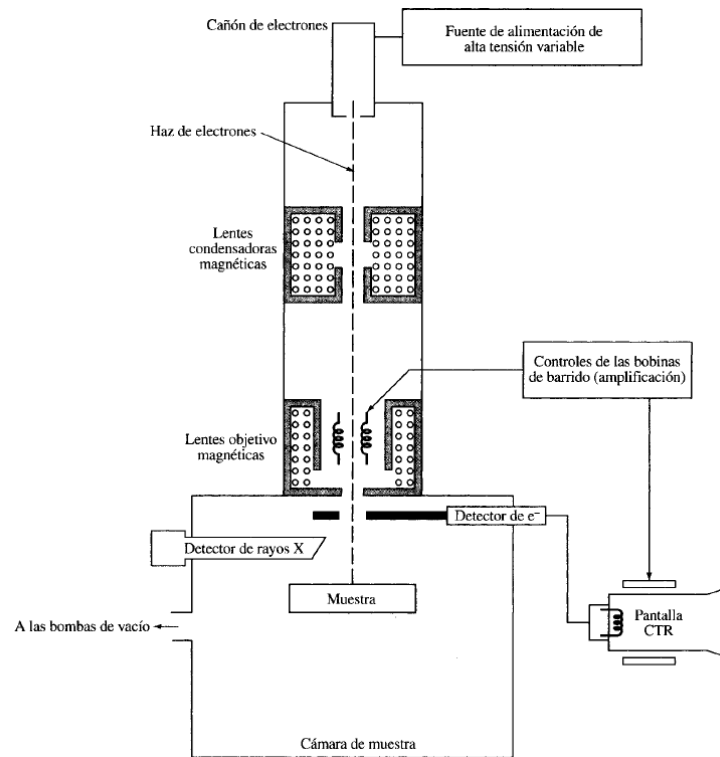


Figura 79. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [114].

El SEM genera imágenes con una alta resolución (~ 1 nm) y con apariencia tridimensional. La preparación de las muestras es de manera sencilla, y pueden ser muestras inorgánicas y orgánicas pero conductoras [114,141]. En el caso de que sean muestras no conductoras se tienen que recubrir con una capa delgada de carbono o de algún metal conductor como el oro, de lo contrario las muestras no conductoras se tienen que trabajar bajo vacío [119,144].

C.5 Raman

La espectrometría Raman es una técnica que se basa en la dispersión inelástica de la luz monocromática, proveniente de un láser en el rango del visible [145-147]. Es decir, la técnica consiste en incidir una luz monocromática sobre una muestra y detectar la luz dispersada (figura 80), al trazar la intensidad de esta luz dispersada en función de la frecuencia se obtiene el espectro Raman de la muestra. Por lo que esta técnica es utilizada para identificar y cuantificar muestras utilizando las vibraciones moleculares [136,145-148]. Entre las sus principales ventajas en usar esta técnica es que el agua no produce interferencias, se requiere poca o nula preparación de muestras y los vapores de CO_2 son dispersantes muy débiles por lo que la purga es innecesaria [119,146].

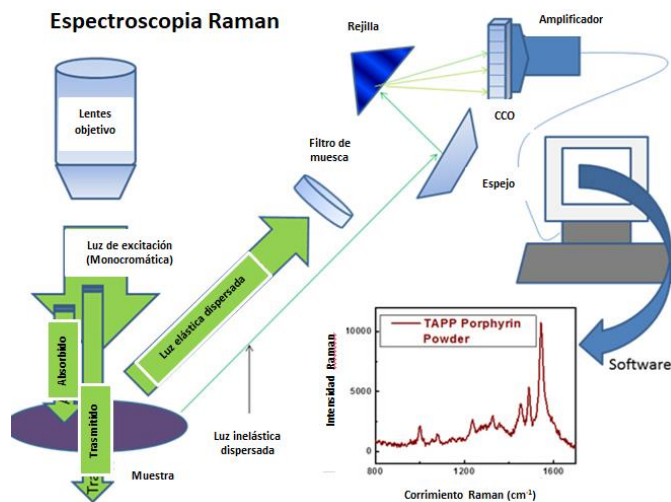


Figura 80. Diagrama para la obtención de un espectro Raman [136].

Anexo D. Técnicas utilizadas para la caracterización electroquímica de los materiales sintetizados y del CE desarrollado.

D.1 Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica es una técnica que se utiliza para estudiar los procesos redox que suceden en un material cuando se aplica un potencial [119,148,149]. La técnica consiste en aplicar un barrido de potencial tanto positivo como negativo a un electrodo de trabajo (donde se encuentra el material a analizar), el barrido se puede repetir cuantas veces requiera el experimento. Sin embargo, el intervalo del potencial depende del lugar donde sucedan las reacciones redox y de la estabilidad del electrolito [119,148,149].

El barrido de potencial aplicado al electrodo de trabajo genera una corriente la cual depende del tiempo. Graficando la corriente generada contra el barrido de potencial aplicado, obtenemos un voltamograma [4,119,148,149]. En la figura 81 podemos observar las curvas características de un capacitor ideal, de materiales para capacitores electroquímicos (capacitores electroquímicos de doble capa y pseudocapacitores) y de las baterías. Se observa que los materiales pseudocapacitivos producen picos en los extremos del rectángulo debido a las reacciones redox presentes en el material (figura 81b) [4].

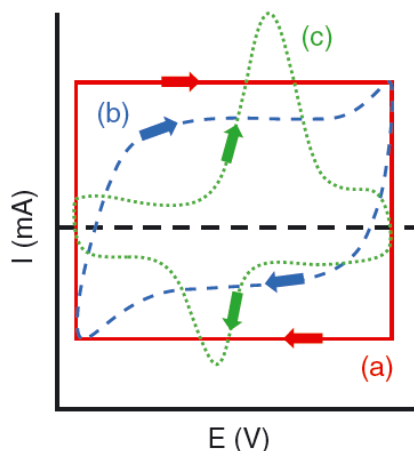


Figura 81. Curvas de voltamograma cíclico de (a) capacitor ideal, (b) materiales para capacitores electroquímicos (c) baterías [4].

D.2 Cronopotenciometria (CP)

La cronopotenciometria es una técnica que es utilizada para medir la capacitancia que posee un material. A diferencia de la voltamperometría cíclica esta técnica consiste en aplicar una corriente constante y medir la variación del potencial con respecto al tiempo [4,150]. En general en esta técnica el electrodo de trabajo es cargado hasta alcanzar un potencial determinado y después es descargado para analizar el proceso de descarga, esto con el propósito de evaluar la capacitancia del material [4,150,151].

Sin embargo, y al igual que en la voltamperometría cíclica, en la cronopotenciometria la mayoría de los capacitores electroquímicos no tienen un comportamiento ideal debido a las resistencias internas (ESR) que presenta un capacitor, como la resistencia que tiene el electrolito usado y la presente entre la unión de los colectores de corriente con los electrodos [4,150,151]. La ESR son las responsables de restringir la velocidad de carga-descarga y la energía específica en los capacitores electroquímicos [4,150,151].

Para calcular la ESR se utiliza la gráfica de cronopotenciometria de carga-descarga (figura 82), donde la caída IR es dividida por el doble de la corriente aplicada. Esta

técnica es empleada para analizar sistemas de tres y dos electrodos, incluidos los supercapacitores totalmente ensamblados [4,152-157].

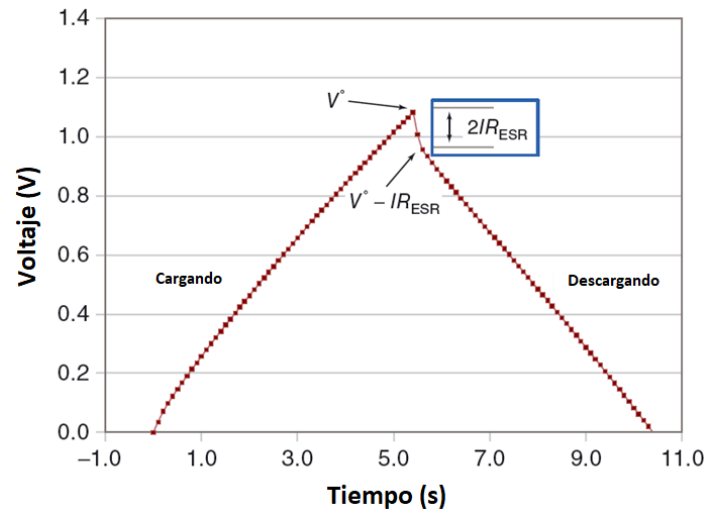


Figura 82. Gráfica de cronopotenciometría de carga-descarga en un supercapacitor simétrico de Na₂SO₄. La caída de IR se resalta en el cuadro azul [153].